

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Pedro Henrique Fazza Stroppa

**Estudo das propriedades eletroluminescentes de células eletroquímicas
emissoras de luz contendo líquidos iônicos derivados de 1,2,3-triazóis**

Juiz de Fora

2019

Pedro Henrique Fazza Stroppa

**Estudo das propriedades eletroluminescentes de células eletroquímicas emissoras de luz
contendo líquidos iônicos derivados de 1,2,3-triazóis**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Dr. Adilson David da Silva

Coorientador: Dr. Welber Gianini Quirino

Juiz de Fora

2019

Imprimir na parte inferior, no verso da folha de rosto a ficha disponível em:
<http://www.ufjf.br/biblioteca/servicos/usando-a-ficha-catalografica/>

Dedico este trabalho à minha Família

“Acreditar na educação é crer que com ela criamos novos seres humanos...”

LUIZ FELIPE PONDÉ

Sonhar um sonho,
pensar no sonho,
viver o sonho,
construir o sonho,
trabalhar o sonho,
realizar o sonho.

No final, perceber que nem sempre um sonho será apenas um sonho...

PEDRO HENRIQUE FAZZA STROPPIA

RESUMO

As células eletroquímicas emissoras de luz (LEECs) são um dos tipos mais simples de dispositivos eletroluminescentes no estado sólido. Geralmente, elas são construídas com apenas uma camada contendo o material emissor. A camada ativa (CA) das LEECs consiste em um material emissor misturado com um eletrólito polimérico ou espécies iônicas. Com exceção do eletrólito, sua estrutura é semelhante à de um diodo orgânico emissor de luz (OLED) de camada única. As LEECs, além de poderem mostrar as mesmas vantagens tecnológicas dos OLEDs, podem apresentar outras vantagens adicionais, tais como: (i) baixa dependência da função de trabalho dos eletrodos, (ii) baixa dependência com a espessura da CA, (iii) baixa tensão de operação, alto brilho e (iv) as LEECs podem ser impressas em grandes áreas. Neste trabalho, foi sintetizado uma série de novos líquidos iônicos (LIs) derivados de 1,2,3-triazólio e seus intermediários com o intuito de investigar o desempenho dos LIs em LEECs. Neste contexto, foram sintetizados oito LIs com quatro tamanhos de cátions diferentes e dois ânions (iodeto e trifluorometanossulfonato). Estes LIs foram aplicados como eletrólitos em LEECs. Todos os dispositivos foram fabricados com o poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenevinileno] (MEH-PPV) comercial como polímero emissor. De acordo com os resultados obtidos, foi mostrado que o dispositivo com o melhor desempenho alcançado foi com 4% do LI dohmtI e 80 nm de CA, apresentando uma alta luminância de $3,2 \times 10^4$ cd/m². Apesar do MEH-PPV não ser tão eficiente quando comparado com o estado da arte dos novos materiais emissores empregados hoje em dia, os estudos apresentados apontam que os novos LIs derivados de 1,2,3-triazólio foram capazes de fornecer os requisitos necessários para serem usados como eletrólito de LEECs.

Palavras chave: 1,2,3-triazóis. Líquidos iônicos. Células eletroquímicas emissoras de luz. MEH-PPV. Eletrônica Orgânica.

ABSTRACT

The Light-Emitting Electrochemical Cell (LEEC) is one of the simplest kind of electroluminescent solid-state devices. Generally, they are fabricated with only one emitting material layer (EML), so-called active emission layer, that consist of an emitter material mixed with an ionic electrolyte. Apart from the electrolyte, their structure is similar to that of a single layer organic light-emitting diode (OLED). Not only LEECs assemble most of OLEDs applications and their technological advantages, but they also bring additional ones such as (i) low dependence of the electrodes work function, (ii) low dependence to the EML thickness, (iii) low operation voltage and high brightness and finally (iv) LEECs can be printed or sprayed in large areas. In this work, it was synthesized a series of new ionic liquid (IL) based on 1,2,3-triazolium and their intermediates to investigate the performance of the ILs in LEECs. In this context, it was synthesized eight ILs with four different cations size and two anions (iodide and trifluoromethanesulfonate). These ILs were applied as electrolyte for LEECs. All devices were fabricated with a commercial poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) as emitter polymer. As a result, we showed that the best device performance was achieved with 4% of dohmtI and 80 nm of active layer, presenting a luminance of 3.2×10^4 cd/m². Despite the use of the MEH-PPV, a polymer not so efficient when compared to the state-of-art of the novel emitter material employed nowadays, our realization showed these new ILs based on 1,2,3-triazolium have been able to provide the specific requirements of the LEEC devices.

Keywords: 1,2,3-triazole. Ionic liquids. Light-emitting electrochemical cells. MEH-PPV. Organic Electronic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Previsão de venda de televisores de alta definição até 2022.	17
Figura 2 – Diagrama de energia de semicondutores.	19
Figura 3 – Esquema representativo de uma LEEC em funcionamento.	20
Figura 4 – Diagrama de bandas de energia na ionização segundo o modelo de difusão.	21
Figura 5 – Esquema de funcionamento de uma LEEC segundo o modelo unificado.	23
Figura 6 – Equilíbrio tautomérico presente em 1,2,3-triazóis e 1,2,4-triazóis.	25
Figura 7 – Esquema de obtenção de sais derivados de 1,2,3-triazóis.	25
Figura 8 – Estrutura química do MEH-PPV.	31
Figura 9 – Espectros de absorção e EL do MEH-PPV em filme fino.	31
Figura 10 – Esquema retrossintético dos compostos obtidos.	32
Figura 11 – Compostos utilizados como eletrólito.	32
Figura 12 – Regioisômeros 1,4 e 1,5-dissubstituídos.	33
Figura 13 – Reação CuAAC.	33
Figura 14 – Esquema de obtenção dos intermediários 1,2,3-triazólicos.	34
Figura 15 – Esquema de obtenção dos sais contendo iodeto.	34
Figura 16 – Reação de metátese e esquema de obtenção dos sais triflato.	35
Figura 17 – Procedimento para a obtenção dos sais triflato.	37
Figura 18 – Figura ilustrativa de soluções de MEH-PPV para deposição da camada ativa. ...	38
Figura 19 – Sistema para a deposição da CA e do eletrodo de alumínio. a) <i>Glovebox</i> , b) <i>spin coating</i> , c) máscara à esquerda e suporte à direita para deposição do eletrodo de alumínio e d) interior da câmara de deposição a vácuo.	40
Figura 20 – Figura ilustrativa do processo de fabricação dos dispositivos: a) substrato de vidro com ITO litografado, b) camada ativa depositada por <i>spin coating</i> , c) limpeza das bordas da camada ativa, d) deposição do eletrodo de alumínio e e) vista frontal dos dispositivos.	41
Figura 21 – Fotos do processo de fabricação dos dispositivos: a) substrato de vidro com ITO, b) camada ativa depositada por <i>spin coating</i> , c) limpeza das bordas da camada ativa,	41
Figura 22 – Resposta fotópica $V(\lambda)$ conforme definido no modelo CIE 1924.	43
Figura 23 – Fonte luminosa com padrão de radiação Lambertiana.	44
Figura 24 – Espectro de RMN de ^1H do doht (500MHz, CDCl_3).	46
Figura 25 – Espectro de RMN de ^{13}C do doht (125MHz, CDCl_3).	46
Figura 26 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtI (500MHz, CDCl_3).	47
Figura 27 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtI (125MHz, CDCl_3).	48

Figura 28 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtTf (500MHz, CDCl_3).....	49
Figura 29 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtTf (125MHz, CDCl_3).....	50
Figura 30 – Voltametria cíclica do MEH-PPV e dos LIs.....	51
Figura 31 – Espectros de UV-VIS dos LIs (região entre 260 e 500nm).	52
Figura 32 – Variação da espessura da CA de LEECs contendo 4% de dohmtI.	54
Figura 33 – Influência do PEDOT:PSS nas LEECs.	55
Figura 34 – Influência do PEO nas LEECs.....	56
Figura 35 – Dependência da concentração do dohmtI na CA.	58
Figura 36 – Otimização da concentração do dohmtI na CA.	59
Figura 37 – Influência dos cátions.....	60
Figura 38 – Estrutura do composto dohmtMeSO ₄	61
Figura 39 – Influência dos ânions.....	62
Figura 40 – Eletroluminescência das LEECs.	63
Figura 41 – Imagens AFM de diferentes filmes de MEH-PPV. A barra de escala representa 2 μm para todas as micrografias. a) Filme de MEH-PPV, b) a e) imagens dos filmes de MEH-PPV com 4% de LI: AchmtI, dhmtI, dohmtI e hdhmtI, respectivamente.	64
Figura 42 – a) Representação esquemática da ordem de lipofilicidade dos compostos, b) imagem ilustrativa de micrografia de um filme de MEH-PPV contendo 4% de dohmtI, c) perfil de altura obtido ao longo da linha branca indicada no item b) e d) gráfico representando a rugosidade dos filmes junto com a luminância máxima dos dispositivos para cada LI.....	65
Figura 43 – Impedância das LEECs contendo: a) AchmtI, b) dhmtI, c) dohmtI e d) hdhmtI..	66
Figura 44 – Circuito equivalente usado para determinar a condutividade iônica dos LIs.	67
Figura 45 – Condutividade iônica das LEECs determinada por EIS.....	68
Figura 46 – Tempo de meia vida para LEECs contendo dohmtI em diferentes correntes aplicadas. Medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio.	69
Figura 47 – Potência emitida pela LEEC contendo dohmtI em diferentes correntes aplicadas. Medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio.....	70
Figura 48 – Comparação da intensidade luminosa para diferentes tipos de dispositivos.	71
Figura 49 – Estrutura do composto Acht.	82
Figura 50 – Estrutura do composto dht.....	82
Figura 51 – Estrutura do composto doht.....	83
Figura 52 – Estrutura do composto hdht.....	83
Figura 53 – Estrutura do composto AchmtI.....	84
Figura 54 – Estrutura do composto dhmtI.....	85

Figura 55 – Estrutura do composto dohmtI.....	85
Figura 56 – Estrutura do composto hdhmtI.....	86
Figura 57 – Estrutura do composto AchmtTf.....	87
Figura 58 – Estrutura do composto dhmtTf.	87
Figura 59 – Estrutura do composto dohmtTf.	88
Figura 60 – Estrutura do composto hdhmtTf.	88
Figura 61 – Espectro de RMN de ^1H do Acht (500 MHz, D_2O).....	91
Figura 62 – Espectro de RMN de ^{13}C do Acht (125 MHz, D_2O /dioxano).....	91
Figura 63 – Espectro de RMN de ^1H do dht (500 MHz, CDCl_3).	91
Figura 64 – Espectro de RMN de ^{13}C do dht (125 MHz, CDCl_3).	92
Figura 65 – Espectro de RMN de ^1H do doht (500 MHz, CDCl_3).	92
Figura 66 – Espectro de RMN de ^{13}C do doht (125 MHz, CDCl_3).	93
Figura 67 – Espectro de RMN de ^1H do hdht (500 MHz, CDCl_3).	93
Figura 68 – Espectro de RMN de ^{13}C do hdht (125 MHz, CDCl_3).	94
Figura 69 – Espectro de RMN de ^1H do AchmtI (500 MHz, D_2O).....	96
Figura 70 – Espectro de RMN de ^{13}C do AchmtI (125 MHz, D_2O /dioxano).	96
Figura 71 – Espectro de RMN de ^1H do dhmtI (500 MHz, CDCl_3).....	96
Figura 72 – Espectro de RMN de ^{13}C do dhmtI (125 MHz, CDCl_3).....	97
Figura 73 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtI (500 MHz, CDCl_3).....	97
Figura 74 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtI (125 MHz, CDCl_3).....	98
Figura 75 – Espectro de RMN de ^1H do hdhmtI (500 MHz, CDCl_3).....	98
Figura 76 – Espectro de RMN de ^{13}C do hdhmtI (125 MHz, CDCl_3).....	99
Figura 77 – Espectro de RMN de ^1H do AchmtTf (125 MHz, D_2O).....	101
Figura 78 – Espectro de RMN de ^{13}C do AchmtTf (125 MHz, D_2O /dioxano).	101
Figura 79 – Espectro de RMN de ^1H do dhmtTf (500 MHz, CDCl_3).....	102
Figura 80 – Espectro de RMN de ^{13}C do dhmtTf (125 MHz, CDCl_3).....	102
Figura 81 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtTf (500 MHz, CDCl_3).....	102
Figura 82 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtTf (125 MHz, CDCl_3).....	103
Figura 83 – Espectro de RMN de ^1H do hdhmtTf (500 MHz, CDCl_3).....	104
Figura 84 – Espectro de RMN de ^{13}C do hdhmtTf (125 MHz, CDCl_3).....	104
Figura 85 – Otimização da concentração de LI na CA das LEECs.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros para deposição da camada ativa das LEECs por <i>spin coating</i>	53
Tabela 2 – Valores de tempo de vida, E_{tot} e U_{tot} de LEECs contendo dohmtI em diferentes correntes aplicadas.	70
Tabela 3 – Valores de luminância máxima para diferentes tipos de LEECs.	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Ampère
A	Área ativa dos dispositivos
Å	Ångström (equivalente a 10^{-10} metro)
a^-	Ânions
AchmtI	Iodeto de 1-(carboximetil)-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
AchmtTf	Trifluorometanossulfonato de 1-(carboximetil)-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
AFM	Microscopia de força atômica
AMOLED	<i>Active Matrix Organic Light-Emitting Diode</i>
c^+	Cátions
CA	Camada ativa
CCD	Cromatografia em camada delgada
cd	Candela
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CuAAC	<i>Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition</i>
D ₂ O	Óxido de deutério
dhmtI	Iodeto de 1-decil-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
dhmtTf	Trifluorometanossulfonato de 1-decil-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
dohmtI	Iodeto de 1-dodecil-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
dohmtMeSO ₄	Metilsulfato de 1-dodecil-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
dohmtTf	Trifluorometanossulfonato de 1-decil-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
e^-	Elétron
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
E _g	Diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO
EL	Eletroluminescência
EtOH	Etanol
E _{tot}	Energia total
FM	Fórmula Molecular
G	Condutância
g	Gramas
h^+	Buracos
h	Hora
HD	<i>High definition</i>
hdhmtI	Iodeto de 1-hexadecil-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
hdhmtTf	Trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-4-(hidroximetil)-3-metil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-3-io
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hz	Hertz
ITO	<i>Indium-tin-oxide</i>
<i>J</i>	Constante de acoplamento
<i>l</i>	Espessura do dispositivo

LCD	<i>Liquid crystal display</i>
LED	<i>Light emitting diode</i>
LEEC	Célula eletroquímica emissora de luz
LIs	Líquidos Iônicos
lm	Lúmen
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Metro
<i>m</i>	Multiplete
MeCN	Acetonitrila
MEH-PPV	Poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenevinileno]
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
MM	Massa molar
mmol	Milimol
OLED	<i>Organic light emitting diode</i>
p^0	Polímero eletricamente neutro
p^-	Polímero carregado negativamente
p^+	Polímero carregado positivamente
PEDOT:PSS	<i>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)</i>
PEO	Óxido de polietileno
PLED	<i>Polymer light emitting diode</i>
P_{LEEC}	Potência da LEEC
ppm	Partes por milhão
<i>quart</i>	Quarteto
<i>qui</i>	Quinteto
R	Resistência
RMN de ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN de ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMS	Rugosidade quadrática média
<i>s</i>	Simpleto
S	Siemens
<i>t</i>	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
TMS	Tetrametilsilano
Utot	Densidade de Energia total
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Volt
VC	Voltametria cíclica
W	Watt
Δ	Aquecimento
δ	Deslocamento químico
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
σ	Condutividade
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	UM BREVE HISTÓRICO	16
1.2	SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS	18
1.3	MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO DAS LEECs.....	20
1.3.1	Modelo de Difusão	20
1.3.2	Modelo da Dopagem eletroquímica	21
1.3.3	Modelo Unificado ou Misto	22
1.4	LÍQUIDOS IÔNICOS NA CAMADA ATIVA.....	23
1.4.1	Compostos derivados de 1,2,3-triazólio	24
1.5	MATERIAIS EMISSORES USADOS EM LEECS	26
1.6	CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS MAIS COMUNS EM LEECs.....	27
2	OBJETIVOS	29
2.1	OBJETIVO GERAL.....	29
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3	METODOLOGIA	30
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1.1	Camada ativa	30
3.1.2	Eletrodos	38
3.2	TÉCNICA DE SPIN COATING	39
3.3	CONFIGURAÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	39
3.4	INSTRUMENTAÇÃO	42
3.4.1	Caracterização dos Compostos	42
3.4.2	Caracterização dos Dispositivos	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS	45
4.1.1	1,2,3-triazóis	45
4.1.2	Sais iodeto	46
4.1.3	Sais triflato	46
4.2	VOLTAMETRIA CÍCLICA E UV-VIS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	50
4.2.1	Voltametria Cíclica	50
4.2.2	UV-Vis	51
4.3	OTIMIZAÇÃO DA CAMADA ATIVA DOS DISPOSITIVOS	52
4.3.1	Dependência com a espessura	52

4.3.2	Camada injetora de buraco.....	54
4.3.3	Uso de polímeros condutores iônicos	55
4.3.4	Dependência com a concentração dos sais.....	57
4.4	INFLUÊNCIA DOS ÍONS	59
4.4.1	Cátions	60
4.4.2	Ânions	61
4.5	ELETROLUMINESCÊNCIA.....	62
4.6	INFLUENCIA DOS CÁTIONS NA MORFOLOGIA DOS FILMES	63
4.7	CONDUTIVIDADE IÔNICA	66
4.8	TEMPO DE MEIA VIDA E ENERGIA TOTAL.....	68
4.9	COMPARAÇÃO ENTRE DISPOSITIVOS	70
5	CONCLUSÃO	73
	REFERÊNCIAS	74
	APÊNDICE.....	81
	PARTE EXPERIMENTAL	81
	ANEXO	106

1 INTRODUÇÃO

A tese de doutorado intitulada “Estudo das propriedades eletroluminescentes de células eletroquímicas emissoras de luz contendo líquidos iônicos derivados de 1,2,3-triazóis” está apresentada em introdução, objetivos, metodologia, resultados e discussão, conclusão, parte experimental, apêndice e anexo. Foram obtidos, neste trabalho, oito novos líquidos iônicos (LIs) derivados de 1,2,3-triazóis, bem como seus intermediários. Os LIs obtidos foram aplicados como eletrólito em células eletroquímicas emissores de luz (LEECs).

No intuito de entender o comportamento dos LIs na camada ativa (CA) das LEECs, composta pela mistura entre o LI como eletrólito e poli[2-metoxi-5-(2-etilexilo)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV) como polímero emissor, e alcançar melhores desempenhos para os dispositivos construídos, diversos parâmetros para a construção da camada ativa foram analisados, desde o preparo da solução até o processo de deposição para formação do filme fino.

Devido à versatilidade das propriedades dos LIs, a substituição da blenda polimérica por estes materiais é uma boa alternativa para tentar aumentar a interação entre o eletrólito e o material emissor, esse aumento na interação faz com que o filme fino se torne mais homogêneo e ainda pode centralizar a zona de recombinação dos estados excitados n/p do material emissor. Estas zonas dopadas induzem a formação de regiões altamente condutivas que tendem a se encontrar quando um potencial é aplicado ao dispositivo, parte dele é usado para a injeção de cargas a partir dos eletrodos e o restante é responsável pela emissão de luz na zona de recombinação, sendo esta uma região de baixa condutividade. A presença de espécies iônicas na CA melhora a injeção de cargas na interface dos eletrodos promovendo uma dopagem eletroquímica no polímero emissor e, como resultado, um significativo aumento na eficiência das LEECs quando comparados aos dispositivos sem a presença de espécies iônicas na camada emissora de luz.

A fim de permitir um estudo inicial com um número menor de variáveis, foi escolhido, como polímero emissor, o MEH-PPV, por ser um material bastante explorado na área mesmo não sendo um material muito emissivo. No entanto, um dos objetivos é elucidar como esta classe de LI se comporta como eletrólito em células eletroquímicas de MEH-PPV.

Para entender o comportamento dos LIs na camada ativa, diversos estudos foram realizados a começar pela síntese dos intermediários 1,2,3-triazóis e dos LIs. Nos resultados e discussão pode ser encontrado o processo de otimização da camada ativa das LEECs, em que foram analisados a variação da concentração de LI na CA, a influência dos íons, a

eletroluminescência das LEECs, o estudo da morfologia dos filmes, a condutividade iônica, o tempo de vida e a energia total dos dispositivos e, por último, uma comparação entre diferentes tipos de dispositivos.

À face do exposto e diante aos avanços científicos e tecnológicos, sobretudo nas últimas décadas, a presente tese mostra a importância de um trabalho multidisciplinar, e não somente isso, ela fornece uma nova aplicação para uma classe proeminente de LIs e ainda podendo se expandir para outras áreas da eletrônica orgânica.

1.1 UM BREVE HISTÓRICO

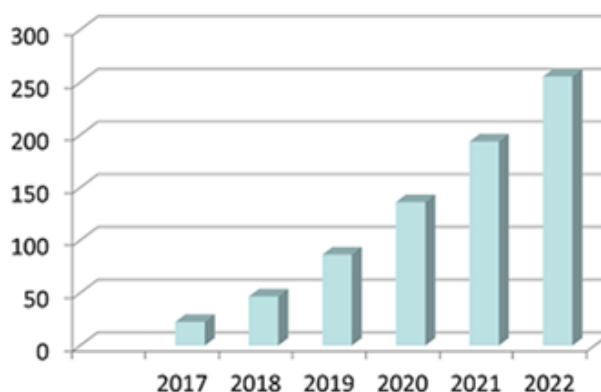
Os séculos XX e XXI foram e continuam sendo marcados por grandes avanços científicos e tecnológicos, sobretudo nas últimas décadas. Várias mudanças tecnológicas ocorreram nos meios de comunicação principalmente com o surgimento da internet. Devido a esta ininterrupta mudança dos meios de comunicação e de informação, o processo de globalização nos estimula a entender e participar desta nova realidade, fazendo com que haja uma necessidade de adaptação ao mercado. Essa evolução, também conhecida como “Era Digital”, vem provocando mudanças nos princípios da vida pessoal e profissional dos seres humanos, sendo quase indispensável o uso de aparelhos como computador, televisão e celular de modo que a comunicação entre os indivíduos se torne cada vez mais rápida. Dentro deste contexto, as áreas da eletrônica e optoeletrônica, com certa notoriedade para os *displays* (dispositivos usados para transmitir informação visual), estão em proeminência no mercado atual.

O mercado de telas, por exemplo a televisão, é bastante competitivo e lucrativo, trazendo consequências que, de certa forma, são favoráveis ao consumidor. Cada vez mais as empresas investem em modificar os aparelhos de modo a torná-los com *design* mais elegante e melhor qualidade de imagem (nitidez, resolução e brilho). No entanto, é notável o aumento de preço no produto final.

Atualmente diversas tecnologias de *displays* foram lançadas, LCD (*Liquid Crystal Display*), PLASMA, LED (*Light-Emitting Diode*), OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) e AMOLED (*Active Matrix Organic Light-Emitting Diode*) com diversos tamanhos que variam em dezenas de polegadas e ainda aliada a grande variedade de resoluções, como por exemplo HD, Full HD, 4K, 8K, entre outros (WESTER). Estima-se que, em 2022, haja a venda de 250 milhões de unidades de televisões com resolução de tela 4K (Figura 1).

Figura 1 – Previsão de venda de televisores de alta definição até 2022.

Previsão mundial de venda de TV Ultra High Definition (4K)
(milhões de unidades)



Fonte: Adaptado de (BROADBANDTVNEWS, 2019).

Nas últimas décadas, os OLEDs tornaram-se uma das mais promissoras tecnologias na área de dispositivos emissores de luz. De fato, dentre outras propriedades, eles são mais eficientes energeticamente, exibem amplo ângulo de visão bem como alto brilho quando comparado com as outras tecnologias inseridas no mercado, e ainda podem ser produzidos sobre materiais flexíveis (HOLLAND, 1970; SANO *et al.*, 1995; MALTA *et al.*, 1997; DE SÁ *et al.*, 2000; REYES *et al.*, 2002; REYES *et al.*, 2004).

No entanto, um OLED com alta eficiência é geralmente desenvolvido com uma complexa configuração onde são envolvidas diversas camadas: camadas injetoras de cargas, camadas transportadoras de cargas, camadas bloqueadoras de cargas, camadas emissoras entre outras; deixando o preço de produção muito alto. Neste contexto, uma alternativa muito promissora ao OLED é a *Light-Emitting Electrochemical Cell* (LEEC), um tipo de dispositivo que tem atraído muita atenção nos últimos anos na área da Eletrônica Orgânica. As LEECs são dispositivos planares dispostos em camadas que, em sua arquitetura mais simples, podem ser produzidas com apenas uma camada, a camada emissora de luz ou a camada ativa (CA) que é, geralmente, composta por uma blenda de um polímero semiconductor orgânico eletroluminescente e um eletrólito (íons móveis). A CA fica localizada entre o ânodo e o cátodo (KAIHOVIRTA; LARSEN; EDMAN, 2014; TANG; EDMAN, 2016). Este tipo de dispositivo oferece alguns benefícios tais como: baixa dependência com a espessura, sendo assim as LEECs podem ser feitas em grandes áreas; baixa dependência com a função trabalho dos eletrodos, permitindo serem feitos, por exemplo, do mesmo material e ainda operarem em ambas polaridades (positiva e negativa); baixo potencial de operação e alto brilho (LI *et al.*,

1998a; YANG *et al.*, 2003; SHIN *et al.*, 2005; MATYBA *et al.*, 2011; MEIER *et al.*, 2014; WONG *et al.*, 2015; TANG; EDMAN, 2016). Assim, devido as características acima descritas e ao simples processo de produção, LEECs podem ser impressas em grandes áreas sobre diferentes tipos de substratos incluindo os flexíveis, apresentando um baixo custo de produção quando comparado com outras tecnologias, o que as tornam uma possível escolha para aplicação na Eletrônica Orgânica (MATYBA *et al.*, 2010; GOZZI, 2011).

Apesar de mostrarem muitas vantagens, um dos problemas apresentados pelas LEECs é o baixo tempo de resposta quando um potencial é aplicado, o que está dependente do deslocamento físico dos íons na CA (PEI *et al.*, 1995; SUN; LI; PEI, 2007), restringindo sua aplicação em *displays* de dispositivos com tempos curtos para ligar e desligar, por exemplo *smartphones*, televisão e *laptops*. Atualmente, muitos grupos de pesquisa estão trabalhando de forma a tentar minimizar, ou até mesmo resolver, este problema para que estes materiais possam ser inseridos no mercado. Em 2012, por exemplo, Tordera e Costa demonstraram que o tempo de ativação de algumas LEECs pode ser reduzido usando um processo de corrente pulsada (TORDERA *et al.*, 2012; COSTA, 2017).

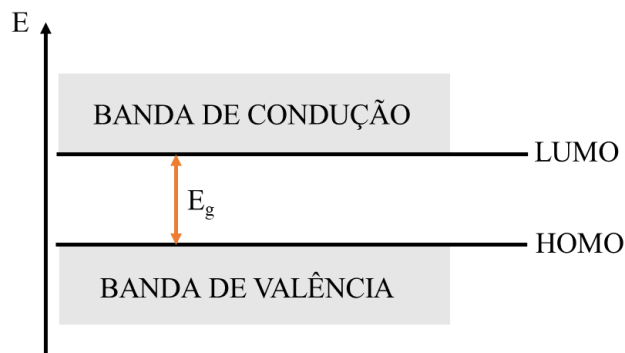
1.2 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Com a descoberta que certos polímeros orgânicos possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica, foi possível o desenvolvimento de componentes eletrônicos orgânicos, chegando, em alguns casos, a componentes livres de metal. Essa incorporação de materiais orgânicos em dispositivos eletrônicos trouxe consigo propriedades que são ainda requeridas nos dias atuais, tais como espessura ultrafina, transparência, flexibilidade entre outras (FINCHER JR *et al.*, 1979; KITAI, 2018). Dessa forma, antes de entender o comportamento das LEECs, se torna indispensável uma apresentação da química dos polímeros, sobretudo polímeros conjugados.

Polímeros consistem de cadeias longas formadas pela repetição de unidades mais simples, chamadas monômeros. Dentre as diversas classes de polímeros, no presente trabalho, serão abordados apenas os polímeros conjugados, por possuírem uma característica fundamental para aplicação em dispositivos: serem condutores ou semicondutores. Polímeros conjugados são formados por ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π) alternadas. Os orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante) dão origem às bandas de energia, sendo que a primeira delas possui o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e a segunda o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), também conhecidas como banda de valência e banda de

condução, respectivamente (Figura 2), em que o *gap* (E_g) é a diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO. Ao incidir uma luz com energia maior que a E_g do material (da ordem de eV), elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução. Contudo, um elétron na banda de condução, pode retornar à banda de valência através da emissão de um fóton de energia igual a E_g . Essa energia geralmente corresponde a fótons de luz na região do visível, despertando-se um grande interesse na optoeletrônica (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998).

Figura 2 – Diagrama de energia de semicondutores.



Fonte: Adaptado de (HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998).

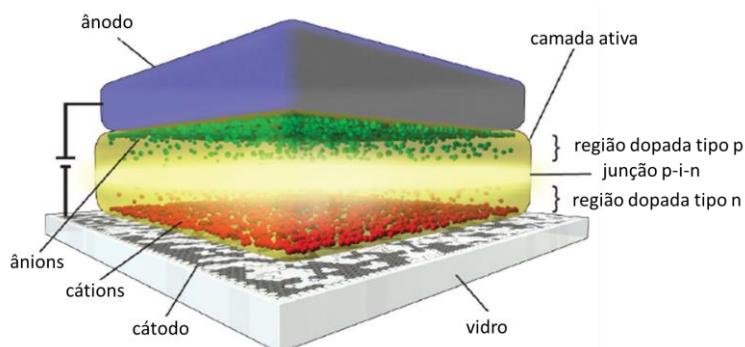
Diversos polímeros conjugados têm sido utilizados na construção de dispositivos eletroluminescentes. Em LEECs, como citado anteriormente, é comum a utilização de, além do polímero emissor, espécies iônicas. Em contato com os eletrodos o polímero pode ser dopado eletroquimicamente segundo as equações abaixo:



Em que p^0 é o polímero eletricamente neutro, p^- é o polímero reduzido, p^+ é o polímero oxidado, c^+ é o cátion, a^- é o ânion, e^- é o elétron e o h^+ é o buraco, em que buraco é aqui entendido como uma partícula livre portadora de carga elétrica produzida pela falta de elétrons (SOUZA, 2008). Durante o processo de dopagem eletroquímica, os eletrodos injetam os portadores de cargas (h^+ e e^-) nas moléculas semicondutoras neutras (p^0) formando duas espécies distintas o p^+ e p^- . Essas espécies atraem os íons presentes na blenda polimérica através de forças coulômbicas, ou seja, o p^+ é contrabalanceado pelo ânion (a^-) na oxidação e

o p^- pelo cátion (c^+) na redução. A Figura 3 mostra um esquema representativo de uma LEEC ao se aplicar uma diferença de potencial nos eletrodos.

Figura 3 – Esquema representativo de uma LEEC em funcionamento.



Fonte: Adaptado de (MATYBA *et al.*, 2010).

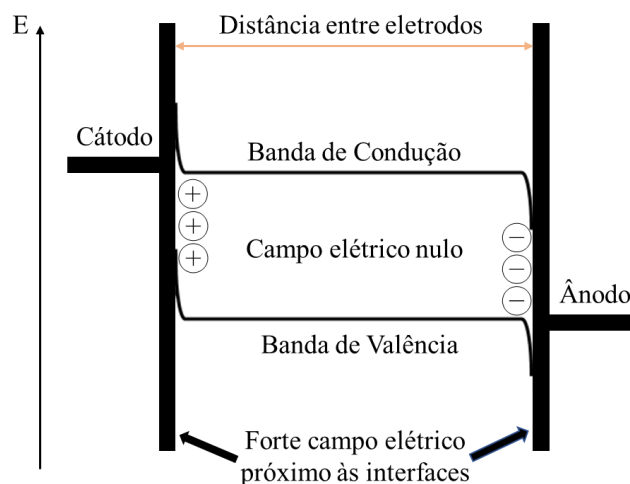
1.3 MECANISMOS DE FUNCIONAMENTO DAS LEECS

Desde que a primeira LEEC foi fabricada, em 1995 por Pei e colaboradores (PEI *et al.*, 1995), estudos vem sendo realizados de modo a esclarecer os mecanismos de funcionamento das LEECs. Existem três modelos encontrados na literatura que descrevem os mecanismos: o Modelo de Difusão ou eletrodinâmico (TESSLER; GRAHAM; FRIEND, 1998), o Modelo da Dopagem Eletroquímica (PEI *et al.*, 1995; SMITH, 1997) e o Modelo Unificado ou Misto (VAN REENEN *et al.*, 2011).

1.3.1 Modelo de Difusão

Como dito anteriormente, na CA das LEECs encontram-se uniformemente dispersas as espécies iônicas e as moléculas do polímero emissor. Ao se aplicar uma diferença de potencial, há um deslocamento dos íons em direção a interfaces dos eletrodos, onde os mesmos ficam retidos por não conseguirem passar através das superfícies do ânodo e cátodo. Um esquema representativo desse comportamento está descrito na Figura 4. Os cátions se acumulam próximos ao cátodo e os ânions se acumulam próximos ao ânodo.

Figura 4 – Diagrama de bandas de energia na ionização segundo o modelo de difusão.



Fonte: Adaptado de (TESSLER; GRAHAM; FRIEND, 1998).

Devido ao acúmulo dos íons próximo às interfaces dos eletrodos, são formadas duas camadas elétricas e como consequência temos duas regiões bem distintas. Um enorme gradiente de campo elétrico é formado na interface enquanto, no interior do material, o campo elétrico é praticamente nulo. Esse intenso campo elétrico promove a injeção de portadores de cargas seguida pela difusão. A princípio, considera-se o modelo de difusão em regime de baixas tensões, ou seja, tensões inferiores à dopagem eletroquímica do material emissor (TESSLER; GRAHAM; FRIEND, 1998).

A dupla camada elétrica formada confere às LEECs duas importantes propriedades: a baixa dependência com a função trabalho dos eletrodos, devido a injeção dos portadores de carga por tunelamento, e a baixa dependência na distância entre os eletrodos, uma vez que os campos elétricos gerados nas interfaces dependem somente da distância entre as cargas eletrônicas e das espécies iônicas acumuladas (TESSLER; GRAHAM; FRIEND, 1998; VAN REENEN *et al.*, 2010).

1.3.2 Modelo da Dopagem eletroquímica

Segundo o modelo da dopagem eletroquímica com tensões da mesma ordem de energia à dopagem eletroquímica do material emissor (E_g/e) ou superior, portadores eletrônicos são injetados pelos eletrodos causando redução/oxidação no material emissor e, através de atração coulômbica, são formados os pares de cargas entre as espécies oxidadas/reduzidas e os íons do eletrólito (p^-c^+ e p^+a^-). A medida que mais portadores de

cargas são injetados, a densidade de espécies oxidadas e reduzidas vai aumentando, criando duas regiões dopadas de alta condutividade, porém não emissivas. A região onde se encontram as espécies reduzidas próximas ao cátodo é chamada região do tipo n e a região com espécies oxidadas próximas ao ânodo é chamada região do tipo p. Essas camadas são capazes de estabelecer contato ôhmico entre os eletrodos e, sendo assim, apresentam baixa dependência com a função trabalho dos eletrodos, resultado este que corrobora com o Modelo de Difusão (SMITH, 1997). Além das duas regiões dopadas, existe uma terceira região onde buracos e elétrons se recombinam aniquilando-se e, como consequência, ocorre a emissão de luz. Nesta região, não ocorre dopagem eletroquímica e não há presença de íons, portanto é considerada uma região isolante quando comparada com as regiões dopadas do tipo n e p e de alto campo elétrico (SMITH, 1997).

A segunda característica proveniente do Modelo de Difusão - a baixa dependência com a distância entre os eletrodos - é também aqui constatada, porém com uma ressalva: o eletrólito polimérico deve apresentar uma alta condutividade iônica na blenda.

Devido a estas particularidades acima citadas, as LEECs podem funcionar em polaridades invertidas uma vez que os íons presentes na blenda podem mover-se no sentido contrário e, todo o funcionamento descrito ocorre de forma similar mas em sentido oposto.

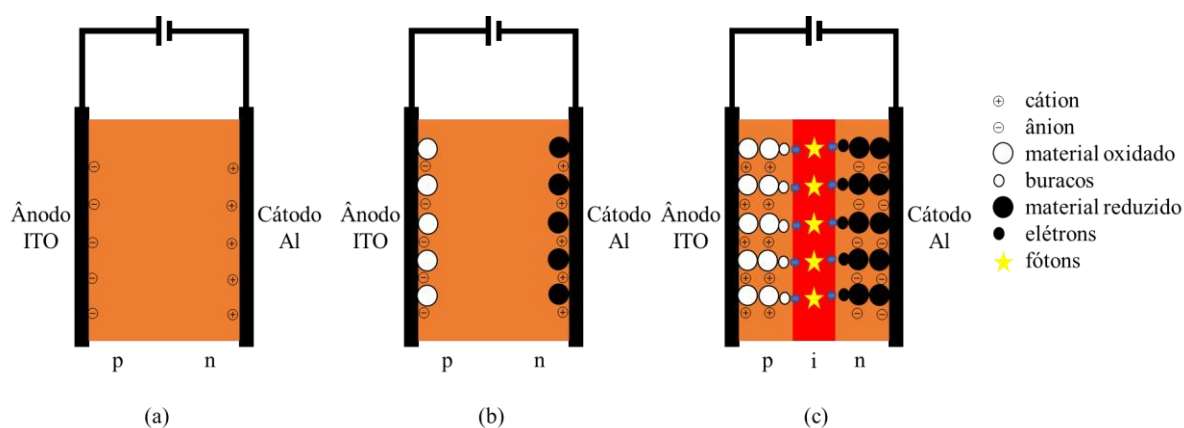
1.3.3 Modelo Unificado ou Misto

Analisando os modelos de Difusão e da Dopagem Eletroquímica podemos perceber algumas divergências no processo de injeção de portadores, na distribuição de corrente e do campo elétrico e ainda na dopagem do material. No entanto, nos dias atuais a concepção mais aceita sobre os princípios de funcionamento das LEECs é construída a partir de um modelo unificado, constituída pela mistura dos dois modelos (MATYBA, 2011).

Segundo o Modelo Unificado, no início do funcionamento do dispositivo, antes de aplicar uma tensão ao mesmo, os íons do eletrólito estão distribuídos uniformemente pela CA e, ao aplicar uma tensão, os cátions são atraídos pelo cátodo e os ânions são atraídos pelo ânodo (Figura 5a). Esse acúmulo iônico nas interfaces dos eletrodos resulta na formação de uma dupla camada elétrica gerando um campo elétrico intensificado. Neste ponto, portadores de cargas são injetados pelos eletrodos promovendo as reações de oxidação e redução do material emissor, tais espécies são contrabalanceadas pelos íons do eletrólito (Figura 5b). À medida que a tensão aplicada é aumentada, mais portadores são injetados aumentando o tamanho das regiões dopadas. As regiões do tipo n e do tipo p continuam avançando uma em

direção à outra até a zona de recombinação (descrita no item 1.3.2), como pode ser visto na Figura 5c, onde são cessadas as reações redox e acontece a aniquilação do par elétron/buraco para a formação dos fótons. Essa energia gerada é absorvida pelo material emissor promovendo um elétron do HOMO do material eletroluminescente a um nível energético superior e, ao decair para a camada de valência, a energia é emitida, geralmente, em forma de luz. O valor dessa energia emitida é intrínseco do material e pode gerar energia luminosa de diversos comprimentos de onda do espectro eletromagnético. Sendo assim, é possível obter diversas emissões de cores utilizando diferentes materiais (VAN REENEN *et al.*, 2011).

Figura 5 – Esquema de funcionamento de uma LEEC segundo o modelo unificado.



Fonte: Adaptado de (MATYBA *et al.*, 2011).

1.4 LÍQUIDOS IÔNICOS NA CAMADA ATIVA

Trabalhos na literatura mostram o uso de LIs como produto alternativo da blenda polimérica das LEECs (YANG *et al.*, 2003) pois os LIs apresentam, por via de regra, maior mobilidade iônica dispensando assim a presença de polímeros condutores iônicos. As principais vantagens relacionadas à esta substituição são menor número de componentes na camada ativa e a facilidade no processo de produção da camada ativa. No entanto, sem a adição de polímeros condutores o tempo de ativação das LEECs ficam dependente da mobilidade iônica dos LIs.

Os LIs pertencem a uma classe de sais orgânicos em que uma das características mais destacadas para ser considerado um LI, o composto deve ser líquido à temperatura ambiente ou apresentar ponto de fusão ou a temperatura de transição vítrea abaixo de 100 °C (YACOB; LIEBSCHER, 2011).

A química dos LIs é uma área muito promissora com uma larga aplicabilidade em síntese orgânica (THOMAS; MARVEY, 2016), catálise, organocatálise e biocatálise (SHELDON, 2001; CANTONE; HANEFELD; BASSO, 2007; PACZAL; KOTSCHY, 2007; DOMÍNGUEZ DE MARÍA, 2008; OLIVIER-BOURBIGOU; MAGNA; MORVAN, 2010), em eletroquímica como eletrólito (GALIŃSKI; LEWANDOWSKI; STEPNIAK, 2006), como solventes para química verde (THOMAS; MARVEY, 2016) e também podem ser usados em LEECs (YANG *et al.*, 2003).

Dentre as propriedades dos LIs podemos destacar estabilidade eletroquímica, alta mobilidade iônica, alto ponto de ebulição quando comparado com os solventes orgânicos convencionais e, na grande maioria das vezes, podem ser facilmente sintetizados. As propriedades físicas e químicas dos LIs são determinadas pela estrutura iônica e suas interações. Devido à vasta possibilidade de combinações entre diferentes cátions e ânions, propriedades como ponto de fusão, solubilidade, viscosidade, densidade, entre outras, podem ser ajustadas de acordo com a necessidade a qual o LI será empregado (GHANDI, 2014).

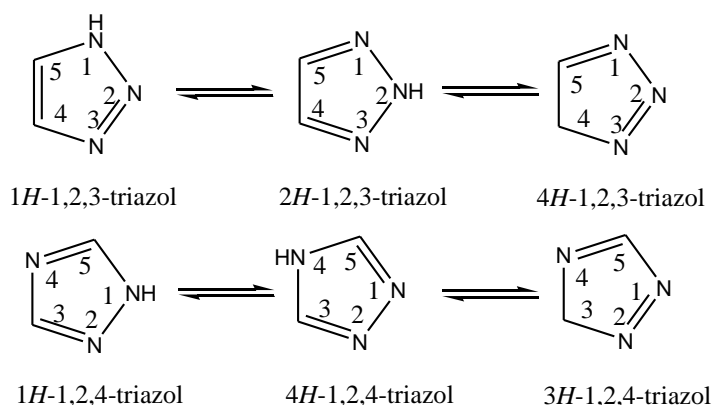
Os LIs são compostos com grandes cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos. Desde a descoberta do primeiro LI, em 1914, diversas classes de LIs têm sido reportadas, sendo os cátions *N*-heterocíclicos os mais relatados (YACOB; LIEBSCHER, 2011). Dentre eles, os sais de imidazólio representam os mais explorados nesta área e muitos deles já se encontram disponíveis comercialmente.

Os LIs podem ser classificados em três gerações. A primeira geração, composta por haloaluminatos, é composta por LIs contendo misturas eutéticas de cloreto de alumínio e halogenetos de etilpiridina, incluindo também os cloroaluminatos de dialquilimidazólio. A segunda geração consiste de cátions derivados de dialquilimidazólio e cátions pouco coordenantes, como por exemplo o hexafluorofosfato. A terceira geração é composta por LIs *pre-designed* e LIs quirais, sendo uma geração muito ampla e não exclusiva. Certos LIs podem não estar em nenhuma categoria. Por exemplo, o nitrato de etilamônio (FREEMANTLE, 2010).

1.4.1 Compostos derivados de 1,2,3-triazólio

Triazóis são anéis heterocíclicos contendo cinco membros dois quais três são substituídos com átomos de nitrogênio, eles apresentam em sua estrutura seis elétrons π . Dentre os triazóis, existem os vicinais (1,2,3-triazóis) e os simétricos (1,2,4-triazóis) descritos na forma de equilíbrio tautomérico, como pode ser visto na Figura 6 (MELO *et al.*, 2006).

Figura 6 – Equilíbrio tautomérico presente em 1,2,3-triazóis e 1,2,4-triazóis.

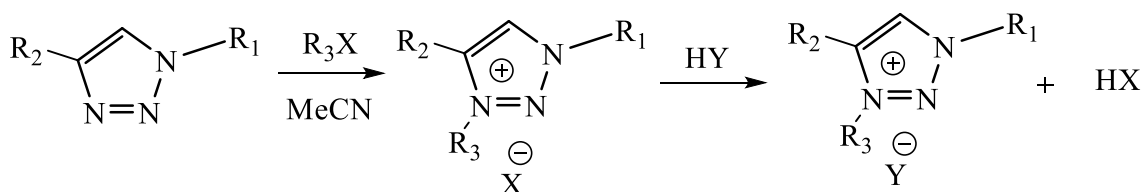


Fonte: Adaptado de (MELO *et al.*, 2006).

Os 1,2,3-triazóis têm despertado muito interesse pelo fato de possuírem um enorme número de aplicações na indústria, que vão desde corantes, fotoestabilizadores de polímeros, inibidores da corrosão e explosivos, até agroquímicos e fármacos (TORNØE; CHRISTENSEN; MELDAL, 2002; TOME, 2004). Não há indicações, até o momento, da existência natural da porção 1,2,3-triazólica, porém existem diversas metodologias de obtenção de 1,2,3-triazóis utilizando diferentes condições e reagentes (TOME, 2004; FREITAS *et al.*, 2011). O presente trabalho aborda a obtenção de 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos através da reação de cicloadição 1,3-dipolar entre azidos e alcinos, utilizando reações conhecidas como *click*, portanto, é necessário recorrer à literatura para uma descrição mais detalhada de outros métodos (POTTS, 1961; TOME, 2004; AL-MASOUDI *et al.*, 2006).

Para a formação dos sais ou LIs derivados de 1,2,3-triazóis pode ser utilizada a reação de adição ou *N*-alquilação no nitrogênio 3 do anel triazólico, sendo possível ainda obter novos sais utilizando a reação de metátese, também conhecida como reação de dupla troca, em que há a formação de dois produtos pela permutação de átomos, ou conjunto de átomos, dos dois reagentes (Figura 7) (KHAN; HANELT; LIEBSCHER, 2009).

Figura 7 – Esquema de obtenção de sais derivados de 1,2,3-triazóis.



1.5 MATERIAIS EMISSORES USADOS EM LEECS

Uma típica CA de LEEC é constituída por um material emissor misturado com um eletrólito polimérico ou espécies iônicas. O material mais utilizado como eletrólito polimérico é o *poly(ethylene oxide)* (PEO) misturado com sais inorgânicos, tais como o trifluorometanosulfonato de potássio (KCF_3SO_3) (VAN REENEN *et al.*, 2011). Polímeros condutores de íons são frequentemente incorporados à CA de forma a evitar a separação de fases entre os materiais emissores de luz, geralmente não polares, e os sais, que em sua grande maioria são polares.

Hoje em dia, existem diversos tipos de materiais emissores que estão sendo usados em LEECs, tais como complexos de metais de transição, cujos mais populares e com melhores desempenhos pertencem a classe complexos catiônicos de irídio (III). No entanto, algumas LEECs contendo complexos iônicos de metais de transição podem proporcionar problemas, como a poluição ambiental com os metais pesados ou não, (Cr, Zn, Cd, Ir, Pb, entre outros), e, em alguns casos, o elevado custo e dificuldade na rota sintética dos materiais. Diante do exposto, complexos de cobre (I) são uma boa alternativa pois, geralmente, apresentam rotas sintética menos elaboradas. A primeira LEEC reportada na literatura usando um complexo de cobre como material luminescente foi em 2005 por Fu e colaboradores (WANG *et al.*, 2005). A partir deste trabalho, diversos dispositivos foram fabricados usando complexos de cobre (COSTA *et al.*, 2011; WEBER *et al.*, 2016; FRESTA *et al.*, 2018; BRUNNER *et al.*, 2019). Recentemente, Costa, *et al.* publicaram uma revisão sobre LEECs de complexos de cobre (COSTA *et al.*, 2012).

Outros exemplos de materiais emissores encontrados em LEECs são moléculas orgânicas pequenas (*small molecules*) (TANG *et al.*, 2013; SHANMUGASUNDARAM *et al.*, 2016; FRESTA; COSTA, 2017), *quantum dots* (FROHLEIKS *et al.*, 2016; DAUMANN *et al.*, 2017; FROHLEIKS *et al.*, 2017), nanopartículas de perovskita (LI *et al.*, 2015; AYGÜLER *et al.*, 2018) e diversos polímeros conjugados, dentre eles o *poly(1,4-phenylene vinylene)* (LI *et al.*, 1999), o *poly(p-phenylene)*, o *polyfluorene* e o *polythiophene* (SUN; LI; PEI, 2007).

Em 2008, pela primeira vez, uma molécula conhecida como *small molecule* foi introduzida em LEECs por Hill (HILL *et al.*, 2008). Neste trabalho, os autores usaram moléculas orgânicas derivadas de perilenos misturadas com sais inorgânicos. Bader foi o pioneiro em LEECs contendo *quantum dots* em um trabalho publicado em 2010 (NORELL BADER *et al.*, 2010). As propriedades ópticas dos *quantum dots* têm chamado muita atenção principalmente para aplicações na área de dispositivos eletroluminescentes devido a gama de

emissões espectrais que estes materiais apresentam. Recentemente, Aygüler e colaboradores reportaram a primeira LEEC contendo nanopartículas de perovskita com luminância de aproximadamente 2 cd/m^2 (AYGÜLER *et al.*, 2015).

1.6 CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS MAIS COMUNS EM LEECS

Possíveis aplicações das LEECs são comumente encontradas em domínios da eletrônica orgânica, sobretudo como *displays*. O desempenho optoeletrônico das LEECs são tipicamente caracterizados pelos parâmetros descritos a seguir, em adição, outros parâmetros relacionados a LEECs podem ser encontrados na literatura (COSTA, 2017).

- Luminância (cd/m^2): descreve a quantidade de potência luminosa por unidade de área emitida pelo dispositivo, corrigida para a dependência do comprimento de onda da sensibilidade do olho humano. A luminância fornece uma medida de brilho da LEEC.
- Turn-on time (Tempo de ativação): é definido pelo tempo de ativação da LEEC através da aplicação de uma tensão de polarização até que o dispositivo atinge um determinado nível pré-definido de luminância.
- Eficiência eletroluminescente: expressa em lm/W (eficiência energética) ou cd/A (eficácia). Essa eficiência está relacionada à eficiência de conversão de portadores eletrônicos em fótons, ponderada pela curva de sensibilidade do olho humano.
- Eficiência quântica externa (EQE): é a razão entre os fótons emergentes do dispositivo por elétrons injetados. EQE pode também ser definido através da equação $\text{EQE} = b\phi/2n^2$, onde b é a eficiência de recombinação, ϕ é a fração de éxcitons que decaem radiativamente (rendimento quântico de fotoluminescência), e n é a refração índice do substrato de vidro e é igual a 1,5 (o fator $1/2n^2$ é responsável pelo desacoplamento de luz do dispositivo).
- Tempo de meia vida ($t_{1/2}$): é o tempo para que a luminância decaia 50% do valor máximo atingido ou abaixo de um certo limiar que pode depender da aplicação prevista.
- Total de energia emitida (E_{tot}): é calculado integrando o fluxo radiante do dispositivo versus o tempo de $t = 0$ (aplicação de polarização) até $t = t_{1/5}$ (decaimento do fluxo radiante até 20% do valor máximo).

- Densidade de energia emitida U_{tot} : é a razão entre o E_{tot} e a área ativa do dispositivo, essa medida permite que dispositivos com eletrodos de diferentes formas e tamanhos sejam comparados entre si.
- Coordenadas de cores: usadas para comparar cores de maneira padronizada. A cor emitida pode ser expressa em coordenadas descritas pelas três funções de mapeamento de cores $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do trabalho é sintetizar novos compostos derivados de 1,2,3-triazóis e aplicá-los como eletrólito em novas células eletroquímicas emissoras de luz contendo MEH-PPV como material emissor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os intermediários 1,2,3-triazólicos utilizando reação de cicloadição 1,3-dipolar entre grupos azida e alcino;
- Obter LIs contendo ânion iodeto através da reação de *N*-alquilação nos intermediários 1,2,3-triazólicos;
- Fazer a troca aniônica dos LIs contendo ânion iodeto através de reação de metátese para obtenção dos LIs contendo ânion triflato;
- Caracterizar as LEECs.
- Avaliar a dependência da espessura da camada ativa;
- Avaliar o comportamento dos dispositivos com a inserção de PEDOT:PSS como camada injetora de buracos;
- Verificar a influência do uso de PEO na camada ativa;
- Otimizar a concentração de LI na camada ativa;
- Estudar a influência dos íons na camada ativa;
- Análise morfológica dos filmes finos formados;
- Avaliar a condutividade iônica em estado sólido;
- Obter o tempo de meia vida e energia total do dispositivo otimizado;
- Comparar o desempenho entre diferentes tipos de dispositivos.

3 METODOLOGIA

Nesta seção, serão introduzidas algumas características e propriedades dos materiais utilizados para a fabricação das LEECs, bem como a metodologia de síntese para obtenção dos sais de 1,2,3-triazólio utilizados como eletrólito da CA e seus intermediários. Serão descritos ainda, de forma sucinta, as técnicas usadas para as deposições da CA, do eletrodo de alumínio e as configurações dos dispositivos. Finalmente, serão listadas as instrumentações utilizadas tanto nas caracterizações dos compostos sintetizados, quanto nas caracterizações optoeletrônicas dos dispositivos fabricados.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

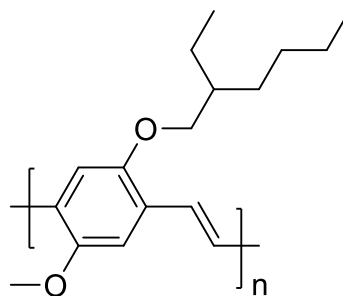
3.1.1 Camada ativa

Diversas camadas ativas foram fabricadas no presente trabalho, que constituem de uma mistura entre o MEH-PPV como polímero emissor e nove sais derivados de 1,2,3-triazólio como eletrólito.

MEH-PPV

O MEH-PPV (Figura 8) é um polímero sólido a temperatura ambiente com emissão na região do alaranjado com valores de HOMO = 5,3 eV e LUMO = 3,0 eV. É um material particularmente favorável para a fabricação de LEECs por ser dissolvido em diversos solventes orgânicos, por exemplo, tolueno, clorofórmio, tetrahidrofurano, diclorometano, entre outros. São encontrados na literatura diversas aplicações com o uso de MEH-PPV em diferentes tipos de dispositivos, tais como células solar, (BI et al., 2011) *polymer light-emitting diodes* (PLED), onde já foram reportados valores de luminância superiores a 60.000 cd/m² (HSIAO; HSIAO; CHEN, 2008) e LEECs (YANG et al., 2003). Além da solubilidade, podemos destacar o nível de pureza, alcançando valores superiores a 99% e boa estabilidade térmica, com 5% de perda de massa em aproximadamente 370 °C (OSSILA, 2018).

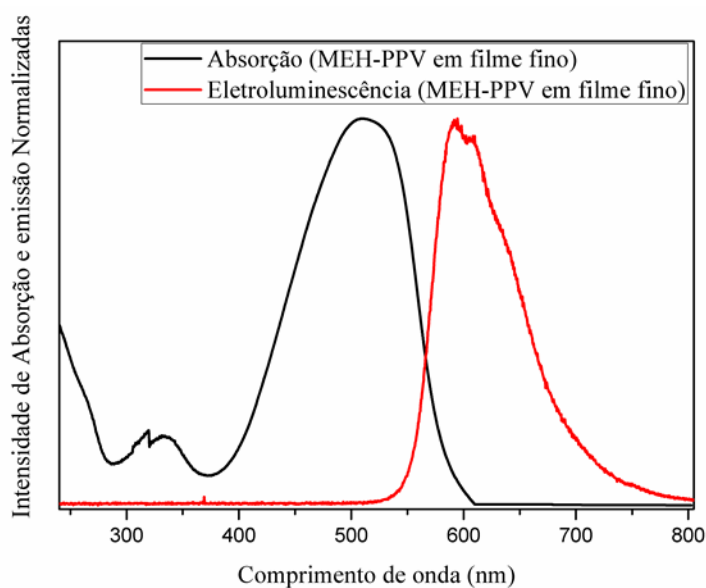
Figura 8 – Estrutura química do MEH-PPV.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Figura 9 estão apresentados os espectros de absorção e de eletroluminescência (EL) do MEH-PPV, linhas preta e vermelha, respectivamente.

Figura 9 – Espectros de absorção e EL do MEH-PPV em filme fino.



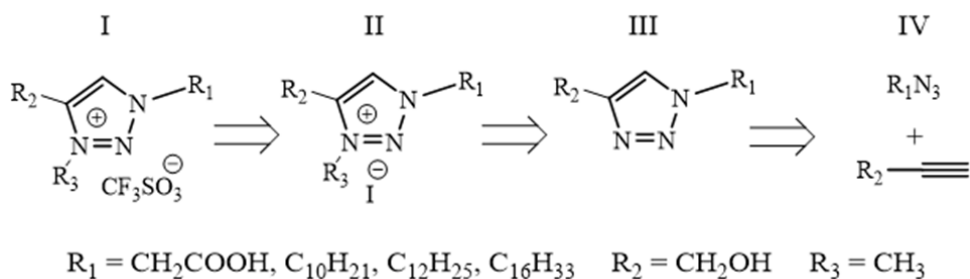
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

ELETRÓLITOS DERIVADOS DE CÁTIOS 1,2,3-TRIAZÓLIO

A obtenção dos sais derivados de anéis 1,2,3-triazólio 1,3,4-trissubstituídos pode ser melhor entendida através de uma análise retrossintética, como apresentada na Figura 10, em que se observa que as sínteses passam pelos intermediários triazólicos “III”, sintetizados através da reação de cicloadição 1,3-dipolar entre grupos azidos e alcinos em “IV”. Para a obtenção dos sais em “II”, utilizou-se a reação de *N*-alquilação levando a formação dos cátions e, para completar a rota sintética, utilizou-se a reação de metátese para troca aniônica,

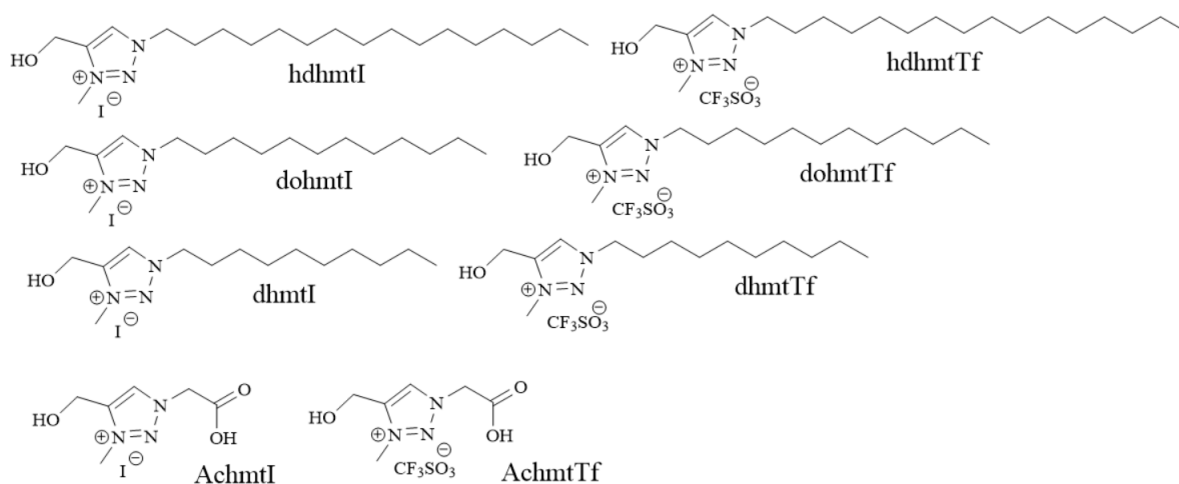
fornecendo os compostos em “I”. Com isso, oito sais foram obtidos e testados como eletrólito em LEECs de MEH-PPV (Figura 11).

Figura 10 – Esquema retrosintético dos compostos obtidos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 11 – Compostos utilizados como eletrólito.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

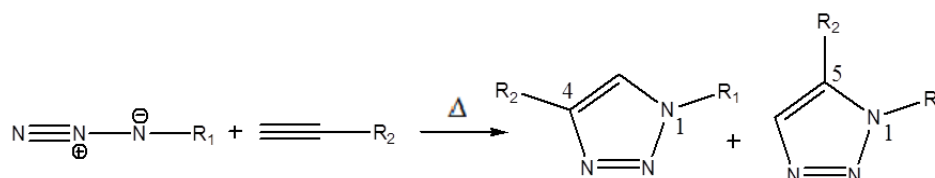
Como descrito anteriormente, para a obtenção dos compostos são usadas três rotas sintéticas diferentes: a obtenção dos intermediários 1,2,3-triazólicos, os sais contendo iodeto e os sais contendo trifluorometanosulfonato, descritas a seguir.

Intermediários 1,2,3-triazólicos

Para obtenção dos compostos almeçados, foi utilizada a reação de cicloadição 1,3-dipolar entre grupos azidos e alcinos, catalisadas por Cu(I), também conhecida como *click chemistry* ou apenas *click*.

Dentre as diversas metodologias para obtenção de 1,2,3-triazóis, pode-se destacar a reação de cicloadição entre grupos azidos e alcinos. Na década de 1960, Huisgen e colaboradores desenvolveram uma metodologia de cicloadição entre os dois grupos (HUISGEN; SZEIMIES; MÖBIUS, 1967). No entanto, esta metodologia requer temperaturas elevadas e leva a formação de uma mistura entre dois regioisômeros: os triazóis 1,4 e 1,5-dissubstituídos (Figura 12). A regioseletividade da reação depende dos efeitos estereoeletrônicos que são controlados pelas energias e pelos coeficientes atômicos dos orbitais de fronteira do 1,3-dipolo e do dipolarófilo.

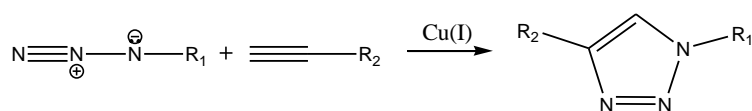
Figura 12 – Regioisômeros 1,4 e 1,5-dissubstituídos.



Fonte: Adaptado de (AMBLARD; CHO; SCHINAZI, 2009).

Diversos estudos foram realizados para tentar controlar a regioseletividade da reação de cicloadição entre azidas e alcinos formando os 1,2,3-triazóis 1,4 e 1,5-dissubstituídos (ROSTOVTSEV *et al.*, 2002). Em 2002, as equipes de Sharpless e Meldal (ROSTOVTSEV *et al.*, 2002; TORNØE; CHRISTENSEN; MELDAL, 2002), concomitantemente, utilizaram catalisadores de Cu(I), acelerando a reação de forma surpreendente e levando à formação exclusiva do regioisômero 1,4-dissubstituído (Figura 13), como que pode ser visto no ciclo catalítico descrito na literatura (WORRELL; MALIK; FOKIN, 2013). Este tipo de reação foi denominada de *Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition* (CuAAC), podendo ser classificada como *click* (FREITAS *et al.*, 2011).

Figura 13 – Reação CuAAC.

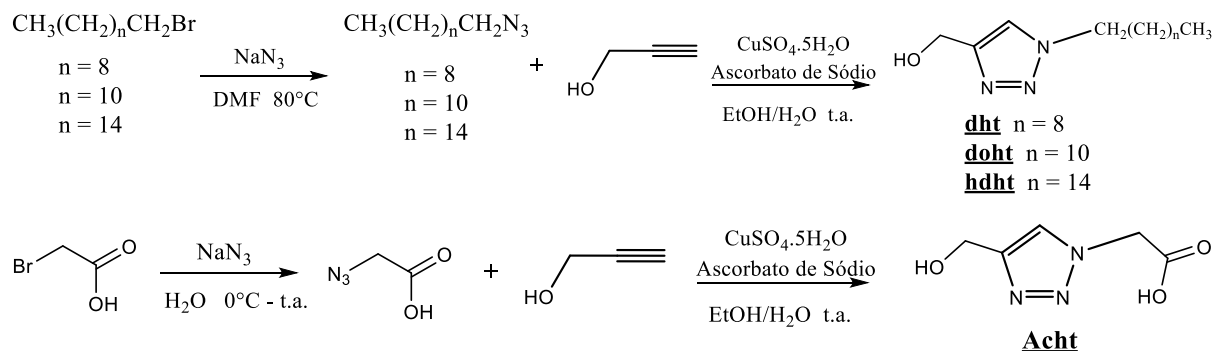


Fonte: Adaptado de (FREITAS *et al.*, 2011).

Os intermediários 1,2,3-triazólicos (Acht, dht, doht e hdht) foram obtidos utilizando a reação de adição 1,3-dipolar catalisada por Cu(I) como pode ser visto na Figura 14. Vale

ressaltar que foi usado um sal de Cu(II), sendo reduzido a Cu(I) no meio reacional, usando ascorbato de sódio.

Figura 14 – Esquema de obtenção dos intermediários 1,2,3-triazólicos.



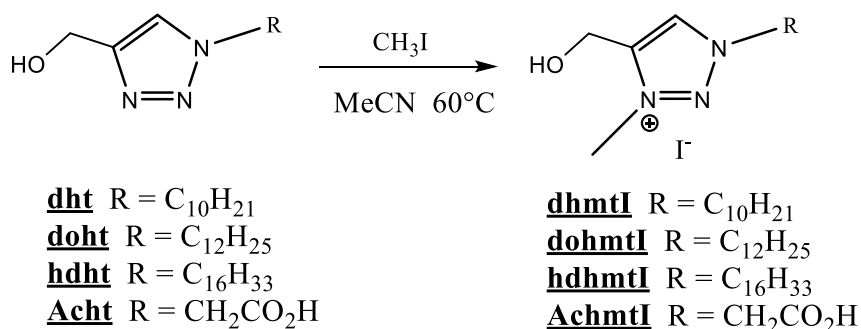
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Sais – Iodeto

Ao longo dos anos, pesquisadores vêm estudando a influência da presença de líquidos iônicos na CA de LEECs com o intuito de aumentar a uniformidade do filme através de melhorias na interação entre o material emissor e os eletrólitos utilizados. No presente trabalho, foram empregados na CA sais com diferentes estruturas e polaridades com a finalidade de encontrar a cadeia lateral que apresente melhor interação com o MEH-PPV.

Para a obtenção dos sais 1,2,3-triazólio 1,3,4-trissubstituídos contendo ânion iodeto foi utilizada a reação de adição ou, neste caso, *N*-alquilação no nitrogênio 3 do anel triazólico a partir das estruturas dht, doht, hdht e Acht (Figura 15).

Figura 15 – Esquema de obtenção dos sais contendo iodeto.



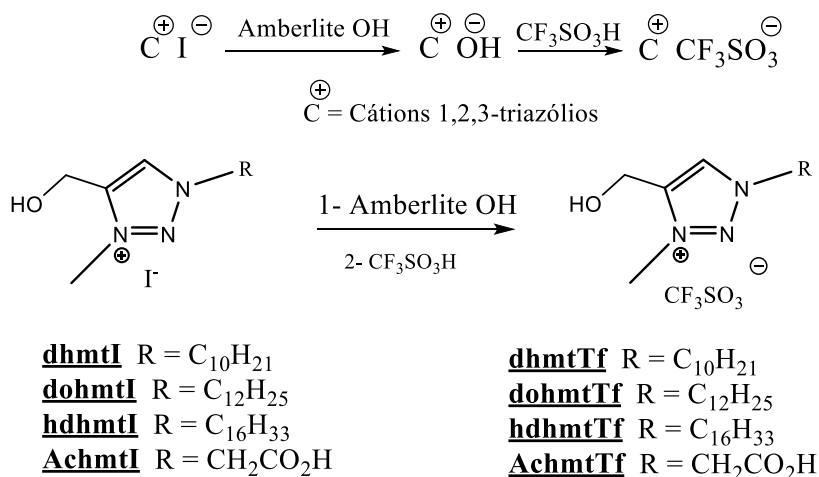
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Sais – Trifluorometanosulfonato ou Triflato

Como supracitado na introdução, a presença de íons na CA das LEECs é essencial para o processo de dopagem do polímero emissor. No entanto, o tamanho dos íons tem um grande efeito no desempenho do dispositivo de modo a equilibrar os portadores de carga. Por exemplo, os íons pequenos fazem com que os dispositivos tenham um acionamento mais rápido, devido à alta mobilidade iônica. Todavia, esses dispositivos mais rápidos também são, em geral, menos estáveis. Recentemente, foi relatado que o uso de sais à base de triflato pode levar a bons tempos de ativação, boa estabilidade e ampla janela eletroquímica. Sendo assim, foi escolhido a troca aniônica de iodeto para triflato (MEIER *et al.*, 2014).

Uma vez sintetizados os quatro compostos, dhmtI, dohmtI, hdhmtI e AchmtI, foi possível obter novos sais através da troca dos ânions utilizando a reação de metátese, os sais dhmtTf, dohmtTf, hdhmtTf e AchmtTf. Esse processo envolve duas etapas (Figura 16), no entanto, não foi isolado o intermediário básico (C^+OH^-), procedeu-se com a etapa de neutralização com CF_3SO_3H sem purificação prévia dos intermediários básicos.

Figura 16 – Reação de metátese e esquema de obtenção dos sais triflato.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

- Ativação da resina de troca iônica (Amberlite OH)

Para a ativação da resina de troca iônica, passou-se lentamente pela resina uma solução de NaOH 1,0 molL⁻¹, posteriormente, água deionizada foi adicionada até atingir pH próximo a 7. Todos os procedimentos foram realizados com água deionizada para evitar a contaminação da resina com íons.

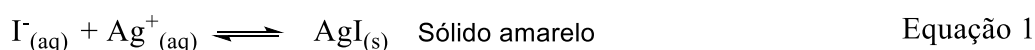
- Formação da espécie básica e a etapa de neutralização

A Figura 17 mostra, de forma simplificada, as etapas de formação da espécie básica (C⁺OH⁻) e de neutralização para a obtenção dos compostos almeçados.

O passo I consistiu na preparação da solução etanólica do LI contendo iodeto e, em seguida, verteu-se esta solução na resina ativada. No passo II foram coletadas várias frações onde o pH das frações contendo a espécie C⁺OH⁻ variaram entre 11 e 12. Em seguida, alíquotas das frações foram analisadas com nitrato de prata, este ensaio ajudou na identificação da troca dos íons iodeto pela hidroxila onde foi possível analisar qualitativamente a troca de acordo com as Equações 1 e 2 (HARRIS, 2010). Após a adição de nitrato de prata, as frações que formaram sólido amarelo (contendo íons iodeto) foram descartadas. A formação de sólido amarelo, nessas condições, é um indício de que não houve a troca nestas frações.

Por fim, no passo III as frações contendo C⁺OH⁻ (frações cujo teste com nitrato de prata formou sólido marrom e forneceu um pH entre 11 e 12) foram reunidas em um mesmo frasco reacional e a elas foi adicionada solução etanólica 1,0 molL⁻¹ de ácido triluormetanosulfônico em banho de gelo. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 30 min.

LI com iodeto (material de partida)



Intermediário básico

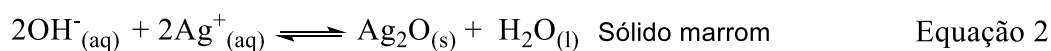
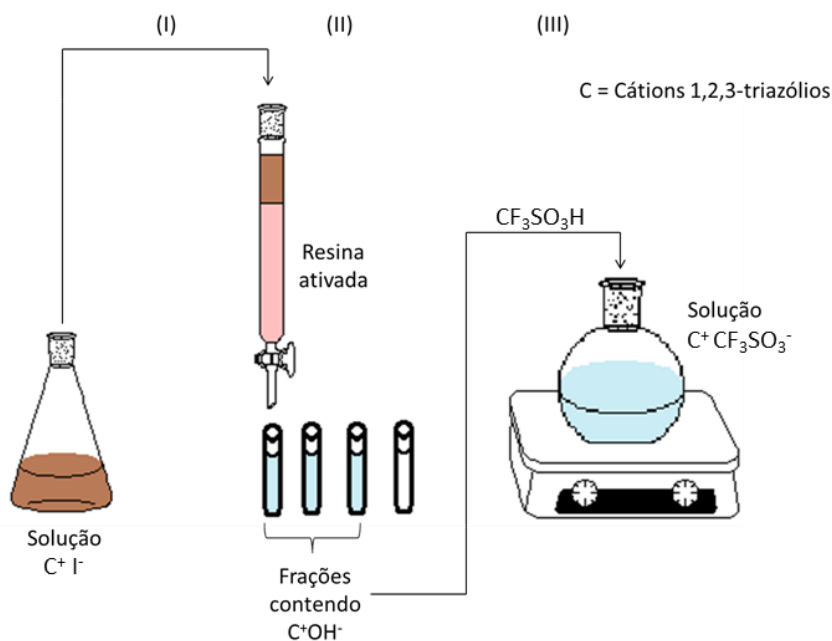


Figura 17 – Procedimento para a obtenção dos sais triflato.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC) DO MEH-PPV E DOS LIs

Um filme fino de MEH-PPV foi depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho) através da deposição de gotas de uma solução $5,0 \text{ gL}^{-1}$ de MEH-PPV em diclorometano, em seguida deixou-se o solvente da solução evaporar. Após o filme formado, o eletrodo de trabalho foi colocado em uma solução eletrolítica de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio preparada em acetonitrila. Para os LIs, foram preparadas soluções $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em *N,N*-dimetilformamida.

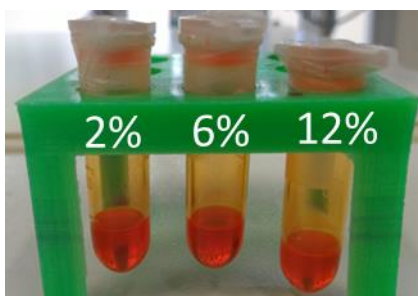
Foram utilizados como eletrodo de referência e contra eletrodo o eletrodo de $Ag/AgCl$ e um fio de platina, respectivamente. Para a aquisição dos voltamogramas foi selecionado uma taxa de varredura de 50 mVs^{-1} .

PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA A CAMADA ATIVA

As camadas ativas dos dispositivos foram compostas por uma mistura de MEH-PPV e os eletrólitos derivados de cátions 1,2,3-triazólio. O preparo dessas soluções consistiu na solubilização do MEH-PPV em tolueno, nas concentrações que variaram entre $7,5$ e 10 mgmL^{-1} . Para completa dissolução do MEH-PPV as soluções foram mantidas sob

aquecimento a 60°C durante 3 horas. Os sais foram diluídos em clorofórmio na mesma concentração do polímero e adicionados na solução de MEH-PPV de forma a manter a razão massa/massa entre 2 a 12% m/m de eletrólito (as concentrações usadas para cada estudo estão descritas ao longo do texto). Uma vez preparadas as soluções, as mesmas foram filtradas para a remoção de partículas maiores com um filtro de membrana de politetrafluoretileno com o tamanho de poro de 0,45 μm . Após esse procedimento, as soluções foram lacradas e transferidas para a *glovebox* onde foram usadas para a formação da camada ativa depositada por *spin coating*. A Figura 18 mostra soluções em diferentes concentrações (2, 6 e 12%).

Figura 18 – Figura ilustrativa de soluções de MEH-PPV para deposição da camada ativa.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

3.1.2 Eletrodos

A CA descrita no item 3.1.1 foi depositada entre os eletrodos de *indium-tin-oxide* (ITO) e alumínio. O ITO litografado foi adquirido comercialmente pela LUMTEC® em substratos de vidro com $15\Omega/\square$. Antes da deposição da camada ativa, os substratos passaram por um processo de limpeza para remoção de possíveis impurezas. Os substratos foram sonicados com detergente por 10 min, seguido de enxague com água deionizada até completa remoção do detergente. Após esse procedimento, os substratos foram novamente sonicados com acetona e álcool isopropílico por 10 min para cada solvente. Em seguida, os substratos foram secos com gás nitrogênio e tratados em uma câmara de ultravioleta-ozônio por 15 min à 100°C.

Após a deposição da camada ativa os dispositivos recebem uma camada de alumínio de aproximadamente 100 nm depositados por evaporação térmica em câmara de alto vácuo com taxas de deposição entre 1,0 e 1,5 $\text{\AA}/\text{s}$.

3.2 TÉCNICA DE SPIN COATING

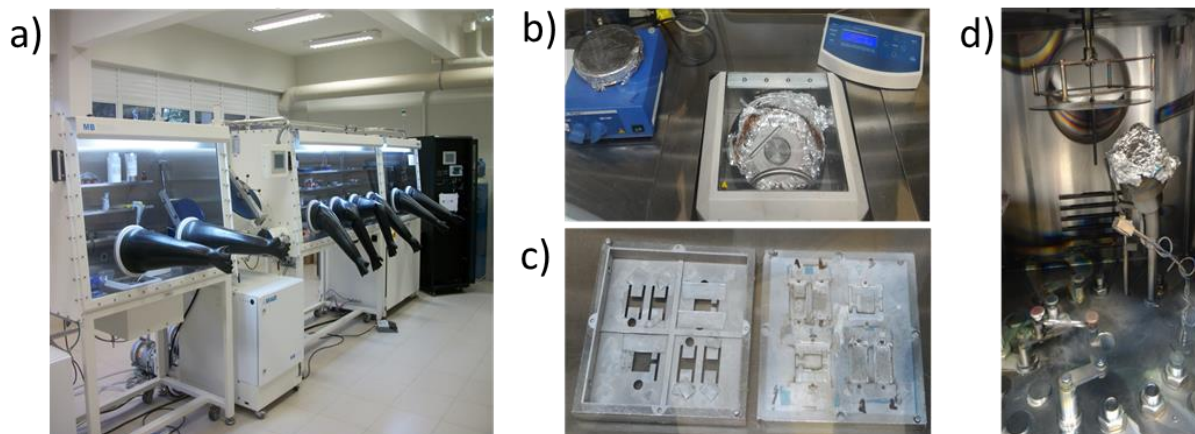
Spin coating é uma técnica muito utilizada em laboratórios, sobretudo em laboratórios de eletrônica orgânica. Essa técnica consiste em aplicar uniformemente, camadas finas em substratos planos. Durante este processo, é depositado um determinado volume de solução do material em cima do substrato, e este é colocado para girar a uma alta velocidade, podendo variar com o tempo, de acordo com a necessidade do usuário, de forma a distribuir uniformemente a camada depositada por força centrífuga. A rotação continua até que a solução atinja a área e a espessura da camada desejadas. A espessura da camada depositada depende da velocidade de rotação, temperatura, do material depositado, da concentração da solução e do solvente utilizado (TAYLOR, 2001).

3.3 CONFIGURAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Os métodos para a fabricação dos dispositivos podem ser descritos em três partes: (I) limpeza dos substratos; (II) preparação e deposição das soluções da camada ativa e (III) evaporação do eletrodo de alumínio.

Após a limpeza dos substratos, como descrito no item 3.1.2, os mesmos foram transferidos para a *glovebox* (Figura 19a) com atmosfera de nitrogênio e, a partir deste ponto, todos os procedimentos foram realizados em atmosfera inerte a fim de evitar a contaminação e possível oxidação dos materiais usados. Nas Figura 19b e 19c são mostrados o *spin coating* e a máscara de deposição do eletrodo de alumínio, respectivamente e na Figura 19d o interior da câmara de deposição.

Figura 19 – Sistema para a deposição da CA e do eletrodo de alumínio. a) *Glovebox*, b) *spin coating*, c) máscara à esquerda e suporte à direita para deposição do eletrodo de alumínio e d) interior da câmara de deposição a vácuo.

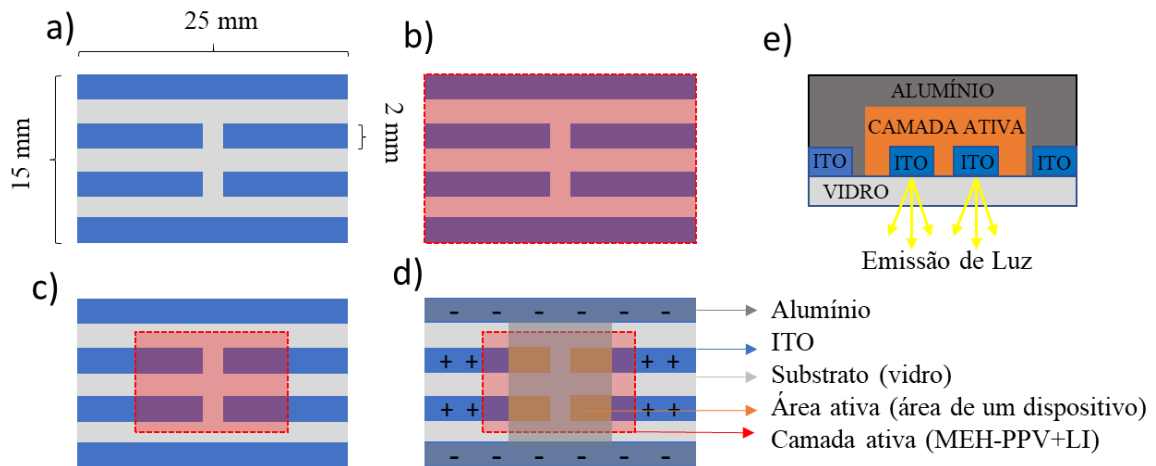


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

As Figura 20 e 21 mostram o processo de fabricação dos dispositivos. A Figura 20 representa um esquema meramente ilustrativo e a Figura 21 mostra fotos tiradas durante o processo de fabricação das LEECs.

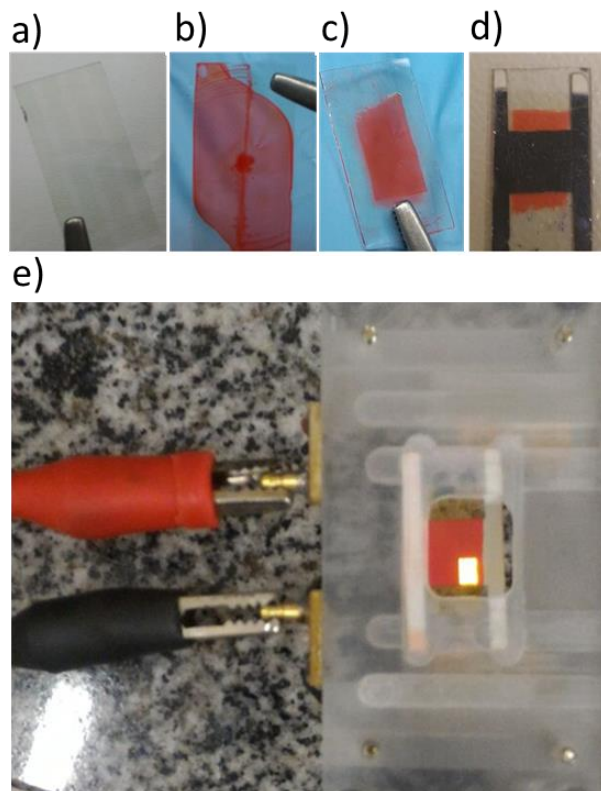
Para a deposição da camada ativa, cerca de 80 μL das soluções preparadas (descritas no item 3.1.1) foram depositadas sobre os substratos (Figura 20a e Figura 21a) e então colocadas para girar em diferentes rotações por 1 min formando um filme fino sobre o substrato (Figura 20b e Figura 21b). Para evitar curto-circuito e não atrapalhar a emissão de luz, as bordas e a parte de trás dos substratos foram cuidadosamente limpas (Figura 20c e Figura 21c). Em seguida, os substratos foram levados para a câmara de deposição para receber a camada de alumínio em formato de “H” (Figura 20d e Figura 21d). Ao final do processo foram formados 4 *pixels* por dispositivo com áreas de aproximadamente 6 mm². As Figura 20e e 21e mostram os dispositivos em funcionamento.

Figura 20 – Figura ilustrativa do processo de fabricação dos dispositivos: a) substrato de vidro com ITO litografado, b) camada ativa depositada por *spin coating*, c) limpeza das bordas da camada ativa, d) deposição do eletrodo de alumínio e e) vista frontal dos dispositivos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 21 – Fotos do processo de fabricação dos dispositivos: a) substrato de vidro com ITO, b) camada ativa depositada por *spin coating*, c) limpeza das bordas da camada ativa, d) deposição do eletrodo de alumínio e e) dispositivo em funcionamento.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

3.4 INSTRUMENTAÇÃO

3.4.1 Caracterização dos Compostos

Para verificar a estrutura química e pureza dos compostos sintetizados foram realizadas medidas de ^1H RMN e ^{13}C RMN, registradas em um aparelho Bruker Avance III HD 500. Análises na região do UV-Vis e voltametria cíclica VC dos compostos sintetizados foram feitas em um espectrômetro Shimadzu UV-1800 e em um potenciostato Ivium modelo Compact State usando um sistema de três eletrodos.

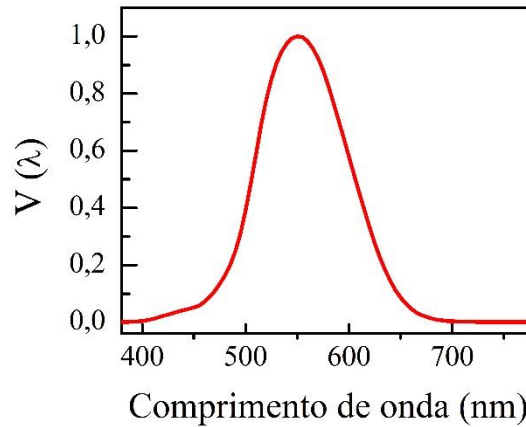
3.4.2 Caracterização dos Dispositivos

As propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos foram registradas pelo programa LabView usando uma fonte de tensão e corrente Keithley 2240 e um fotômetro Newport Power Meter, modelo 1936-c. Os espectros de eletroluminescência foram obtidos com um espectrômetro Ocean-optics USB2000. Para a impedância foi utilizado um potenciostato Ivium modelo Compact State, Nyquist plots foram realizados em um intervalo de frequência de 0,04 a 100.000 Hz e para o AFM um Nanosurf Flex AFM.

Para a caracterização optoeletrônica das LEECs foram utilizadas medidas de corrente elétrica (I) vs tensão (V). Por meio de um medidor de potência, a potência luminosa dos dispositivos (P_{LEEC}) foi registrada em paralelo às propriedades elétricas. Com esses dois sistemas de medidas pode-se fazer uma conversão para luminância (cd/m^2). A seguir será mostrado o cálculo utilizado para a conversão.

Intensidade luminosa é uma quantidade fotométrica que representa a intensidade da luz de uma fonte tal como é percebida pelo olho humano. A intensidade luminosa é medida em unidades de candela (cd) (SHUBERT, 2006). A fim de obter informações numéricas sobre a percepção do olho humano, em 1931 a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) criou uma resposta fotópica (Figura 22), na qual a intensidade máxima ocorre em comprimento de onda de 555,17 nm, que é correspondente à resposta máxima do olho humano (SHUBERT, 2006).

Figura 22 – Resposta fotópica $V(\lambda)$ conforme definido no modelo CIE 1924.



Fonte: Adaptada de (SHUBERT, 2006).

Para obter o fluxo luminoso total Φ_{total} , precisamos obter a resposta fotópica. A expressão de Φ_{total} é dada pela equação 1:

$$\Phi_{total} = \int_0^{\infty} K(\lambda) P_{LEEC}(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

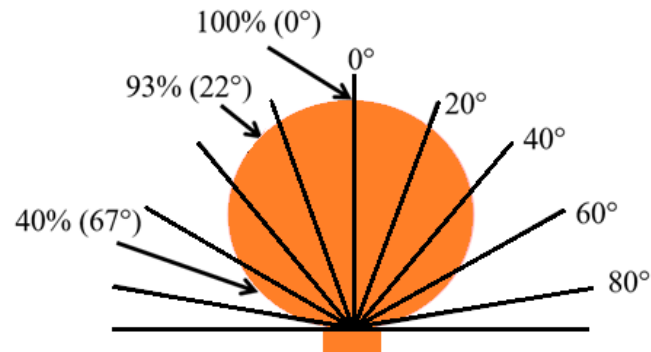
$$K(\lambda) = V(\lambda) \times 683$$

sendo P_{LEEC} a potência óptica dos dispositivos e $V(\lambda)$ a função resposta fotópica. O Φ_{total} e $K(\lambda)$ são dados em lúmen (lm) e lúmen por Watts (lm/W), respectivamente. O fluxo luminoso total também pode ser definido de acordo com a equação (2), considerando uma aproximação Lambertiana.

$$\Phi_{total} = 2\pi \int_0^{\pi/2} l_0 \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (2)$$

em que l_0 (em cd) é a intensidade luminosa máxima perpendicular à superfície emissora. A solução da equação acima é πl_0 (PEREIRA, 2012). A Figura 23 ilustra tal aproximação (PEREIRA, 2012).

Figura 23 – Fonte luminosa com padrão de radiação Lambertiana.



Fonte: Adaptada de (PEREIRA, 2012).

Substituindo a equação (1) em (2), temos:

$$\int_0^{\infty} V(\lambda) \times 683 \times P_{LEEC}(\lambda) d\lambda = 2\pi \int_0^{\pi/2} l_0 \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta = \pi l_0 \quad (3)$$

Isolando-se o l_0 na equação (3), temos:

$$l_0 = \frac{683}{\pi} \int_0^{\infty} V(\lambda) P_{LEEC}(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

Para a resolução da integral descrita na equação (4) é necessária uma conversão da unidade da potência dos dispositivos $P_{LEEC}(W)$ para $P_{LEEC}(\lambda)$, como descrito na equação (5).

$$P_{LEEC}(\lambda) = \int_0^{\infty} k EL(\lambda) P_{LEEC}(W) d\lambda \quad (5)$$

Em que k é uma constante retirada da curva do fator de resposta do fotodiodo utilizado no comprimento de onda máximo da eletroluminescência do MEH-PPV e EL é a eletroluminescência do MEH-PPV de área unitária. Deste modo, para calcular a luminância das LEECs, substitui-se a equação (5) em (4), e divide-se pela área ativa dos dispositivos (A), como mostrado na equação (6). Onde l é a luminância em cd/m^2 .

$$l = \frac{683 \times P_{LEEC}(W) \times k}{\pi \times A} \int_0^{\infty} V(\lambda) EL(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão discutidos a seguir os dados dos resultados obtidos na preparação dos intermediários 1,2,3-triazóis, dos sais de iodeto e dos sais de triflato (seção 4.1). Devido à semelhança estrutural dos compostos, foram escolhidos os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C dos compostos doht, dohmtI e dohmtTf para discussão dos resultados. Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C de todos os compostos, bem como a parte experimental das sínteses e os dados de caracterização, estão dispostos no APÊNDICE.

Na seção 4.2 serão apresentados os resultados obtidos para as análises espectroscópicas na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e voltamogramas dos LIs.

Serão também discutidos o processo de otimização da camada ativa das LEECs usando o dohmtI, o estudo da otimização da concentração de LI na CA, a influência dos íons, a eletroluminescência das LEECs, o estudo da morfologia dos filmes, a condutividade iônica, o tempo de vida e a energia total dos dispositivos e por último, será feita uma comparação entre diferentes tipos de dispositivos (seções 4.3 a 4.9).

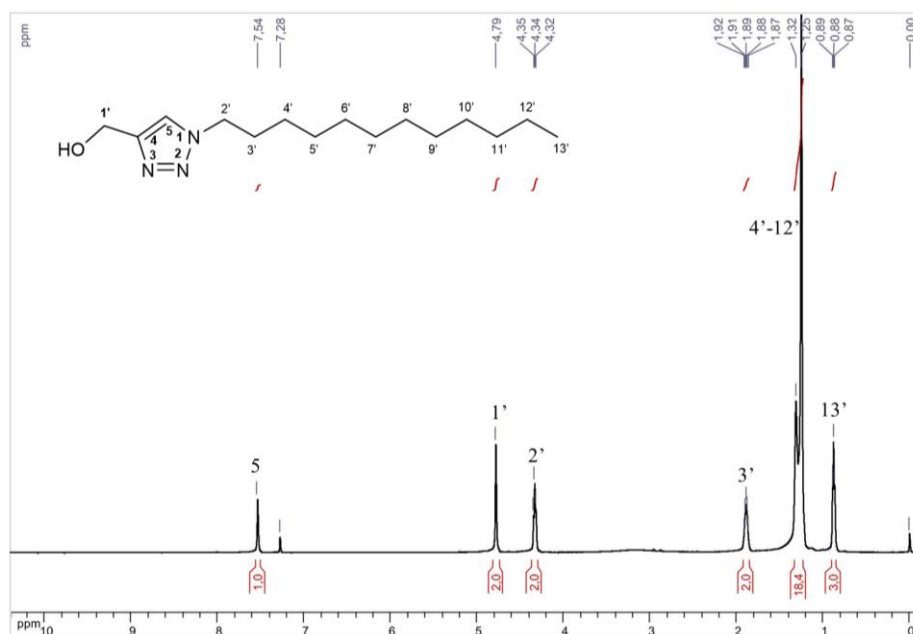
4.1 OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS

4.1.1 1,2,3-triazóis

Os derivados 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos, Acht, dht, doht e hdht, foram obtidos por meio da reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por íon Cu(I) utilizando-se as azidas ácido azidoacético, azidodecano, azidododecano e azidohexadecano, respectivamente, e álcool propargílico. As azidas foram obtidas a partir dos seus haletos correspondentes e utilizadas sem purificação prévia.

No espectro de RMN de ^1H do doht (Figura 24) pode ser observado um simpleto em 7,54 ppm que pode ser atribuído ao hidrogênio H-5 do anel triazólico e um simpleto em 4,79 ppm referente aos hidrogênios metilênicos H-1'. Os tripletos em 4,34 e 0,88 ppm são referentes aos hidrogênios H-2' e H-13', respectivamente. Podem ser observados um quinteto centrado em 1,89 ppm e um multipletto entre 1,32-1,25 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos H-3' e os hidrogênios H-4' a H-12', respectivamente.

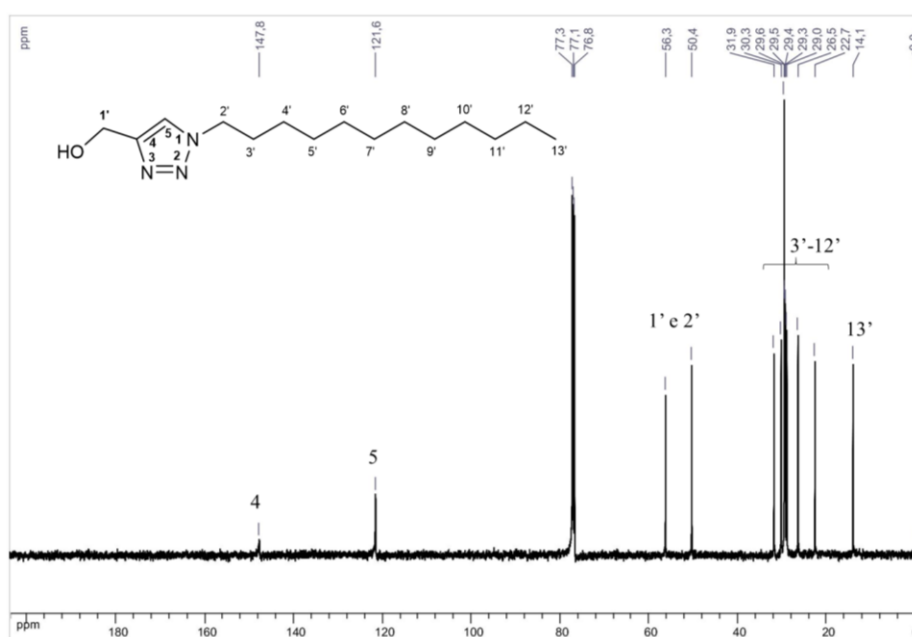
Figura 24 – Espectro de RMN de ^1H do doht (500MHz, CDCl_3).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

No espectro de RMN de ^{13}C do doht (Figura 25) pode-se observar os sinais referentes aos carbonos do anel triazólico C-4 e C-5 em 147,8 e 121,6 ppm, respectivamente. Dois sinais, em 56,3 e 50,4 ppm, podem ser atribuídos aos carbonos C-1' e C-2'. Entre 31,9 e 14,1 ppm encontram-se os sinais dos carbonos C-3'a C-13' da cadeia carbônica lateral.

Figura 25 – Espectro de RMN de ^{13}C do doht (125MHz, CDCl_3).

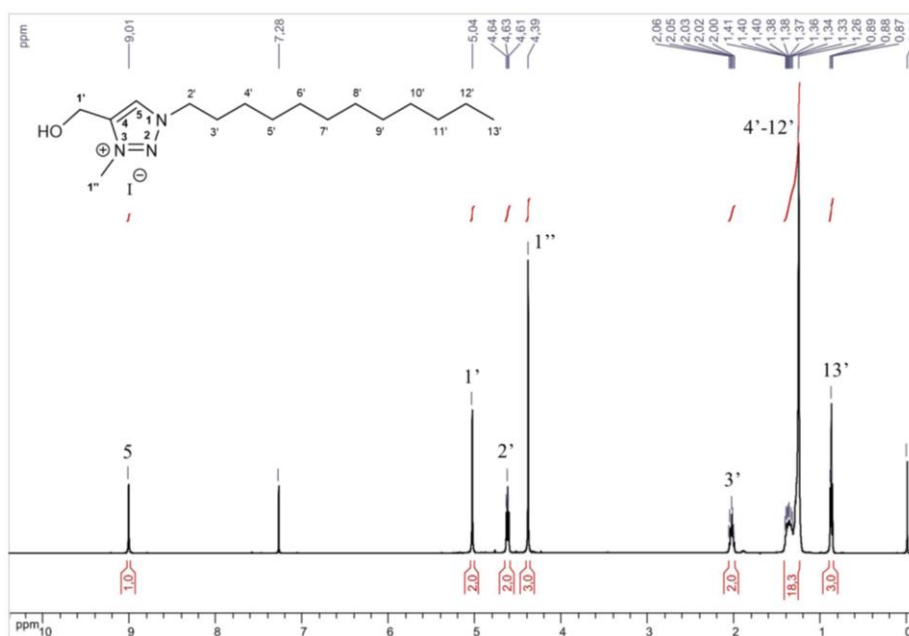


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.1.2 Sais iodeto

No espectro de RMN de ^1H do dohmtI (Figura 26) pode ser observado um simpleto em 9,01 ppm que pode ser atribuído ao hidrogênio H-5 do anel triazólico, um simpleto referente aos hidrogênios metilênicos H-1' em 5,04 ppm e um simpleto em 4,39 ppm os hidrogênios do grupo metil H-1'' (sinal que fornece evidências de formação do produto). Os tripletos dos grupos metil e metilênico H-13' e H-2' podem ser observados em 0,88 e 4,63 ppm. Um quinteto centrado em 2,03 ppm pode ser atribuído aos hidrogênios metilênicos H-3' e observa-se ainda um multipletto em 1,38 ppm integrado para 18 hidrogênios que pode ser atribuído aos hidrogênios H-4' a H-12'.

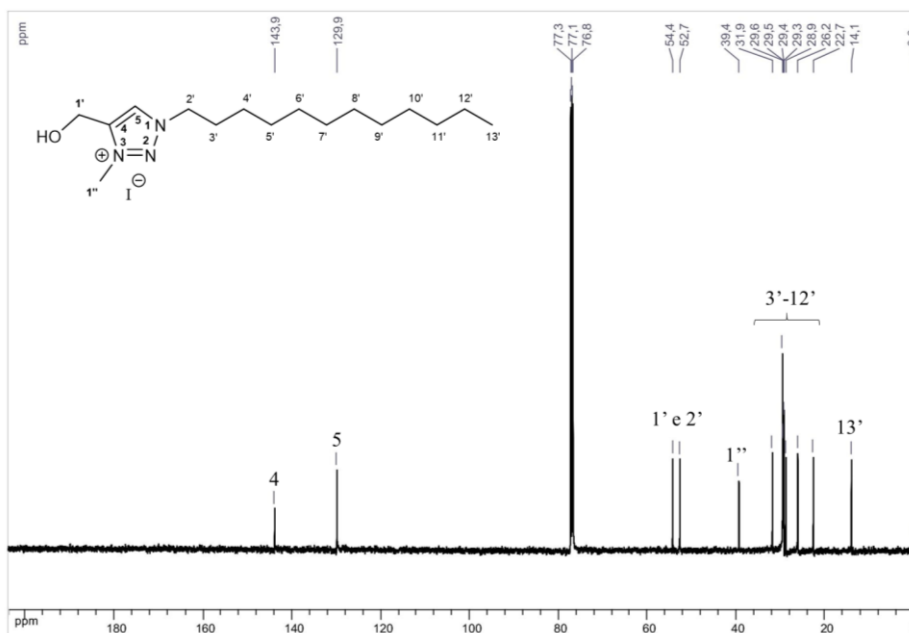
Figura 26 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtI (500MHz, CDCl_3).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

No espectro de RMN de ^{13}C do dohmtI (Figura 27) pode-se observar os sinais referentes aos carbonos do anel triazólico C-4 e C-5 em 143,9 e 129,9 ppm, respectivamente, e dois sinais, em 54,4 e 52,7 ppm, que podem ser atribuídos aos carbonos C-1' e C-2'. Observa-se a aparição do sinal do carbono do grupo metil C-1'' em 39,4 ppm e, entre 31,9 e 14,1 ppm, os sinais dos carbonos C-3' a C-13' da cadeia carbônica lateral.

Figura 27 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtI (125MHz, CDCl_3).

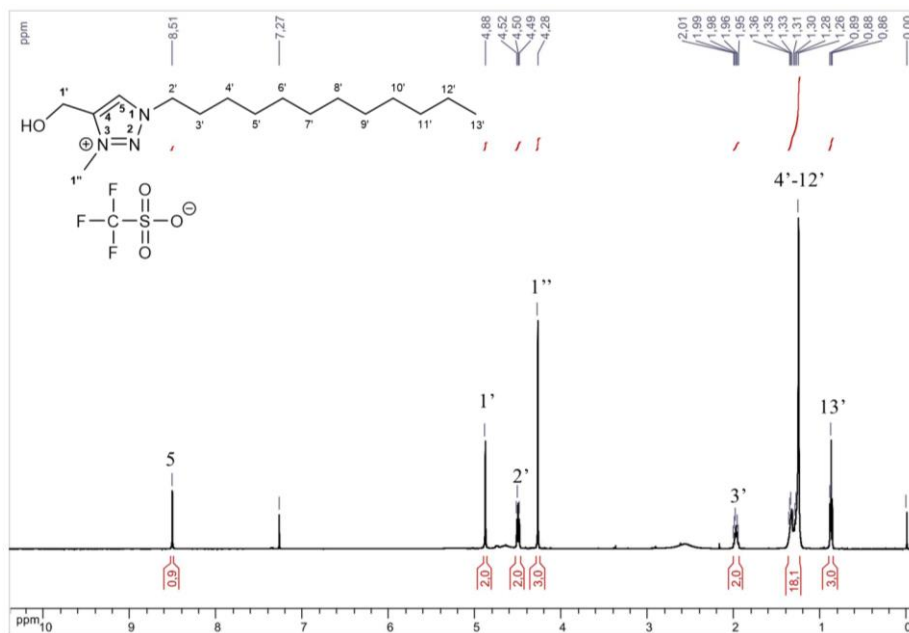


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.1.3 Sais triflato

No espectro de RMN do ^1H de dohmtTf (Figura 28) pode ser observada a presença de três simpletos, em 8,51 ppm que pode ser atribuído ao hidrogênio H-5 do anel triazólico, um simpleto referente aos hidrogênios metilênicos H-1' em 4,88 ppm e um em 4,28 ppm que pode ser atribuído aos hidrogênios do grupo metil H-1''. Pode-se observar dois tripletos dos grupos metil H-13' em 0,88 ppm e metilênico H-2' em 4,50 ppm; um quinteto em 1,98 ppm referente aos hidrogênios metilênicos H-3' e um multipletto entre 1,36 e 1,26 ppm que podem ser atribuídos aos hidrogênios metilênicos H-4' a H-12'.

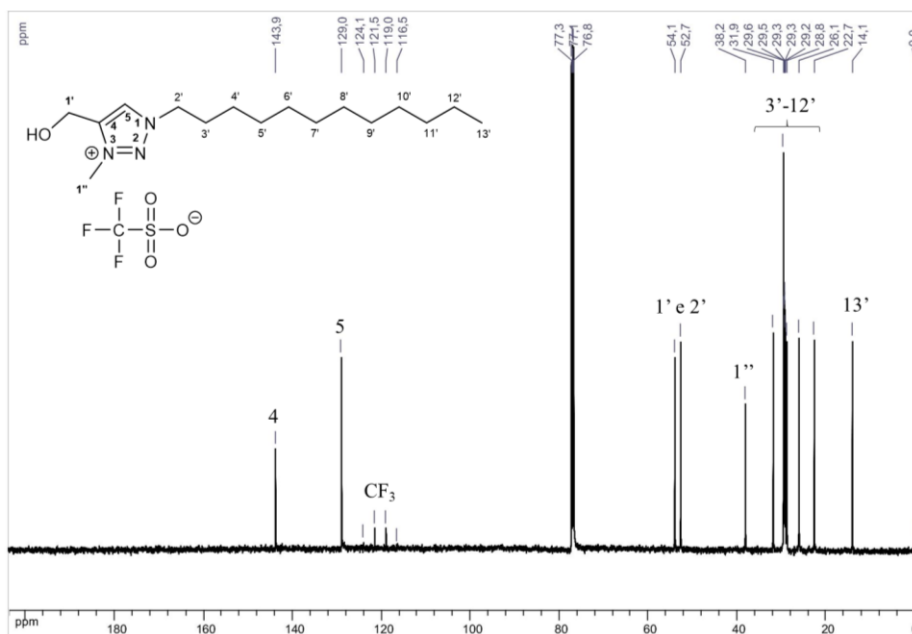
Figura 28 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtTf (500MHz, CDCl_3).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

No espectro de RMN de ^{13}C do dohmtTf (Figura 29) pode-se observar os sinais referentes aos carbonos do anel triazólico C-4 e C-5 em 143,9 e 129,0 ppm, respectivamente; a aparição de um quarteto (devido ao acoplamento C-F) centrado em 120,2 ppm referente ao carbono do grupo CF_3 do ânion triflato; dois sinais em 54,1 e 52,7 ppm que podem ser atribuídos aos carbonos C-1' e C-2' e o sinal do carbono do grupo metil C-1'' em 38,2 ppm. Entre 31,9 e 14,1 ppm encontram-se os sinais dos carbonos C-3' a C-13' da cadeia carbônica lateral.

Figura 29 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtTf (125MHz, CDCl_3).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

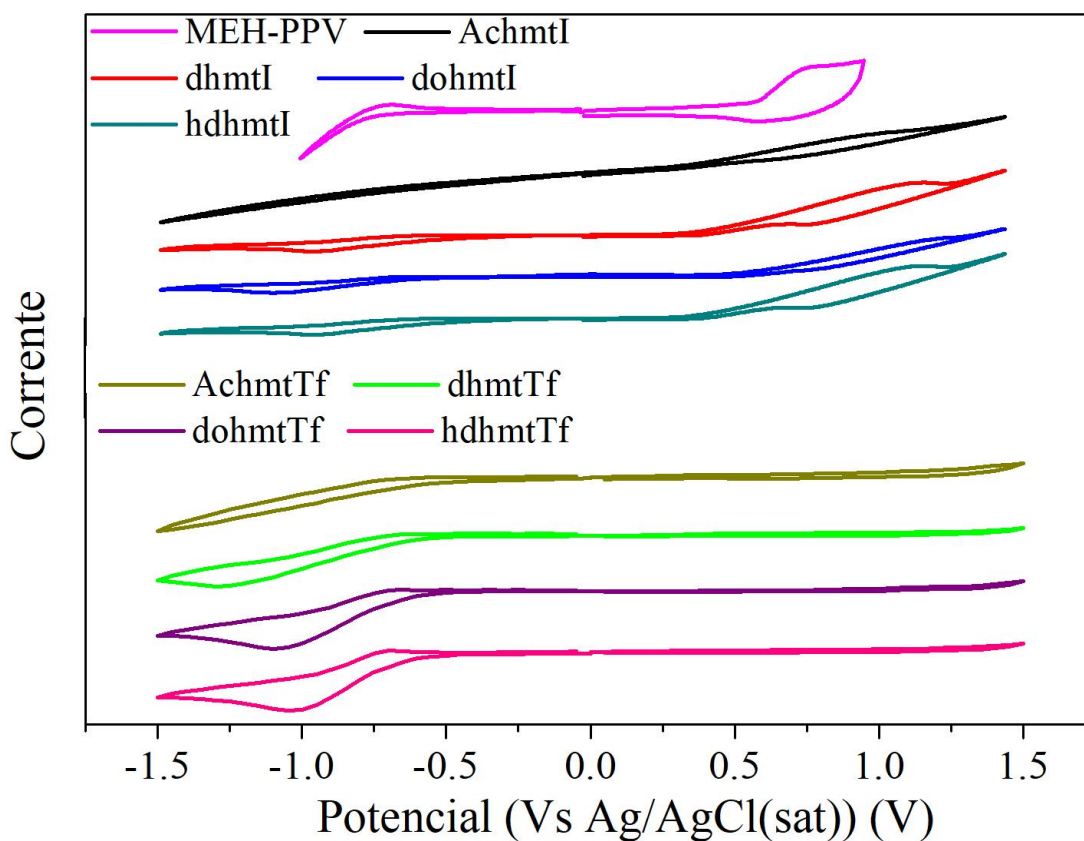
4.2 VOLTAMETRIA CÍCLICA E UV-VIS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

4.2.1 Voltametria Cíclica

A Figura 30 mostra a VC do MEH-PPV de -1,0 a 1,0 V e dos LIs de -1,5 a 1,5 V. O MEH-PPV apresentou um potencial de oxidação em torno de 0,6 V. Para os LIs contendo ânion iodeto, as ondas de redução e oxidação foram de aproximadamente -0,5 e 0,5 V e para os LIs contendo triflato, não há ondas de oxidação até 1,5 V além de as ondas de redução se mostraram semelhantes aos respectivos LIs contendo iodeto.

As ondas de redução para os LIs tiveram um comportamento bastante semelhantes, exceto para o AchmtI e o AchmtTf, que não apresentaram ondas de redução bem definidas. No entanto, a corrente associada para tensões negativas pode estar relacionada com a redução do grupo ácido carboxílico destes LIs. Para tensões positivas, os LIs contendo ânion triflato exibem maior estabilidade eletroquímica, isso é devido à oxidação do ânion I^- para I_3^- em torno de 0,5 V (EJIGU *et al.*, 2011).

Figura 30 – Voltametria cíclica do MEH-PPV e dos LIs.

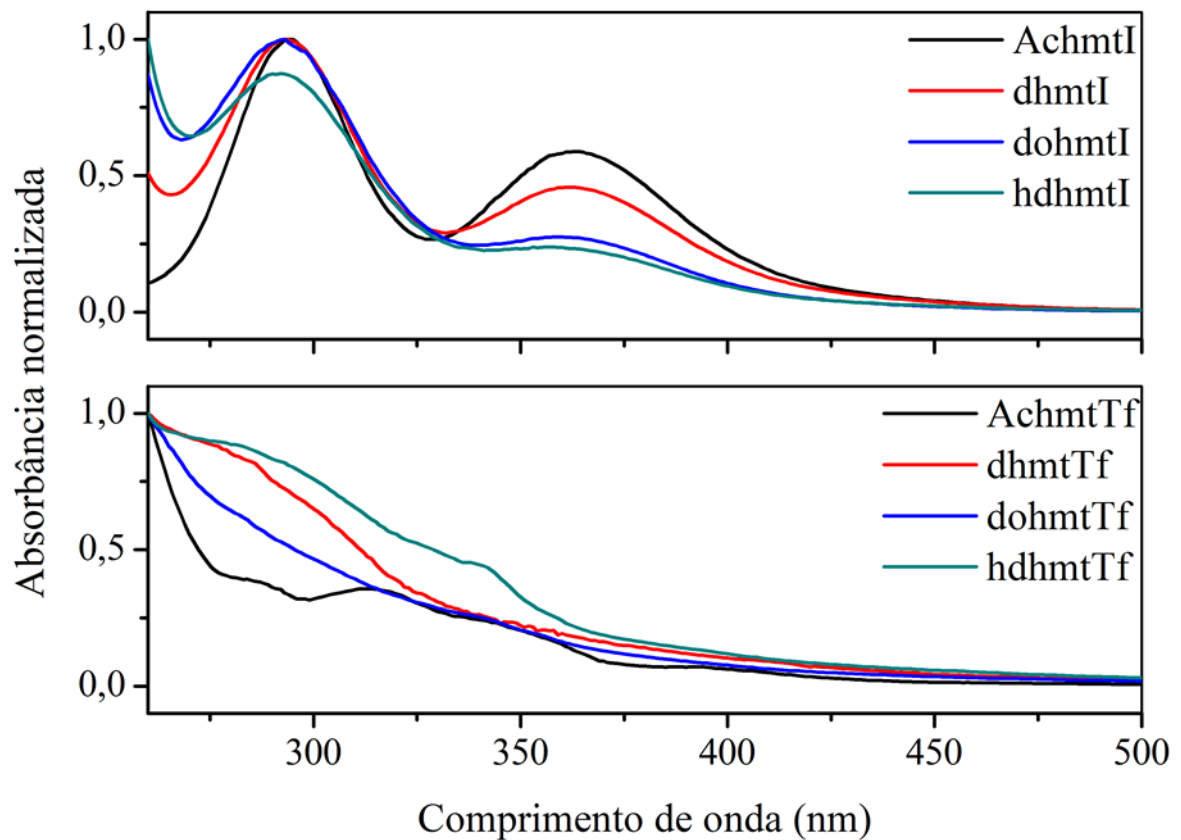


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.2.2 – UV-Vis

A Figura 31 mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções dos LIs em diclorometano entre 260 e 500 nm. De acordo com esta análise, temos mais um indicativo de que a reação de troca aniônica foi realizada com êxito. Podemos perceber que a banda de absorção centrada em aproximadamente 360 nm, absorção esta típica para compostos contendo a espécie iodeto (YOUSEFI-SEYF *et al.*, 2012), se mostra ausente nos espectros dos LIs contendo o íon triflato. As outras bandas dos espectros são referentes a transições π - π^* presentes nas estruturas.

Figura 31 – Espectros de UV-VIS dos LIs (região entre 260 e 500nm).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3 OTIMIZAÇÃO DA CAMADA ATIVA DOS DISPOSITIVOS

4.3.1 Dependência com a espessura

Para verificar a dependência da espessura da CA, tal parâmetro foi previamente calibrado para todas as espessuras usadas no estudo. O processo de calibração consiste no preparo do filme sobre o substrato conforme descrito na metodologia e, em seguida, risca-se o filme com a ponta de uma agulha formando-se um degrau. A altura desse degrau (espessura do filme) é medida com o perfilômetro.

A espessura do filme varia de acordo com a concentração da camada ativa e a rotação no processo de *spin coating*, na Tabela 1 encontram-se resumidos os dados de concentração e rotação para fornecer as espessuras desejadas.

Tabela 1 – Parâmetros para deposição da camada ativa das LEECs por *spin coating*.

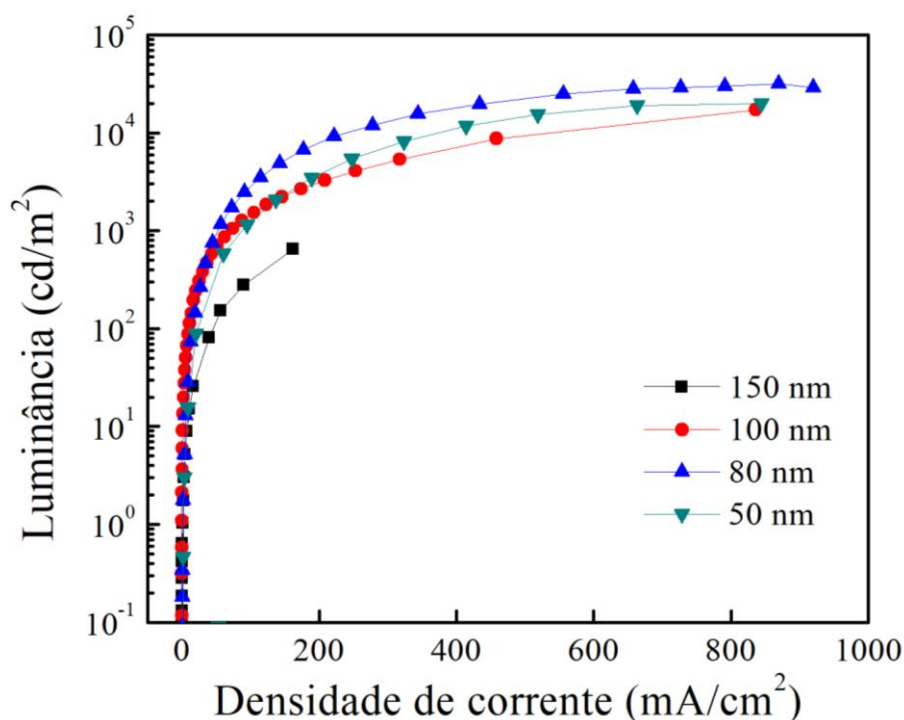
Solução	Concentração CA mgmL ⁻¹	Rotação rpm	Espessura nm
MEH-PPV:Sais	7,5	4000	50
MEH-PPV:Sais	8,0	2000	80
MEH-PPV:Sais	8,5	2000	100
MEH-PPV:Sais	10,0	2000	150

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A fim de verificar a melhor espessura, quatro dispositivos foram fabricados, variando-se apenas a espessura da camada ativa, contendo 50, 80, 100 e 150 nm. Os dispositivos fabricados para este estudo apresentam a seguinte arquitetura, ITO/MEH-PPV(96%):dohmtI(4%)(Xnm)/Al(100 nm), em que X são os valores de espessura acima citados.

A Figura 32 apresenta as curvas de luminância em função da densidade de corrente, em que a melhor espessura da CA das LEECs encontrada foi de 80 nm, alcançando um valor máximo de aproximadamente 32000 cd/m². O dispositivo com 150 nm de espessura apresentou um desempenho bem inferior aos demais, uma possível explicação para este comportamento é que, por estar mais espesso, o filme pode se tornar resistivo, o que dificulta a passagem de corrente elétrica, justificando assim o baixo valor de densidade de corrente. Com este estudo, também foi possível inferir que a variação da espessura da CA não causou muita influência no desempenho dos dispositivos, uma variação de 50 nm (de 50 nm a 100 nm de CA) não alterou de forma significativa os valores de luminância nem o comportamento frente à densidade de corrente, fato este que está em acordo com a teoria descrita na introdução. No entanto, optou-se por utilizar 80 nm de espessura da camada ativa para os demais dispositivos construídos por apresentar boa estabilidade em toda faixa de densidade de corrente e ainda apresentar valores de luminância superiores aos demais como pode ser visto na figura a seguir.

Figura 32 – Variação da espessura da CA de LEECs contendo 4% de dohmtI.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

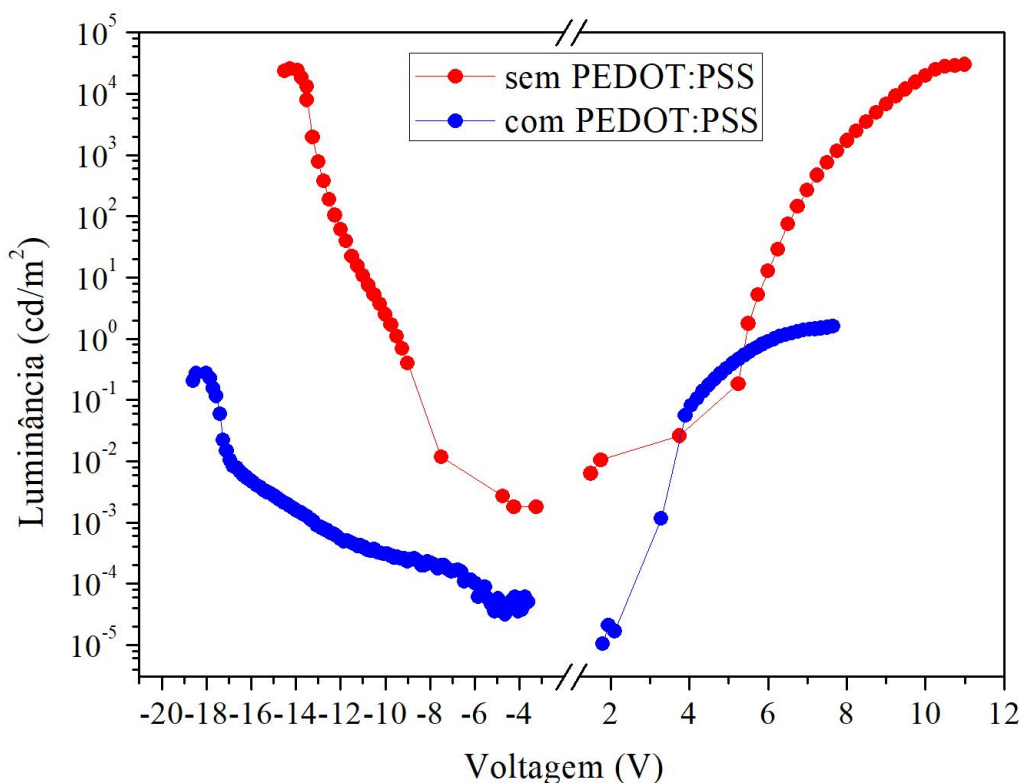
4.3.2 Camada injetora de buraco

O *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS) é um material amplamente empregado na eletrônica orgânica, sobretudo em LEECs, sendo usado tanto como eletrodo orgânico ou como camada injetora de buracos. Diversos trabalhos na literatura lançam mão do PEDOT:PSS entre o eletrodo injetor de buracos e a camada eletroluminescente aumentando a performance dos dispositivos (CAO *et al.*, 1997; CARTER *et al.*, 1997; SCOTT *et al.*, 1997). Neste contexto, foi construído um dispositivo com PEDOT:PSS (depositado por *spin coating*, em uma rotação de 9000 rpm durante 1 min seguido de tratamento térmico à 120°C por 30 min), para verificar a influência deste material nos dispositivos. O dispositivo fabricado apresenta a seguinte arquitetura, ITO/PEDOT:PSS(50 nm)/MEH-PPV(96%):dohmtI(4%)(80 nm)/Al(100 nm).

Apesar de aumentar a eficiência de alguns dispositivos, como citado nas literaturas acima, em nosso trabalho, a inserção da camada de PEDOT:PSS no dispositivo tornou a LEEC menos eficiente e, ainda, a presença desta camada alterou a injeção dos portadores de cargas fazendo com que o dispositivo não tivesse funcionamento semelhante em ambas as polaridades, como pode ser visto na Figura 33, podendo ser comparado ao comportamento

similar de um diodo. Pode se inferir, através dos resultados acima descritos, que a inserção do PEDOT:PSS pode atrapalhar no equilíbrio de injeção de cargas no dispositivo. Deste modo, optou-se por não utilizar a camada de PEDOT:PSS nos dispositivos.

Figura 33 – Influência do PEDOT:PSS nas LEECs.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.3 Uso de polímeros condutores iônicos

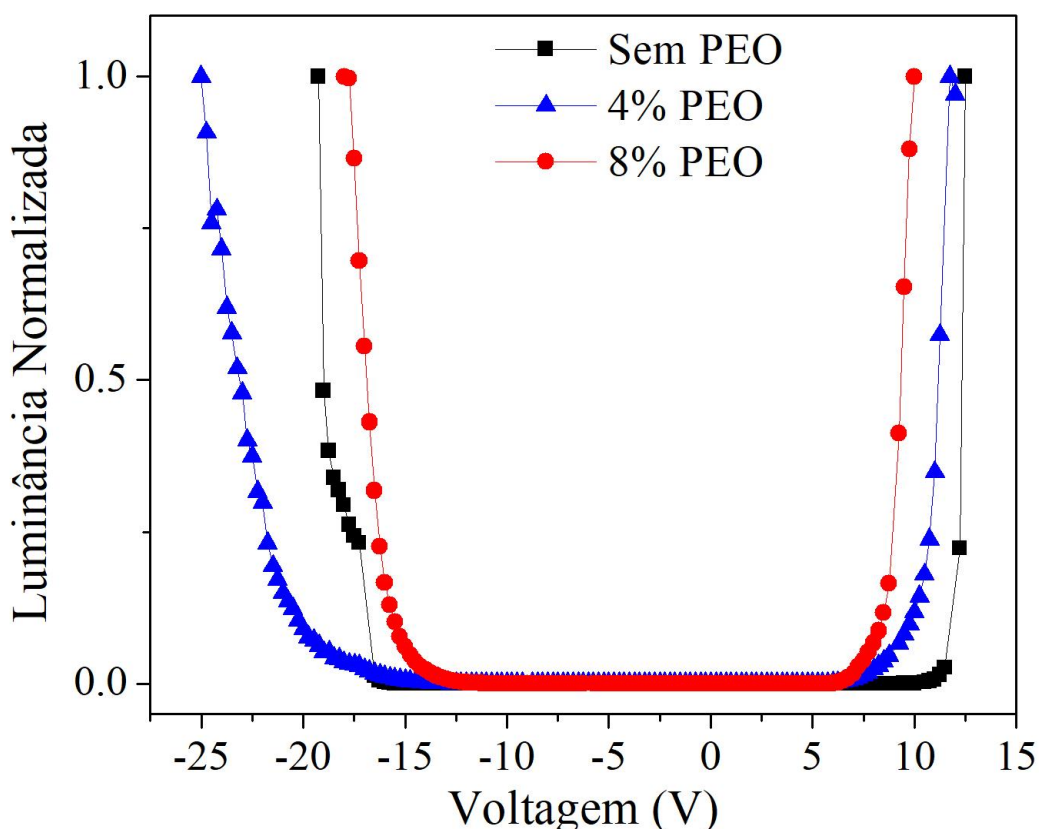
Depois de verificada a influência do PEDOT:PSS nos dispositivos, foi analisada também a presença de um outro material muito utilizado na construção de LEECs, o PEO. Este material, por ser um polímero condutor de íons, pode facilitar a dissociação dos íons presentes no sal através da diminuição da energia de dissociação do eletrólito, aumentando assim a condutividade iônica no meio. Este fator pode levar a um aumento na performance dos dispositivos e na diminuição da tensão de funcionamento.

Apesar de existirem trabalhos na literatura mostrando que LEECs construídas com LIs não precisam necessariamente de PEO na CA para o transporte iônico, uma vez que os LIs apresentam, geralmente, maior mobilidade iônica quando comparado com sais inorgânicos (YANG *et al.*, 2003), este estudo foi apenas uma tentativa de diminuir a tensão de

funcionamento das LEECs e, como consequência, aumentar o tempo de resposta (um dos maiores problemas encontrados pelas LEECs). Deste modo, foram construídos três dispositivos contendo 4%, 8% e 12% de PEO na CA, os dispositivos fabricados possuem a seguinte arquitetura: ITO/ MEH-PPV:dohmtI(4%):PEO(4%, 8% e 12%)(80 nm) /Al(100 nm).

O objetivo do estudo foi alcançado com êxito podendo ser inferido que as CA das LEECs ficaram com maior mobilidade iônica, como pode ser visto na Figura 34. A presença do PEO, faz com que as LEECs tenham uma tensão de funcionamento mais baixa tanto na parte negativa quanto na positiva. No entanto, a inserção do PEO nos dispositivos diminuiu drasticamente a potência luminosa dos dispositivos e, por isso, os gráficos encontram-se normalizados, apenas para melhor visualização do efeito. Com 2% de PEO, a luminância do dispositivo diminuiu duas ordens de grandeza, diminuindo gradativamente com o aumento da concentração de PEO. No caso extremo de 12%, nenhum dispositivo fabricado funcionou.

Figura 34 – Influência do PEO nas LEECs.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.4 Dependência com a concentração dos sais

Trabalhos na literatura mostram que a concentração do eletrólito na CA altera o desempenho das LEECs, portanto é necessária uma concentração ideal para que ocorra uma dopagem eletroquímica controlada de forma a manter a zona de recombinação centralizada evitando, assim, reações de aniquilamento. Quantidades inferiores ou superiores de sal em relação à concentração ideal fazem com que aumentem essas reações de aniquilação diminuindo a eficiência dos dispositivos (MATYBA, 2011). Diante do exposto, Matyba demonstrou em sua tese uma equação (Equação 7) para determinar a quantidade de sal utilizada que se aproxima da concentração ideal para o melhor funcionamento das LEECs.

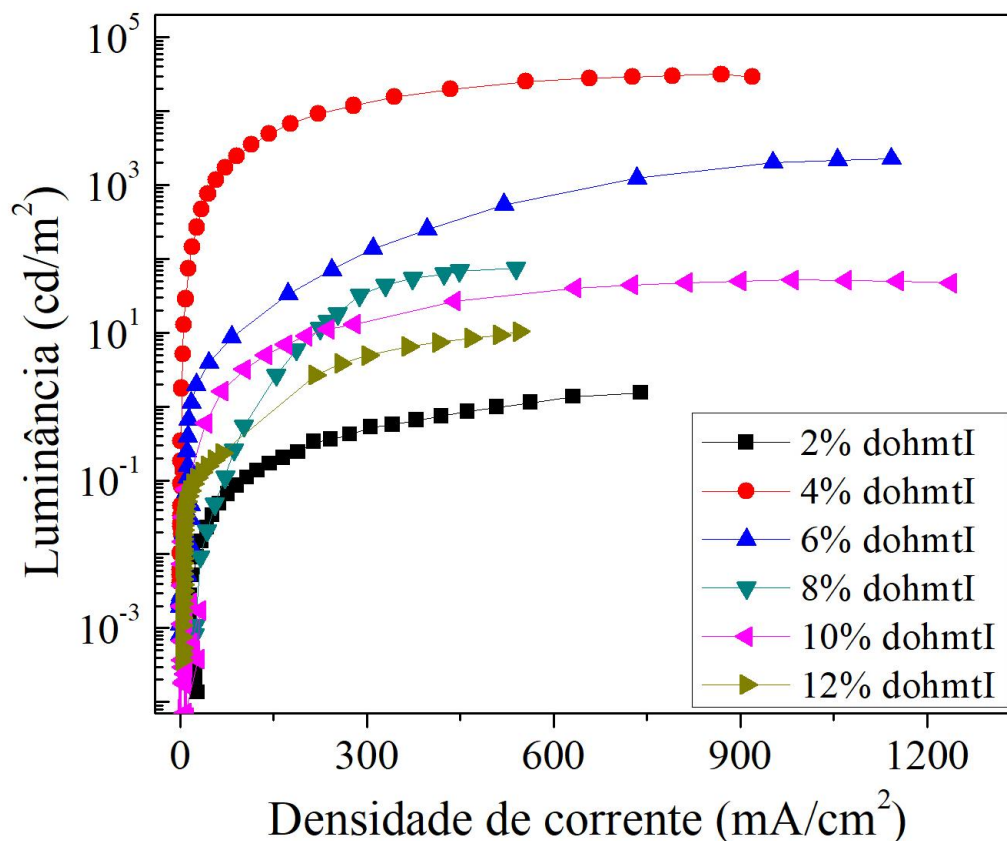
$$Z = \frac{m_{sal}}{m_{pc}} = \frac{x_{dop}(d_{tot} - d_{p-n})M_{sal}}{2d_{tot}M_{pc}^*} \quad (7)$$

Em que Z é a porcentagem ideal de sal, d_{p-n} é o tamanho da junção p-n, m_{sal} é a massa de sal, m_{pc} é a massa de polímero conjugado, M_{sal} é a massa molar do sal, M_{pc}^* é a massa molar do monômero do polímero conjugado, d_{tot} é a espessura da CA, e x_{dop} é a quantidade de dopantes que é normalmente de 0,1/ unidade repetida de polímero conjugado.

Em seu estudo, Matyba encontrou o valor de concentração de $Z = 3\%$ usando MEH-PPV como polímero emissor e triflato de potássio (KCF_3SO_3) como eletrólito (MATYBA, 2011).

A fim de verificar a concentração ideal para o nosso sistema, seis dispositivos foram construídos variando a concentração de dohmtI entre 2 e 12% (Figura 35) seguindo a seguinte arquitetura: ITO/MEH-PPV:dohmtI(2 - 12%)(80 nm)/Al(100 nm).

Figura 35 – Dependência da concentração do dohmtI na CA.



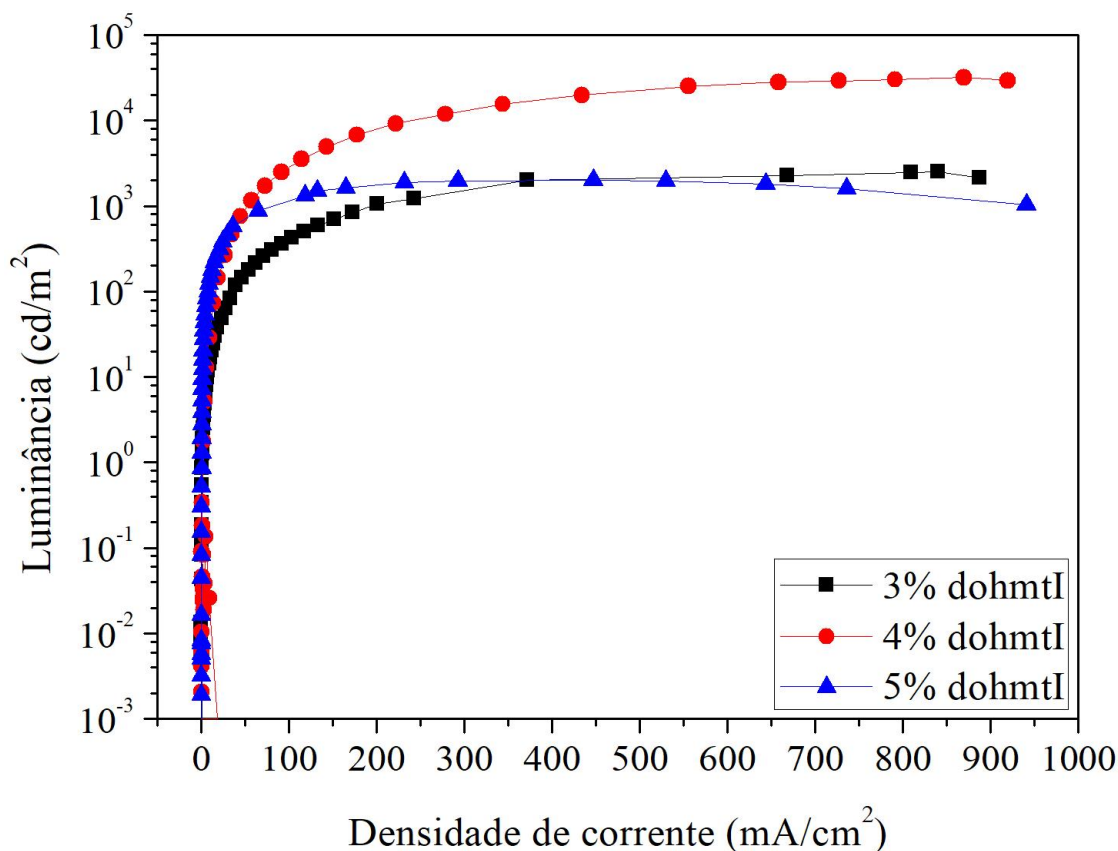
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Claramente a variação da concentração de dohmtI modifica o desempenho das LEECs, como explicado anteriormente. O equilíbrio eletroquímico não pode ser mantido em baixas e altas concentrações de eletrólito, a melhor concentração de dohmtI encontrada foi 4% em relação ao MEH-PPV devido à maior luminância em todo intervalo de densidade de corrente.

No entanto, a fim de aprofundar o estudo de concentração dos sais, novos dispositivos de 3% e 5% foram construídos mantendo-se 4% como ponto central (Figura 36).

Com os parâmetros já otimizados, foram construídos três dispositivos para cada LI variando-se a concentração (3, 4 e 5%) de acordo com a seguinte arquitetura: ITO/MEH-PPV: LI(3, 4 e 5%)(80 nm)/Al(100 nm). Os gráficos para este estudo se encontram no APÊNDICE.

Figura 36 – Otimização da concentração do dohmtI na CA.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Com este estudo foi possível demonstrar, através dos dados apresentados, que 4% foi a concentração ideal para todos os sais analisados. O comportamento das curvas de luminância *versus* densidade de corrente para todos os ensaios se mostraram bastante semelhantes salvo na intensidade de luminância que cada dispositivo apresentou devido a fatores que serão discutidos nas seções seguintes. Apesar de os sistemas serem distintos, o valor aqui apresentado se assemelha ao valor calculado para o dispositivo do Matyba (MATYBA, 2011).

4.4 INFLUÊNCIA DOS ÍONS

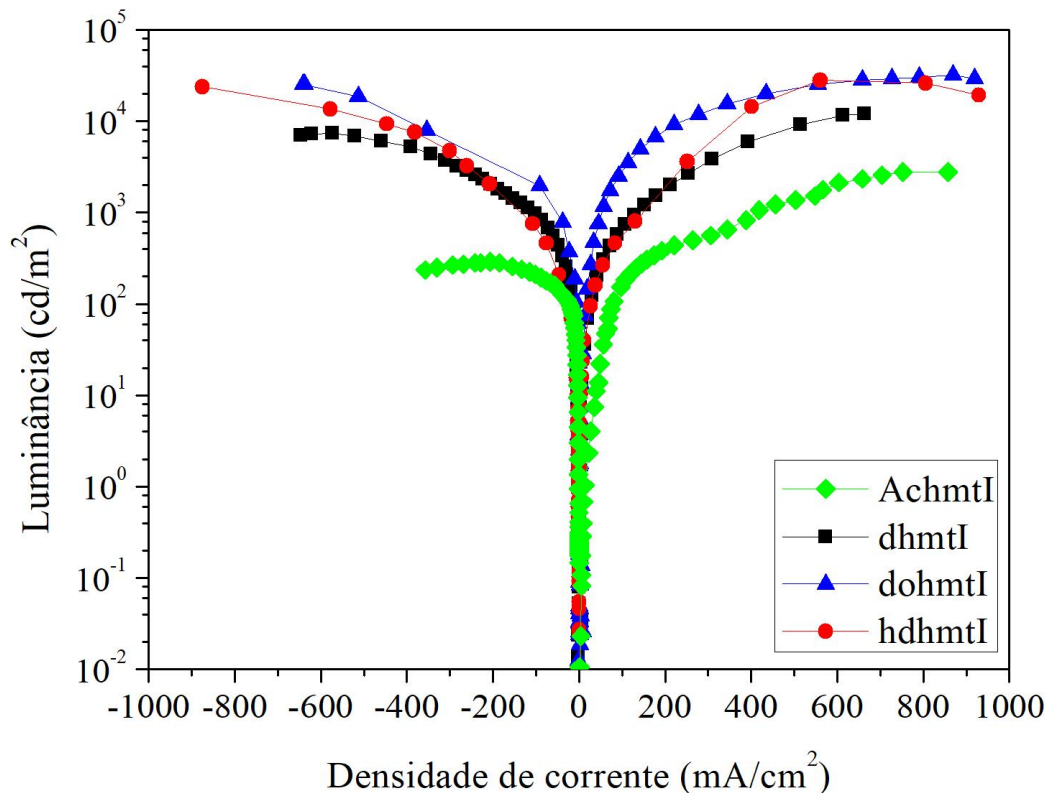
Com os dispositivos fabricados foi possível analisar a influência dos eletrólitos na CA fazendo uma comparação entre o tamanho dos cátions; Achmt, dhmt, dohmt e hdhmt; mantendo-se o mesmo ânion (iodeto) e para diferentes ânions; iodeto, triflato e metilsulfato, fixando-se o cátion dohmt.

4.4.1 Cátions

Ao comparar as curvas de luminância *versus* densidade de corrente dos dispositivos, apresentadas na Figura 37, podemos perceber que o tamanho da cadeia lateral influencia diretamente no desempenho dos dispositivos.

O cátion com a menor cadeia (AchmtI) mostrou menor luminância em todo intervalo de densidade de corrente e, à medida que o tamanho da cadeia vai aumentando, o dispositivo ganha em eficiência. No entanto, isso só acontece até certo ponto, quando o sal tem doze carbonos (dohmtI), ao aumentar o número de carbonos na cadeia lateral, a eficiência das LEECs volta a diminuir. Vale ressaltar que a eficiência do dispositivo está diretamente relacionada a dois fatores: o primeiro é a interação da molécula de MEH-PPV com o sal, quanto maior a afinidade entre eles melhor é o filme e também a performance do dispositivo, o segundo fator é a mobilidade iônica, à medida que aumenta a cadeia alquílica o sal se torna mais apolar e, sendo assim, possui melhor afinidade com o MEH-PPV, porém, quanto maiores são os íons, menor é a mobilidade iônica dos mesmos na CA (ver seção 4.7). Então, o cátion com 12 átomos de carbono se mostrou mais eficiente frente aos demais.

Figura 37 – Influência dos cátions.

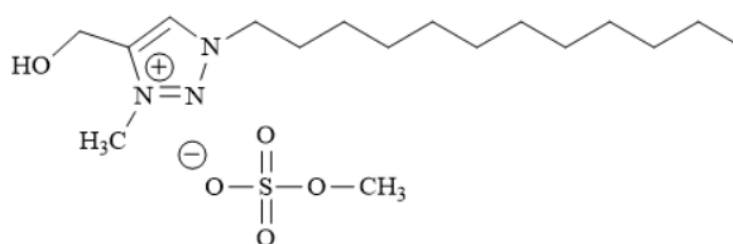


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.4.2 Ânions

Para analisar a influência dos ânions, três dispositivos foram fabricados com a seguinte arquitetura ITO/MEH-PPV: LI(4%)(80 nm)/Al(100 nm). Os LIs utilizados neste estudo foram: dohmtI, dohmtTf e dohmtMeSO₄ (produto sintetizado e caracterizado por Nicolas Glanzmann, sob orientação do professor Dr. Adilson David da Silva; estrutura representada na Figura 38).

Figura 38 – Estrutura do composto dohmtMeSO₄.

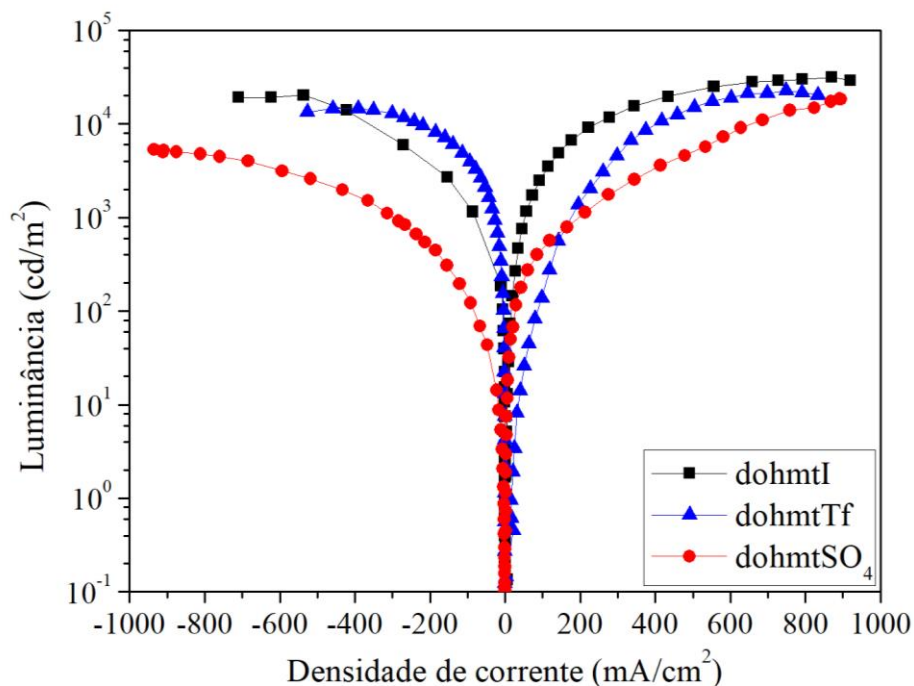


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Através das curvas mostradas na Figura 39, pode-se perceber que não há uma mudança brusca no valor máximo de luminância das LEECs contendo os LIs iodeto e triflato em ambas as polaridades. Na parte positiva o ânion iodeto se mostrou mais eficiente para baixos valores de densidade de corrente e na parte negativa aconteceu o inverso, o ânion triflato mostrou melhor desempenho para baixos valores de densidade de corrente. No entanto, ao comparar esses dois dispositivos com a LEEC contendo o metilsulfato, o mesmo se mostrou inferior para todo o intervalo de densidade de corrente.

De acordo com os resultados apresentados podemos tirar duas conclusões. Primeiramente é notável que, assim como no caso dos cátions, a natureza dos ânions interfere diretamente no desempenho dos dispositivos, e por último, o tamanho do ânion deve ser compatível com o tamanho do cátion de forma a tentar equilibrar as regiões “n e p” no processo de funcionamento (dopagem eletroquímica do material emissor) das LEECs. Deste modo, podemos ousar em selecionar possíveis candidatos a serem os íons que levam os melhores resultados do presente trabalho, o cátion contendo 12 átomos de carbono na cadeia lateral, o dohmt e o ânion iodeto. As medidas de microscopia de força atômica (AFM) descritas na seção 4.6 corroboram com tal afirmação.

Figura 39 – Influência dos ânions.

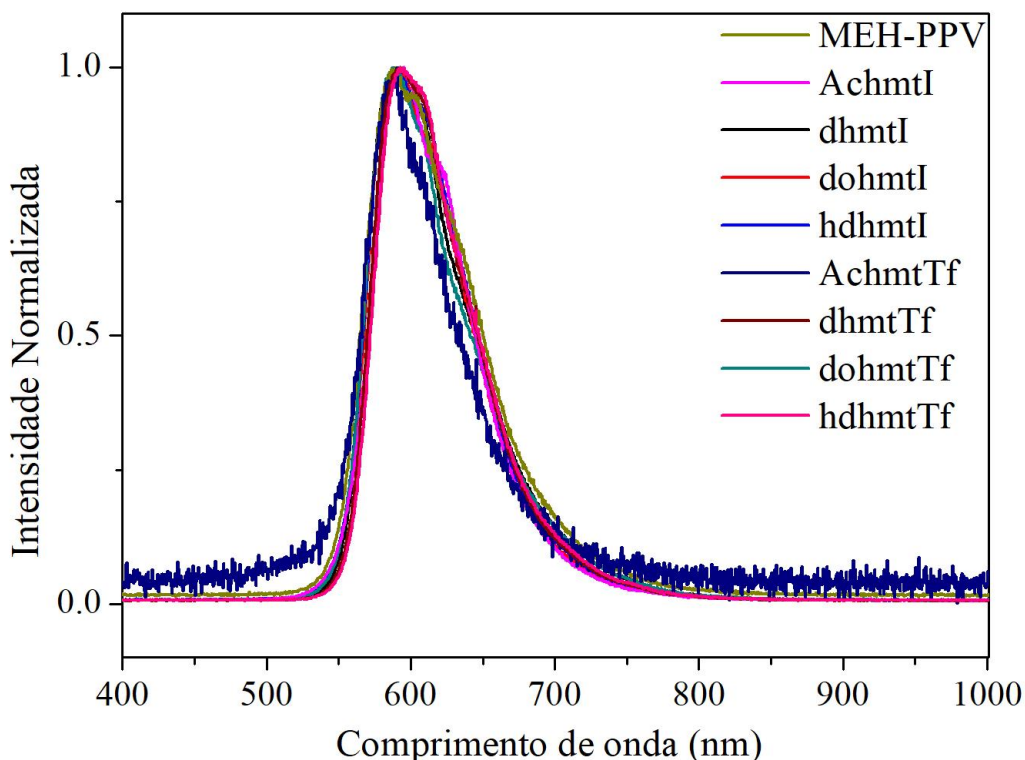


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.5 ELETROLUMINESCÊNCIA

Os espectros de EL para todos os dispositivos não mostraram diferença significativa, nem mesmo quando comparados ao espectro de eletroluminescência do MEH-PPV puro, indicando assim que os sais não alteram a emissão do MEH-PPV, eles apenas atuam como eletrólito nas LEECs. A Figura 40 mostra a EL dos dispositivos fabricados com uma banda de máximo de absorção em aproximadamente 595 nm, região do alaranjado.

Figura 40 – Eletroluminescência das LEECs.



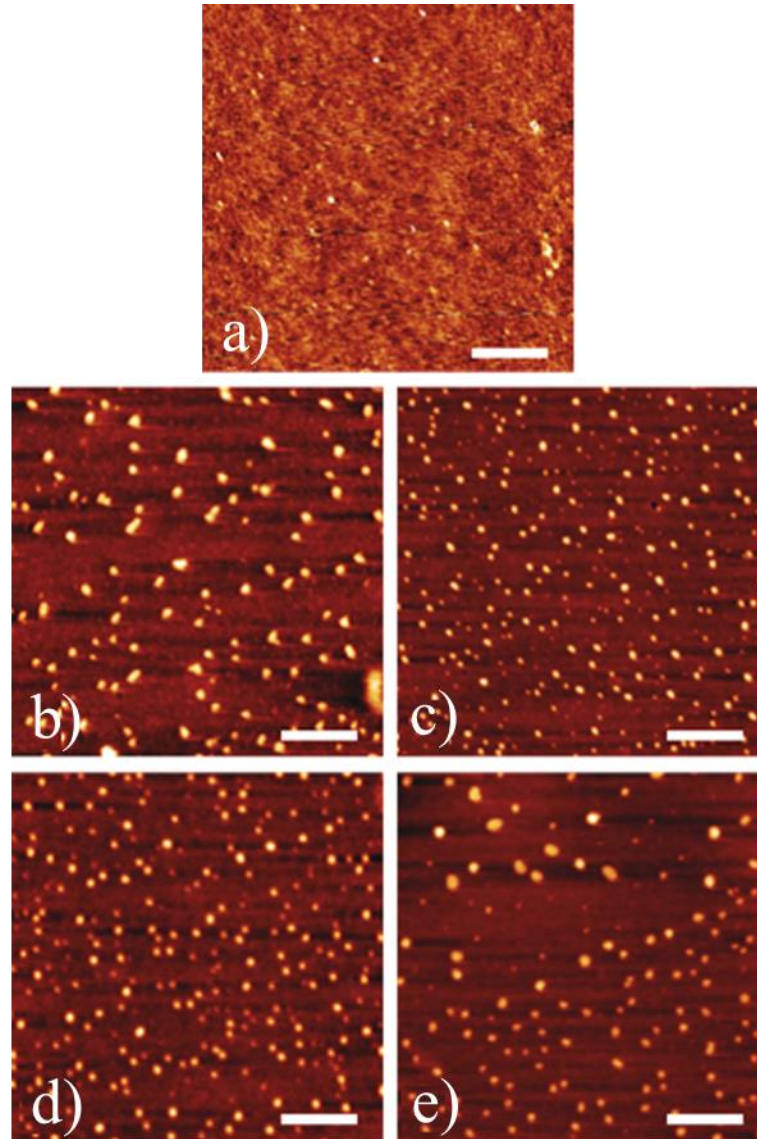
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.6 INFLUENCIA DOS CÁTIIONS NA MORFOLOGIA DOS FILMES

Como mencionado anteriormente, um fator que está diretamente ligado à eficiência dos dispositivos é a morfologia dos filmes finos formados. Desta forma, a fim de avaliar como a cadeia carbônica lateral dos LIs influencia na formação dos filmes, análises de AFM foram realizadas para a mistura MEH-PPV:4% LI, em que os LIs usados para este estudo foram o AchmtI, dhmtI, dohmtI e hdhmtI. A deposição para a formação dos filmes finos segue os mesmos parâmetros utilizados para a formação da CA na fabricação das LEECs.

A série de LIs usados para este estudo apresenta diferentes polaridades e como consequência há uma diferença na interação com o MEH-PPV. Quanto maior for a afinidade do LI com o MEH-PPV, melhor será, por via de regra, a formação dos filmes apresentando menos deformidades. Ao comparar as imagens de AFM dos filmes ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) na Figura 41 percebemos que há uma diferença significativa, principalmente no que concerne ao tamanho das partículas, considerando partículas aqui como sendo uma interação entre LI/MEH-PPV (quanto maior o tamanho da partícula, menor é a interação entre eles).

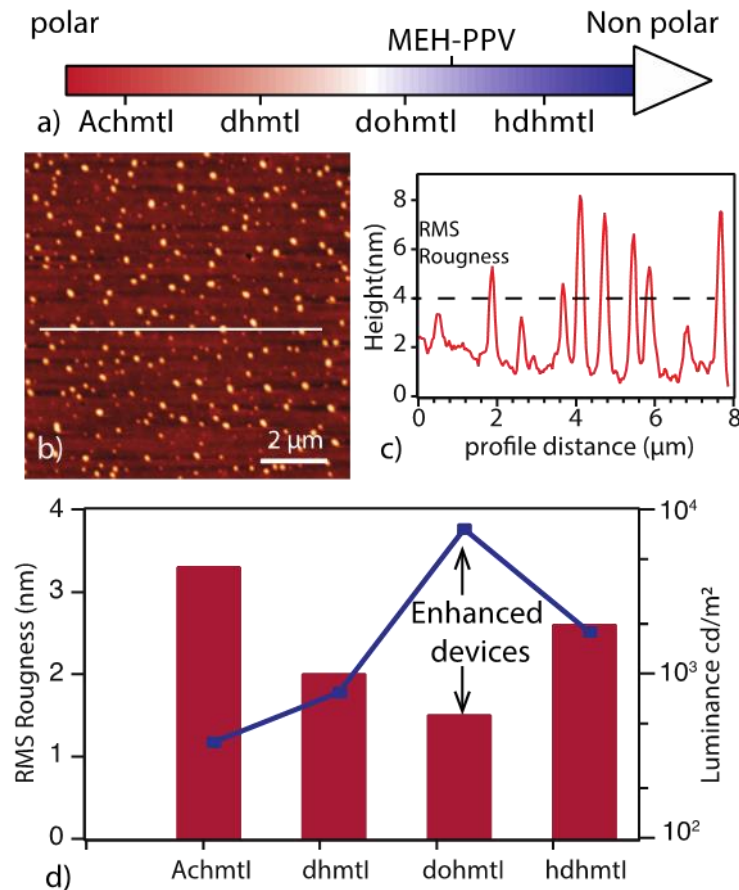
Figura 41 – Imagens AFM de diferentes filmes de MEH-PPV. A barra de escala representa 2 μ m para todas as micrografias. a) Filme de MEH-PPV, b) a e) imagens dos filmes de MEH-PPV com 4% de LI: AchmtI, dhmtI, dohmtI e hdhmtI, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Com o intuito de visualizar melhor a tendência destas interações e, ainda, verificar se há um comportamento preferencial em relação à polaridade das moléculas, foi criada uma representação esquemática disposta na Figura 42.

Figura 42 – a) Representação esquemática da ordem de lipofilicidade dos compostos, b) imagem ilustrativa de micrografia de um filme de MEH-PPV contendo 4% de dohmtI, c) perfil de altura obtido ao longo da linha branca indicada no item b) e d) gráfico representando a rugosidade dos filmes junto com a luminância máxima dos dispositivos para cada LI.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

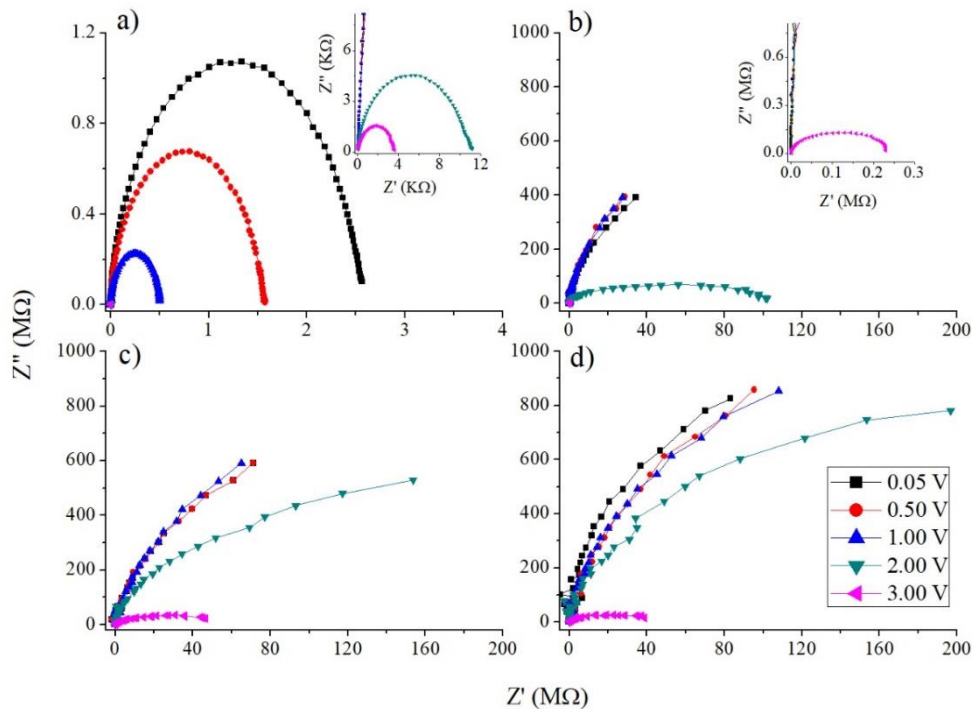
As partículas esféricas (interação LI/MEH-PPV) estão bem distribuídas sobre a superfície do filme e, como consequência, a rugosidade média da superfície pode ser relacionada ao seu raio médio. A Figura 42d mostra a rugosidade quadrática média (RMS) dos filmes juntamente com os desempenhos do dispositivo em termos de luminância. Pode-se perceber que, quando o tamanho das partículas é reduzido, ou seja, menor rugosidade, o sistema alcança uma melhor dispersão de LI na matriz, aumentando o desempenho do dispositivo.

4.7 CONDUTIVIDADE IÔNICA

Assim como no caso da morfologia, mostrado no item anterior, a condutividade iônica dos eletrólitos interfere diretamente na eficiência dos dispositivos. Desta forma, a fim de avaliar a dependência das cadeias carbônicas laterais dos LIs com a condutividade iônica dos eletrólitos no meio, foram fabricados quatro dispositivos com a arquitetura ITO/MEH-PPV:4%LI(80 nm)/Al(100 nm), em que os LIs usados para este estudo foram o AchmtI, dhmtI, dohmtI e hdhmtI.

Para encontrar a condutividade iônica lançou-se mão da espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS), onde podemos encontrar a resistência dos dispositivos. Medidas de impedância foram realizadas em diferentes voltagens de aplicação que variaram entre 0,05 a 3,00 V, como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43 – Impedância das LEECs contendo: a) AchmtI, b) dhmtI, c) dohmtI e d) hdhmtI.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

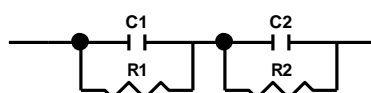
O comportamento das curvas de impedância é bastante similar para as LEECs contendo dhmtI, dohmtI e hdhmtI nas voltagens de 0,05, 0,50 e 1,00 V. Uma diferença pode ser observada para tensões de 2,00 e 3,00 V porque, neste ponto, o sistema já está próximo ao potencial eletroquímico do MEH-PPV, em torno de 2,2 eV (LI *et al.*, 1998b). As curvas de impedância da LEEC contendo AchmtI apresentaram um comportamento diferenciado em relação aos outros LIs. Este fenômeno pode ser justificado pela diferença na estrutura química e tamanho do cátion uma vez que os ânions envolvidos para este estudo são os mesmos para todos os LIs. Fica claro que a resistência iônica da camada ativa é menor para íons menores, observação esta já descrita na literatura (MAHENDRAN; RAJENDRAN, 2003).

A condutividade iônica (σ) foi determinada de acordo com as equações 7 e 8 (HUGGINS, 2002; VAN REENEN, 2014), em que G é a condutância, R_1 e R_2 são resistências obtidas através do circuito equivalente (Figura 44), l e A são a espessura e a área dos dispositivos, respectivamente.

$$G = \frac{1}{(R_1 + R_2)} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{Gxl}{A} \quad (8)$$

Figura 44 – Circuito equivalente usado para determinar a condutividade iônica dos LIs.

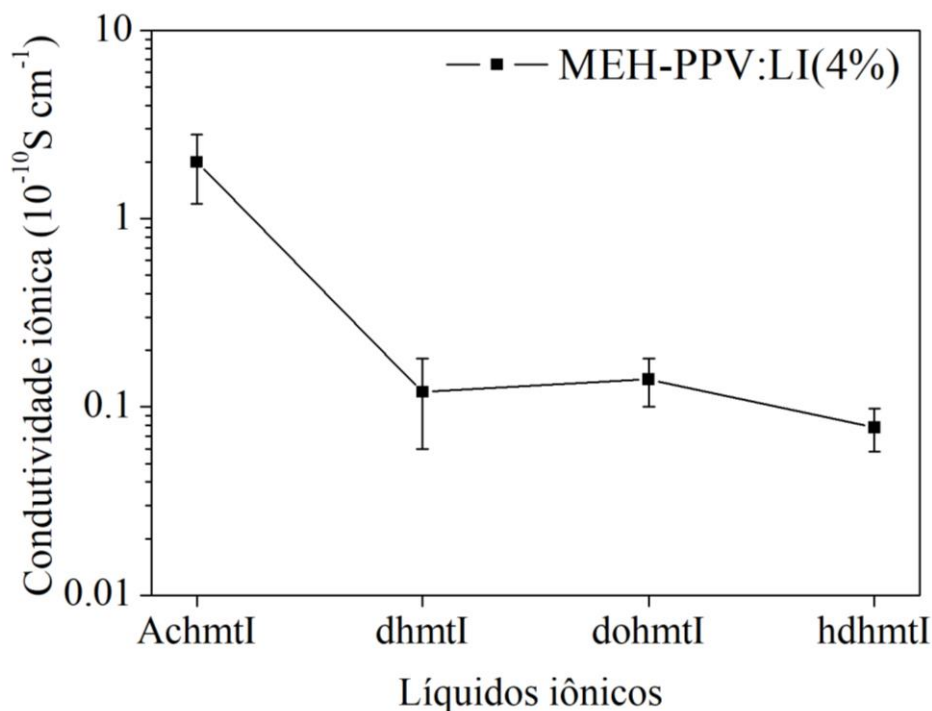


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

As condutividades iônicas para LEECs contendo AchmtI, dhmtI, dohmtI e hdhmtI foram 2,5, 0,12, 0,14, 0,08 x 10⁻¹⁰ Scm⁻¹, respectivamente, estes dados estão sumarizados na Figura 45. O AchmtI mostrou maior condutividade iônica quando comparado aos outros LIs. Por outro lado, uma vez que os LIs dhmtI, dohmtI e hdhmtI apresentam estruturas químicas semelhantes, os valores de condutividade iônica não se alteraram significativamente. No entanto, as pequenas diferenças encontradas podem ser explicadas pela variação no número de carbonos na cadeia lateral.

Este resultado sugere que a condutividade é afetada pela taxa de difusão dos íons presentes nos LIs, o que é diretamente dependente do formato, da carga, do tamanho e do meio onde os íons estão inseridos (MAHENDRAN; RAJENDRAN, 2003).

Figura 45 – Condutividade iônica das LEECs determinada por EIS.



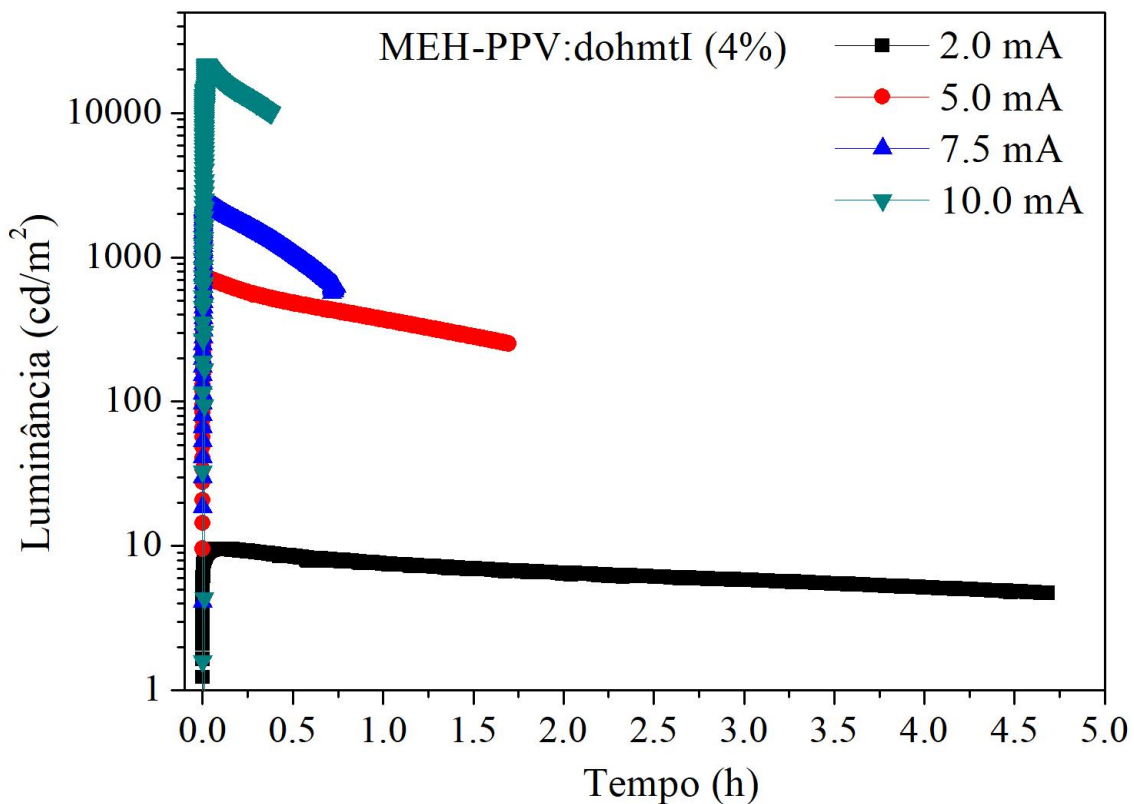
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.8 TEMPO DE MEIA VIDA E ENERGIA TOTAL

Com o intuito de analisar o desempenho da LEEC otimizada em termos de estabilidade de funcionamento, foram realizados os tempos de meia vida em atmosfera inerte para diferentes correntes aplicadas, como pode ser visto na Figura 46 (sendo tempo de meia vida definido como o tempo necessário para o decaimento de 50% da intensidade luminosa do dispositivo). Quatro tempos de meia vida foram obtidos em 2,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mA para a LEEC contendo dohmtI

Para este estudo, o maior tempo de meia vida encontrado foi ao se utilizar 2,0 mA, atingindo cerca de 4,6 h. À medida que a corrente aplicada aumenta, o tempo de meia vida diminui, pois há uma maior degradação do polímero emissor em função de uma maior corrente aplicada. Os dados de tempo de meia vida estão dispostos na Tabela 2.

Figura 46 – Tempo de meia vida para LEECs contendo dohmtI em diferentes correntes aplicadas. Medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio.



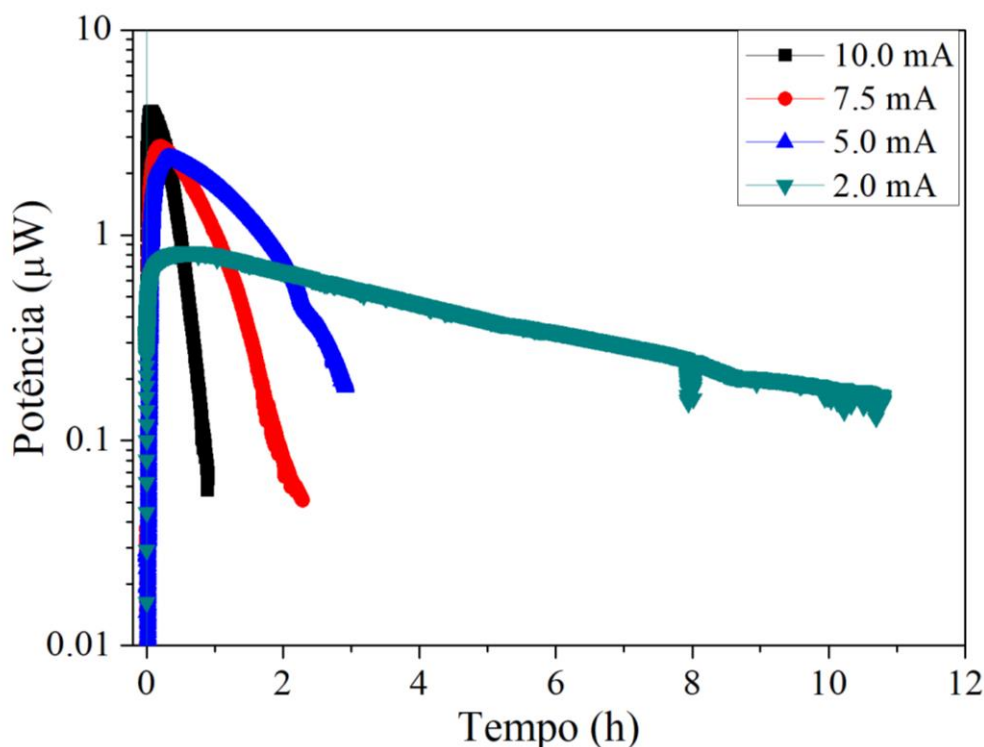
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Duas medidas adicionais para a LEEC contendo dohmtI foram realizadas, a E_{tot} e a U_{tot} . Essas medidas foram fundamentais pois deram suporte à conclusão anterior de que a eficiência e a estabilidade dos dispositivos diminuem com o aumento da corrente aplicada. A Figura 47 mostra a potência luminosa da LEEC em diferentes correntes. As duas medidas (E_{tot} e U_{tot}) são obtidas a partir destas curvas. A E_{tot} é usada para estimar uma medida quantitativa da eficiência e do brilho do dispositivo e é calculada através da integração da curva de potência do valor máximo até 20% de decaimento da intensidade luminosa. A segunda (U_{tot}) é a densidade de energia total emitida pelo dispositivo, ela é obtida através da razão entre a E_{tot} e a área ativa dos dispositivos (HU *et al.*, 2012). Os valores calculados para E_{tot} e U_{tot} podem ser encontrados na Tabela 2.

Como discutido anteriormente, a degradação do polímero emissor se torna mais pronunciada à medida que a corrente aplicada aumenta, fazendo com que a energia luminosa dos dispositivos diminua, como por exemplo, ao comparar o U_{tot} em 10,0 mA e 2,0 mA temos 0,6 e $2,8 \times 10^{-3} \text{ Jmm}^{-2}$.

Diversas causas para a degradação ou a instabilidade de dispositivos de MEH-PPV já foram reportadas. Cristalização do filme orgânico, formação de manchas escuras, a qualidade dos materiais poliméricos usados e problemas nas interfaces eletrodos/CA são alguns fatores que contribuem para a degradação das LEECs, e estes podem ainda ser intensificados pela magnitude da corrente aplicada (JUHARI; MAJID; IBRAHIM, 2006).

Figura 47 – Potência emitida pela LEEC contendo dohmtI em diferentes correntes aplicadas. Medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 2 – Valores de tempo de vida, E_{tot} e U_{tot} de LEECs contendo dohmtI em diferentes correntes aplicadas.

Corrente constante (mA)	Tempo de vida (h)	E_{tot} ($10^{-3}J$)	U_{tot} ($10^{-3}Jmm^{-2}$)
2,0	4,68	16,4	2,8
5,0	1,35	12,2	2,0
7,5	0,46	7,7	1,0
10,0	0,22	4,7	0,6

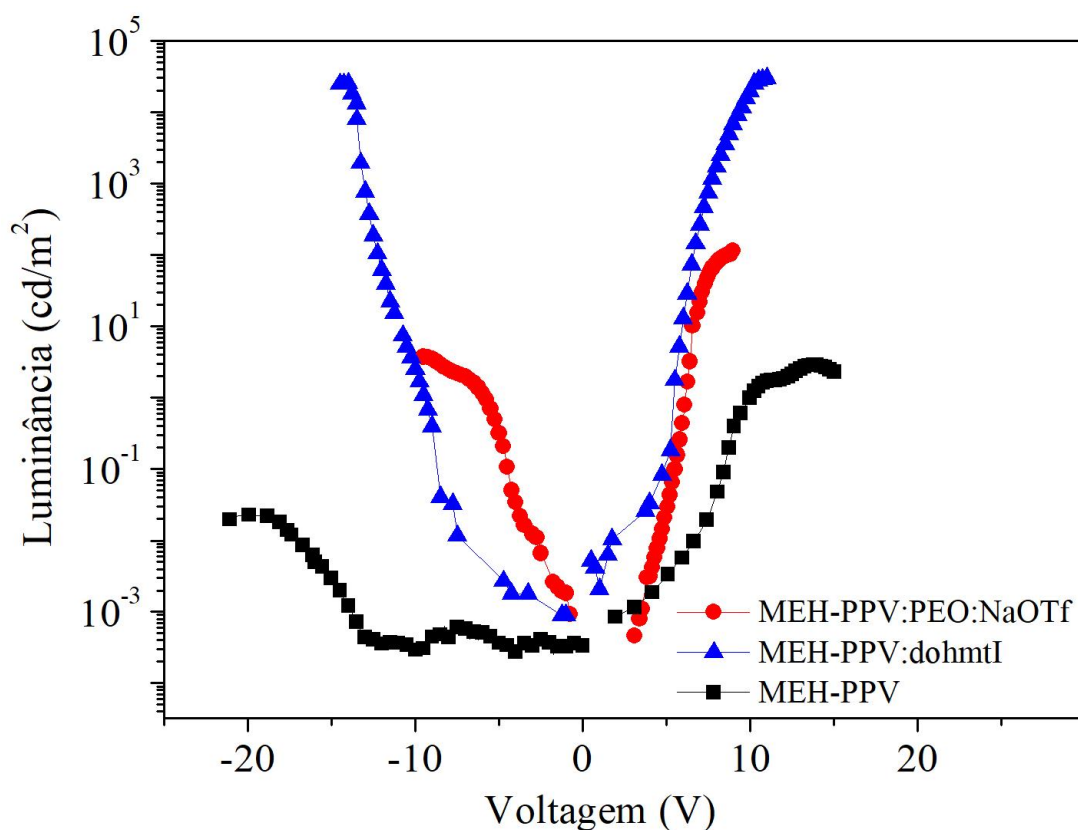
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.9 COMPARAÇÃO ENTRE DISPOSITIVOS

Por fim, apenas a título de comparação, três diferentes tipos de dispositivos foram construídos sob mesmas condições. O primeiro utilizando o dohmtI como eletrólito, o segundo usando um sal inorgânico, o triflato de sódio (NaOTf), e o terceiro somente MEH-PPV na camada ativa. Os dispositivos fabricados apresentaram as seguintes arquiteturas: I - ITO/MEH-PPV:dohmtI(4%)(80 nm)/Al(100nm); II - ITO/PEDOT:PSS (50 nm)MEH-PPV:PEO:NaOTf(100 nm)/Al(100 nm) e III - ITO/MEH-PPV(80 nm)/Al(100 nm).

As curvas de voltagem em ambas as polaridades em função da luminância para este estudo podem ser vistas na Figura 48. O dispositivo otimizado neste trabalho contendo 4% de dohmtI e 80 nm de espessura apresentou maiores valores de luminância do que os dispositivos de referência, tanto para tensões positivas quanto para negativas, mostrando assim que os LIs sintetizados apresentam uma boa compatibilidade com o polímero emissor. Os valores de luminância máxima estão dispostos na Tabela 3.

Figura 48 – Comparação da intensidade luminosa para diferentes tipos de dispositivos.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 3 – Valores de luminância máxima para diferentes tipos de dispositivos.

LEECs	Tensão negativa (cd/m ²)	Tensão positiva (cd/m ²)
MEH-PPV	0,02	3,0
NaOTf	3,8	104
dohmtI	2,5x10 ⁴	3,2x10 ⁴

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Ao se comparar os perfis das curvas obtidas, pode-se perceber que, a inserção de diferentes tipos de eletrólito, não altera apenas o valor máximo de luminância, mas também o comportamento e a estabilidade das LEECs, no caso onde não há a inserção de eletrólito na CA o dispositivo passa a ter um caráter de PLED, na parte de tensões negativas o dispositivo não tem um desempenho apropriado pois o HOMO e LUMO do MEH-PPV não são ajustáveis às funções trabalho dos eletrodos quando os mesmos têm a polaridade invertida. Esses resultados, assim como outros descritos nesta tese, foram recentemente publicados (STROPPA *et al.*, 2019). O manuscrito encontra-se inserido no anexo.

5 CONCLUSÃO

No trabalho descrito foi sintetizada uma série de novos líquidos iônicos derivados de 1,2,3-triazólio e seus intermediários apresentando bons rendimentos. Foi apresentado, pela primeira vez na literatura, o uso de LIs contendo a porção 1,2,3-triazólica como eletrólito em LEECs. Neste cenário, foram mostradas novas LEECs usando MEH-PPV como material emissor e oito eletrólitos com quatro tamanhos de cátions diferentes e dois ânions (iodeto e trifluorometanossulfonato).

Foi realizado um trabalho de otimização de diversos parâmetros da camada ativa para tentar entender o comportamento destes compostos nesta nova aplicação, dentre os estudos podemos citar: dependência com a espessura da CA, uso de camada injetora de buracos, uso de polímero condutor iônico, variação da concentração dos LIs e influência dos íons.

De acordo com os resultados obtidos, mostrou-se que, o dispositivo com o melhor desempenho, foi alcançado com 4% de dohmtI e 80 nm de CA, apresentando uma luminância de $3,2 \times 10^4$ cd/m². Foi mostrado também que a inserção de PEDOT:PSS como camada injetora de buracos fez com que o desempenho dos dispositivos diminuísse drasticamente, indicando assim que o dohmtI pode garantir o equilíbrio de transporte de cargas, fazendo destes dispositivos verdadeiras LEECs, ou seja, com apenas uma camada entre os eletrodos.

Apesar do uso de MEH-PPV, um polímero não tão eficiente quando comparado com o estado da arte dos novos materiais emissores empregados hoje em dia, os estudos apresentados apontam que os novos LIs derivados de 1,2,3-triazólio foram capazes de fornecer os requisitos necessários para a nova aplicação. Sendo assim, os LIs derivados de 1,2,3-triazólio são eletrólitos promissores para serem usados em diferentes tipos de LEECs.

REFERÊNCIAS

- AL-MASOUDI, I. A. et al. 1,2,4-Triazoles: Synthetic approaches and pharmacological importance. (Review). **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 42, n. 11, p. 1377-1403, 2006/11/01 2006. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10593-006-0255-3> >.
- AMBLARD, F.; CHO, J. H.; SCHINAZI, R. F. Cu(I)-Catalyzed Huisgen Azide–Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction in Nucleoside, Nucleotide, and Oligonucleotide Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4207-4220, 2009/09/09 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr9001462> >.
- AYGÜLER, M. F. et al. Light-emitting electrochemical cells based on inorganic metal halide perovskite nanocrystals. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 33, p. 334001, 2018.
- AYGÜLER, M. F. et al. Light-emitting electrochemical cells based on hybrid lead halide perovskite nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 21, p. 12047-12054, 2015.
- BAEK, S.-Y. et al. Synthesis and rust preventing properties of dodecyl succinate derivatives containing triazole groups. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 28, p. 9669-9678, 2012.
- BEYER, B. et al. Unexpected metal-mediated oxidation of hydroxymethyl groups to coordinated carboxylate groups by bis-cyclometalated iridium (III) centers. **New Journal of Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 2622-2633, 2010.
- BI, D. et al. Improved performance of MEH-PPV/ZnO solar cells by addition of lithium salt. **Solar Energy**, v. 85, n. 11, p. 2819-2825, 2011/11/01/ 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X11002891> >.
- BRABEZ, N. et al. Design, synthesis, and biological studies of efficient multivalent melanotropin ligands: tools toward melanoma diagnosis and treatment. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 54, n. 20, p. 7375-7384, 2011.
- BROADBANDTVNEWS. Disponível em < <http://www.broadbandtvnews.com> >. Acesso em 11/05/2019.
- BRUNNER, F. et al. Phosphane tuning in heteroleptic [Cu (N[^] N)(P[^] P)]⁺ complexes for light-emitting electrochemical cells. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 2, p. 446-460, 2019.
- CANTONE, S.; HANEFELD, U.; BASSO, A. Biocatalysis in non-conventional media—ionic liquids, supercritical fluids and the gas phase. **Green Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 954-971, 2007.
- CAO, Y. et al. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode. **Synthetic Metals**, v. 87, n. 2, p. 171-174, 1997.

CARMO, A. M. et al. Synthesis of 1, 2, 3-triazolium-based ionic liquid and preliminary pretreatment to enhance hydrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2088-2093, 2014.

CARTER, S. et al. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 16, p. 2067-2069, 1997.

COSTA, R. D. Light-Emitting Electrochemical Cells. **Light-Emitting Electrochemical Cells**, ISBN 978-3-319-58612-0. Springer International Publishing AG, 2017, 2017.

COSTA, R. D. et al. Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 33, p. 8178-8211, 2012.

COSTA, R. D. et al. Copper (I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 16108-16118, 2011.

DAUMANN, S. et al. Water-free synthesis of ZnO quantum dots for application as an electron injection layer in light-emitting electrochemical cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 9, p. 2344-2351, 2017.

DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854599000545](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854599000545) >.

DOMÍNGUEZ DE MARÍA, P. "Nonsolvent" applications of ionic liquids in biotransformations and organocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 37, p. 6960-6968, 2008.

EJIGU, A. et al. Iodide/triiodide electrochemistry in ionic liquids: effect of viscosity on mass transport, voltammetry and scanning electrochemical microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 28, p. 10313-10320, 2011.

FINCHER JR, C. et al. Donor and acceptor states in lightly doped polyacetylene, (CH)_x. **Physical review B**, v. 19, n. 8, p. 4140, 1979.

FREEMANTLE, M. **An introduction to ionic liquids**. Royal Society of chemistry, 2010. ISBN 1847551610.

FREITAS, L. B. D. O. et al. A reação "click" na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações. **Química Nova**, v. 34, p. 1791-1804, 2011. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011001000012&nrm=iso >.

FRESTA, E.; COSTA, R. D. Beyond traditional light-emitting electrochemical cells—a review of new device designs and emitters. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 23, p. 5643-5675, 2017.

FRESTA, E. et al. Novel Ligand and Device Designs for Stable Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Copper (I) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 16, p. 10469-10479, 2018.

FROHLEIKS, J. et al. CuInS₂-Based Quantum Dot Light-Emitting Electrochemical Cells (QLECs). **Advanced Materials Technologies**, v. 2, n. 11, p. 1700154, 2017.

FROHLEIKS, J. et al. Quantum Dot/Light-Emitting Electrochemical Cell Hybrid Device and Mechanism of Its Operation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 37, p. 24692-24698, 2016.

GALIŃSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STEPŃIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5567-5580, 2006.

GHANDI, K. A review of ionic liquids, their limits and applications. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 2014, 2014.

GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. 2011. Universidade de São Paulo

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. W. H. Freeman, 2010. ISBN 9781429218153. Disponível em: < https://books.google.com.br/books?id=kIgLJ1De_jwC >.

HILL, Z. B. et al. Synthesis and utilization of perylene-based n-type small molecules in light-emitting electrochemical cells. **Chemical Communications**, n. 48, p. 6594-6596, 2008.

HOLLAND, L. **Vacuum deposition of thin films**. London: Chapman & Hall, 1970.

HSIAO, C. C.; HSIAO, A. E.; CHEN, S. A. Design of Hole Blocking Layer with Electron Transport Channels for High Performance Polymer Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 20, n. 10, p. 1982-1988, 2008.

HU, T. et al. Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium (iii) complexes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 4206-4215, 2012.

HUGGINS, R. A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. **Ionics**, v. 8, n. 3-4, p. 300-313, 2002.

HUISGEN, R.; SZEIMIES, G.; MÖBIUS, L. 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. **Chemische Berichte**, v. 100, n. 8, p. 2494-2507, 1967. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19671000806> >.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. D. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 8, n. 3, p. 55-63, 1998.

JUHARI, N.; MAJID, W. H. A.; IBRAHIM, Z. A. Degradation of single layer MEH-PPV organic light emitting diode (OLED). 2006 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, 2006, IEEE. p.112-115.

KAIHOVIRTA, N.; LARSEN, C.; EDMAN, L. Improving the Performance of Light-Emitting Electrochemical Cells by Optical Design. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2940-2947, 2014/02/26 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/am405530d> >.

KHAN, S. S.; HANELT, S.; LIEBSCHER, J. Versatile synthesis of 1, 2, 3-triazolium-based ionic liquids. **Arkivoc**, v. 12, p. 1939, 2009.

KITAI, A. **Principles of Solar Cells, LEDs and Related Devices: The Role of the PN Junction**. Wiley, 2018. ISBN 1119451027.

LI, J. et al. Single-Layer Light-Emitting Diodes Using Organometal Halide Perovskite/Poly (ethylene oxide) Composite Thin Films. **Advanced Materials**, v. 27, n. 35, p. 5196-5202, 2015.

LI, Y. et al. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. **Synthetic Metals**, v. 99, n. 3, p. 243-248, 1999. Disponível em: < [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677999000077](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677999000077) >.

LI, Y. et al. ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: a comparative study. **Chemical Physics Letters**, v. 287, n. 1-2, p. 83-88, 1998a. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261498001626> >.

LI, Y. et al. ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: A comparative study. **Chemical Physics Letters**, v. 287, n. 1-2, p. 83-88, 1998b.

MAHENDRAN, O.; RAJENDRAN, S. Ionic conductivity studies in PMMA/PVdF polymer blend electrolyte with lithium salts. **Ionics**, v. 9, n. 3-4, p. 282-288, 2003.

MALTA, O. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu (thenoyltrifluoroacetate) 3 2 (dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of luminescence**, v. 75, n. 3, p. 255-268, 1997.

MATYBA, P. **Polymer light-emitting electrochemical cells: Utilizing doping for generation of light**. 2011. Department of Physics, Umeå University

MATYBA, P. et al. Flexible and Metal-Free Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Graphene and PEDOT-PSS as the Electrode Materials. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 574-580, 2011/01/25 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/nm102704h> >.

MATYBA, P. et al. Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 637-642, 2010/02/23 2010. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/nm9018569> >.

MEIER, S. B. et al. Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. **Materials Today**, v. 17, n. 5, p. 217-223, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114001461> >.

MELO, J. O. F. et al. Heterociclos 1,2,3-triazólicos: histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas. **Química Nova**, v. 29, p. 569-579, 2006. Disponível

em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000300028&nrm=iso >.

NORELL BADER, A. J. et al. Precise color tuning via hybrid light-emitting electrochemical cells. **Nano letters**, v. 11, n. 2, p. 461-465, 2010.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, n. 1-2, p. 1-56, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09007030> >.

OSSILA. 2018. Disponível em: < www.ossila.com/products/meh-ppv >.

PACZAL, A.; KOTSCHY, A. Asymmetric Synthesis in Ionic Liquids. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 138, n. 11, p. 1115-1123, 2007/11/01 2007. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0759-2> >.

PEI, Q. et al. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. **Science**, v. 269, n. 5227, p. 1086-1088, August 25, 1995 1995. Disponível em: < <http://www.sciencemag.org/content/269/5227/1086.abstract> >.

PEREIRA, L. F. **Organic light emitting diodes: The use of rare earth and transition metals**. CRC Press, 2012. ISBN 9814267295.

POTTS, K. T. The Chemistry of 1,2,4-Triazoles. **Chemical Reviews**, v. 61, n. 2, p. 87-127, 1961/04/01 1961. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr60210a001> >.

REYES, R. et al. Electrophosphorescence emission in organic light-emitting diodes based on (Sm+ Eu) complexes. **Thin Solid Films**, v. 469, p. 59-64, 2004.

REYES, R. et al. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. **Thin Solid Films**, v. 420, p. 23-29, 2002.

ROSTOVTSEV, V. V. et al. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 14, p. 2596-2599, 2002. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4) >.

SANO, T. et al. Novel europium complex for electroluminescent devices with sharp red emission. **Japanese journal of applied physics**, v. 34, n. 4R, p. 1883, 1995.

SCOTT, J. et al. Polymeric anodes for organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1-3, p. 1197-1200, 1997.

SHANMUGASUNDARAM, K. et al. Non-doped deep blue light-emitting electrochemical cells from charged organic small molecules. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28912-28918, 2016.

SHELDON, R. Catalytic reactions in ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2399-2407, 2001.

SHIN, J.-H. et al. Polymer light-emitting electrochemical cells: Frozen-junction operation of an "ionic liquid" device. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 4, p. 043506, 2005. Disponível em: < <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/87/4/10.1063/1.1999009> >.

SHUBERT, E. F. Light emitting diodes. **Cambridge**, v. 35, 2006.

SMITH, D. Steady state model for polymer light-emitting electrochemical cells. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 6, p. 2869-2880, 1997.

SOUZA, E. R. **Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes**. 2008. Universidade de São Paulo

STROPPA, P. H. F. et al. High efficient Light-Emitting Electrochemical Cells based on ionic liquids 1,2,3-triazolium. **Organic Electronics**, v. 73, p. 172-181, 2019/10/01/ 2019. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156611991930271X> >.

SUN, Q.; LI, Y.; PEI, Q. Polymer light-emitting electrochemical cells for high-efficiency low-voltage electroluminescent devices. **Journal of Display Technology**, v. 3, n. 2, p. 211-224, 2007.

TANG, S.; EDMAN, L. Light-Emitting Electrochemical Cells: A Review on Recent Progress. **Topics in Current Chemistry**, v. 374, n. 4, p. 1-21, 2016// 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s41061-016-0040-4> >.

TANG, S. et al. Small-molecule light-emitting electrochemical cells: evidence for in situ electrochemical doping and functional operation. **Chemical Communications**, v. 49, n. 43, p. 4926-4928, 2013.

TAYLOR, J. F. Spin coating: An overview. **Metal Finishing**, v. 99, n. 1, p. 16-21, 2001/01/01/ 2001. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026057601805274> >.

TESSLER, N.; GRAHAM, S.; FRIEND, R. Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. **Physical review B**, v. 57, n. 20, p. 12951, 1998.

THOMAS, P. A.; MARVEY, B. B. Room Temperature Ionic Liquids as Green Solvent Alternatives in the Metathesis of Oleochemical Feedstocks. **Molecules**, v. 21, n. 2, p. 184, 2016.

TOME, A. Product class 13: 1, 2, 3-triazoles. **Science of synthesis**, v. 13, p. 415-601, 2004.

TORDERA, D. et al. Simple, fast, bright, and stable light sources. **Advanced Materials**, v. 24, n. 7, p. 897-900, 2012.

TORNØE, C. W.; CHRISTENSEN, C.; MELDAL, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 9, p. 3057-3064, 2002/05/01 2002. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jo011148j> >.

VAN REENEN, S. **Charge and ion dynamics in light-emitting electrochemical cells: understanding the operational mechanism from electrical transport to light generation.** 2014. Technische Universiteit Eindhoven

VAN REENEN, S. et al. A Unifying Model for the Operation of Light-Emitting Electrochemical Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 39, p. 13776-13781, 2010/10/06 2010. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/ja1045555> >.

VAN REENEN, S. Salt Concentration Effects in Planar Light-Emitting Electrochemical Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 10, p. 1795-1802, 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201002360> >.

WANG, Y.-M. et al. Copper (I) complex employed in organic light-emitting electrochemical cells: Device and spectra shift. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 23, p. 233512, 2005.

WEBER, M. D. et al. Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper (I) complex. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 21, p. 8984-8993, 2016.

WESTER, I. Tipos de telas: LCD, Plasma, OLED e AMOLED. Disponível em: < http://www.infowester.com/lcd_plasma_oled.php >. Acesso em: 16/06/15.

WONG, M. Y. et al. Light-Emitting Electrochemical Cells and Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes Using Small Molecule Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 19, p. 6535-6542, 2015/10/13 2015. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03245> >.

WORRELL, B.; MALIK, J.; FOKIN, V. V. Direct evidence of a dinuclear copper intermediate in Cu (I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions. **Science**, v. 340, n. 6131, p. 457-460, 2013.

YACOB, Z.; LIEBSCHER, J. **1, 2, 3-Triazolium salts as a versatile new class of ionic liquids.** INTECH Open Access Publisher, 2011. ISBN 9533076348.

YANG, C. et al. Ionic Liquid Doped Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 47, p. 12981-12988, 2003/11/01 2003. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp034818t> >.

YOUSEFI-SEYF, J. et al. A green protocol for the bromination and iodination of the aromatic compounds using H₅IO₆/NaBr and H₅IO₆/NaI in the water. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 2619-2622, 2012.

APÊNDICE – PARTE EXPERIMENTAL E ESPECTROS DE RMN

No apêndice estão descritos a parte experimental para a síntese dos compostos e a caracterização dos mesmos, bem como os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C . Os espectros a seguir apresentam nomenclaturas para atribuição dos picos nos espectros de uma maneira didática, o que pode não estar de acordo com as normas padrão. Quando utilizada a palavra “e”, significa que não foi possível identificar os picos, seguramente, apenas utilizando as técnicas RMN ^1H e ^{13}C unidimensionais. Os espectros foram calibrados em relação ao TMS quando o mesmo é claramente visível, em caso contrário foi utilizado o próprio solvente.

No final do apêndice encontram-se os gráficos da variação de concentração dos sais na camada ativa, variando entre 3, 4 e 5%.

PARTE EXPERIMENTAL

1,2,3-TRIAZÓIS

Procedimento para a obtenção dos compostos Acht, dht, doht e hdht

O composto ácido azidoacético foi obtido de acordo com a literatura (BRABEZ *et al.*, 2011). Para uma solução de azida de sódio (2,0 g, 30,7 mmol) em 10mL de água foram lentamente adicionados 2,4 g de ácido bromoacético (15,4 mmol). A solução foi agitada à temperatura ambiente por 16 h. Em seguida, foi adicionado HCl (37%), gota a gota, à mistura reacional até atingir pH = 1. Seguiu-se com a extração, em triplicata, utilizando-se éter etílico (15 mL) e água (15mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro e evaporada sob pressão reduzida obtendo-se o ácido azidoacético com 95% de rendimento.

Os derivados azidos, 1-azidodecano, 1-azidododecano e 1-azidohexadecano foram obtidos a partir da reação entre o 1-bromodecano (3,6 mmol), 1-bromododecano (3,6 mmol) e o 1-bromohexadodecano (3,6 mmol), respectivamente, e NaN_3 (3,6 mmol) em etanol/água (4:1, 5 mL). A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por 12 horas a 70 °C. Em seguida, procedeu-se com a etapa de ciclização *in situ*, sem purificação prévia dos intermediários azido.

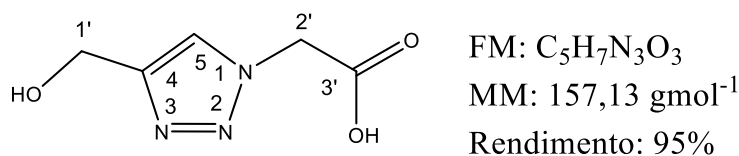
A etapa de ciclização consistiu na adição de álcool propargílico (4,7 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,18 mmol) e ascorbato de sódio (1,48 mmol) ao meio reacional contendo as respectivas azidas (3,65 mmol). Em seguida, deixou-se sob agitação constante à temperatura

ambiente. Como a visualização de formação do produto por CCD não foi efetiva, a reação foi acompanhada por análise de RMN de ^1H de alíquotas retiradas a cada 12 h de reação. Antes da realização das análises de RMN as alíquotas foram previamente purificadas com micro extração usando diclorometano.

Após 48 h de reação, a mistura de solventes foi removida sob pressão reduzida e em seguida foi realizada extração, em triplicata, em diclorometano (10 mL) e água (10 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro e evaporada sob pressão reduzida obtendo-se os triazóis Acht, dht, doht e hdht com rendimentos superiores a 72%.

Composto Acht (CARMO *et al.*, 2014)

Figura 49 – Estrutura do composto Acht.



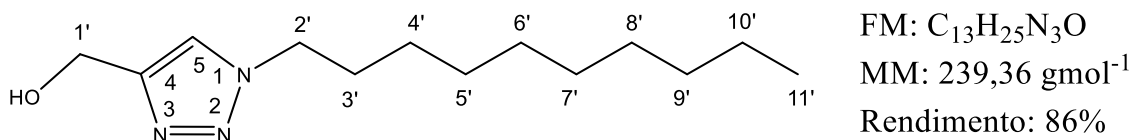
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

RMN de ^1H (500 MHz, D_2O) δ (ppm), J (Hz): 8,01 (s, 1H, H-5); 5,31 (s, 2H, H-2'); 4,72 (s, 2H, H-1').

RMN de ^{13}C (125 MHz, D_2O /dioxano) δ (ppm): 170,8 (C-3'); 146,9 (C-4); 125,4 (C-5); 54,5 (C-2'); 51,1 (C-1').

Composto dht (BEYER *et al.*, 2010)

Figura 50 – Estrutura do composto dht.



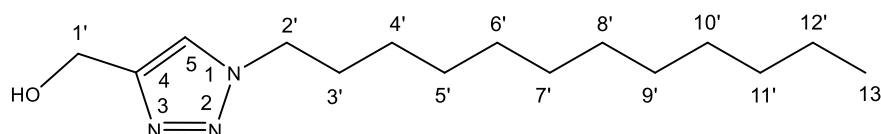
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 7,54 (s, 1H, H-5); 4,78 (s, 2H, H-1'); 4,33 (t, 2H, $J=6,9$, H-2'); 1,77 (m, 2H, H-3'); 1,32-1,25 (m, 14H, H-4' a H-10'); 0,88 (t, 3H, $J=6,3$, H-11').

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 147,7 (C-4); 121,6 (C-5); 56,3 e 50,4 (C-1' ou C-2'); 31,8 (C-3'); 30,3 (C-4'); 29,5 (C-5'); 29,4 (C-6'); 29,2 (C-7'); 29,0 (C-8'); 26,5 (C-9'); 22,7 (C-10'); 14,1 (C-11').

Composto doht (BAEK *et al.*, 2012)

Figura 51 – Estrutura do composto doht.



FM: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$
MM: $267,42 \text{ g mol}^{-1}$
Rendimento: 72%

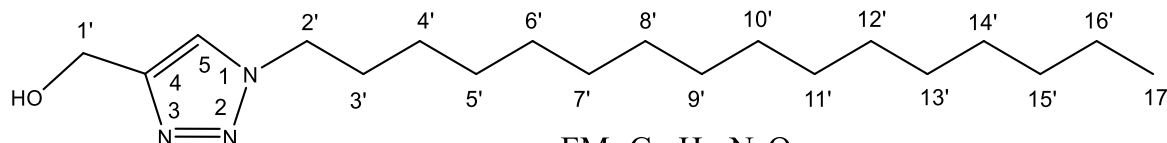
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 7,54 (s, 1H, H-5); 4,59 (s, 2H, H-1'); 4,34 (t, 2H, $J=6,1$, H-2'); 1,89 (m, 2H, H-3'); 1,32-1,25 (m, 18H, H-4' a H-12'); 0,88 (t, 3H, $J=6,8$, H-13').

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 147,8 (C-4); 121,6 (C-5); 56,3 e 50,4 (C-1' ou C-2'); 31,9 (C-3'); 30,3 (C-4'); 29,6-29,3 (C-5' a C-9'); 29,0 (C-10'); 26,5 (C-11'); 22,7 (C-12'); 14,1 (C-13').

Composto hdht (BAEK *et al.*, 2012)

Figura 52 – Estrutura do composto hdht.



FM: $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}$
MM: $323,53 \text{ g mol}^{-1}$
Rendimento: 94%

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 7,53 (s, 1H, H-5); 4,79 (s, 2H, H-1'); 4,34 (t, 2H, $J=7,1$, H-2'); 1,89 (m, 2H, H-3'); 1,31-1,25 (m, 26H, H-4' a H-16'); 0,88 (t, 3H, $J=6,7$, H-17').

RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 147,5 (C-4); 121,6 (C-5); 56,3 e 50,5 (C-1' ou C-2'); 31,9 (C-3'); 30,3 (C-4'); 29,7-29,4 (C-5' a C-13'); 29,0 (C-14'); 26,5 (C-15'); 22,7 (C-16'); 14,2 (C-17').

SAIS IODETO

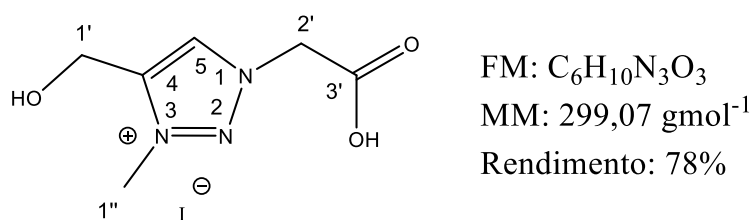
Procedimento para a obtenção dos compostos AchmtI, dhmtI, dohmtI e hdhmtI

Os sais com iodeto foram obtidos a partir 0,5 g (1,0 eq.) dos triazóis precursores Acht, dht, doht e hdht e Iodometano (10,0 eq.) em 5 mL de acetonitrila. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante em refluxo. A formação do produto foi acompanhada por análise de RMN de ^1H de alíquotas retiradas a cada 24 h de reação. Após 72 h, o solvente da reação foi removido sob pressão reduzida obtendo-se os compostos AchmtI, dhmtI, dohmtI e hdhmtI com rendimentos superiores a 78%.

Para a confirmação da presença de iodeto, foi retirada uma alíquota dos produtos e realizado um teste qualitativo com nitrato de prata, a presença deste leva a formação de AgI insolúvel em água. Os testes realizados confirmaram a presença de I^- em solução, indicando a formação dos produtos.

Composto AchmtI (CARMO *et al.*, 2014)

Figura 53 – Estrutura do composto AchmtI.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

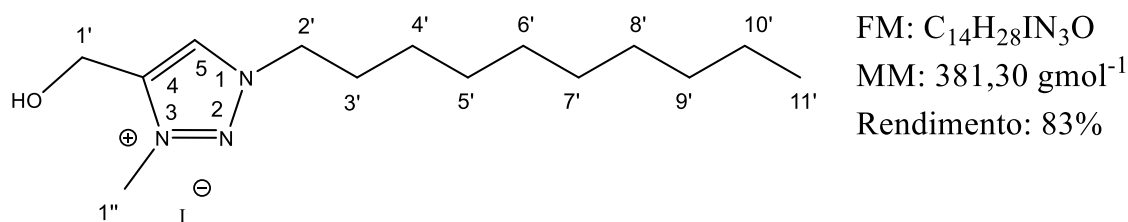
RMN de ^1H (500 MHz, D_2O) δ (ppm), J (Hz): 8,58 (s, 1H, H-5); 5,48 (s, 2H, H-2'); 4,92 (s, 2H, H-1'); 4,31 (s, 3H, H-1'').

RMN de ^{13}C (125 MHz, D_2O /dioxano) δ (ppm): 168,5 (C-3'); 143,1 (C-4); 130,0 (C-5); 54,3 (C-2'); 51,1 (C-1'); 38,0 (C-1'').

Ponto de fusão: 71-73°C

Composto dhmtI

Figura 54 – Estrutura do composto dhmtI.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

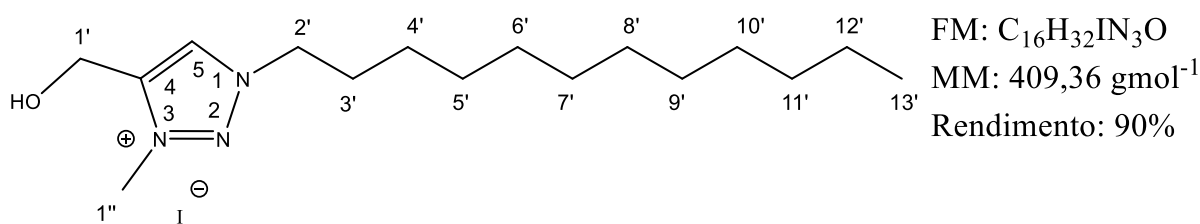
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm), *J* (Hz): 8,96 (s, 1H, H-5); 5,04 (s, 2H, H-1'); 4,63 (t, 2H, *J* = 7,5, H-2'); 4,38 (s, 3H, H-1''); 2,05 (quint, 2H, *J* = 7,4, H-3'); 1,40-1,24 (m, 14H, H-4' a H-10'); 0,88 (t, 3H, *J* = 7,0, H-11').

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 143,8 (C-4); 129,9 (C-5); 54,4 e 52,8 (C-1' ou C-2'); 39,5, (C-1''); 31,9 (C-3'); 29,5 (C-4'); 29,4 (C-5'); 29,3 (C-6'); 29,3 (C-7'); 28,9 (C-8'); 26,2 (C-9'); 22,7 (C-10'); 14,1 (C-11').

Ponto de fusão: 78-79°C

Composto dohmtI

Figura 55 – Estrutura do composto dohmtI.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

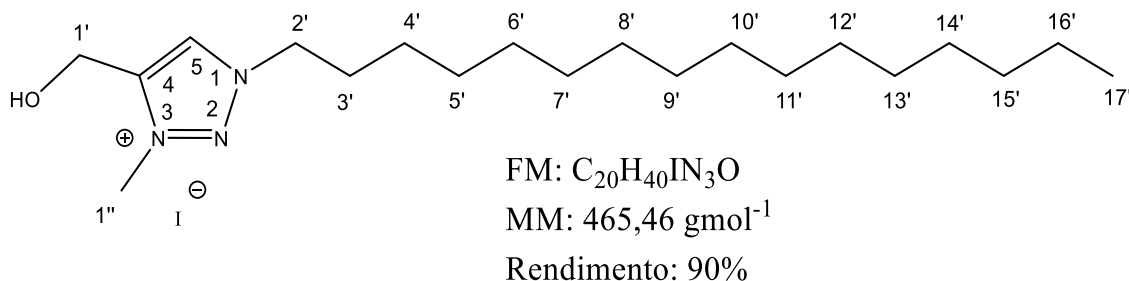
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm), *J* (Hz): 9,01 (s, 1H, H-5); 5,04 (s, 2H, H-1'); 4,63 (t, 2H, *J* = 7,5, H-2'); 4,39 (s, 3H, H-1''); 2,03 (quint, 2H, *J* = 7,4, H-3'); 1,41-1,26 (m, 18H, H-4' a H-12'); 0,88 (t, 3H, *J* = 7,0, H-13').

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 143,9 (C-4); 129,9 (C-5); 54,4 e 52,7 (C-1' ou C-2'); 39,4 (C-1''); 31,9 (C-3'); 29,6-29,3 (C-4' a C-9'); 28,9 (C-10'); 26,2 (C-11'); 22,7 (C-12'); 14,1 (C-13').

Ponto de fusão: 85-87°C

Composto hdhmtI

Figura 56 – Estrutura do composto hdhmtI.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm), *J* (Hz): 8,97 (s, 1H, H-5); 5,03 (s, 2H, H-1'); 4,62 (t, 2H, *J*= 7,5, H-2'); 4,38 (s, 3H, H-1''); 2,02 (m, 2H, H-3'); 1,42-1,27 (m, 26H, H-4' a H-16'); 0,88 (t, 3H, *J*= 7,0, H-17').

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 143,9 (C-4); 129,9 (C-5); 54,4 e 52,8 (C-1' ou C-2'); 39,4 (C-1''); 31,9 (C-3'); 29,7-29,3 (C-4' a C-13'); 28,9 (C-14'); 26,2 (C-15'); 22,7 (C-16'); 14,2 (C-17').

Ponto de fusão: 91-93°C

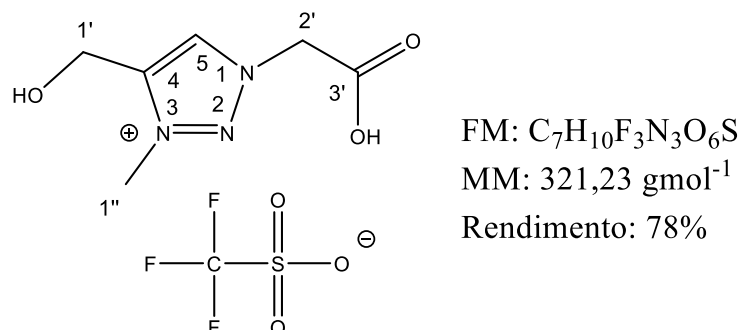
SAIS TRIFLATO

Procedimento para a obtenção dos compostos AchmtTf, dhmtTf, dohmtTf e hdhmtTf

Para a obtenção dos sais triflato, passou-se lentamente a solução dos sais iodeto (0,5 g em 200 mL de etanol) (1,0 eq.) na resina de troca iônica ativada, em seguida as frações contendo a espécie básica (ver seção 3.1.1) foram reunidas em um balão e, em banho de gelo, foi adicionada solução etanólica 1,0 molL⁻¹ de ácido tríflico (1,0 eq.) A mistura reacional foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 30 min. Em seguida, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida obtendo-se os derivados triflato com rendimentos superiores a 78%.

Composto AchmtTf

Figura 57 – Estrutura do composto AchmtTf.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

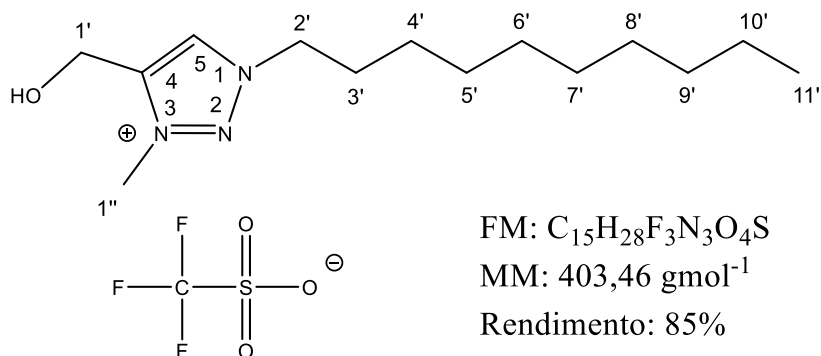
RMN de ¹H (500 MHz, D₂O) δ (ppm), *J* (Hz): 8,58 (s, 1H, H-5); 5,48 (s, 2H, H-2'); 4,92 (s, 2H, H-1'); 4,51 (s, 3H, H-1'').

RMN de ¹³C (125 MHz, D₂O/dioxano) δ (ppm): 168,5 (C-3'); 143,0 (C-4); 130,0 (C-5); 121,3 (quart, *J*= 319,6, CF₃); 54,6 (C-2'); 53,1 (C-1'); 38,6 (C-1'').

Ponto de fusão: Líquido à temperatura ambiente.

Composto dhmtTf

Figura 58 – Estrutura do composto dhmtTf.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

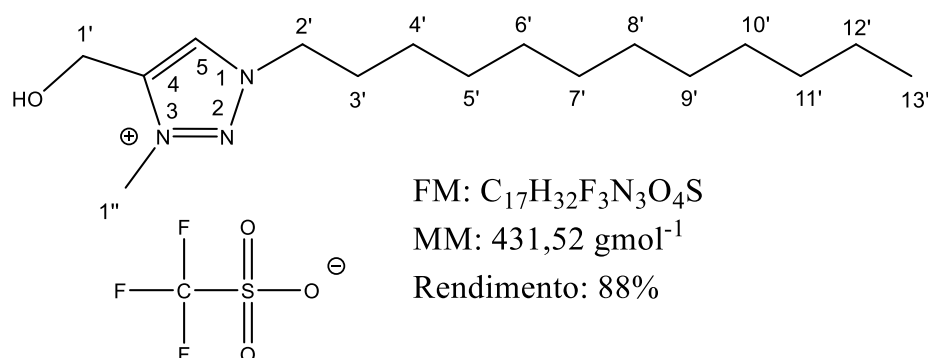
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm), *J* (Hz): 8,52 (s, 1H, H-5); 4,87 (s, 2H, H-1'); 4,50 (t, 2H, *J*= 7,6, H-2'); 4,27 (s, 3H, H-1''); 3,79 (s, 1H, OH); 1,98 (quint, 2H, *J*= 7,3, H-3'); 1,37-1,26 (m, 14H, H-4' a H-10'); 0,88 (t, 3H, *J*= 7,0, H-11'). RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 143,9 (C-4); 129,0 (C-5); 120,3 (quart, *J*= 319,7, CF₃); 54,0 e 52,7 (C-1' ou C-2');

38,2, (C-1''); 31,8 (C-3'); 29,4 (C-4'); 29,3 (C-5'); 29,2 (C-6'); 29,2 (C-7'); 28,8 (C-8'); 26,1 (C-9'); 22,7 (C-10'); 14,1 (C-11').

Ponto de fusão: Líquido à temperatura ambiente.

Composto dohmtTf

Figura 59 – Estrutura do composto dohmtTf.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

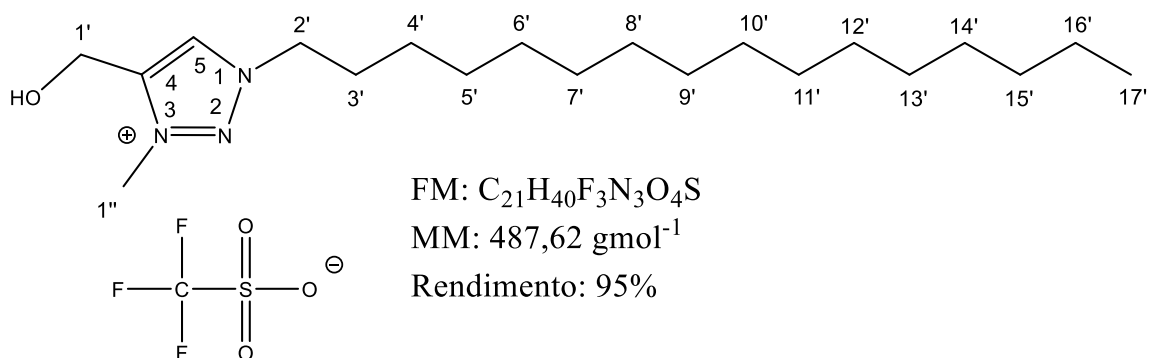
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm), *J* (Hz): 8,51 (s, 1H, H-5); 4,88 (s, 2H, H-1'); 4,50 (t, 2H, *J* = 7,5, H-2'); 4,28 (s, 3H, H-1''); 1,98 (quint, 2H, *J* = 7,5, H-3'); 1,36-1,26 (m, 18H, H-4' a H-12'); 0,88 (t, 3H, *J* = 7,0, H-13').

RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 143,9 (C-4); 129,0 (C-5); 120,2 (quart, *J* = 319,5, CF₃); 54,1 e 52,7 (C-1' ou C-2'); 38,2 (C-1''); 31,9 (C-3'); 29,6-29,3 (C-4' a C-8'); 29,2 (C-9'); 28,8 (C-10'); 26,1 (C-11'); 22,7 (C-12'); 14,1 (C-13').

Ponto de fusão: 55-56°C

Composto hdhmtTf

Figura 60 – Estrutura do composto hdhmtTf.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 8,52 (s, 1H, H-5); 4,89 (s, 2H, H-1'); 4,50 (t, 2H, $J=7,5$, H-2'); 4,28 (s, 3H, H-1''); 1,98 (quint, 2H, $J=7,4$, H-3'); 1,35-1,25 (m, 26H, H-4' a H-16'); 0,88 (t, 3H, $J=6,9$, H-17').

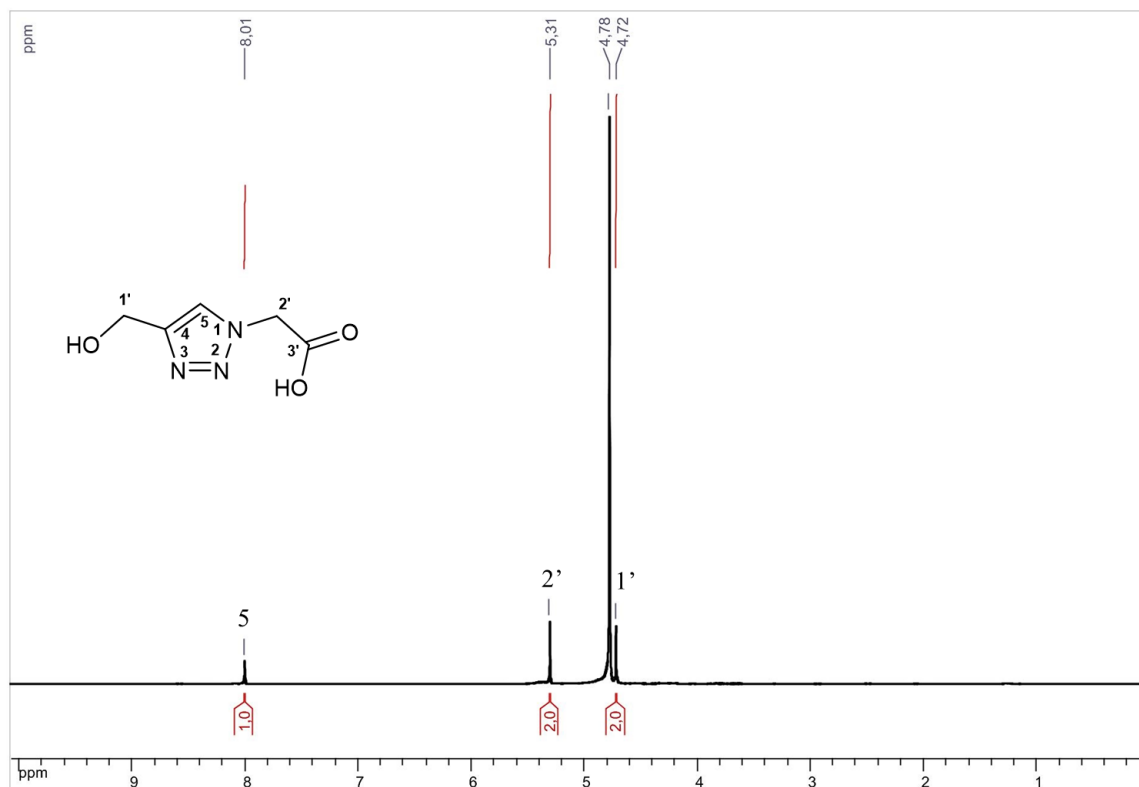
RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 143,9 (C-4); 129,0 (C-5); 120,2 (quart, $J=319,3$, CF_3); 54,1 e 52,8 (C-1' ou C-2'); 38,2 (C-1''); 31,9 (C-3'); 29,7-29,3 (C-4' a C-12'); 29,1 (C-13'); 28,8 (C-14'); 26,1 (C-15'); 22,7 (C-16'); 14,1 (C-17').

Ponto de fusão: 61-63°C

ESPECTROS DE RMN

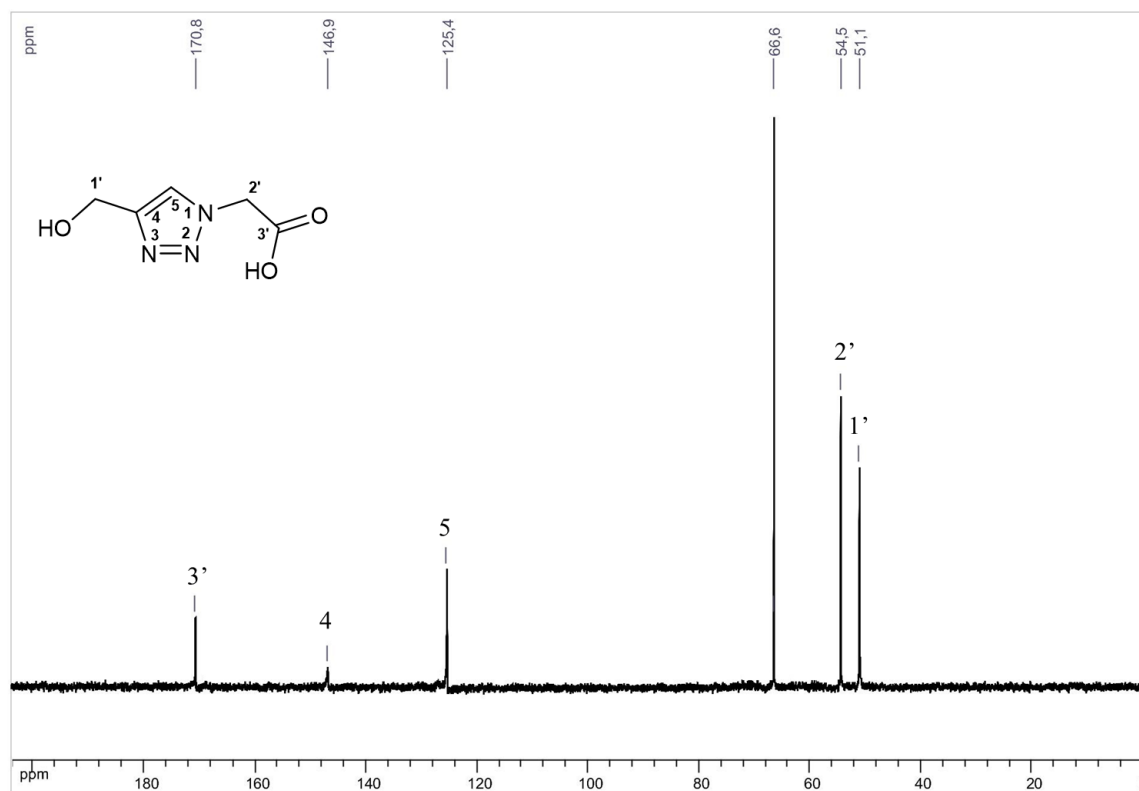
1,2,3-TRIAZÓIS

Figura 61 – Espectro de RMN de ^1H do Acht (500 MHz, D_2O).



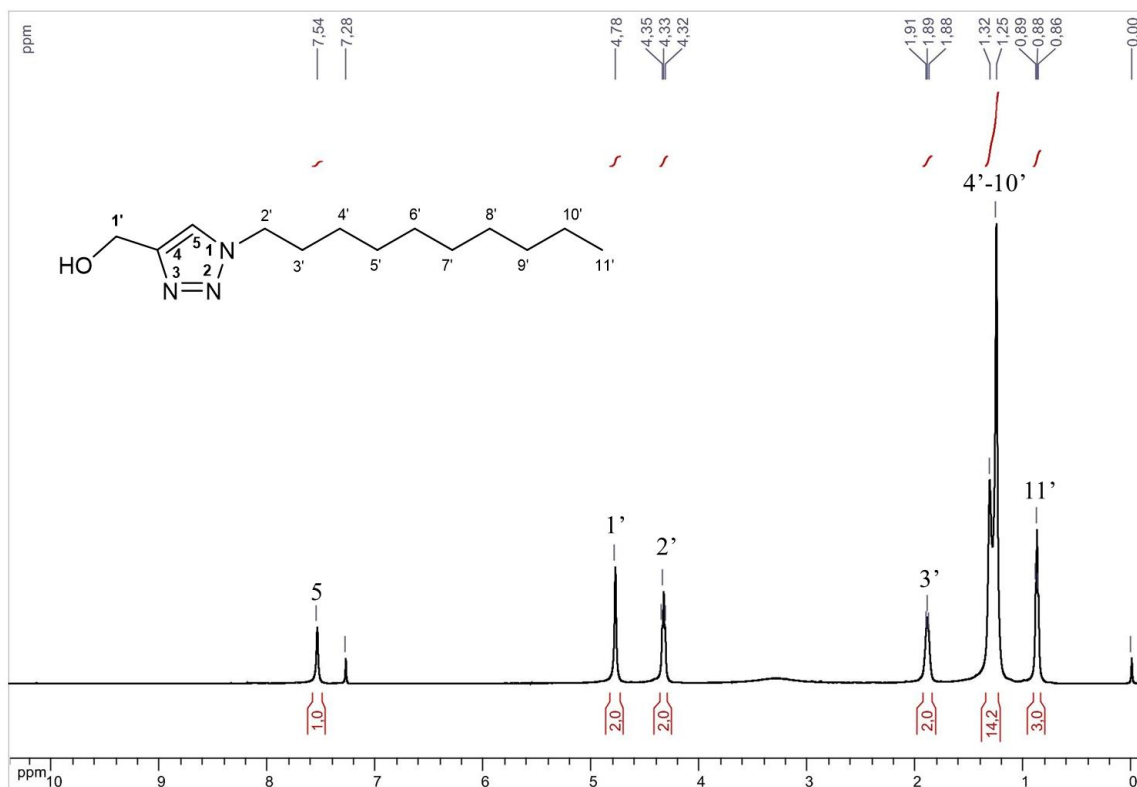
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 62 – Espectro de RMN de ^{13}C do Acht (125 MHz, D_2O /dioxano).



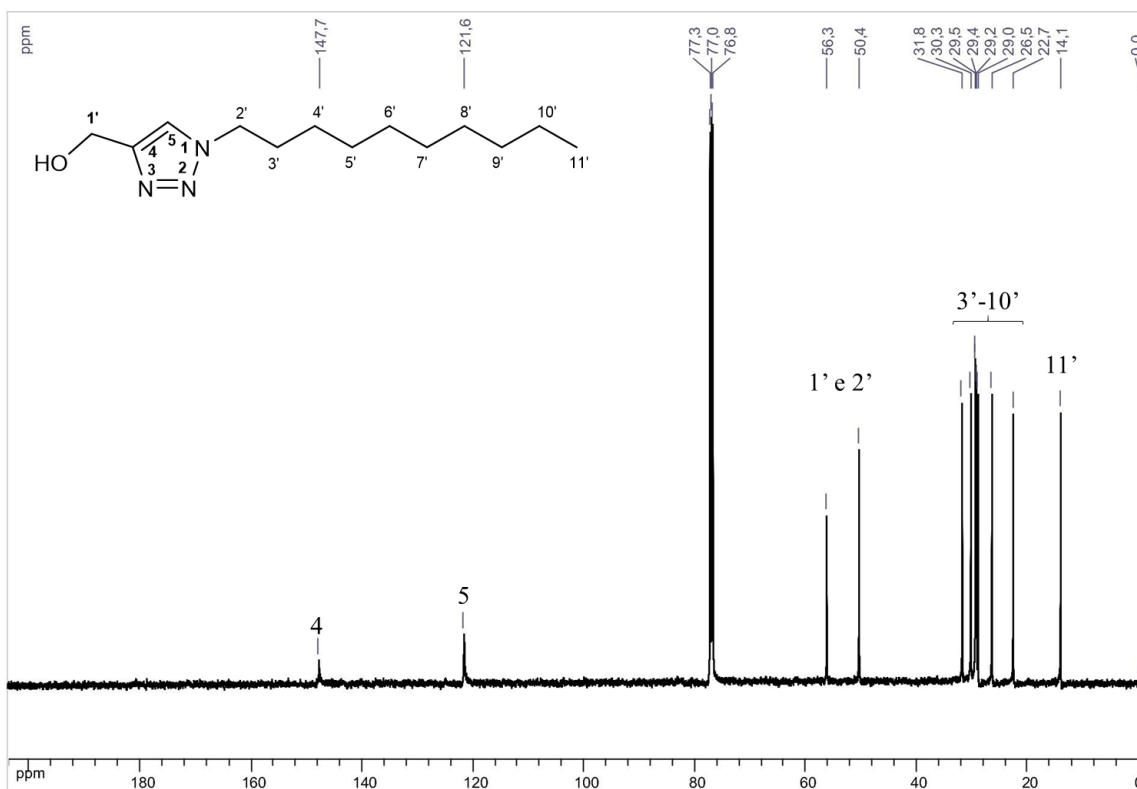
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 63 – Espectro de RMN de ^1H do dht (500 MHz, CDCl_3).



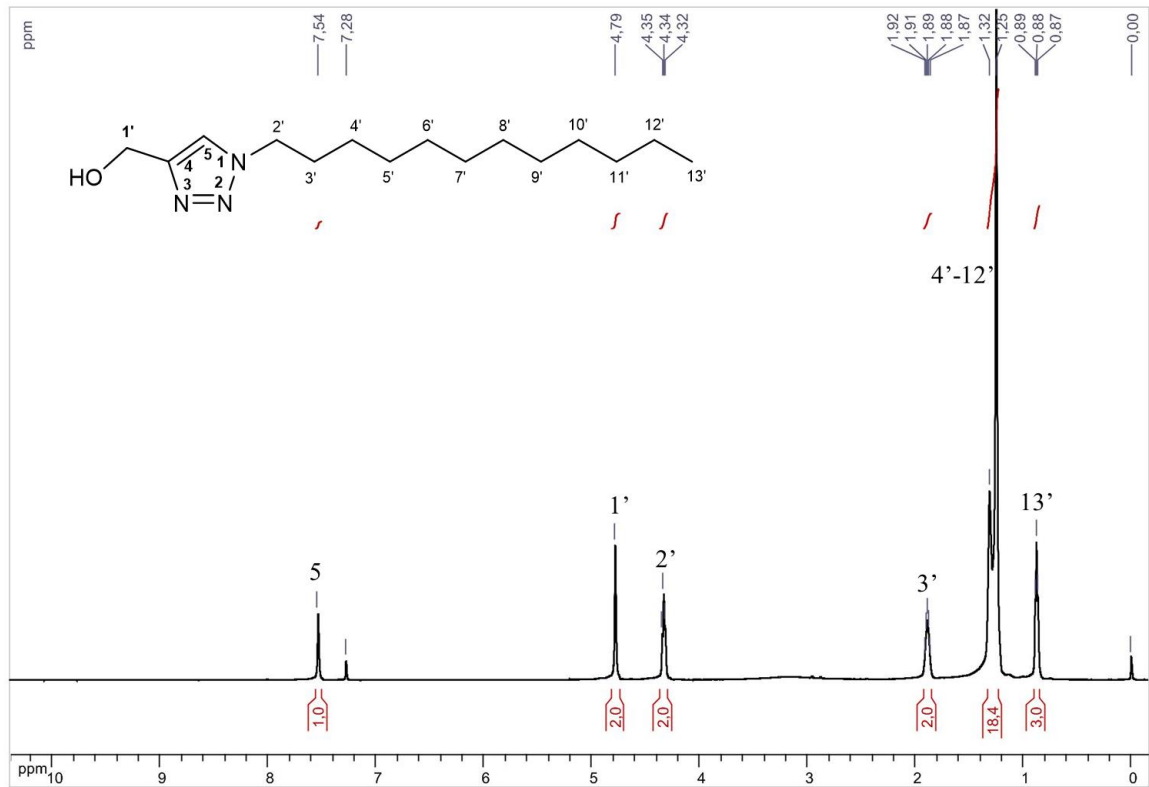
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 64 – Espectro de RMN de ^{13}C do dht (125 MHz, CDCl_3).



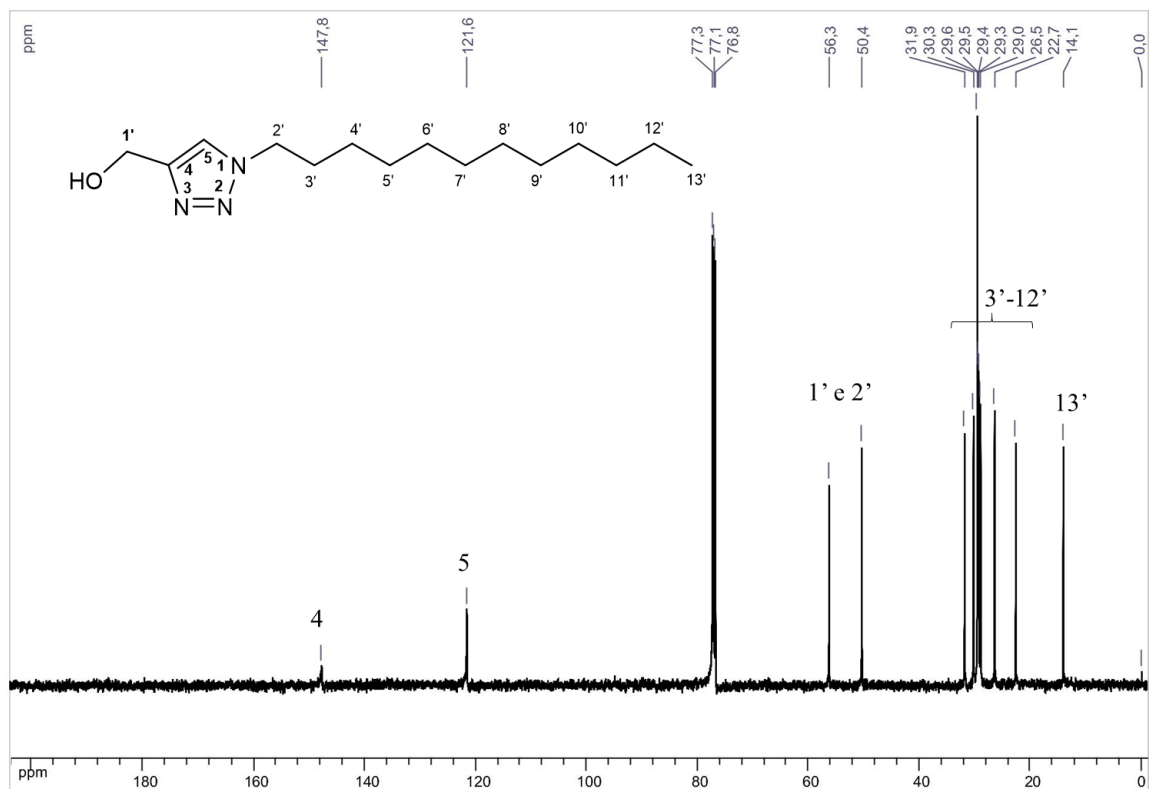
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 65 – Espectro de RMN de ^1H do doht (500 MHz, CDCl_3).



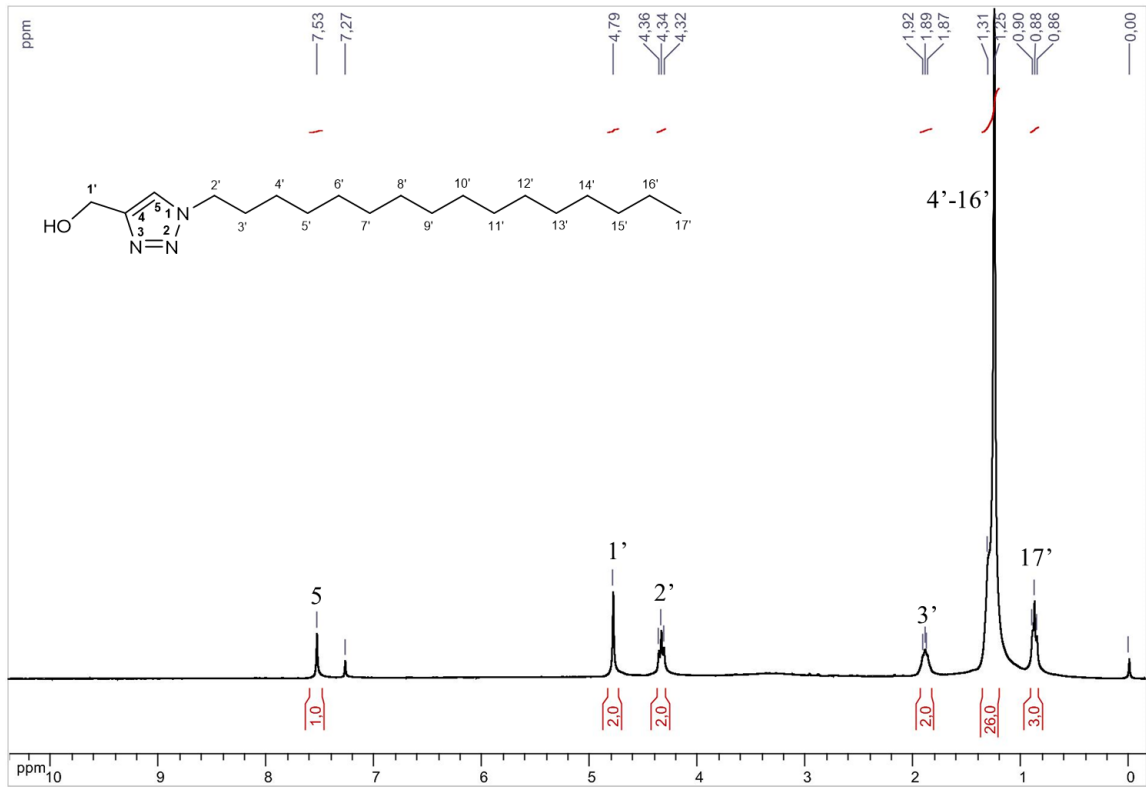
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 66 – Espectro de RMN de ^{13}C do doht (125 MHz, CDCl_3).



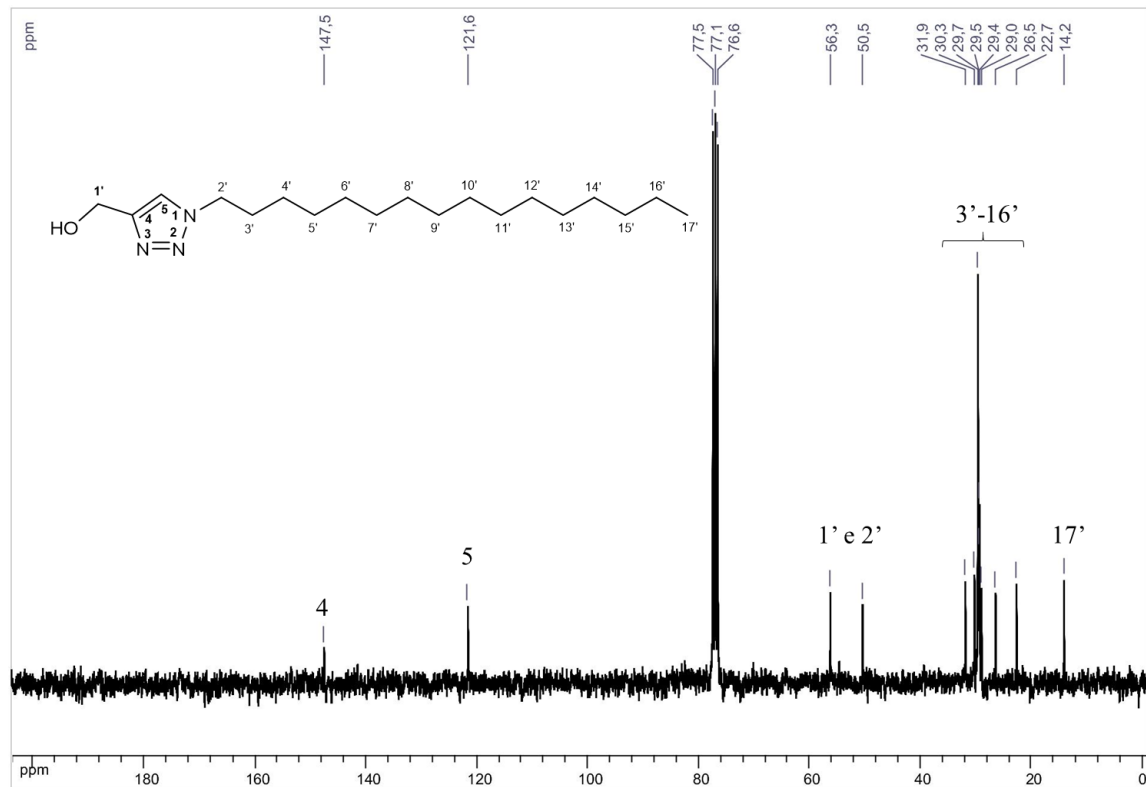
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 67 – Espectro de RMN de ^1H do hdht (500 MHz, CDCl_3).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 68 – Espectro de RMN de ^{13}C do hdht (125 MHz, CDCl_3).

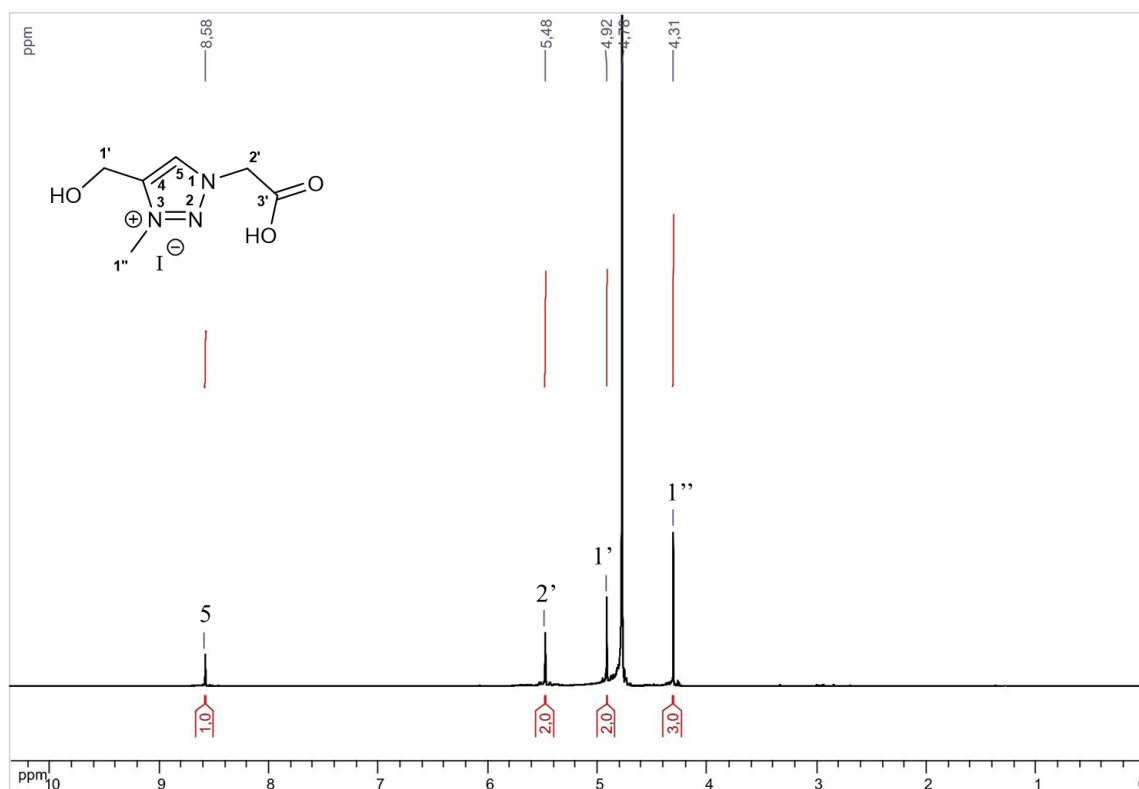


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

ESPECTROS DE RMN

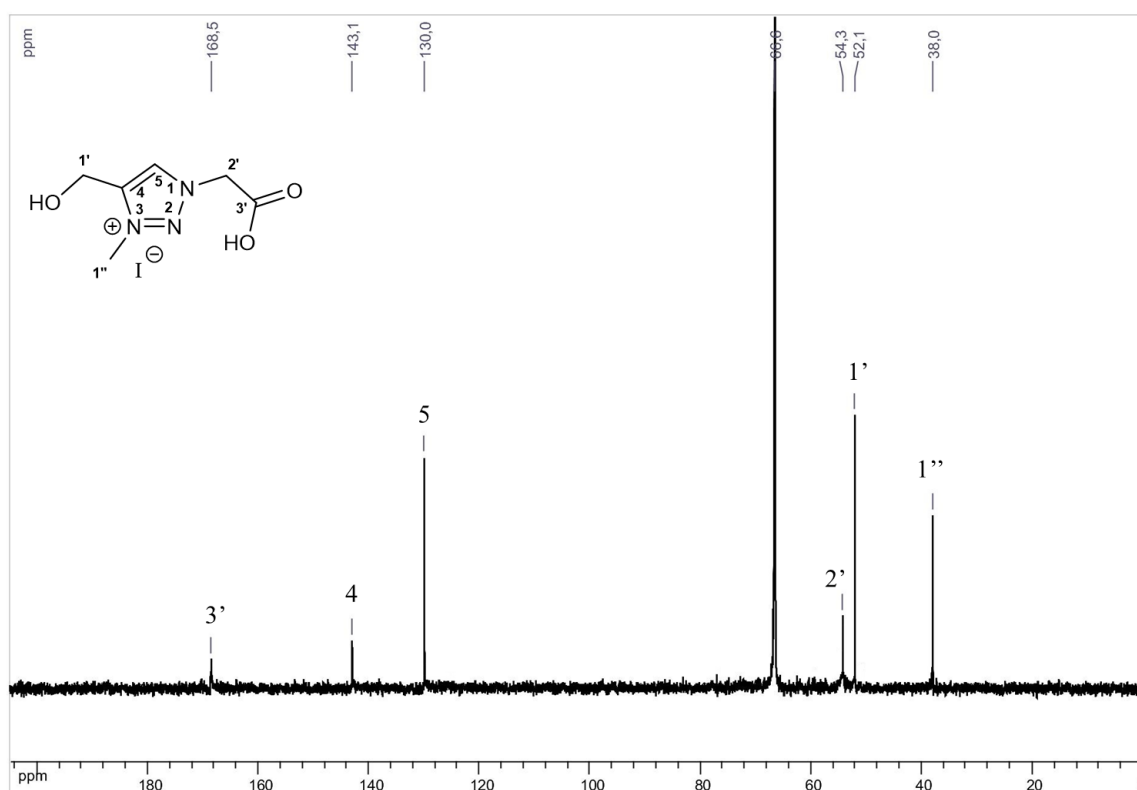
SAIS IODETO

Figura 69 – Espectro de RMN de ^1H do AchmtI (500 MHz, D_2O).



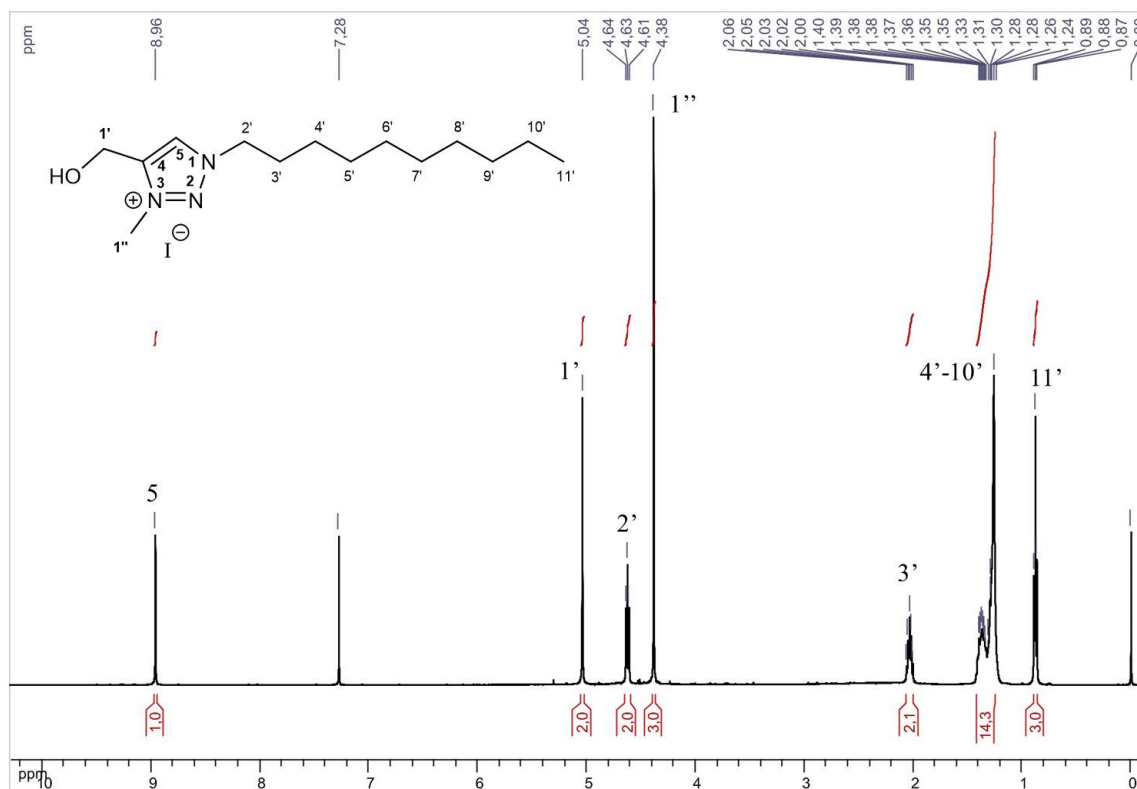
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 70 – Espectro de RMN de ^{13}C do AchmtI (125 MHz, D_2O /dioxano).



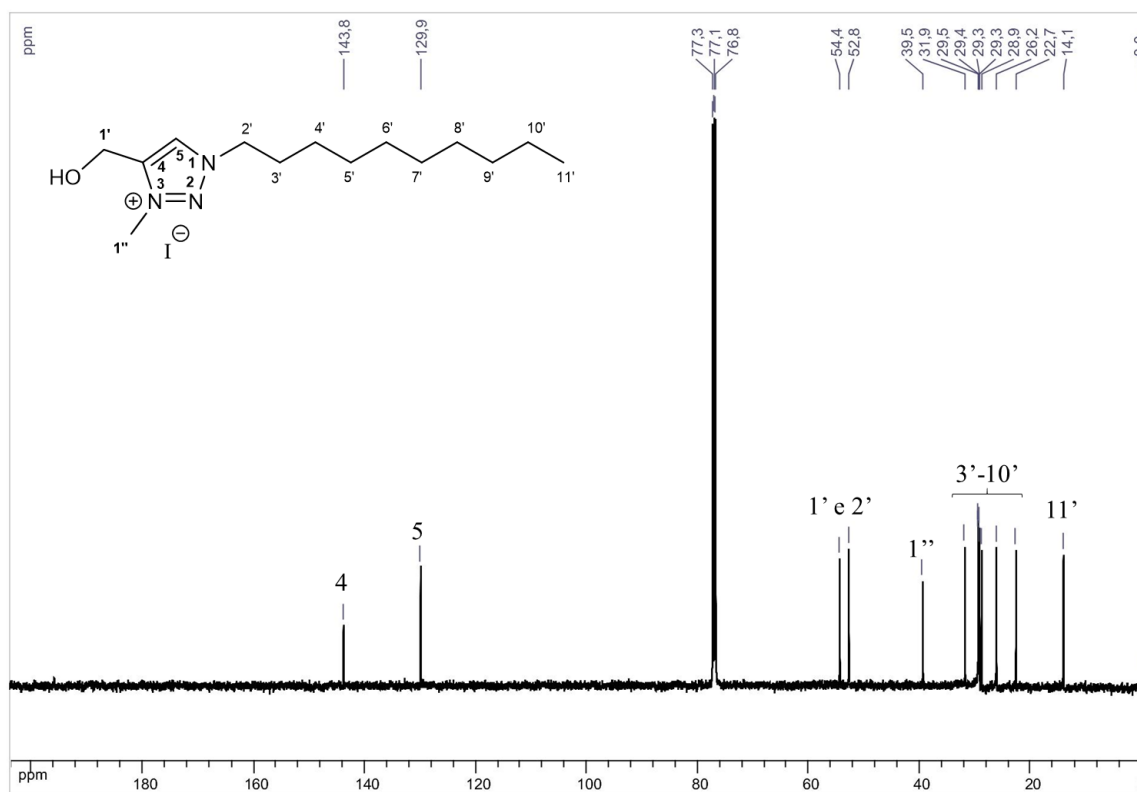
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 71 – Espectro de RMN de ^1H do dhmtI (500 MHz, CDCl_3).

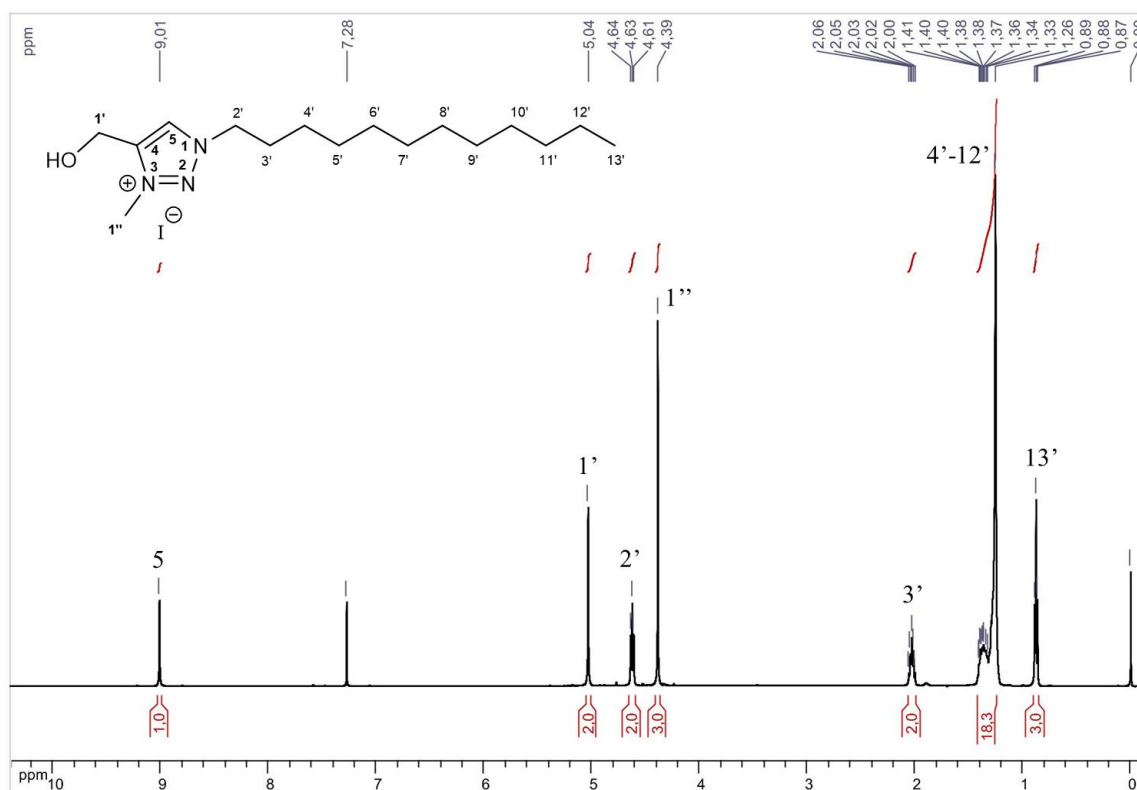


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

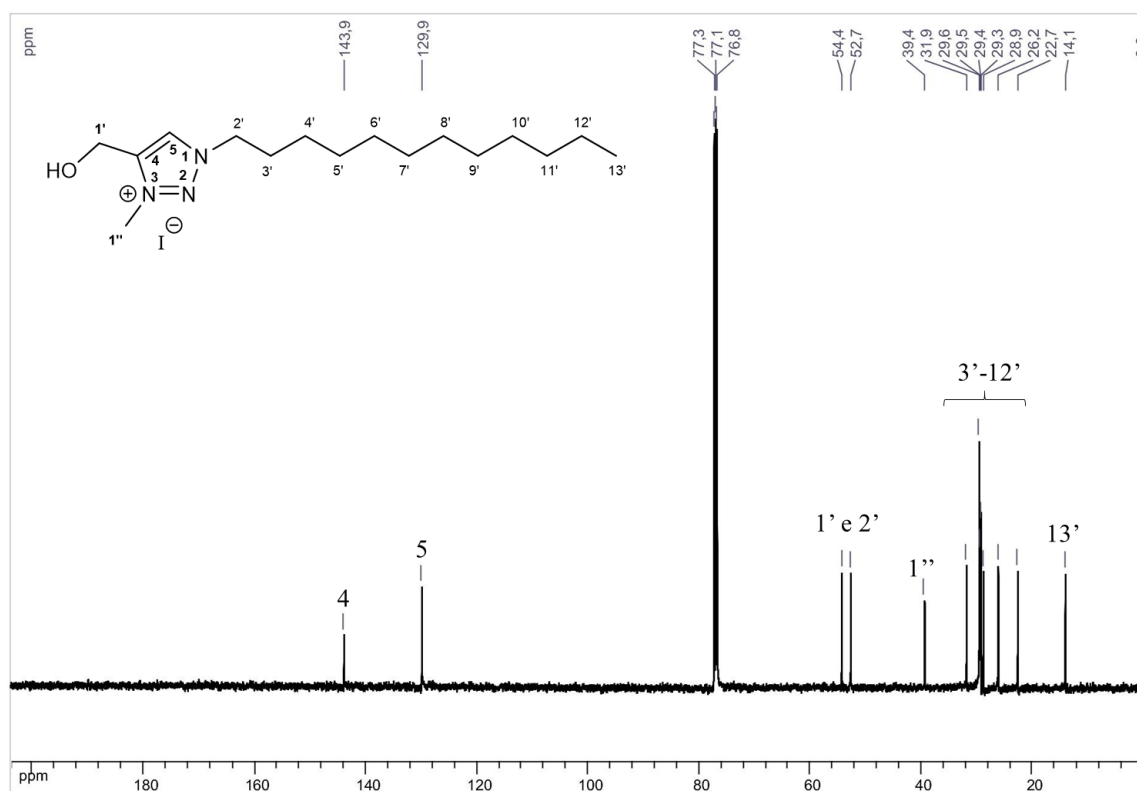
Figura 72 – Espectro de RMN de ^{13}C do dhmtI (125 MHz, CDCl_3).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

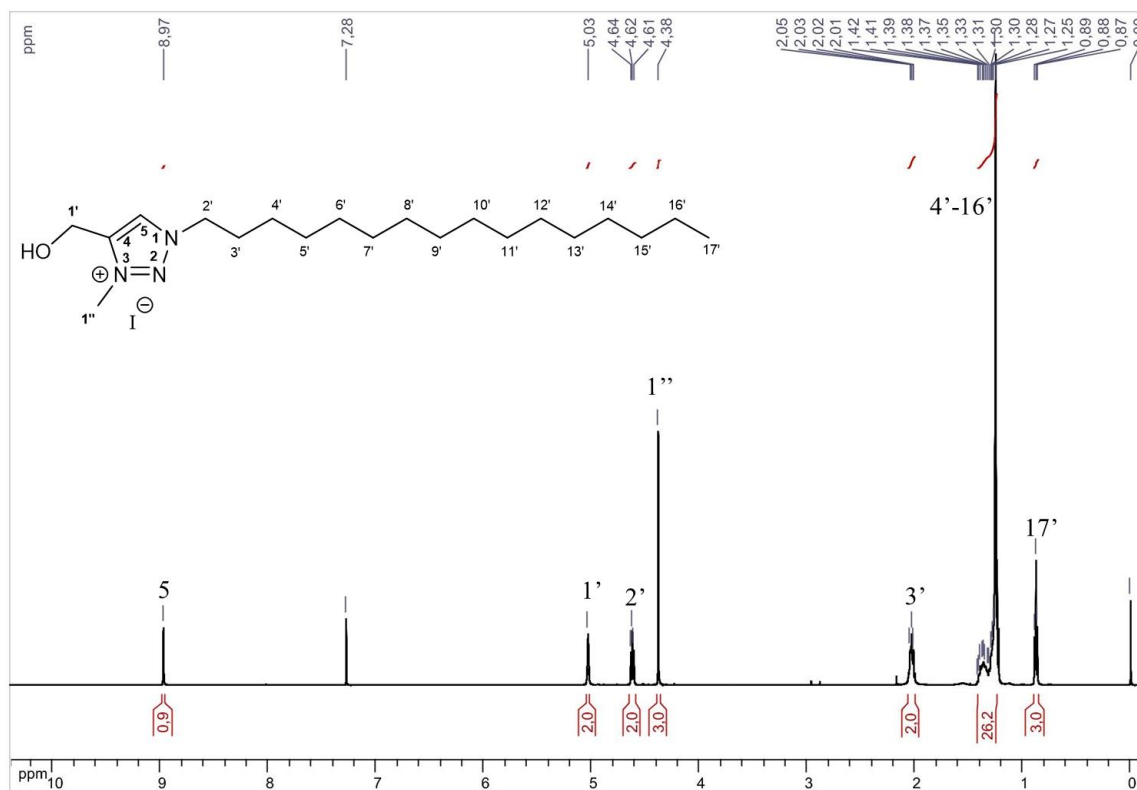
Figura 73 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtI (500 MHz, CDCl_3).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 74 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtI (125 MHz, CDCl_3).

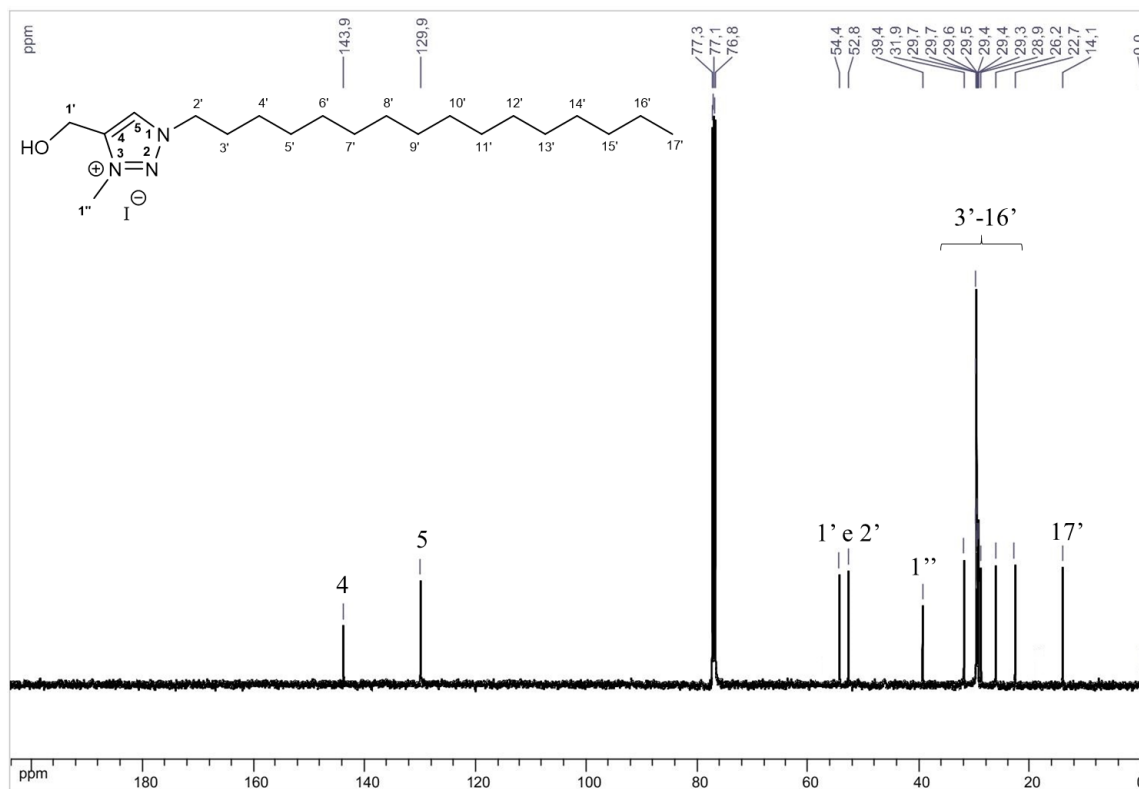
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 75 – Espectro de RMN de ^1H do hdhmtI (500 MHz, CDCl_3).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 76 – Espectro de RMN de ^{13}C do hdhmtI (125 MHz, CDCl_3).

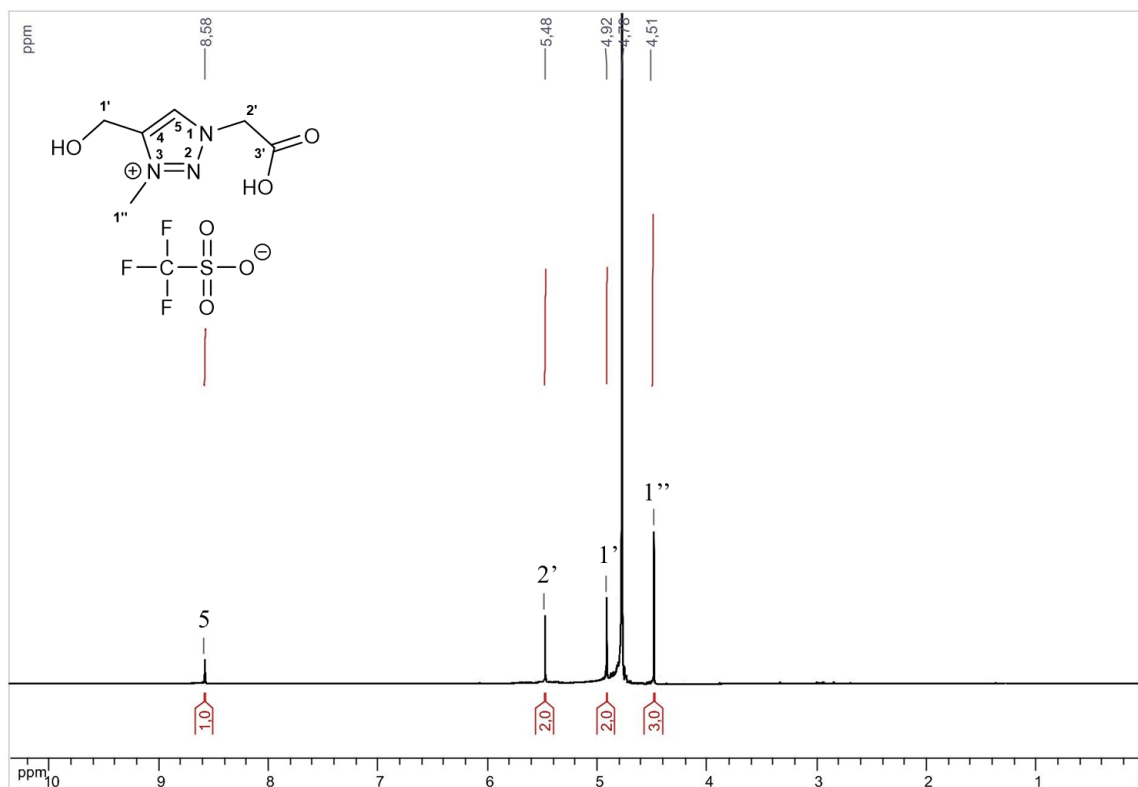


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

ESPECTROS DE RMN

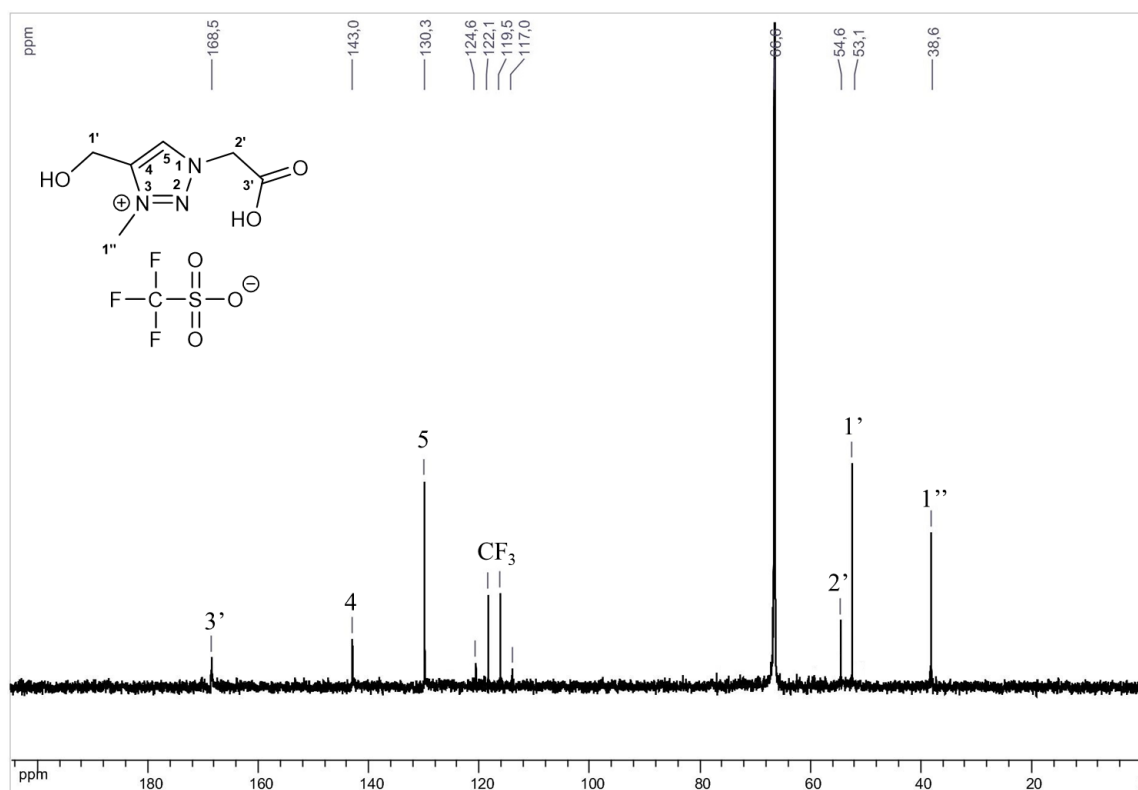
SAIS TRIFLATO

Figura 77 – Espectro de RMN de ^1H do AchmtTf (125 MHz, D_2O).

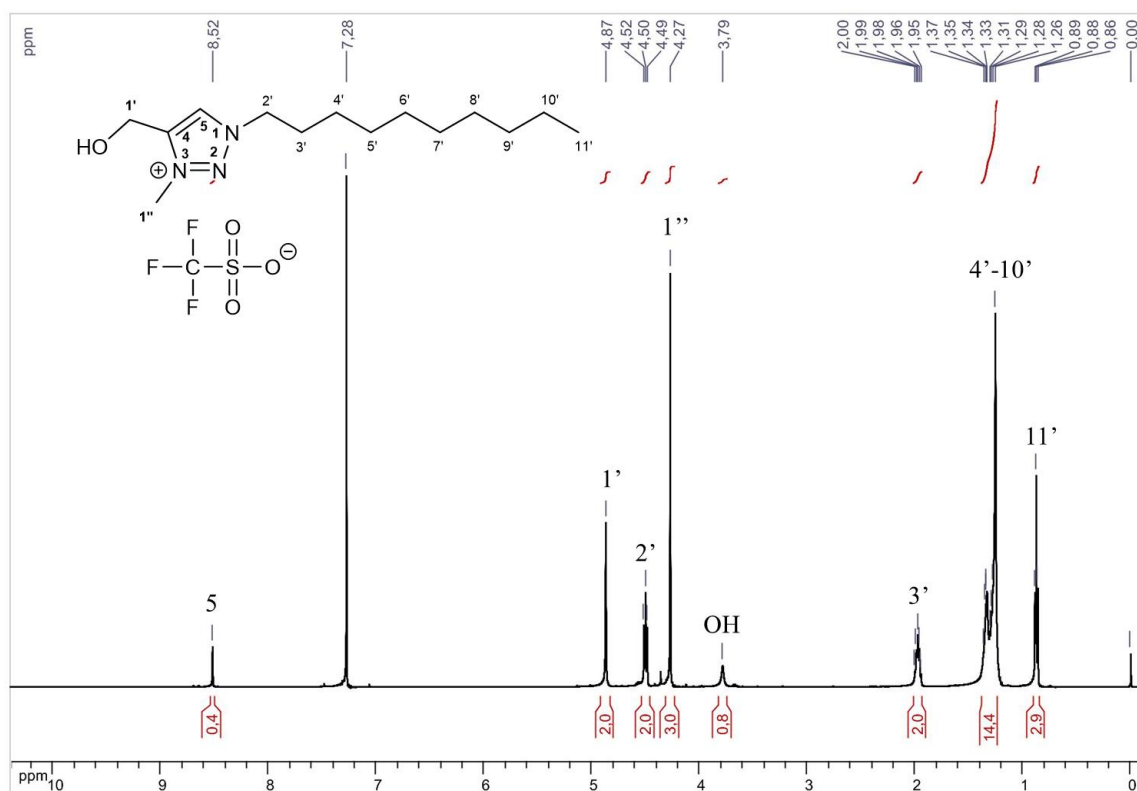


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

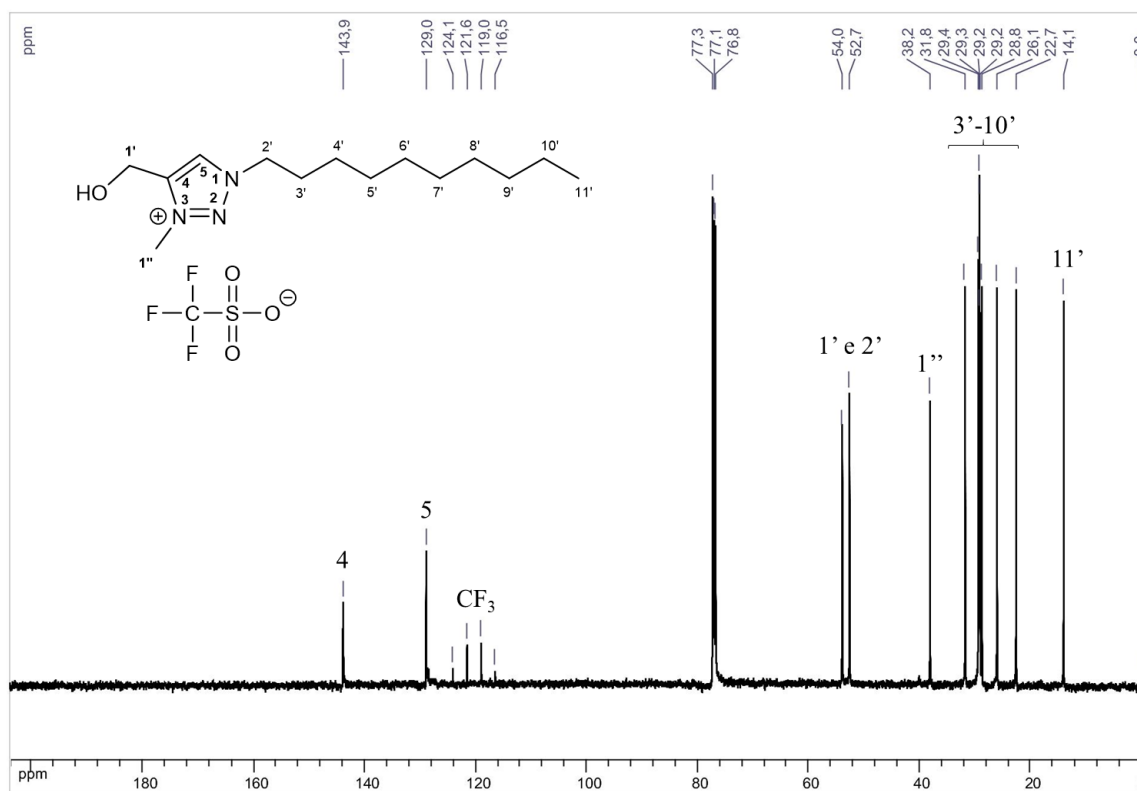
Figura 78 – Espectro de RMN de ^{13}C do AchmtTf (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{dioxano}$).



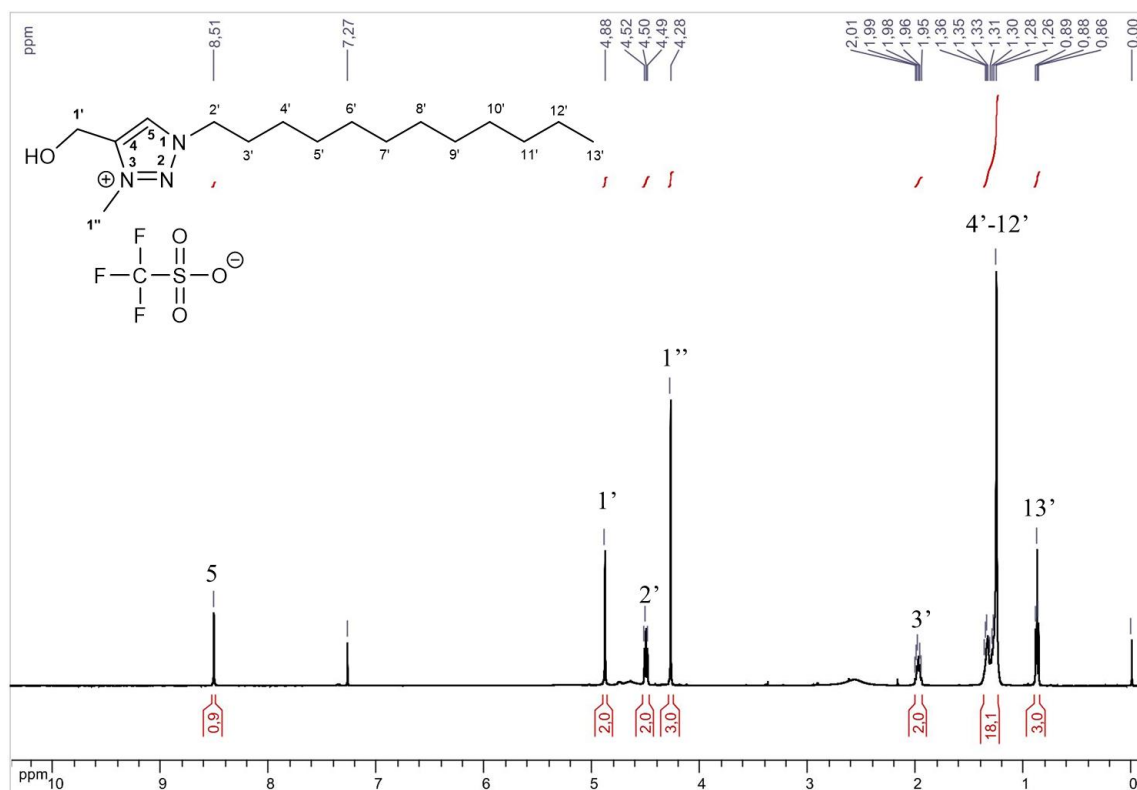
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 79 – Espectro de RMN de ^1H do dhmtTf (500 MHz, CDCl_3).

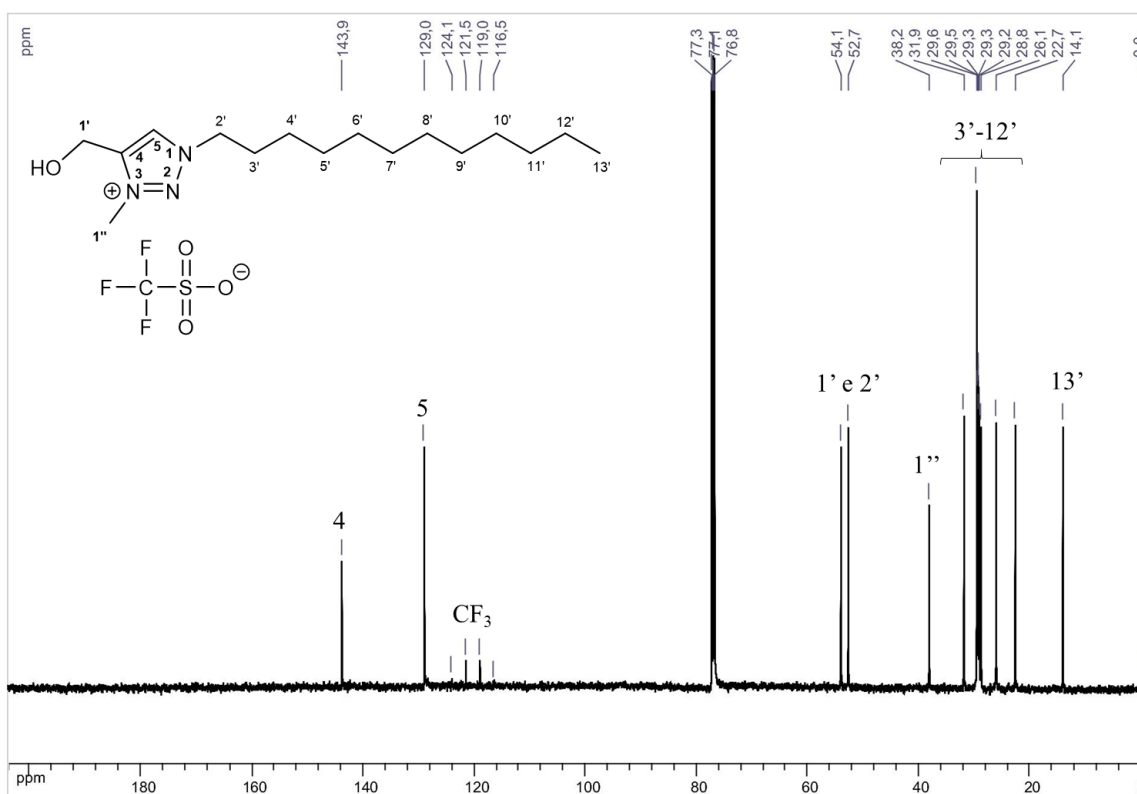
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 80 – Espectro de RMN de ^{13}C do dhmtTf (125 MHz, CDCl_3).

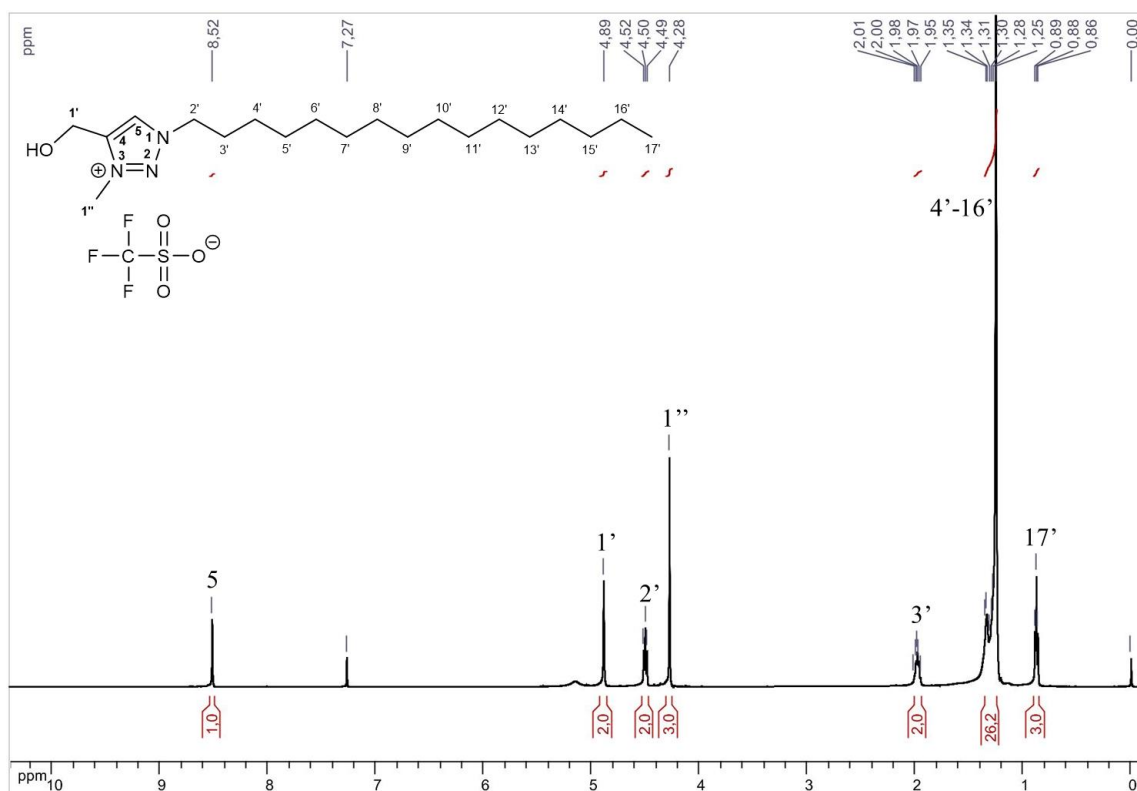
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 81 – Espectro de RMN de ^1H do dohmtTf (500 MHz, CDCl_3).

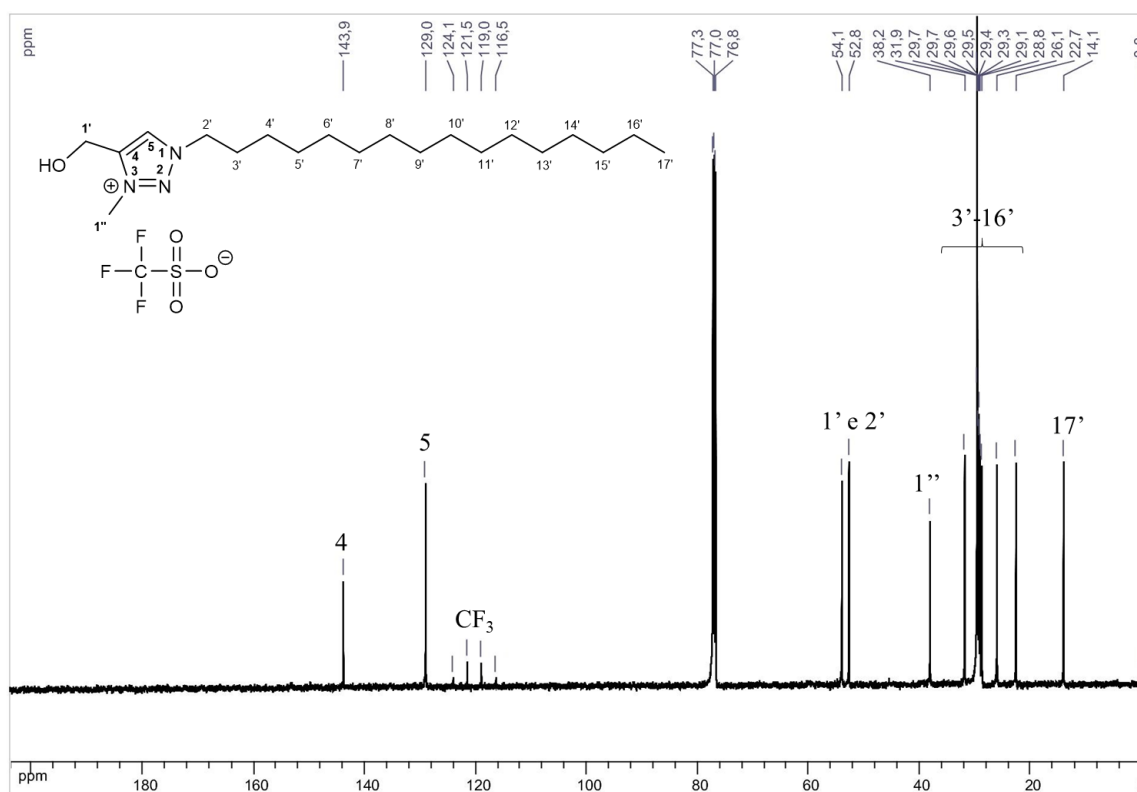
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 82 – Espectro de RMN de ^{13}C do dohmtTf (125 MHz, CDCl_3).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 83 – Espectro de RMN de ^1H do hdhmtTf (500 MHz, CDCl_3).

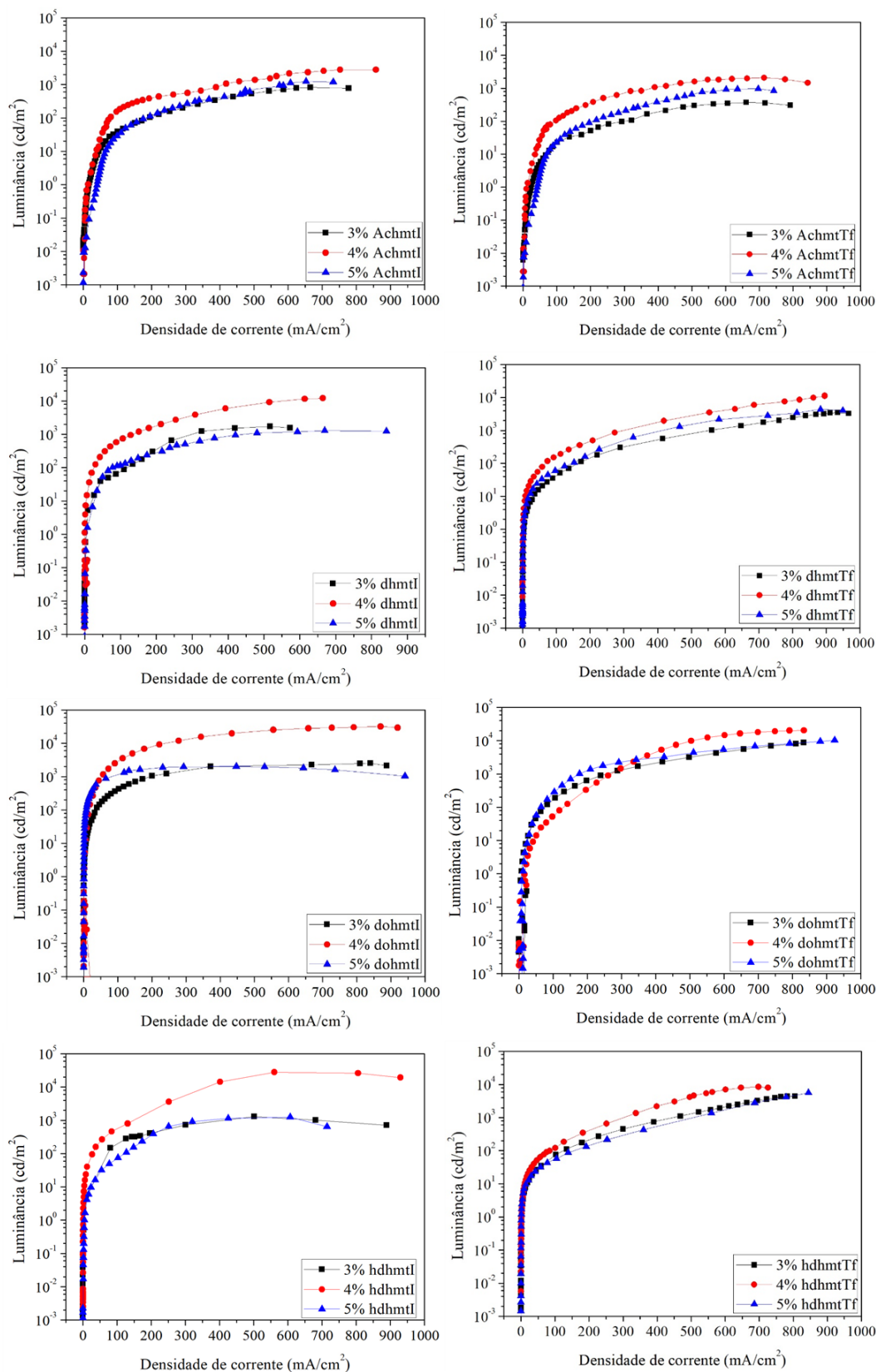
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 84 – Espectro de RMN de ^{13}C do hdhmtTf (125 MHz, CDCl_3).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

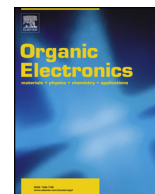
CARACTERIZAÇÃO OPTOELETRÔNICA

Figura 85 – Otimização da concentração de LI na CA das LEECs.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

ANEXO – Artigo publicado sobre o tema da tese



High efficient Light-Emitting Electrochemical Cells based on ionic liquids 1, 2,3-triazolium

Pedro Henrique F. Stroppa^{a,b,**}, Jefferson S. Martins^{b,c}, Rodrigo C. Dias^b, Cristian A.M. Salla^d, Ivan H. Bechtold^d, Cristiano Legnani^{b,c}, Benjamin Fragneaud^{b,c}, Welber G. Quirino^{b,c,*}, Adilson David da Silva^a

^a Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, Juiz de Fora, Minas Gerais, 36036-900, Brazil

^b Grupo de Nanociências e Nanotecnologia (Nano), Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, Juiz de Fora, Minas Gerais, 36036-900, Brazil

^c Centro de Estudos em Materiais, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, Juiz de Fora, Minas Gerais, 36036-900, Brazil

^d Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 88040-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

1,2,3-Triazolium
Ionic liquids
Light-Emitting Electrochemical Cells
MEH-PPV
Organic electronics

ABSTRACT

The Light-Emitting Electrochemical Cell (LEEC) is one of the simplest kind of electroluminescent solid-state devices. Generally, they are fabricated with only one emitting material layer (EML), so-called active emission layer, that consist of an emitter material mixed with an ionic electrolyte. Apart from the electrolyte, their structure is similar to that of a single layer organic light-emitting diode (OLED). Not only LEECs assemble most of OLEDs applications and their technological advantages, but they also bring additional ones such as (i) low dependence of the electrodes work function, (ii) low dependence to the EML thickness, (iii) low operation voltage and high brightness and finally (iv) LEECs can be printed or sprayed in large areas. To investigate the performance of ionic liquid (IL) based devices we synthesized four organic salts that were compared with devices using four inorganic salts commonly used as electrolyte for LEECs. All devices were fabricated with a commercial poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) as emitter polymer. As a result, we showed that the best device performance was achieved with the Ionic Liquid 1-dodecyl-4-(hydroxymethyl)-3-methyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium iodide (dohmtI) presenting a current efficiency of 3.6 cd/A, an external quantum efficiency (EQE) of 1.4% as well as a luminance of 3.2×10^4 cd/m². Despite the use of MEH-PPV, a polymer not so efficient when compared to the state-of-art of the novel polymers employed nowadays, our realization showed these new ILs have been able to provide the specific requirements of the LEEC devices.

1. Introduction

The last decades, Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) turned out to be one of the most promising light emitting technology. Indeed, among several other properties, they are energetically more efficient, exhibit wide sight angles as well as high brightness, along with the possibility of being produced over flexible substrates [1–6]. However, a highly efficient OLED is usually developed with a complex multilayer structure as: charge injection layer, charge transport layer, charge barrier layer, an emission layer, which raises its cost when it comes to commercial applications. In this context, a very promising alternative to

the OLEDs are the Light-Emitting Electrochemical Cell (LEEC) - also abbreviated LEC, that is a kind of device that has attracted great attention in recent years in the field of Organic Electronics. The LEECs were originally introduced in 1995 by Pei and co-workers in order to enhance the injections of charge carriers into luminescent conjugated polymers [7,8]. The LEECs are planar layered devices, which in its simplest architecture can be produced as one emitting material layer (EML) or active layer that comprises a blend of an electroluminescent organic semiconductor and an electrolyte (mobile ions) sandwiched between an anode and a cathode [9,10]. This kind of device offers some benefits, such as (i) low dependence on the EML thickness – then LEECs

* Corresponding author. Grupo de Nanociências e Nanotecnologia (Nano), Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, Juiz de Fora, Minas Gerais, 36036-900, Brazil.

** Corresponding author. Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, Juiz de Fora, Minas Gerais, 36036-900, Brazil.

E-mail addresses: pedrohenrique@ice.ufjf.br (P.H.F. Stroppa), wgquirino@fisica.ufjf.br (W.G. Quirino).

<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.043>

Received 11 December 2018; Received in revised form 15 May 2019; Accepted 23 May 2019

Available online 25 May 2019

1566-1199/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

can be printed or sprayed in large area; (ii) low dependence on the work functions of the electrodes, allowing them to be made, for example, of the same material and operate in both polarities; (iii) low operation voltage and high brightness [9,11–16]. Thus, due to manufacturing simplicity, the LEECs can be printed on big areas over several substrate types including flexible ones, with a low production cost when compared with others lighting technologies processes, making them a possible choice for many lighting applications [17,18].

Although they have many advantages, one of the problems showed by some LEECs is the low operational response time, that depends on the physical displacement of ions in the EML when a bias voltage is applied. In this context, many researcher groups are working in a way of solving these problems to put those materials on the market, as an example, in 2012, Tordera and Costa [19,20] demonstrated that the turn-on time of some devices can be reduced by using a pulsed current process.

A basic LEEC emitting layer is frequently made of a light emitter material mixed together a polymeric electrolyte or compounds containing ionic species. Nowadays, there are a lot of kind of emitting materials that are being used in LEECs, such as ionic transition metal complexes, in which the most popular and highest-performing class are cationic iridium (III) complexes. However, some LEECs containing ionic transition metal complexes could present issues as heavy metal environmental pollution (i.e.: Cr, Zn, Cd, Ir, Pb, etc.) and in some cases, difficult chemical design or high costs. Even so, copper (I) complexes are a good alternative when compared with other metals, because their synthesis is relatively simple. The first LEEC reported using a copper complex as a luminescent material was in 2005 by Fu and co-workers [21]. This paper initiate a series of works where devices were fabricated using copper complexes, [22–28] and recently Costa, Armaroli, et al. published a review about LEECs employing copper complexes [29]. One can find other emitting material in LEECs such as small molecules, [30–33] quantum dots [34–37], perovskite nanoparticles, [38,39] many conjugated polymers have also been employed, among them the poly(1,4-phenylene vinylene)s (PPVs), [40] poly(*p*-phenylene)s (PPPs), polyfluorenes (PFs), and polythiophenes (PTs) [41].

In 2008, for the first time, a non-ionic small molecule was introduced into LEEC by Hill [42]. In this work the authors used a perylene-based organic small molecule mixture with an inorganic salt for electrochemical doping. Bader et al. reported in 2011 LEECs based on Quantum dots, the use of these materials has attracted attention, especially in lighting applications due to their optical properties and several color emission [43] and recently, Aygüler and co-workers published the first LEEC based on perovskites with luminance around 2 cd/m². [44].

Regarding the polymeric electrolyte, a system widely used is the poly(ethylene oxide) (PEO) mixed with inorganic salts, such as potassium trifluoromethanesulfonate (KCF₃SO₃) [45] and lithium trifluoromethanesulfonate (LiCF₃SO₃). Ion conducting polymers are usually incorporated into the EML to avoid phase separation between nonpolar light-emitting materials and polar salts. These elements can also promote the separation of the *p*-type and the *n*-type regions [46].

Some research groups have replaced the polymeric blend of the LEECs for a single material that belongs to a class of organic salt called Ionic Liquids (ILs) [14,47–49]. The IL chemistry is a very promising area with a wide applicability in organic synthesis, [50] catalyses, organocatalysis and biocatalysis, [51–55] in electrochemistry as an electrolyte, [56] solvents for the green chemistry [50] and LEECs [14]. An IL is a material that has a melting point lower than 100 °C and present, generally, electrochemical stability, high ionic mobility, high boiling point when compared with common organic solvents, good electrical properties and, they are easily synthesized. The IL properties are determined by the ions structure and their ionic interaction. They usually are compounds with a big asymmetric organic cation and inorganic or organic anions [57]. Several ILs class have been reported with *N*-heterocyclics cations are the most used [47]. Among them, the

imidazole salts represent the most explored in this area and many of them are commercially available. The substitution of the polymeric blend for ILs can grant the LEECs a great interaction between the ILs and emitting material leading to more homogeneous thin film [14]. The presence of ionic species improves the charge injection at electrode interfaces, promoting the polymer electrochemistry doping and as a result, a significant increase in the LEECs efficiency when compared to PLEDs [14].

Li et al. [14] showed that higher the lipophilicity of imidazolium ILs in polymeric blends based on poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) can guarantee a better interaction between molecules of IL and MEH-PPV. Based on this argument, we synthesized new ILs derivative from 1,2,3-triazolium containing different numbers of carbon atoms in the lateral chain, consequently varying the lipophilicity of ILs, in order to verify the best compound for LEECs application as electrolyte.

The results and discussion of the present work compare, under the same conditions, the performance of LEECs containing four different organic salts based on 1,2,3-triazolium as supporting electrolyte of the active layer with reference devices fabricated with four common polymeric electrolytes containing inorganic salts with different cations (Li⁺, K⁺, Na⁺ and Zn²⁺) using the commercial MEH-PPV as emitter material. The first step of this work was to find the best organic and inorganic electrolyte among all and then, the two selected electrolytes (dohmtI and the Na⁺) were used to perform further devices comparisons. After that, studies of EML thickness, ideal salt concentration and the use of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) as hole injection layer was performed to obtain more efficient devices. As a result, we demonstrated that the dohmtI showed better device performance (the better current efficiency of about 3.6 cd/A, an external quantum efficiency (EQE) of 1.42% and luminance of 3.2 × 10⁴ cd/m²) when compared with all other organic and inorganic salts ones. We demonstrated that this class of IL presents a promising choice for LEECs application.

2. Experimental section

2.1. Synthesis

2.1.1. Synthesis of the triazoles

2.1.1.1. Synthesis of *Acht*. In a flask were added azidoacetic acid, previously prepared [58] (2.00 mmol), propargyl alcohol (2.00 mmol), CuSO₄·5H₂O (0.10 mmol), and sodium ascorbate (40 mg, 0.20 mmol) and then, these compounds were suspended in mixed solution of EtOH/water (4 mL, 1/1) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 48 h. After that, the solvent of the reaction was evaporated under reduced pressure and the crude product was washed three times (10 mL) with ethanol. Finally, the ethanol was evaporated under reduced pressure. *Acht* was obtained as a brown oil in 95% yield as a brown oil.

2.1.1.2. *Acht*. ¹H NMR (500 MHz, D₂O) δ (ppm), *J* (Hz): 4.72 (s, 2H, CH₂OH), 5.31 (s, 2H, CH₂), 8.01 (s, 1H, H-triazole); ¹³C NMR (125 MHz, D₂O/dioxane) δ (ppm): 51.1, 54.5, 125.4, 146.9, 170.8; MALDI-TOF MS *m/z*, calculated for C₅H₇N₃O₃ [M+Na]⁺ 180.0385, found 180.0396.

2.1.1.3. Synthesis of *dht*, *doht* and *hdht*. Propargyl alcohol (10 mmol) was added in the solutions of acetone and 1-azidodecane, 1-azidododecane and 1-azidohexadecane (12 mmol), previously prepared, [59] to offer the triazole *dht*, *doht* and *hdht*. CuSO₄·5H₂O (0.4 mmol), and sodium ascorbate (3.6 mmol) were suspended in a mixed solution of Me₂CO/water (10 mL, 7/3) at room temperature. Afterward, the mixture was stirred for 48 h. Followed by filtration and washing with ethanol affording a beige solid in 86%, 72% and 94% yield, respectively.

2.1.1.4. *dht*. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 0.88 (t, 3H, $J = 6.30$, CH_3), 1.25–1.32 (m, 14H), 1.77 (m, 2H, CH_2), 4.33 (t, 2H, $J = 6.90$, CH_2), 4.78 (s, 2H, CH_2OH), 7.54 (s, 1H, H-triazole); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1, 22.7, 26.5, 29.0, 29.2, 29.4, 29.5, 30.3, 31.8, 50.4, 56.3, 121.6, 147.7; MALDI-TOF MS m/z , calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 262.1895, found 262.1889.

2.1.1.5. *doh*. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 0.88 (t, 3H, $J = 7.00$, CH_3), 1.25–1.40 (m, 18H), 1.89 (m, 2H, CH_2), 4.33 (t, 2H, $J = 7.2$, CH_2), 4.78 (s, 2H, CH_2OH), 7.53 (s, 1H, H-triazole); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.3, 22.9, 26.7, 29.2, 10 Carbons between 29.8 and 30.5, 32.1, 50.6, 56.5, 121.8, 148.0; MALDI-TOF MS m/z , calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 268.2389, found 268.2340.

2.1.1.6. *hdht*. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 0.88 (t, 3H, $J = 6.70$, CH_3), 1.25–1.31 (m, 26H), 1.89 (m, 2H, CH_2), 4.34 (t, 2H, $J = 7.10$, CH_2), 4.79 (s, 2H, H- CH_2OH), 7.53 (s, 1H, H-triazole); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.2, 22.7, 26.5, 29.0, 9 Carbons between 29.4 and 29.7, 30.3, 31.9, 50.5, 56.3, 121.6, 147.5; MALDI-TOF MS m/z , calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 346.2834, found 346.2831.

2.1.2. General procedure for the synthesis of organic salts

In a flask, a mixture of the 1,4-dissubstituted-1,2,3-triazole *Acht*, *dht*, *doh* and *hdht* (5 mmol) and iodomethane (20 mmol) was stirred at 80 °C for 24 h in 5 mL of acetonitrile. Upon completion of the reaction, the reaction mixture was concentrated in vacuo to afford a brown oil in 78% yield of the 1-(carboxymethyl)-4-(hydroxymethyl)-3-methyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium iodide (*AchmtI*) and beige solid in 83% yield of the 1-decyl-4-(hydroxymethyl)-3-methyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium iodide (*dhmtI*), 90% yield of the 1-dodecyl-4-(hydroxymethyl)-3-methyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium iodide (*dohmtI*) and 90% yield of the 1-hexadecyl-4-(hydroxymethyl)-3-methyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium iodide (*dhmtI*).

2.1.2.1. *AchmtI*. ^1H NMR (500 MHz, D_2O) δ (ppm), J (Hz): 4.31 (s, 3H, CH_3), 4.92 (s, 2H, CH_2OH), 5.48 (s, 2H, CH_2), 8.58 (s, 1H, H-triazole); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{dioxane}$) δ (ppm): 38.0, 51.1, 54.3, 130.0, 143.1, 168.5; MALDI-TOF MS m/z , calculated for $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}$ $[\text{M} - \text{CO}_2]^+$ 128.0818, found 128.0811 and calculated for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3^+$ $[\text{M}]^+$ 172.0717, found 172.0716.

2.1.2.2. *dhmtI*. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 0.88 (t, 3H, $J = 7.00$, CH_3), 1.24–1.40 (m, 14H), 2.05 (quintet, 2H, $J = 7.40$, CH_2), 4.38 (s, 3H, CH_3), 4.63 (t, 2H, $J = 7.50$, CH_2), 5.04 (s, 2H, CH_2OH), 8.96 (s, 1H, H-triazole); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.1, 22.7, 26.2, 28.9, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9, 39.5, 52.8, 54.4, 129.9, 143.8; melting point 47 °C; MALDI-TOF MS m/z , calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}^+$ $[\text{M}]^+$ 254.2227, found 254.2225.

2.1.2.3. *dohmtI*. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 0.87 (t, 3H, $J = 7.5$, CH_3), 1.25–1.40 (m, 18H), 2.03 (quin, 2H, $J = 7.5$, CH_2), 4.38 (s, 3H, CH_3), 4.62 (t, 2H, $J = 7.5$, CH_2), 5.03 (s, 2H, CH_2OH), 9.01 (s, 1H, H-triazole); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.3, 22.9, 26.4, 29.1, 10 Carbons between 29.5 and 29.8, 32.1, 39.6, 52.9, 54.4, 130.1, 144.1; melting point 83 °C; MALDI-TOF MS m/z , calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}^+$ $[\text{M}]^+$ 282.2545, found 282.2538.

2.1.2.4. *hdhmtI*. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm), J (Hz): 0.88 (t, 3H, $J = 7.00$, CH_3), 1.27–1.42 (m, 26H), 2.02 (m, 2H, CH_2), 4.38 (s, 3H, CH_3), 4.62 (t, 2H, $J = 7.50$, CH_2), 5.03 (s, 2H, CH_2OH), 8.97 (s, 1H, H-triazole); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.2, 22.7, 26.2, 28.9, 10 Carbons between 29.3 and 29.7, 31.9, 39.4, 52.8, 54.4, 129.9, 143.9; melting point 93.5 °C; MALDI-TOF MS m/z , calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}^+$ $[\text{M}]^+$ 338.3166, found 338.3160.

2.2. Materials characterization

In order to verify the chemical structure and purity of the products we carried out ^1H NMR and ^{13}C NMR, these spectra were recorded on Bruker Avance III HD 500. The mass of the molecular ion was identified through analysis by a mass spectrometer (MALDI-TOF MS) using a pulsed nitrogen ultraviolet laser ($\lambda = 337$ nm) of an AXIMA Performance MALDI-TOF MS (Shimadzu Biotech), Shimadzu UV-1800 spectrophotometer with 1 cm path length quartz cell and Quartz window was used to obtain the UV-Vis spectra. The PLQY were measured with a Hamamatsu Photonics Absolute Quantum Yield Measurement System model c9920-02G at ambient conditions without encapsulation [60]. Cyclic voltammetry (CV) was conducted on Ivium Potentiostat system model Compact State using a three-electrode cell equipped with a carbon working electrode, auxiliary platinum wire, and Ag/AgCl pseudo-reference electrodes. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were performed on Ivium Potentiostat system model Compact State. The melting point of the solid compounds it was recorded on a digital melting point MQAPF-301. All reagents of analytical grade were obtained from commercial suppliers and were used without previous purification.

2.3. Device fabrication

Electroluminescent devices were fabricated onto an indium-tin-oxide (ITO) coated glass substrate with $15\Omega/\square$ supplied by LUMTEC[®]. Glass/ITO substrates were previously etched and cleaned with acetone and washed with alkaline detergent. After that, they were sonicated with isopropyl alcohol. Finally, the substrates were treated in an ultraviolet-ozone cleaner chamber [61]. The organic layers were deposited in an inert glovebox environment system through a spin coating technique using about 80 μL of electrolyte mixture and annealed at 100 °C for 30 min. For the EML, we have used MEH-PPV as emissive material and eight salts as electrolyte, four of them are inorganic salts (IS) lithium bis(trifluoromethane)sulfonamide, potassium trifluoromethanesulfonate, sodium trifluoromethanesulfonate and zinc trifluoromethanesulfonate and the other are organic salts (OS). The fabricated devices with single layer were produced with the following architectures and summarized in Fig. 1:

Fig. 1a and (b) are schemes representative of LEECs with Organic Salt (LOS), or LEECs with Inorganic Salts (LIS). Fig. 1a, one might notice that the EML film thickness varied between 50 and 150 nm for all devices. The layer thicknesses were confirmed with profilometric measurements. The morphological aspects of the thin films were determined with a Nanosurf Flex AFM, operating in tapping mode using a cantilever with spring constant of: 49 N/m, a scanning rate of 1.0 Hz and the images were obtained with resolutions of 512×512 pixels (Fig. S27). All devices had an active area of about 5 mm² and the

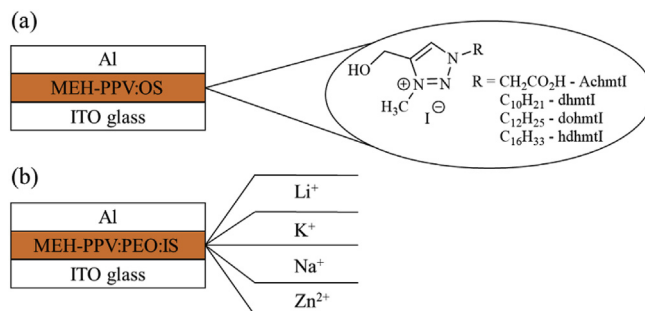
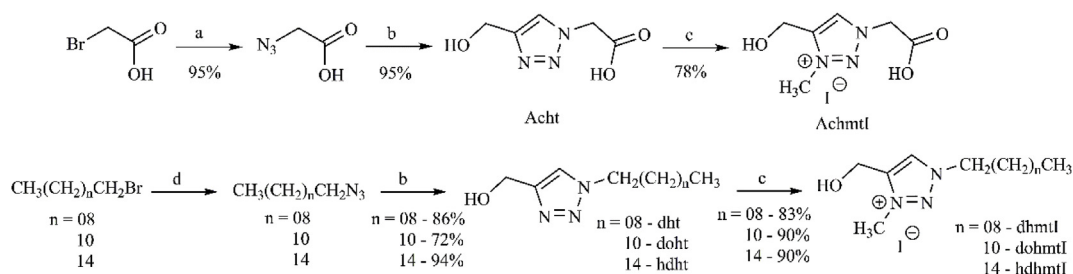


Fig. 1. (a) and (b) representative device of monolayer LOS and LIS respectively. The architecture of the devices (a) using organic: IL ITO/MEH-PPV:OS(Xnm)/Al (100 nm), (b) using inorganic salts: ITO/MEH-PPV:PEO:IS(Xnm)/Al(100 nm); where X(nm) is the EML film thickness that varied between 50 and 150 nm for all devices.

Table 1
Parameters for the deposition by spin coating of EML from the LEECs.

Devices	Solution	Concentration mgmL ⁻¹	Rotation rpm	Thickness nm
LOS-50	MEH-PPV:OS	7.5	4000	50
LOS-80	MEH-PPV:OS	8.0	2000	80
LOS-100	MEH-PPV:OS	8.5	2000	100
LOS-150	MEH-PPV:OS	10.0	2000	150
LIS-50	MEH-PPV:PEO:IS	3.0	2000	50
LIS-80	MEH-PPV:PEO:IS	4.0	2000	80
LIS-100	MEH-PPV:PEO:IS	5.0	2000	100
LIS-150	MEH-PPV:PEO:IS	7.5	2000	150



Scheme 1. Reagents and conditions: (a) sodium azide, H₂O, r.t., 8 h; (b) HOCH₂CCH, CuSO₄·5H₂O, sodium ascorbate, room temperature, 72 h and (c) CH₃I, MeCN, 80 °C, 24 h; (d) sodium azide, DMF, 60 °C, 12 h.

electrical measurements were performed at room temperature in an ambient atmosphere without encapsulation.

The conductive polymer PEDOT:PSS is widely used in organic electronic as a hole injection layer and, generally, it is deposited as a thin layer between the ITO and the hole transport layer or EML. This thin layer improves electronic junction and enhances hole injections at the interface of the electrode [62]. Thus, we also decided to investigate the influence of the PEDOT:PSS as hole injection layer (the layer between ITO and EML) in both types of devices. PEDOT was purchased from Sigma-Aldrich and it was used without previous treatment.

Since the EML thickness can be affected by changes in the concentration of the polymeric blend solution and/or changes in the spin coating parameters, we manufactured four LIS for each IS (Li⁺, K⁺, Na⁺, and Zn²⁺) and four LOS for each OS (AchmtI, dhmtI, dohmtI and hdhmtI). The devices thicknesses were investigated to optimize the efficiency of the LEECs. The devices configurations are summarized in Table 1. The devices names were given according to the type of salt following by a number that represents the EML thickness of each one.

The emissive layer of the LOS was prepared as follows: The MEH-PPV was dissolved in toluene with concentrations of 7.5–10.0 mg/mL. The OS were dissolved in chloroform with the same concentration of the MEH-PPV and they were added to the MEH-PPV solution to maintain v/v ratios varying between 2 and 12% of salt. The blend solutions were prepared via ultrasonication for 20 min at 50 °C and, after that, they were filtered using polytetrafluorethylene membrane filters with a pore size of 0.45 μm. For the LIS, the EML were made by a blend of MEH-PPV:PEO:IS. Three solutions were separately prepared to obtain the four different EML blend. The MEH-PPV was diluted in chloroform, the PEO and the inorganic salts were diluted in cyclohexanone, with concentrations varying between 3.0 and 7.5 mg/mL. It was used the polymeric blend with a 100:8.5:2 (MEH-PPV: PEO: Salt) proportion [63]. To fabricate double-layer devices, 50 nm of PEDOT:PSS was deposited between the ITO and EML by spin coating at 300 rpm (10 s), 9500 rpm (60 s) and 1000 rpm (10 s). The films were dried for 30 min at 230 °C on a hotplate. Finally, all devices were covered with 100 nm of Al deposited by thermal evaporation in high vacuum with deposition rates in the range of 1.0–1.5 Å/s.

2.4. Devices characterizations

The electrical and optical properties of the devices were simultaneously recorded with a LabView-based program using a Keithley 2240 current-voltage source, a calibrated radiometer/photometer (Newport Power Meter, model 1936-c) and a Hamamatsu Photonics Absolute Quantum Yield Measurement System model c9920-02G. The electroluminescence (EL) spectra were obtained with Ocean-optics USB2000 + UV-Vis spectrometer.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

The triazoles Acht, dht, doht, hdht were easily prepared by 1,3-dipolar cycloaddition reaction catalyzed by Cu(I) using the respective azido, propargyl alcohol, CuSO₄·5H₂O and sodium ascorbate. Then, the addition reaction between the triazoles and methyl iodide was used for the formation of the OS [35,46]. The products were obtained as a brown oil in 78% yield (AchmtI) and beige solid in 83% yield (dhmtI), 90% yield (dohmtI) and 90% yield (hdhmtI). (Scheme 1). The structures of the new ILS agree with the ¹H NMR, ¹³C NMR and MS data (Fig. S1 – S24).

3.2. Optoelectronic properties

Fig. 2 shows the UV-Vis absorption spectra of the dohmtI and MEH-PPV:dohmtI. The dohmtI was chosen as representative UV-Vis spectrum due to the high similarity behavior among all OS (Fig. S25). The dohmtI showed two absorption peaks at 290 and 360 nm related with the π-π* transition. The MEH-PPV UV-Vis spectrum presented a typical behavior with a small absorption peak at 340 nm and the main intense absorption at 490 nm. The absorption peaks of the MEH-PPV:dohmtI (96:4) are practically the same presented by pure MEH-PPV [64]. Fig. 2 also shows the electroluminescence spectra of the LOS-80. The orange band centered at 620 nm is the expected MEH-PPV EL emission [65]. The EL of the other devices (LIS and LOS) are not presented because they show a very similar emission to the LOS-80 one.

By using photoluminescence quantum yield (PLQY) we aim to investigate the impact of the blend onto the efficiency of energy transfer

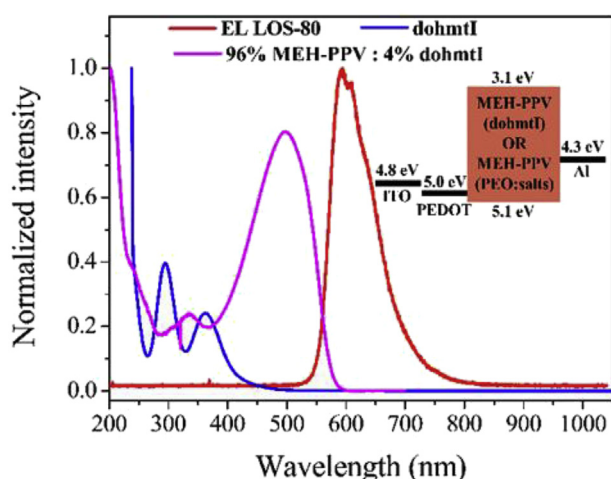


Fig. 2. Normalized absorption spectrum at room temperature of MEH-PPV, dohmtI, and MEH-PPV:dohmtI thin films, EL emission of the LOS-80 and rigid energy diagram for the LEECs.

within the active layer. For this, thin films were fabricated onto quartz substrate from the same EML (LIS and LOS) solutions previously cited. These solutions were deposited in an inert glovebox environment system by spin coating 80 μL of electrolyte mixture and then annealed at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h. There were not significant variations of the PLQY values, see supporting information (Table S1). The absolute quantum yield of pristine MEH-PPV thin film was around 23.4%, at 490 nm excitation wavelength. A slight increasing of about 2.5% was observed for the ILs:MEH-PPV solutions, however, NaOTf:MEH-PPV films decreased about 4%. These values are in accordance with the PLQY values reported in the literature [66,67].

The bandgap (E_g) was calculated from the absorption spectra of the MEH-PPV and MEH-PPV:Salt blends, by measuring the wavelength at which the fundamental absorption occurs (edge of the spectrum) using Tauc plots [68]. From these plots, we found an $E_g \approx 2.0$ eV for all films produced. Highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels were calculated based on UV-Vis and CV (Fig. S29) results. The oxidation onset potential relative to the SCE of all blends was found to be about 0.65 eV, which leads to a HOMO of about -5.1 eV [69–71]. The LUMO energy levels were calculated by subtracting the optical bandgap from the HOMO value. These values are presented in the rigid energy diagram (Fig. 2).

3.3. Devices performances

As mentioned before, the first step was to find the best organic and inorganic based device among all. For this study, we fabricated four bilayer LIS (Fig. 3a and c) and four monolayer LOS (Fig. 3b and d) with the following architecture: ITO/PEDOT:PSS(50 nm)/MEH-PPV:PEO:IS (100 nm)/Al(100 nm) and ITO/MEH-PPV:OS(80 nm)/Al(100 nm), respectively. Studies about the use of PEDOT:PSS and EML thickness will be shown further. Fig. 3 shows the luminance-current and density-current efficiency curves of these devices.

The performance of the devices containing Li^+ and K^+ salts decrease faster at a higher current density of about 290 and 350 mA/cm^2 respectively. On the other hand, devices containing Zn^{2+} and Na^+ salts operated until a higher current density of about 540 and 590 mA/cm^2 , respectively exhibiting good stability in this range. Undoubtedly, the best cation for this device architecture is Na^+ . For instance, for a fixed current density of 200 mA/cm^2 the luminance values for the Li^+ , K^+ , Na^+ and Zn^{2+} devices were 8.0×10^{-2} , 6.0×10^{-2} , 3.4×10^{-1} and 6.0×10^{-2} cd/m^2 , respectively (Fig. 3a). For the same current density, the Li^+ , K^+ , Na^+ and Zn^{2+} devices showed a current efficiency of 4.2×10^{-5} , 3.2×10^{-6} , 1.1×10^{-4} and 3.1×10^{-5} cd/A ,

respectively (Fig. 3c).

Comparing LOS devices (Fig. 3b and d), the performance of the dohmtI based device decreased faster at a higher current above 500 mA/cm^2 showing poor stability when compared with the other organic salts, even though it reaches higher luminance and current-efficiency than AchmtI in the range of 200–500 mA/cm^2 . The hdhmtI and dohmtI proved the best organic salts but with a small advantage to dohmtI. In the same way as LIS, for a fixed current density of 200 mA/cm^2 the luminance values were 1.9×10^3 , 7.9×10^3 cd/m^2 and 1.1, 3.2 cd/A for hdhmtI and dohmtI, respectively. The performances of the devices are summarized in Table 2.

According to Sum et al., [72] the efficiency of the LEECs can be optimized by the incorporation of a salt with suitable ion sizes in order to guarantee that the recombination zone stays centralized due to an equivalent transport of electrons and holes. Thus, our results indicate that the ions present in the sodium salt and chain size of the dohmtI were the most appropriate for charge transport in the LIS and LOS architecture. Thus, all results described further are related to the comparison between the novel LOS containing the dohmtI salt and the LIS containing the Na^+ cation.

For this comparison, four LEECs were fabricated in which two of them are monolayer and the other two were bilayer ones, as listed below. Moreover, hereinafter LIS containing the Na^+ cation is referred as Na^+ reference devices or simply Na^+ devices for short:

The LIS-100 devices which electroluminescences are exposed in Fig. 4a and b were fabricated with the following architecture: (a) ITO/MEH-PPV:PEO: Na^+ (100 nm)/Al(100 nm). The LOS-80 devices presented in Fig. 4(c) and (d) were built with the following structure: (c) ITO/MEH-PPV:dohmtI(96:4)(80 nm)/Al(100 nm) and (d) ITO/PEDOT:PSS(50 nm)/MEH-PPV:dohmtI(96:4) (80 nm)/Al(100 nm). The choice of these thicknesses was made based on the best performance of each device through a study of EML optimization thickness, as it will be shown later.

Luminance-voltage behavior was obtained in both polarities, as can be seen in Fig. 4. The monolayer and bilayer LOS devices showed higher luminance when compared with the both Na^+ reference devices. Comparing the monolayer devices, the maximum luminance value for LIS was approximately 10^1 cd/m^2 in both polarities while the LOS reached luminance high as 10^4 cd/m^2 . However, comparing the performance of bilayer LEECs, the LIS devices showed practically the same luminance value around 10^1 cd/m^2 with negative bias and 10^2 cd/m^2 with a positive one. Although the LIS devices have shown a small increase in the performance as a bilayer LEEC, the insertion of PEDOT:PSS as hole injection layer changed the characteristics of these devices making them similar with a weak diode-like behavior with rectification ratios preferentially to the positive bias voltage. Here the HOMO and LUMO energy levels of the PEDOT:PSS is more suitable with the work function of the ITO to act as hole injection layer. When the polarity was inverted the difference between the HOMO of the PEDOT:PSS and LUMO of the EML increases. Then to achieve the maximum luminance in the negative polarity, a higher bias voltage was needed to overcome the high energy barrier. As a result, the PEDOT:PSS becomes an unfitting electron injection layer, leading to poor performance because of its inefficacious and unbalanced electron and hole injection/transport from the cathodes and anodes.

Nonetheless, for bilayer LOS the insertion of PEDOT:PSS drastically decreases the performance of the device from 10^4 cd/m^2 to the same level as bilayer LIS, with luminance around 10^1 cd/m^2 in negative bias voltage, and 10^2 cd/m^2 in the positive one. This phenomenon can be explained in terms of the energies barriers of the EML and PEDOT:PSS as mentioned before. This inversion affects the potential responsible for light emission.

As mentioned before, LOS had an additional advantage. This specific ionic liquid containing twelve atoms of carbon in the lateral chain with better lipophilicity of the molecule was tuned to assure a great interaction between the ionic liquid and the MEH-PPV and correctly

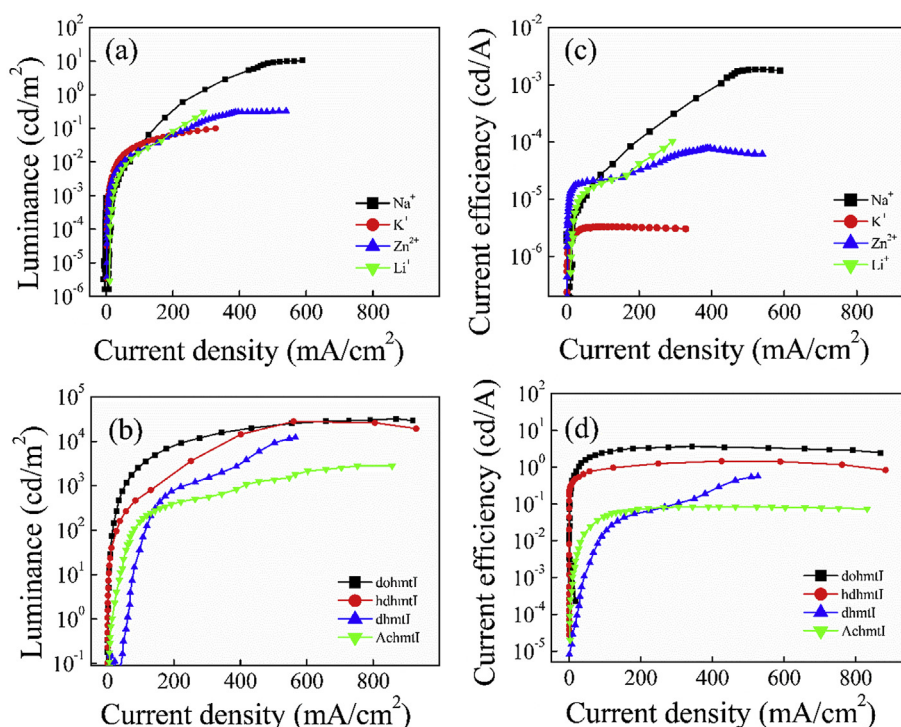


Fig. 3. Comparison between LOS and LIS. a) and b) current density versus luminance and c) and d) current density versus current efficiency.

Table 2

Current efficiency and luminance data for the LIS and LOS.

Salt	^a η (cd/A)				^b L (cd/m ²)			
	^c 100	^c 200	^c 300	^c 400	^c 100	^c 200	^c 300	^c 400
Na ⁺	2.9×10^{-5}	1.1×10^{-4}	3.2×10^{-4}	8.1×10^{-4}	3.0×10^{-2}	3.4×10^{-1}	1.47	4.2
Li ⁺	1.9×10^{-5}	4.2×10^{-5}	–	–	2.0×10^{-2}	8.0×10^{-2}	–	–
Zn ²⁺	2.2×10^{-5}	3.1×10^{-5}	6.0×10^{-5}	7.9×10^{-5}	2.0×10^{-2}	6.0×10^{-2}	1.9×10^{-1}	2.9×10^{-1}
K ⁺	3.3×10^{-6}	3.2×10^{-6}	3.1×10^{-6}	–	3.0×10^{-2}	6.0×10^{-2}	9.0×10^{-2}	–
AchmtI	4.7×10^{-2}	7.3×10^{-2}	8.4×10^{-2}	8.4×10^{-2}	162	398	537	883
dhmtI	1.8×10^{-2}	5.9×10^{-2}	1.0×10^{-1}	2.5×10^{-1}	45	800	1454	3226
dohmtI	2.6	3.2	3.4	3.6	2920	7909	13015	18445
hdhmtI	8.9×10^{-1}	1.1	1.3	1.4	564	1865	5865	14379

^a Current efficiency.

^b Luminance.

^c Current density (mA/cm²).

stabilize the n/p excited states of the emitting layer. The n-type and p-type zones induce the formation of highly conductive regions which tend to meet each other forming a more centralized recombination zone. Thus, these results indicated that the synthesis of this new derivative IL ensured an optimized charge transport in both polarities, making them a true monolayer highly efficient LEEC.

These improved luminance performances found for the LIS-100 and LOS-80 were the results of a vast optimization process. To achieve these values, we have started studying the influence of the dohmtI concentration on the performance of the devices, while the polymeric blend for LIS was fixed at 100:8:5:2 (MEH-PPV:PEO:Na⁺) according to Fang, J, Matyba and co-workers previously reported [63].

Fig. 5 shows the luminance-current density for the LOS with the EML thickness fixed in 80 nm, varying the dohmtI concentration in the range from 2 to 12(w/w)% to the MEH-PPV.

Clearly, the concentration of the dohmtI changes the performance of the LEECs because electrochemical equilibrium cannot be established for low and high concentration of salt [14]. The best concentration of dohmtI was about 4% due to the highest luminance in all current density interval. Then, we investigated the efficiency of each LEECs as a

function of the thickness of the active layer.

Fig. 6 presents the luminance-current and efficiency-current density curves in which the EML thickness varied between 50 and 150 nm. The luminance and current efficiency results showed that the best EML thickness for the LIS was 100 nm (Fig. 6a and c). The LIS-100 reached a maximum luminance of 103.8 cd/m², the maximum current efficiency of 1.9×10^{-2} cd/A and a turn on at 3.5V. Whereas the best thickness of the LOS EML was 80 nm reaching a maximum luminance of 3.2×10^4 cd/m², the maximum current efficiency of 3.6 cd/A and a turn on at 2.5V (Fig. 6c and d).

A summary of the LIS-100 and LOS-80 performance are presented in Table 3 showing the turn-on voltage, maximum current efficiency, maximum luminance, current efficiency and luminance at 300 mA/cm². As can be seen, LOS devices show highly stable and presented luminance and current efficiency practically constant until 800 mA/cm² whilst LIS degrade after reaching 400 mA/cm².

The ILs based on 1,2,3-triazolium are soluble in most nonpolar organic solvents and consequently should present a reasonable miscibility with MEH-PPV. Fig. 7a) is a scheme that highlights the evolution of the ionic salt molecular polarity as a function of length of the carbon chain

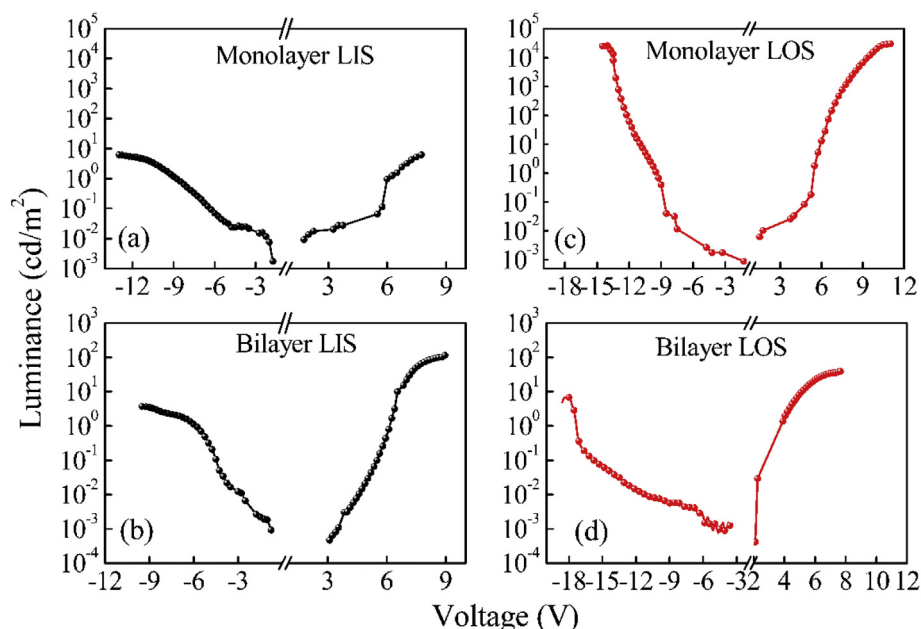


Fig. 4. Luminance as a function of the voltage of the LEECs. (a) LIS without PEDOT:PSS, (b) LIS with PEDOT:PSS, (c) LOS without PEDOT:PSS, (d) LOS with PEDOT:PSS.

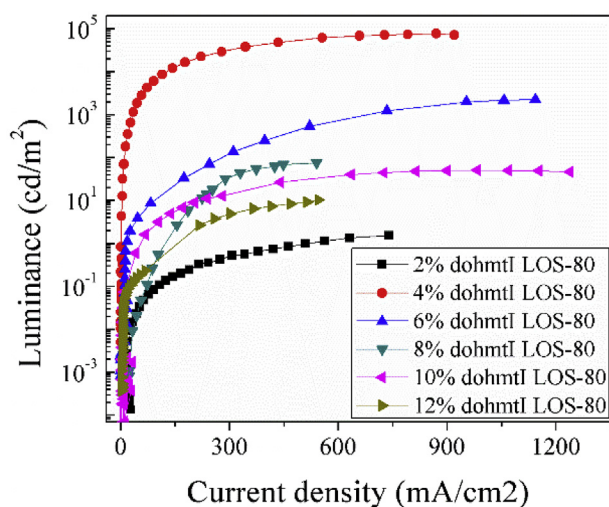


Fig. 5. Luminance as a function of current density of LOS-80. Study of the concentration of dohmtI in the EML.

attached to the polar triazolium. Obviously, as it is illustrated in this scheme, a given carbon chain size might have a better match with the MEH-PPV polarity and consequently result in a more homogeneous mixture. In order to evaluate the impact of the ionic salts lipophilicity on its dispersion within the matrix, we carried out some AFM imaging of MEH-PPV thin films containing 4% of IL. Fig. 7b), is a $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ AFM image of the blend containing dohmtI. The blend presents homogeneously distributed submicrometer particles, being different from the percolated network observed by Heeger et al. [73] Indeed, our devices were built using small quantities of ionic salts (few percents) which mean that these devices work in a regime far from those with high salt concentration employed in other works [73]. All the ionic salts present a very similar structure, nevertheless with significant differences concerning the particle sizes. Fig. 7c) shows a height profile extracted from the white line in b). The spherical particles are well distributed over the thin film surface and consequently, the mean surface roughness is related to their average radius. Fig. 7d) shows the root mean square roughness (RMS) of the thin films

employing different ionic salts together with the device performances in terms of luminance. Interestingly, as the size of the particles is reduced (lower roughness) and consequently as the system is reaching a better salt dispersion, better is the device performance. This data seems to show that when working with low ionic liquids concentrations since there is no percolating network of the salt within the MEH-PPV, the performances of the devices highly depend on the optimization of the miscibility of the ILs within the matrix.

The experimental Electroluminescence Quantum Efficiency (EQE) was measured for both LIS-100 and LOS-80 devices at room temperature in air without encapsulation (Fig. 8). These results were compared to the theoretical EQE calculation that considers the PLQY previously measured in the MEH-PPV blends.

The dohmtI device showed the higher experimental max EQE of about 1.4% with good agreement with the theoretical values in the range from 1.25% to 1.88%, depending on the light outcoupling efficiency of the device. On the other hand, for the other ILs the experimental EQE returned much lower values as compared to the theoretical expected ones (see Table S2), which is consistent with the previous results presented above concerning the better interaction of the dohmtI with MEH-PPV. Finally, as expected, the EL external quantum efficiency from 0.05 to 1.4% for LOS-80 devices is comparable with that of the LEEC based on similar imidazolium ILs as electrolyte [14]. Moreover, a preliminary discussion about ionic conductivity of the devices can be found in the supplementary information (Figs. S30, S31 and S32). The ionic conductivity for AchmtI, dhmtI, dohmtI and hdhmtI devices were 2.5, 0.12, 0.14, $0.08 \times 10^{-10}\ \text{Scm}^{-1}$, respectively. The AchmtI showed a higher ionic conductivity when compared with the other ILs. On the other hand, since the dhmtI, dohmtI and hdhmtI have similar chemical structures they presented a small difference in the values of ionic conductivity, that can be explained considering the difference in its carbon chain size. This result suggests that the ionic conductivity is affected by the diffusion rate of the ions presents on the ILs, that depends on the shape, charge and size of each ion and the medium where these ions are inserted [74]. From a sole ionic conductivity point-of-view, the expected behavior is that the device's performance will increase to higher ionic conductivity IL. However, as discussed along with the manuscript there are many other features that affect the device's performances.

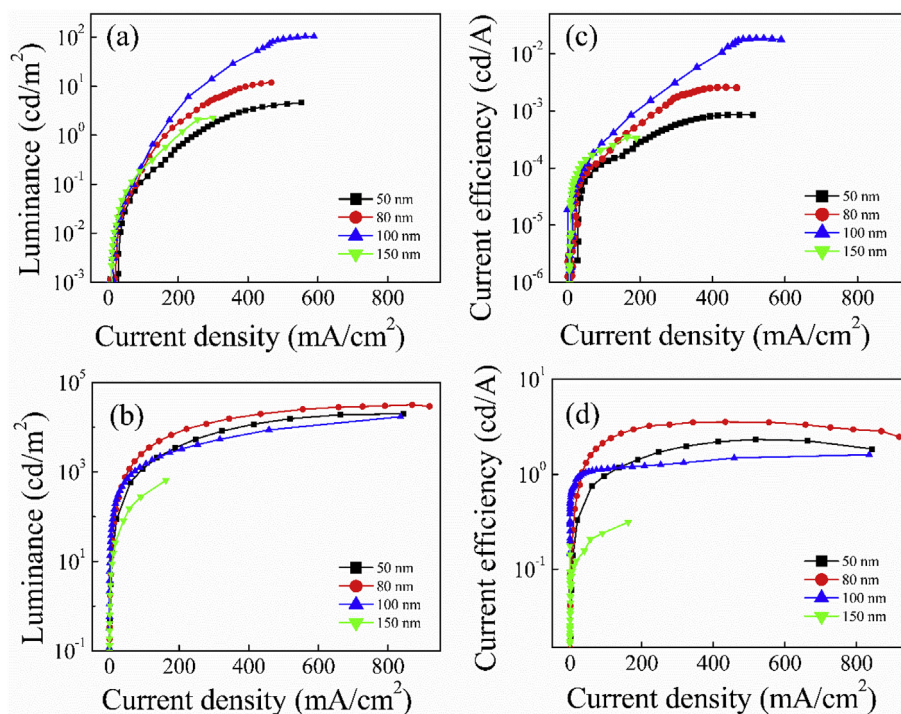


Fig. 6. Variation of the thickness of EML (50, 80, 100 and 150 nm). (a) Luminance as a function of current density of four LIS and (b) of four LOS, (c) current efficiency as a function of current density of four LIS and (d) of four LOS.

Table 3
Performance of the LIS and LOS devices.

Devices	Turn on (V)	η_{\max} (cd/A) ^a	L_{\max} (cd/m ²) ^b	η (cd/A) ^c	L (cd/m ²) ^d
LOS-50	2.0	2.3	2.0×10^4	2.0	1.4×10^4
LOS-80	2.5	3.6	3.2×10^4	3.5	7.5×10^3
LOS-100	5.2	1.6	1.7×10^4	1.4	5.2×10^3
LOS-150	8.2	0.3	6.5×10^2	not working	not working
LIS-50	2.8	8.6×10^{-4}	4.6	5.8×10^{-4}	1.8
LIS-80	2.3	2.6×10^{-3}	11.9	1.7×10^{-3}	5.6
LIS-100	3.5	1.9×10^{-2}	103.8	3.2×10^{-3}	14.9
LIS-150	5.6	3.5×10^{-4}	2.3	not working	not working

^a Maximum current efficiency.

^b Maximum luminance.

^c Current efficiency at 300 mA/cm².

^d Luminance at 300 mA/cm².

We also performed some additional measurements at an electrical current constant for all LOS-80 devices to evaluate their turn-on time inside the glove-box in inert environment condition. As a result, the light was observed within a second when a positive current is applied to devices, whereas longer times (from 1.75 to 15s depending on the IL used) are required for devices when the polarity was inverted, (Fig. S28).

Once again, the EQE behavior can be justified due to the number of carbon atoms in the lateral chain and the lipophilicity of the molecule that assure the better interaction between the ionic liquid and the MEH-PPV and correctly stabilize the n/p excited states of the emitting layer [14]. Finally, the delay on the turn-on when devices were measured with inverted polarity could be explained in terms of the HOMO and LUMO energy levels of the active layers are more suitable with the work function of the ITO to act as hole injection layer than the Aluminum one [7].

In order to report the performances of ionic liquid LEECs in terms of working stability, we measured the lifetime (defined as the mean time to half-brightness) of the MEH-PPV:dohmtI at room temperature in

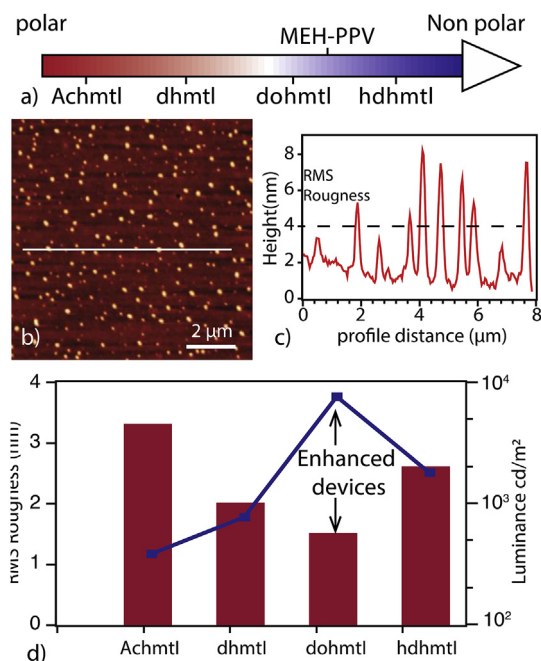


Fig. 7. a) scheme showing how the polarity of the molecule is expected to change as a function carbon chain size attached to the triazolium molecule, b) is a representative AFM image of 4% dohmtI dispersed in MEH-PPV matrix, c) is the height profile obtained along the white line indicated in b) and d) is a graph representing the thin film roughness, and consequently the average ionic liquid particle size together with the performance of the electronic device for each type of organic ionic liquid employed in this work.

both air and Nitrogen atmospheres. Data showing the luminance versus time are presented in Fig. S26a (with a constant voltage of 5 V, around 2.5 mA). In this case, the lifetime of the devices was measured between 1.3 and 2.4 h for Na⁺ and dohmtI devices, respectively. We also obtained the ionic liquid device lifetime at several current (2.0, 5.0, 7.5

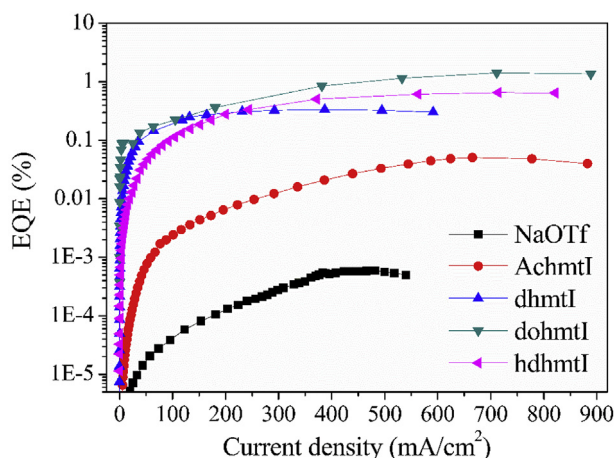


Fig. 8. Experimental EQE for LOS-80 and LIS-100.

and 10.0 mA Fig. S26b). We observed that the dohmtf/MEH-PPV devices reached up to 4.5 h of half brightness lifetime when powered with 2.1 mA. Furthermore, additional measurements to evaluate the E_{tot} and U_{tot} of the dohmtf based LEEC were made. These measurements are interesting since they support our previous conclusion that the efficiency and stability of the devices decrease as the applied current are increased. Fig. S33 shows the radiant flux for the dohmtf LEEC in different currents (2.0, 5.0, 7.5 and 10.0 mA). Two parameters were obtained using these curves, the first one is the E_{tot} , used to estimate a quantitative measure of brightness and efficiency calculated by integrating the radiant flux curve until the light emission decays to 20% of its maximum value [75]. The second one is U_{tot} , that is the total emitted energy density. This number is a ratio between the E_{tot} and the active area of the devices. These values are summarized in Table S3. According to these new measurements, we conclude that the efficiency and stability of the devices decrease as the applied current are increased. Several causes for degradation or instability of devices based on MEH-PPV have already been reported [76]. Crystallization of the amorphous organic film, contact delamination, dark spot formation, quality of the polymer materials, and changes in morphology at the metal/organic interfaces are some factors that contribute to the degradation of the LEECs, and these factors can be intensified by the magnitude of the applied current on the devices.

In general, the dohmtf showed excellent compatibility with MEH-PPV due to a great interaction that is intrinsic to the chemical structure of IL used [14,62,77]. This compatibility is related to the alkyl chain in the position 1 of the 1,2,3-triazole ring and their similarity in polarity [14]. Although MEH-PPV is not an innovative material and does not present high efficiency in PLEDs, we have shown that the insertion of the IL-based on 1,2,3-triazolium is very promising as supporting electrolyte for LEECs because it considerably increases the MEH-PPV emission leading to highly efficient devices. In addition, the chemistry of these materials is flexible, allowing the synthesis of thousands of compounds with distinct physicochemical properties that may be suitable for various systems as required, for example, ILs can synergistically increase the emission of materials used in light emitting devices. However, as Rubén D. Costa has highlighted in his book [20] " ... Comparison of performance between LEC devices is extremely complicated. Efficiencies as high as 39.8 lm/W, luminances above 10000 cd/m², and lifetimes of 3000h have been reported for LECs. However, these values do not apply to a single device and are all measured under different experimental conditions. For example, the efficiency of LECs depends strongly on the emission wavelength as well as the brightness and time at which the efficiency was measured ... " After a careful looking for the most recent reviews and papers in the literature, including a review of Rubén D. Costa one, [30] we found the same problem. The properties that we showed were not directly compared with similar state-of-the-art

materials in the literature once it was difficult to judge our improvements regarding others. Despite the use of MEH-PPV, a polymer unquestionably as not so efficient as the state-of-art of the novel polymers found nowadays, our realization showed these novel ILs electrolytes have been able to meet the specific requirements of the LEEC technology with up to 10⁴ cd/m² and 3.6 cd/A.

4. Conclusions

In this work, we synthesized new Ionic Liquids based on 1,2,3-triazolium class with a good yield. This IL class has shown several applications in many different areas [78]. We presented these novel ILs in LEECs containing MEH-PPV as the emitting polymer and it was investigated the device's performances as a function of active layer thickness and the dohmtf concentration. It was shown that the best was devices with EML of 80 nm of thickness and 4% of dohmtf. It was also showed that the insertion of PEDOT in the LOS devices drastically decreases their performance. This result indicates that this 1,2,3-triazolium ionic liquid assured an equivalent charge transport in these devices. It is important to emphasize that these LEECs is a true monolayer device.

Also, we showed that the dohmtf presented better device performance when compared with three other organic salts and four inorganic salts reaching the maximum luminance of 3.2 × 10⁴ cd/m², an external quantum efficiency (EQE) of 1.4% and a maximum current efficiency of 3.6 cd/A, while the best LIS-100 containing Na⁺ reached the maximum luminance of 103.8 cd/m² and maximum current efficiency of 1.9 × 10⁻² cd/A.

Thus, LOS showed advantages in comparison to LIS, as higher luminance in both polarities and was more efficient without any additional layer making them promise devices to light emitting applications.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgments

The authors wish to thank CNPq, CAPES, INCT-INEO, FINEP and FAPEMIG for financial support, as well as the Physics Department – UFJF for the MALDI-MS analysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.043>.

References

- [1] T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Hamada, K. Shibata, K. Kuroki, Novel europium complex for electroluminescent devices with sharp red emission, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 1883.
- [2] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman & Hall, London, 1970, p. 1.
- [3] R. Reyes, E. Hering, M. Cremona, C. Da Silva, H. d. Brito, C. Achete, Growth and characterization of oled with samarium complex as emitting and electron transporting layer, *Thin Solid Films* 420 (2002) 23–29.
- [4] R. Reyes, M. Cremona, E. Teotonio, H. Brito, O. Malta, Electrophosphorescence emission in organic light-emitting diodes based on (Sm⁺ Eu) complexes, *Thin Solid Films* 469 (2004) 59–64.
- [5] O. Malta, H. Brito, J. Menezes, F.G. e Silva, S. Alves, F. Farias, A. De Andrade, Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu (thenoyltri-fluoroacetate) 3-2 (dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model, *J. Lumin.* 75 (1997) 255–268.
- [6] Sá de, G.F., O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr., Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165–195.
- [7] Qibing Pei, et al., Polymer light-emitting electrochemical cells, *Science* 269 (5227) (1995) 1086–1088.
- [8] Mark M. Richter, et al., Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of films of the conjugated polymer 4-methoxy-(2-ethylhexoxy)-2, 5-poly-phenylenevinylene, *Chem. Phys. Lett.* 226 (1–2) (1994) 115–120.
- [9] S. Tang, L. Edman, Light-emitting electrochemical cells: a review on recent

- progress, *Top. Curr. Chem.* 374 (2016) 1–21.
- [10] N. Kaihiovirta, C. Larsen, L. Edman, Improving the performance of light-emitting electrochemical cells by optical design, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 2940–2947.
- [11] J.-H. Shin, S. Xiao, Å. Fransson, L. Edman, Polymer light-emitting electrochemical cells: frozen-junction operation of an “ionic liquid” device, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 043506.
- [12] Y. Li, J. Gao, G. Yu, Y. Cao, A.J. Heeger, Ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: a comparative study, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 83–88.
- [13] S.B. Meier, D. Tordera, A. Pertegás, C. Roldán-Carmona, E. Ortí, H.J. Bolink, Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects, *Mater. Today* 17 (2014) 217–223.
- [14] Chunhe Yang, et al., Ionic liquid doped polymer light-emitting electrochemical cells, *J. Phys. Chem. B* 107 (47) (2003) 12981–12988.
- [15] M.Y. Wong, G.J. Hedley, G. Xie, L.S. Kölln, I.D.W. Samuel, A. Pertegás, H.J. Bolink, E. Zysman-Colman, Light-emitting electrochemical cells and solution-processed organic light-emitting diodes using small molecule organic thermally activated delayed fluorescence emitters, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6535–6542.
- [16] P. Matyba, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, N.D. Robinson, L. Edman, Flexible and metal-free light-emitting electrochemical cells based on graphene and pedot-pss as the electrode materials, *ACS Nano* 5 (2011) 574–580.
- [17] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N.D. Robinson, Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices, *ACS Nano* 4 (2010) 637–642.
- [18] G. Gozzi, Estudo Das Propriedades Elétricas De Células Eletroquímicas Emissoras De Luz De Derivados De Polifluoreno, Universidade de São Paulo, 2011.
- [19] D. Tordera, et al., Simple, fast, bright, and stable light sources, *Adv. Mater.* 24 (7) (2012) 897–900.
- [20] R.D. Costa, Light-Emitting Electrochemical Cells. Light-Emitting Electrochemical Cells, Springer International Publishing AG, 2017 ISBN 978-3-319-58612-0.
- [21] Yuan-Min Wang, et al., Copper (I) complex employed in organic light-emitting electrochemical cells: device and spectra shift, *Appl. Phys. Lett.* 87 (23) (2005) 233512.
- [22] Rubén D. Costa, et al., Copper (I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells, *J. Mater. Chem.* 21 (40) (2011) 16108–16118.
- [23] Michael D. Weber, et al., Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper (I) complex, *Dalton Trans.* 45 (21) (2016) 8984–8993.
- [24] Margaux Elie, et al., Designing NHC–copper (I) dipyrildylamine complexes for blue light-emitting electrochemical cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (23) (2016) 14678–14691.
- [25] Elisa Fresta, et al., Novel ligand and device designs for stable light-emitting electrochemical cells based on heteroleptic copper (I) complexes, *Inorg. Chem.* 57 (16) (2018) 10469–10479.
- [26] Sarah Keller, et al., [Cu (bpy)(P⁺)⁺] containing light-emitting electrochemical cells: improving performance through simple substitution, *Dalton Trans.* 43 (44) (2014) 16593–16596.
- [27] Fabian Brunner, et al., Peripheral halo-functionalization in [Cu (N⁻N)(P⁺)⁺] emitters: influence on the performances of light-emitting electrochemical cells, *Dalton Trans.* 45 (38) (2016) 15180–15192.
- [28] Fabian Brunner, et al., Phosphane tuning in heteroleptic [Cu (N⁻N)(P⁺)⁺] complexes for light-emitting electrochemical cells, *Dalton Trans.* 48 (2) (2019) 446–460.
- [29] Ruben D. Costa, et al., Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (33) (2012) 8178–8211.
- [30] E. Fresta, R.D. Costa, Beyond traditional light-emitting electrochemical cells—a review of new device designs and emitters, *J. Mater. Chem. C* 5 (23) (2017) 5643–5675.
- [31] K. Shanmugasundaram, et al., Non-doped deep blue light-emitting electrochemical cells from charged organic small molecules, *RSC Adv.* 6 (34) (2016) 28912–28918.
- [32] M.S. Subeesh, et al., Utilization of a phenanthroimidazole based fluorophore in light-emitting electrochemical cells, *J. Mater. Chem. C* 3 (18) (2015) 4683–4687.
- [33] Shi Tang, et al., Small-molecule light-emitting electrochemical cells: evidence for in situ electrochemical doping and functional operation, *Chem. Commun.* 49 (43) (2013) 4926–4928.
- [34] J. Frohleiks, et al., Quantum dot/light-emitting electrochemical cell hybrid device and mechanism of its operation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (37) (2016) 24692–24698.
- [35] Julia Frohleiks, et al., Design and realization of white quantum dot light-emitting electrochemical cell hybrid devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (49) (2018) 42637–42646.
- [36] Julia Frohleiks, et al., CuNS₂-Based quantum dot light-emitting electrochemical cells (QLECs), *Adv. Mater. Technol.* 2 (11) (2017) 1700154.
- [37] S. Daumann, et al., Water-free synthesis of ZnO quantum dots for application as an electron injection layer in light-emitting electrochemical cells, *J. Mater. Chem. C* 5 (9) (2017) 2344–2351.
- [38] J. Li, et al., Single-layer light-emitting diodes using organometal halide perovskite/poly (ethylene oxide) composite thin films, *Adv. Mater.* 27 (35) (2015) 5196–5202.
- [39] Aygüler, F. Meltem, et al., Light-emitting electrochemical cells based on inorganic metal halide perovskite nanocrystals, *J. Phys. D Appl. Phys.* 51 (33) (2018) 334001.
- [40] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A.J. Heeger, Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, *Synth. Met.* 99 (1999) 243–248.
- [41] Q. Sun, Y. Li, Q. Pei, Polymer light-emitting electrochemical cells for high-efficiency low-voltage electroluminescent devices, *J. Disp. Technol.* 3 (2007) 211–224.
- [42] Zachary B. Hill, et al., Synthesis and utilization of perylene-based n-type small molecules in light-emitting electrochemical cells, *Chem. Commun.* 48 (2008) 6594–6596.
- [43] Norell Bader, J. Amanda, et al., Precise color tuning via hybrid light-emitting electrochemical cells, *Nano Lett.* 11 (2) (2010) 461–465.
- [44] Aygüler, F. Meltem, et al., Light-emitting electrochemical cells based on hybrid lead halide perovskite nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 119 (21) (2015) 12047–12054.
- [45] S. van Reenen, P. Matyba, A. Dzwilewski, R.A.J. Janssen, L. Edman, M. Kemerink, Salt concentration effects in planar light-emitting electrochemical cells, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1795–1802.
- [46] Y. Cao, G. Yu, A.J. Heeger, C. Yang, Efficient, fast response light-emitting electrochemical cells: electroluminescent and solid electrolyte polymers with interpenetrating network morphology, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 3218–3220.
- [47] Z. Yacob, J. Liebscher, 1, 2, 3-Triazolium Salts as a Versatile New Class of Ionic Liquids, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [48] Rubén D. Costa, et al., Improving the turn-on time of light-emitting electrochemical cells without sacrificing their stability, *Chem. Mater.* 22 (4) (2010) 1288–1290.
- [49] Sunesh, Chozhidakath Damodharan, et al., Electroluminescent properties of yellow light-emitting electrochemical cells based on a cationic iridium complex and the effect of ionic liquids incorporation in an active layer, *Thin Solid Films* 531 (2013) 530–534.
- [50] P.A. Thomas, B.B. Marvey, Room temperature ionic liquids as green solvent alternatives in the metathesis of oleo-chemical feedstocks, *Molecules* 21 (2016) 184.
- [51] A. Paczal, A. Kotschy, Asymmetric synthesis in ionic liquids, *Monatshfte Chem. - Chem. Mon.* 138 (2007) 1115–1123.
- [52] R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.* (2001) 2399–2407.
- [53] S. Cantone, U. Hanefeld, A. Basso, Biocatalysis in non-conventional media—ionic liquids, supercritical fluids and the gas phase, *Green Chem.* 9 (2007) 954–971.
- [54] P. Domínguez de María, “Nonsolvent” applications of ionic liquids in bio-transformations and organocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 6960–6968.
- [55] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications, *Appl. Catal. Gen.* 373 (2010) 1–56.
- [56] M. Galifski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567–5580.
- [57] K. Ghandi, A review of ionic liquids, their limits and applications, *Green Sustain. Chem.* 2014 (2014).
- [58] A.M. Carmo, P.H. Stroppa, R.C. Corrales, A.B. Barroso, V.S. Ferreira-Leitão, A.D. Silva, Synthesis of 1, 2, 3-triazolium-based ionic liquid and preliminary pretreatment to enhance hydrolysis of sugarcane bagasse, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2088–2093.
- [59] J.M. Ren, J.T. Wiltshire, A. Blencowe, G.G. Qiao, Synthesis of a star polymer library with a diverse range of highly functionalized macromolecular architectures, *Macromolecules* 44 (2011) 3189–3202.
- [60] K.M. Nimith, M.N. Satyanarayan, G. Umesh, Enhancement in fluorescence quantum yield of MEH-PPV: BT blends for polymer light emitting diode applications, *Opt. Mater.* 80 (2018) 143–148.
- [61] J.S. Martins, et al., New class of organic hole-transporting materials based on xanthene derivatives for organic electronic applications, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 12999–13007.
- [62] D. Wakizaka, T. Fushimi, H. Ohkita, S. Ito, Hole transport in conducting ultrathin films of pedot/pss prepared by layer-by-layer deposition technique, *Polymer* 45 (2004) 8561–8565.
- [63] J. Fang, P. Matyba, L. Edman, The design and realization of flexible, long-lived light-emitting electrochemical cells, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2671–2676.
- [64] R.-H. Lee, H.-H. Lai, Enhancing electroluminescence performance of meh-ppv based polymer light-emitting device via blending with organosoluble polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 715–724.
- [65] S.-L. Zhao, P.-Z. Kan, Z. Xu, C. Kong, D.-W. Wang, Y. Yan, Y.-S. Wang, Electroluminescence of ZnO nano-rods/meh-ppv heterostructure devices, *Org. Electron.* 11 (2010) 789–793.
- [66] Thuc-Quyen Nguyen, et al., Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effects of chain morphology on exciton–exciton annihilation and aggregation in MEH–PPV films, *J. Phys. Chem. B* 104 (2) (2000) 237–255.
- [67] W. Holzer, et al., Spectroscopic and travelling-wave lasing characterisation of Gilch-type and Horner-type MEH-PPV, *Synth. Met.* 140 (2–3) (2004) 155–170.
- [68] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46.
- [69] V.A. Dediu, L.E. Hueso, I. Bergenti, C. Taliani, Spin routes in organic semiconductors, *Nat. Mater.* 8 (2009) 707.
- [70] J. Kwak, Y.-Y. Lyu, S. Noh, H. Lee, M. Park, B. Choi, K. Char, C. Lee, Hole transport materials with high glass transition temperatures for highly stable organic light-emitting diodes, *Thin Solid Films* 520 (2012) 7157–7163.
- [71] A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S. Dhawan, M. Kamalasanan, S. Chandra, Electrochemical and optical studies of conjugated polymers for three primary colours, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 43 (2005) 921–925.
- [72] R. Sun, C.-T. Liao, H.-C. Su, Effects of incorporating salts with various alkyl chain lengths on carrier balance of light-emitting electrochemical cells, *Org. Electron.* 15 (2014) 2885–2892.
- [73] Yong Cao, et al., Efficient, fast response light-emitting electrochemical cells: electroluminescent and solid electrolyte polymers with interpenetrating network morphology, *Appl. Phys. Lett.* 68 (23) (1996) 3218–3220.
- [74] O. Mahendran, S. Rajendran, Ionic conductivity studies in PMMA/PVdF polymer blend electrolyte with lithium salts, *Ionics* 9 (3–4) (2003) 282–288.
- [75] Tao Hu, et al., Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium (iii) complexes, *J. Mater. Chem.* 22 (10) (2012) 4206–4215.
- [76] Nurjiliana Juhari, Wan Haliza Abd Majid, Zainol Abidin Ibrahim, Degradation of single layer MEH-PPV organic light emitting diode (OLED), 2006 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics, IEEE, 2006, pp. 112–115.
- [77] S.T. Parker, J.D. Slinker, M.S. Lowry, M.P. Cox, S. Bernhard, G.G. Malliaras, Improved turn-on times of iridium electroluminescent devices by use of ionic liquids, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3187–3190.
- [78] M.M. Obadia, E. Drockenmuller, Poly (1, 2, 3-triazolium) s: a new class of functional polymer electrolytes, *Chem. Commun.* 12 (2016) 2433–2450.