

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO VILLEGAS SALVATIERRA

FILMES FINOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS E NANOESTRUTURAS
DE CARBONO OBTIDOS EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

CURITIBA

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA UFPR

Tese de Doutorado

Filmes Finos de Polímeros Conjugados e
Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces
Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação
em dispositivos fotovoltaicos

Rodrigo Villegas Salvatierra

Orientador: Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Marcela M. Oliveira

S182f

Salvatierra, Rodrigo Villegas

Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interfaces líquido-líquido : síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos/ Rodrigo Villegas Salvatierra. – Curitiba, 2014. 151f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Aldo J. G. Zarbin – Co-orientador: Marcela M. Oliveira.
Bibliografia: p. 132-146.

1. Filmes finos - Propriedades elétricas. 2. Células fotovoltaicas. 3. Polímeros conjugados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarin, Aldo J. G.. III. Oliveira, Marcela M. . IV. Título.

CDD: 621.38152

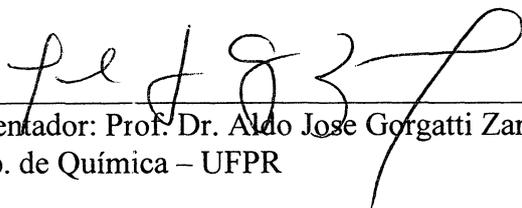
TERMO DE APROVAÇÃO

**FILMES FINOS HÍBRIDOS DE POLÍMEROS CONJUGADOS E NANOESTRUTURAS DE
CARBONO OBTIDO EM INTERFACES LÍQUIDO-LÍQUIDO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

por

RODRIGO VILLEGAS SALVATIERRA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



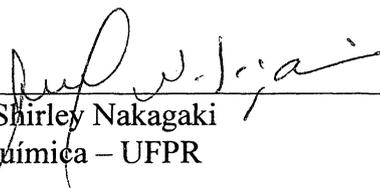
Orientador: Prof. Dr. Aldo Jose Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR



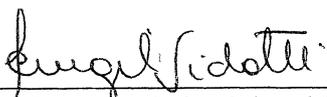
Prof. Dr. Fernando Galembeck
Instituto de Química - UNICAMP



Profª Drª Rossimiriam Pereira de Freitas
Dep. de Química - UFMG



Profª Drª Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR



Profª Drª Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 11 de fevereiro de 2014.

Dedico aos meus pais,

Ramiro e Nanci

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer principalmente aos meus orientadores, Professor Aldo e Professora Marcela por todas as discussões científicas e não científicas na orientação deste trabalho. Ao Professor Aldo, sobretudo, pelas oportunidades, conselhos e pela amizade proporcionadas ao longo destes seis anos em que estou no GQM.

Aos meus pais, Ramiro e Nanci, que sempre me motivaram e incentivaram a prosseguir com os estudos, desde os primeiros anos de escola até esta etapa. Hoje entendo a tarefa monumental e, ao mesmo tempo, gratificante de criar e educar um filho, onde o seu melhor tem de ser oferecido e onde me surpreendo todos os dias.

Com carinho e amor, à minha família, Edicéia, minha pequena Isabelle “Pipoca” Cristina e o Luke, por todo o apoio e carinho que recebi durante este período. Em especial, à Edicéia dos Santos, cuja ajuda foi fundamental na escrita desta tese e nos cuidados com a nossa flor, sobretudo no final desta etapa. Agradeço à Isabelle pela compreensão, por toda sua alegria, por me acompanhar e por ser a filha perfeita do jeito que é.

Aos meus irmãos, Eduardo e Fernanda, pela companhia, desde o começo.

Aos Professores Fernando Galembeck (UNICAMP), Rossimiriam Pereira de Freitas (UFMG), Shirley Nakagaki (UFPR) e Izabel C. Riegel Vidotti Miyata (UFPR), por terem aceitado o convite de participação de minha banca de defesa.

Aos Professores Herbert Winnischofer (UFPR) e Elisa S. Orth (UFPR) pela participação e pelas considerações importantíssimas levantadas na banca de qualificação.

Ao grupo do Professor Marcos A. Pimenta, do Departamento de Física da UFMG, e ao Prof. Luciano G. Moura da UFV pelas medidas de espectroscopia Raman usando várias linhas de excitação.

Ao DINE, do Departamento de Física da UFPR, pela ajuda na caracterização elétrica dos filmes e pela produção das células solares. Em especial, à Professora Lucimara S. Roman pelas palavras de apoio e incentivo quando nenhum dispositivo funcionava.

À Professora Sônia Faria Zawadzki, da UFPR, pelas medidas de DSC.

À Professora Maria Rita Sierakowski e a aluna Camila Sens, da UFPR, pelas medidas de ângulo de contato.

Aos amigos do GQM e DINE pelo companheirismo, pelo trabalho em conjunto e pelas discussões diárias: Adir, “Mascote”, Jéssica, Samantha, “Salsicha”, Carola, Hiany, Elias, Elisa, Eryza, “Meninão”, Marcelo, Nicolas, Luiz, Natasha, Andréia. Também aos integrantes dos grupos que dividem e dividiram o “Lab”, TECNOTRATER e GQA dos Professores Patrício P. Zamora e Marco Tadeu Grassi, Kelly, Simone, Marcela, Emerson, Vanessa, Sandra, Suzy, Arlene, Danielle, Marcus Vinícius. Também ao Fábio Lisboa, por todo o empréstimo de reagentes e amizade, e ao Paulo “Fartura” e demais colegas do LabSense. Também aos sempre eficientes Murilo, Felipe, da síntese orgânica, e Daiane e Diogo, do laboratório de semioquímicos.

Em especial, aos companheiros cuja presença foi determinante nos resultados desta tese, Carlos E. Cava (“Cadu”) e Victor Hugo R. Souza, pela tenacidade nos trabalhos e amizade neste período. Também ao Lucas F. Lima pela ajuda, nos “44 minutos do segundo tempo”, na construção das células solares a base de politiofeno. Ao Foz, por toda ajuda nos projetos alternativos.

Ao Departamento de Química da UFPR, na figura de seus professores, alunos e funcionários, por toda a ajuda, que nunca me foi negada.

A todos os meus mestres.

À CAPES, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

Lista de abreviaturas	i
Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	vii
Resumo	viii
Abstract.....	ix
1. Introdução.....	1
1.1. Polímeros conjugados (PC)	3
1.1.1. Estrutura química dos polímeros conjugados	4
1.1.2. Propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados: conjugação e “band gap”	6
1.1.3. Condutividade em PC: Dopagem.....	12
1.1.4. Transporte de cargas em PC	16
1.1.5. Polianilina (PANI)	17
1.1.6. Politiofeno.....	23
1.1.7. Propriedades e aplicações de polímeros conjugados	26
1.2. Nanoestruturas de carbono	29
1.2.1. Nanoestruturas de carbono sp^2	29
1.2.2. Nanotubos de carbono (NTC): estrutura e propriedade	34
1.2.3. Processamento e aplicação de nanotubos de carbono	36
1.2.4. Eletrodos Transparentes	37
1.3. Materiais híbridos baseados em polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono	40
1.4. Polímeros bidimensionais (2D)	41
1.5. Filmes finos em interfaces líquido-líquido.....	44
2. Objetivos	47
3. Experimental	48

3.1.	Filmes de PANI e NTC: síntese e deposição dos filmes	48
3.1.1.	Dopagem Secundária dos Filmes de PANI/NTC	50
3.2.	Filmes de politiofeno (PT) e grafeno	51
3.3.	Síntese química de grafeno.....	52
3.4.	Construção dos dispositivos elétricos e fotovoltaicos.....	54
3.5.	Técnicas de caracterização utilizadas	55
4.	Resultados e discussão	59
4.1.	Filmes de polianilina com nanotubos de carbono	60
4.1.1.	Resistência de Folha e Caracterização Elétrica dos Filmes PANI-NTC-Fe 60	
4.1.2.	Estudo de Raman Ressonante dos Filmes PANI-NTC-Fe	62
4.1.3.	Otimização da transmitância dos filmes PANI-NTC-Fe.....	69
4.1.4.	Efeito dos NTC nos filmes de PANI: caracterização.....	71
4.1.5.	Otimização da condutividade: dopagem secundária.....	78
4.1.6.	Construção de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos sobre Eletrodos PANI-NTC	84
4.2.	Filmes de politiofeno e nanoestruturas de carbono	90
4.2.1.	Síntese de filmes de politiofeno não-substituído	90
4.2.2.	Célula solar orgânica baseada em politiofeno.....	110
4.3.	Síntese química de grafeno em interfaces líquido-líquido	114
5.	Conclusões & perspectivas	130
6.	Referências bibliográficas	132
	ANEXO I – Parâmetros Fotovoltaicos	147
	ANEXO II – Publicações 2010-2014	150

Lista de símbolos e abreviaturas

PA	Poliacetileno
Ac	Aceptor de buracos
AE	Aceptor de elétrons
AFM	Atomic force microscopy (Microscopia de força atômica)
BC	Banda de condução
BLA	<i>Bond length alternation</i>
BV	Banda de valência
C ₆₀	Fulereno
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DE	Difração de elétrons
DMSO	Dimetilsulfóxido
E _g	Transição do <i>band gap</i> ou da banda proibida
EM	Eletrodo metálico
ET	Eletrodo transparentes
F8T2	Poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno]
Fe-NTC	NTC preenchido com ferro
FF	<i>Fill factor</i> (Fator de preenchimento)
FTO	Fluorine-doped tin oxide (óxido de estanho dopado com flúor)
HCSA'	Ácido canforsulfônico
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IPCE	Incident photon to current energy
ITO	Indium Tin Oxide
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTC	Nanotubos de carbono
OA	Orbital atômico
OLED	<i>Organic light emission device</i>
OM	Orbital Molecular
OM	Orbital Molecular
P3HT	Poli-(3-hexiltiofeno)
PANI	Polianilina
PAT	Poli-alquiltiofeno
PC	Polímeros Conjugado
PCBM	<i>Phenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl-Ester</i> (1-(3-melóxicarbonil)propil-1-1-fenil-[6,6]melanofulereno)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno): poli(estirenosulfonato)
PPF	Poli-parafenileno
PPI	Polipirrol
PT	Polítiofeno
SCLC	<i>Space charge limited current</i> (Corrente limitada por carga espacial)
V _{ocsc}	<i>Oper circuit voltage</i> (Voltagem de circuito aberto)
λ _{max}	Máximo de absorção
Ω/□	ohms por quadrado

Lista de Figuras

Figura 1. (a) Rocha natural malaquita; (b) adorno de cobre (origem Caverna Shanidar, Iraque, datado de 9500 A.C.), extraído de um fragmento de malaquita. ^[2]	1
Figura 2. Estruturas de alguns PC, mostrando a alternância de ligações simples e duplas.	4
Figura 3. (a) Estrutura do 1,3-butadieno e suas respectivas distâncias de ligação, acompanhado pelo diagrama de orbitais moleculares (OM); (b) diagrama de OM da ligação entre os quatro orbitais p_z . Retas vermelhas correspondem a nodos entre orbitais atômicos.	5
Figura 4. Estrutura de bandas para isolantes, semicondutores e metais.	7
Figura 5. (a) Diagrama de estados eletrônicos para etileno, 1,3-butadieno, 1,3,5,7-octatetraeno e poliacetileno (PA) (da esq. para dir.). Linha pontilhada representa a variação da transição HOMO-LUMO no caso de inexistência da alternância de ligação simples/dupla; (b) representação dos OM do poliacetileno (PA). Retas vermelhas correspondem a nodos entre os orbitais atômicos; (c) efeito Jahn-Teller (JT) em ciclobutadieno.	8
Figura 6. Curva de energia potencial ao longo de uma coordenada arbitrária de deformação para poliacetileno (caso degenerado) e poli-parafenileno (caso não-degenerado). Adaptado de [17].	10
Figura 7. Fatores que afetam <i>band gap</i> em PC. (a) efeitos na estrutura química e (b) efeito de distribuição de segmentos conjugados. ^[24,25]	11
Figura 8. Comparação de condutividade de alguns metais, semicondutores e isolantes com alguns PC nas suas formas dopada e desdopada. Legenda: PPP – Poliparafenileno, PANI – Polianilina, PPI – Polipirrol e PT – Politiofeno. ^[29]	13
Figura 9. (a) Estrutura de bandas do PC em função da dopagem tipo-p; (b) variação da estrutura do poli-parafenileno em função da dopagem tipo-p. “X” representa o contra-íon. ^[20]	14
Figura 10. Estrutura de um sóliton neutro e sua correspondente estrutura de banda.	15
Figura 11. (a) Transferência eletrônica (TE) entre cadeias; (b) esquema da existência de domínios cristalinos em PC; (c) esquema de transporte por saltos (<i>hopping</i>) entre duas regiões ordenadas. E_F – nível de Fermi	16
Figura 12. Estados de oxidação da PANI e formas dopadas do sal esmeraldina.	18
Figura 13. Processo de protonação da base esmeraldina.	19
Figura 14. Morfologias da PANI em função de alguns parâmetros de síntese. Adaptado de Tran. <i>et al.</i> ^[43]	20
Figura 15. Mecanismos de polimerização da anilina. (a) mecanismo clássico, (b) mecanismo contendo estruturas fenazina no período de indução e propagação da polimerização. ^[47]	21
Figura 16. Dopagem secundária na PANI e seu efeito no espectros de absorção UV-Vis. ^[51]	22
Figura 17. Estrutura do politiofeno (PT) nas suas formas desdopada (de cor vermelha) e dopada (de cor azul).	23
Figura 18. Empacotamento de cadeias nos casos de PT e P3HT. ^[64]	25
Figura 19. (a) Estrutura proposta do $FeCl_3$ sólido; (b) esquema de polimerização de um alquil-tiofeno a partir de $FeCl_3$. ^[65]	25
Figura 20. (a) esquema de uma célula solar orgânica. Legeda: ET - Eletrodo transparente, AB - Aceptor de buracos, PC - Polímero Conjugado, AE- Aceptor de elétrons, EM - eletrodo metálico;	

(b) diagrama de níveis de energia da célula; (c) Curva J vs V de uma célula solar no claro e no escuro. ^[12]	28
Figura 21. Nanoestruturas de carbono e sua relação com o grafeno. ^[8]	30
Figura 22. (a) Representação dos orbitais moleculares ligante e anti-ligante para o grafeno, de acordo com estrutura de bandas (b). (c) mostra detalhe da estrutura de bandas.	31
Figura 23. (a) Grafeno obtido pelo método CVD. Difração de elétrons (DE) em 2 corresponde às imagens 1 e 3, porém em 3 só foram selecionados alguns domínios cristalinos, conforme se verifica na DE 4 ; (b) grafeno obtido por exfoliação do óxido de grafite, imagens de MET. ^[87,88]	32
Figura 24. (a) Síntese química de um nanografeno (C_{222}); (b) auto-montagem em substratos de nanofitas de grafeno, imagens de STM. ^[87]	33
Figura 25. Relação dos métodos de produção de grafeno em termos de aplicação, qualidade e custo. ^[82]	33
Figura 26. Imagem de MET da ponta de um NTC de múltiplas camadas. ^[91]	34
Figura 27. Efeito da curvatura nos orbitais π . ^[92]	35
Figura 28. Exemplos de organização de NTC e suas respectivas aplicações. ^[98]	37
Figura 29. Consumo de eletrodos transparentes (em km^2) ao longo da década de 2010. ^[101]	38
Figura 30. Polímeros (polietileno e grafeno) e seus respectivos monômeros. ^[88]	42
Figura 31. Exemplos de estruturas de polímeros 2D. ^[119,120,122]	43
Figura 32. Filme de nanopartículas de ouro em interface líquido-líquido para aplicações óticas. ^[131]	45
Figura 33. (a) Esquema de polimerização interfacial dinâmica e imagens dos filmes (microscopias eletrônicas de varredura e transmissão); (b) fotografia de filmes de PANI/NTC com diferentes concentrações de NTC, onde esta aumenta da esquerda para direita.	45
Figura 34. Esquema da síntese e remoção dos filmes de PANI e nanotubos.	49
Figura 35. Esquemas dos métodos 1 e 2 de dopagem secundária. BE – Base esmeraldina, HCSA – ácido canforsulfônico.	51
Figura 36. Esquema de uma célula solar flexível construída sobre PET.	54
Figura 37. Esquema de uma cela eletroquímica adaptada para experimentos espectroeletróquímicos Raman. RE – eletrodo de referência (Ag/AgCl), CE – contra-eletrodo (Pt), W – eletrodo de trabalho.	56
Figura 38. Fotografia do filme interfacial sendo erguido por um substrato; (b) e (c) imagens de MEV de filmes PANI/NTC10% e PANI/NTC50%.	60
Figura 39. (a) Resistência de folha em função da quantidade de NTC nos filmes; (b) curva de densidade de Corrente (J) por Tensão (V) da PANI e PANI/NTC50%; (c) Curva J x E da PANI e PANI/NTC50% Figura 13.	61
Figura 40. (a) Espectros Raman dos filmes nanocompósitos, PANI e NTC (linha 1.96 eV); (b) espectros UV-Vis dos filmes PANI e PANI/NTC50%.	63
Figura 41. Diagrama de bandas do sal esmeraldina (retículo polarônico) apresentando as correspondentes transições observados no espectro de absorção.	64

Figura 42. Espectros Raman, coletados com diferentes linhas de excitação das amostras de filmes de PANI (a) e PANI/NTC50% (b).	66
Figura 43. (a) Perfis de ressonância do modo $\delta(\text{C-H})$ da PANI e PANI/NTC50%; (b) e (c) Razões obtidas dos espectros $\delta(\text{C-H})$ (razão das bandas 1169/1192) e $\nu(\text{C=N})$ (intensidade relativa).	67
Figura 44. Espectroeletróquímica Raman (linha 2.41 eV) da PANI e PANI/NTC50% no modo $\delta(\text{C-H})$	68
Figura 45. (a) Distribuição de tamanhos dos NTC preenchidos com ferro (NTC-Fe) (70 nm) e NTC comercial (Nanocyl, 10 nm); ^[151] (b) espectros de UV-vis de filmes de PANI com NTC comercial e NTC-Fe; (c) e (d) imagens de MEV dos filmes de PANI/NTC-Fe (70 nm) e PANI/NTC(10 nm), respectivamente.	70
Figura 46. (a) Espectros UV-Vis dos filmes de PANI/NTC e NTC. Legenda: (i) NTC5, (ii) PANI/NTC2, (iii) PANI/NTC5, (iv) PANI/NTC7 e (v) PANI/NTC10; (b) transmitância dos filmes de PANI/NTC e NTC em 550 nm em função da concentração da dispersão de NTC.	72
Figura 47. Fotografias dos filmes de NTC (a) e dos filmes PANI/NTC nas formas dopada (b) e desdopada (c) depositadas sobre vidro. Em todos os filmes (a-c), a concentração de NTC varia de 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ da esquerda para direita.	73
Figura 48. Espectros Raman dos filmes PANI/NTC na forma dopada (a) e desdopada (b), respectivamente. Legenda: (i) NTC5, (ii) PANI/NTC2, (iii) PANI/NTC5, (iv) PANI/NTC7 e (v) PANI/NTC10.	74
Figura 49. (a) – (d) Imagens de AFM dos filmes PANI/NTC2, PANI/NTC5, PANI/NTC7 e PANI/NTC10.	75
Figura 50. Imagens de MET dos filmes nanocompósitos PANI/NTC2 (a), PANI/NTC5 (b), PANI/NTC7 (c) e PANI/NTC10 (d).	76
Figura 51. Características dos filmes (rugosidade, espessura, transmitância e condutividade) em função da concentração de NTC. * Rugosidade quadrática média.	77
Figura 52. Esquema da dopagem secundária dos filmes PANI/NTC.	79
Figura 53. Espectros UV-Vis antes (curvas azuis) e depois (curvas vermelhas) da dopagem secundária realizada pelos métodos 1 (a) e 2 (b), respectivamente. Legenda (i)-(iv), PANI/NTC2, PANI/NTC5, PANI/NTC7 e PANI/NTC10; (c) evolução temporal do espectro no método 1 da amostra PANI/NTC5 ; (d) espectros na região do infravermelho próximo do filme PANI/NTC5 tratados pelo método 1.	80
Figura 54. Fotografia dos filmes de PANI/NTC antes (fila superior) e depois (fila inferior) da dopagem secundária. Os filmes PANI/NTC2, PANI/NTC5, PANI/NTC7 e PANI/NTC10 são apresentados da esquerda para direita.	81
Figura 55. (a) Espectros UV-Vis dos filmes de PANI/NTC após a dopagem secundária (métodos 1 e 2); (b) resistência de folha dos filmes PANI/NTC em função da transmitância a 550 nm; (c) valores de transmitância dos filmes PANI/NTC em função da quantidade de NTC (métodos 1 e 2); (d) efeito da deformação e estiramento na resistência de folha do filme PANI/NTC5; (e) fotografias do filme sobre látex (relaxado e estirado) e PDMS (polidimetilsiloxano), atuando como conexão elétrica para acender um LED.	83
Figura 56. (a) Arquitetura da célula solar orgânica e estrutura dos filmes; (b) foto de um dispositivo flexível; (c) estruturas dos filmes utilizados na composição da célula.	85

Figura 57. . (a) Curvas J vs V em dispositivos utilizando filmes de PANI/NTC (dopagem primária); (b) gráfico IPCE das células utilizando filmes de PANI/NTC com dopagem primária; (c) espectros de transmitância dos diferentes eletrodos transparentes utilizados e do polímero F8T2; (d) comparação das curvas J vs V de células solares construídas usando PANI/NTC5 (com dop. secundária) e outros eletrodos transparentes (ITO, FTO e NTC5).	86
Figura 58. Medidas de ângulo de contato dos filmes PANI:NTC e ITO utilizando uma gota de PEDOT:PSS.	88
Figura 59. Espectro Raman de PT's obtidos em duas fases (filme) ou em uma fase líquida (pó). ($\epsilon_0 = 514.5$ nm).	91
Figura 60. (a) Espectros UV-Vis do filmes de PT obtidos em diferentes solventes; (b) espectros UV dos experimentos controle com benzeno e tolueno; (c) fotografias dos filmes de PT em diferentes solventes (da esquerda para direita, PT-benzeno, PT-clorofórmio, PT-tolueno e PT-hexano).....	93
Figura 61. (a) espectros de absorção, (b) fotografia e (c) espessura do PT-benzeno em diferentes velocidades de agitação magnética	95
Figura 62. Espectros Raman ($\epsilon_0=632.8$ nm) e Infravermelho (modo ATR) do PT-Benzeno (a), PT-Clorofórmio (b), PT-n-Hexano (c), PT-Tolueno (d) experimento controle com benzeno (amostra de grafeno) (e). Os asteriscos se devem às bandas do substrato de silício.....	97
Figura 63. Medidas de Calorimetria exploratória diferencial para todos os filmes, apresentadas na forma direta (superior) e como primeira derivada (inferior). * representa um evento do porta-amostra.	100
Figura 64. Relação da razão das bandas I_{700}/I_{780} (espectro IV) e da temperatura de transição (T_g) vítrea para PT-Benzeno (B), PT-Clorofórmio (C), PT-Tolueno (t) e PT-Hexano (H).....	101
Figura 65. Imagens de MEV dos filmes em baixa magnificação (20000x) (a) PT-Tolueno, (b) PT-Benzeno, (c) PT-Clorofórmio, (d) PT-Hexano, (e) Grafeno-Tolueno, (f) Grafeno-Benzeno.	102
Figura 66. Imagens de MEV dos filmes em alta magnificação (80000x) (a) PT-Tolueno, (b) PT-Benzeno, (c) PT-Clorofórmio, (d) PT-Hexano, (e) Grafeno-Tolueno, (f) Grafeno-Benzeno.	103
Figura 67. Imagens de MET do (a-c) PT-Benzeno, (d) PT-Hexano; em (e) ED (SAED - <i>selected-area electron diffraction</i>) dos pontos 1 e 2 identificados na imagem (a).....	104
Figura 68. (a) Voltamogramas cíclicos dos filmes de PT e (b) espectroeletróquímica UV-Vis de um PT-Benzeno. Detalhe mostra fotografia da célula espectroeletróquímica adaptada.	106
Figura 69. (a) Voltamogramas cíclicos dos filmes depositados sobre ITO, 30 mV.s^{-1} , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ LiClO_4 em CH_3CN . Setas indicam sentido da varredura; (b) <i>Band gap</i> eletroquímico calculado pelos voltamogramas (<i>onset</i>). B = PT-Benzeno, C=PT-Clorofórmio, H= PT-Hexano, T= PT-Tolueno e G=Grafeno-Benzeno	107
Figura 70. (a) Curva $\log(J)$ vs $\log(V)$ para todos as amostras de PT; retas vermelhas representam o ajuste linear com inclinação igual a 2; O dispositivo construído foi FTO/PEDOT:PSS (70 nm)/PT/Al; (b) Curva J vs V^2 das regiões que apresentaram dependência angular igual a 2 no gráfico (a)	109
Figura 71. (a) Curva J vs V de células solares construídas com PT-Benzeno e PT-Clorofórmio; (b) gráfico de IPCE dos filmes de PT- benzeno e PT-clorofórmio.....	111
Figura 72. (a) Espectros Raman do grafeno em função da quantidade de FeCl_3 : (i) 250mg, (ii) 500 mg, (iii) 2000mg; (b) e (c) deconvolução dos espectros em (iii) e (i).....	114

Figura 73. (a) e (b), imagens de MEV dos filmes de grafeno antes e depois do tratamento com o método DCO. Setas indicam espécies metálicas; (c) espectros de EDS antes e depois do método DCO. Sinal do silício se deve ao substrato utilizado.	117
Figura 74. Espectro IV e Raman da amostra de grafeno obtido com 2000 mg de FeCl ₃	118
Figura 75. Imagens de MET da amostra de grafeno produzida com 2000 mg de FeCl ₃ (a-f). (g) e (h) correspondem a DE das imagens em (b) e (d); (i) é uma imagem magnificada correspondente ao quadrado branco na imagem (d); (j) é um esquema mostrando os planos 100 e 110 do grafeno...	120
Figura 76. Medidas de microscopia de força atômica (AFM). (a) e (c) são imagens que possuem perfil de altura, apresentado logo abaixo das imagens.....	121
Figura 77. Espectro Raman das espécies envolvidas no processo de síntese de grafeno. (i) FeCl ₃ , (ii) benzeno e FeCl ₃ (antes do ultrassom), (iii) benzeno e FeCl ₃ depois do ultrassom e (iv) grafeno formando juntamente com PPP.....	122
Figura 78. Esquema de conversão de benzeno à grafeno.....	124
Figura 79. (a) e (b) Experimentos de adição de FeCl ₃ em benzeno e <i>n</i> -hexano, respectivamente; (c) espectros Raman da adição de FeCl ₃ em benzeno.	125
Figura 80. Proposta de mecanismo de formação de grafeno a partir do PPP.....	127
Figura 81. Possível reação de aromatização do 1,4-ciclohexadieno para benzeno	128
Figura 82. Características da curva J vs V de uma célula solar.....	147

Lista de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de PC e seus respectivos valores de "band gap".	12
Tabela 2. Mudanças qualitativas de propriedades em função da dopagem e possíveis aplicações..	26
Tabela 3. Algumas aplicações envolvendo eletrodos transparentes e seus requisitos em termos de transmitância (T%) e resistência de folha (Ω/\square).	39
Tabela 4. Forma de obtenção de nanocompósitos do tipo PC/NTCe suas propriedades. ^[104,113,114] ..	41
Tabela 5. Parâmetros de síntese para otimização da transparência dos filmes PANI/NTC. O diâmetro dos NTC (d) utilizados são apresentados em parênteses.....	69
Tabela 6. . Parâmetros Fotovoltaicos das células solares orgânicas construídas sobre eletrodos transparentes (Célula: Eletrodo/PEDOT:PSS/F8T2/C ₆₀ /Al).	87
Tabela 7. Alguns exemplos de célula solares sem ITO e suas comparações em relação aos eletrodos transparentes.....	89
Tabela 8. Valores de mobilidade de buracos para os filmes de politiofeno e energia dos orbitais HOMO e LUMO. Os valores apresentados estão em $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. São apresentados os valores médios e a mobilidade máxima encontrada utilizando o modelo de transporte limitado por carga espacial. As energias estão apresentadas em relação ao vácuo.	108
Tabela 9. Parâmetros Fotovoltaicos das células construídas com PT-Benzeno e PT -Clorofórmio.	112
Tabela 10. Características das bandas obtidas pelo espectro Raman das amostras de grafeno.....	116

Resumo

Este trabalho consiste na obtenção de filmes finos de materiais híbridos visando a aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Os filmes híbridos são compostos por polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono, obtidos através da polimerização *in situ* em interfaces líquido-líquido. A partir desta rota, filmes finos destes materiais insolúveis são montados na interface. Dois sistemas foram abordados, os filmes de polianilina com nanotubos de carbono e os filmes de politiofeno com grafeno quimicamente sintetizado. No primeiro sistema, o polímero é sintetizado na presença dos nanotubos, enquanto que no segundo, ambas as fases são produzidas em uma única etapa. Os dois polímeros são de interesse em células solares orgânicas, sendo o primeiro aplicável como eletrodo transparente e o segundo como camada ativa na absorção de luz.

O filme de polianilina com nanotubos foi caracterizado em termos de suas propriedades elétricas. Foi observado um efeito sinérgico na estrutura híbrida. Elevadas razões de NTC alteram a propriedade condutora da polianilina, conforme verificado por espectroscopia Raman ressonante. A polianilina, por sua vez, atua como conexão condutora entre os tubos, mediando a condutividade. Com esta estrutura híbrida, filmes foram otimizados em termos de resistência elétrica através do processo de dopagem secundária, que diminui a resistência elétrica das conexões poliméricas, e de transparência através da escolha de nanotubos com menor diâmetro. Baixas resistências ($\sim 300 \Omega/\square$) combinadas com alta transparência ($\sim 90\%$) foram alcançadas, permitindo construir células solares com base nestes eletrodos, e substituindo, com ganho de eficiência, o eletrodo mais utilizado atualmente (ITO).

Filmes híbridos de politiofeno foram obtidos em rota semelhante, porém utilizando FeCl_3 anidro como oxidante. Entretanto, neste sistema o solvente orgânico utilizado para compor a interface líquida passa a ter influência sobre o politiofeno formado. Especificamente, solventes aromáticos são envolvidos em um mecanismo proposto de polimerização em duas etapas, dando origem a folhas de grafeno construídas a partir de benzeno. Filmes de politiofeno obtidos nestes solventes apresentam propriedades distintas como característica dupla de doador/aceptor de elétrons, evidenciando o caráter híbrido nestes filmes resultante da formação de dois materiais na mesma síntese. O potencial destes filmes híbridos foi avaliado em células solares orgânicas, onde desempenhos maiores foram obtidos em relação a filmes de politiofeno puros.

Abstract

This work consists in the production of hybrid thin films aiming the application in organic photovoltaic devices. The hybrid films are constituted by conjugated polymers and carbon nanostructures and are obtained from the *in situ* polymerization in liquid-liquid interfaces. In this route, insoluble materials can be assembled as thin films in the liquid interface. Two systems were studied, the thin films composed by polyaniline with carbon nanotubes and the films composed by polythiophene with chemically synthesized graphene. In the first, the polymer is synthesized in the presence of the nanotubes, while in the second the two phases are produced in one single step. Both polymers are of interest in the field of organic solar cells, the first being applied as a transparent electrode and the second as the active layer in light absorption and conversion.

Thin films of polyaniline with carbon nanotubes were characterized in terms of its electrical properties. A mutual effect was observed in the hybrid structure. High carbon nanotubes ratios change the conductive properties of the polyaniline, as observed by resonant Raman spectroscopy. Conversely, polyaniline act as conductive connection between individual tubes, interceding conductivity. The electrical resistance of films with this hybrid structure was optimized with secondary doping process which reduces the electrical resistance of polymeric connections. The transparency of the films was also optimized by substituting the carbon nanotubes sample for another one with smaller mean diameter. Films with lower resistances ($\sim 300 \Omega/\square$) combined with high transparency ($\sim 90\%$) were achieved, allowing the construction of solar cell based on these films as electrodes, substituting the currently most used electrode (ITO).

Thin films of polythiophene were synthesized using similar procedure, but using anhydrous FeCl_3 as oxidant. In this system, the organic solvent used to compose the liquid interface has influence over the produced polythiophene. Specifically, aromatic solvents are involved in a proposed two-step polymerization, giving rise to graphene sheets built from benzene. Films of polythiophene produced in these solvents present distinct properties like the double electron donor/acceptor character, evidencing the hybrid nature of these films as a consequence of production of two materials in the same synthesis. The potential of these films was evaluated in organic solar cells, in which better performances were achieved in the hybrid structure compared with the pure polythiophene films.

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais acompanha a história da civilização desde o seu princípio. Esta importância se manifesta, por exemplo, na nomeação de importantes períodos, como a Idade da Pedra, do Bronze e do Ferro. ^[1] Rochas, ossos, argila, entre outros objetos disponíveis na natureza, serviam à necessidade do homem primitivo que os utilizava como ferramentas (*e.g.*, armas, proteção) ou como expressão de sua criatividade na forma de adornos e jóias (Fig.1).^[2] Intuitivamente, isto exigiu a observação das propriedades básicas dos materiais tais como a dureza das rochas e a maleabilidade dos metais, além de suas transformações, como o endurecimento da argila quando esta é aquecida ao sol. Isto motivou, e motiva ainda hoje, a busca de uma propriedade (e, logo, do material) para atender um propósito, conforme seu benefício se torna mais frequente e importante. Na era atual, uma grande variedade de materiais é conhecida, tais como polímeros, ligas metálicas e cerâmicas, nas quais uma única substância pode atuar em diversos tipos de aplicações com base em suas diferentes características, como propriedades mecânica, elétrica e ótica. Eletrodos transparentes - uma aplicação moderna – exigem, por exemplo, condutividade e transparência combinadas em um único material.

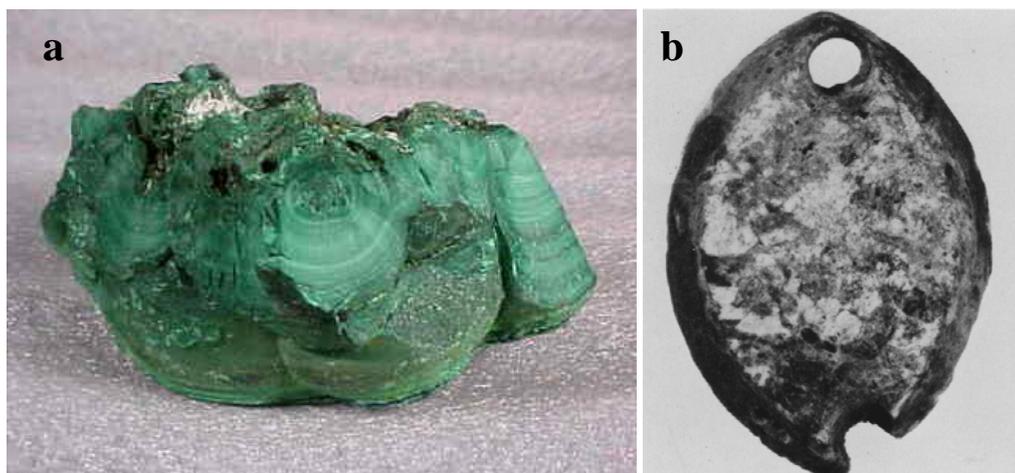


Figura 1. (a) Rocha natural malaquita; (b) adorno de cobre (origem Caverna Shanidar, Iraque, datado de 9500 A.C.), extraído de um fragmento de malaquita. ^[2]

Recentemente, novas propriedades foram obtidas simplesmente diminuindo o tamanho de materiais à escala nanométrica, dando origem ao termo nanomaterial. Em uma única substância, propriedades podem variar drasticamente quando suas dimensões são reduzidas abaixo de um tamanho crítico. Em metais, por exemplo, esta transição acontece quando a dimensão do cristal se aproxima de grandezas como o caminho livre médio do elétron, que ocorre entre 1 a 100 nm.^[3] A água pode ser usada como exemplo no caso dos líquidos. Quando confinada em determinados poros nanométricos, a temperatura de transição de fase da água é alterada, podendo ser encontrada como gelo mesmo em temperaturas relativamente altas (400 K).^[4,5] Desta forma, novas propriedades podem ser encontradas mesmo em substâncias já conhecidas, abrindo inúmeras possibilidades antes não acessíveis.

Alternativamente, novos materiais também foram desenvolvidos tanto em termos de sua estrutura química como em seu tamanho. Destacam-se aqui as nanoestruturas de carbono, tais como fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno, cujas descobertas abrangem o último quarto do século XX.^[6-8] Os chamados polímeros conjugados (ou polímeros condutores) também representaram um grande fonte de inovação, combinando os atributos de polímeros com os de um semicondutor.^[9] Inúmeras aplicações recentes, tais como as células solares orgânicas e eletrodos transparentes flexíveis, são decorrentes destes materiais relativamente novos. No entanto, em sua maioria, a aplicação destes materiais necessita que estes estejam dispostos como filmes exigindo, portanto, que também haja meios de controlar sua organização.

A habilidade de produzir filmes finos é central na funcionalidade de diversos materiais, abrangendo desde proteção de superfícies à geração de fotocorrente.^[10,11] Por exemplo, em polímeros conjugados, a forma de filme fino satisfaz as condições necessárias tanto para geração e o transporte de cargas, uma vez que fótons podem atingir toda a extensão/área do filme e os éxcitons formados (pares elétron-buraco) podem ser transportados na direção perpendicular, cuja escala é nanométrica e compatível com o alcance limitado de cargas nestes materiais semi-cristalinos.^[12] As estratégias de produção de filmes finos são variadas e com exceção dos métodos de evaporação (inaplicáveis para polímeros) normalmente envolvem interações com solventes, exigindo estruturas químicas compatíveis. Materiais que não podem ser processados desta forma são, portanto, preteridos, impedindo sua exploração.

Neste trabalho de tese, filmes finos híbridos do tipo polímero/nanoestrutura de carbono são obtidos através de reações em interfaces líquido-líquido (água/solvente orgânico). Os

filmes híbridos podem ser obtidos de duas formas: a síntese interfacial do polímero na presença da nanoestrutura de carbono (*e.g.*, polímero/nanotubos de carbono), e a síntese interfacial simultânea das duas fases em uma única etapa (*e.g.*, polímero/grafeno). Dois sistemas são abordados, a polianilina e o politiofeno não-substituído, o primeiro sendo aplicado como eletrodo transparente e o segundo caracterizado para futura aplicação em células solares. Algumas características destes materiais são abordadas nas seções subsequentes.

1.1. Polímeros conjugados (PC)

A partir da segunda metade do século XX, polímeros isolantes ganharam espaço como materiais estruturais em diversos tipos de dispositivos. Devido à suas propriedades como baixa densidade, elasticidade e opções simples para modificação química e processamento, estes foram gradativamente substituindo materiais de engenharia, como metais e madeira, em várias aplicações que os utilizavam de forma exclusiva. Na década de 1980 (1977),^[9] uma classe especial de polímeros foi descoberta, apresentando como característica mais proeminente sua elevada condutividade, cujo mecanismo será discutido posteriormente. Tal classe de materiais passou a ser conhecida como polímeros condutores ou metais sintéticos. Embora a ordem de condutividade na maioria dos polímeros varie, suas condutividades são menores que os metais (aproximadamente 10^4 S.cm^{-1}), porém significativamente maiores que os isolantes ($< 10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$).^[13]

A descoberta dos polímeros conjugados ocorreu mediante os estudos prévios de um polímero inorgânico, o poli(nitreto de enxofre) – $(\text{SN})_x$, que apresentava condutividade incomum em temperatura ambiente, a qual aumentava mediante a exposição a agentes oxidantes como bromo.^[14] Estas observações foram então assimiladas em outro sistema descoberto acidentalmente envolvendo um polímero orgânico, o poliacetileno (PA), que quando submetido a uma condição experimental específica, apresentou uma cor metálica, atípica para um material que apresentava cor normalmente escura. O estudo sistemático deste comportamento foi relacionado ao sistema $(\text{SN})_x$, que permitiu enfim relacionar a estrutura conjugada do PA e a geração de cargas livres mediante reações redox. Seguindo

este conceito, inúmeros outros polímeros foram estudados e novas aplicações permitidas, inclusive redescobrimo estruturas como a da polianilina (PANI).

1.1.1. Estrutura química dos polímeros conjugados

A característica química comum entre estes polímeros conjugados (na sua forma não dopada) é a presença da alternância de ligações simples e duplas (conjugação). A Figura 2 apresenta algumas das estruturas mais comuns de polímeros conjugados, nas quais a conjugação é evidente. A estrutura mais simples é representada pelo poliacetileno. Outras estruturas mais complexas, nas quais há participação de heteroátomos e de anéis aromáticos também são observadas, por exemplo, na polianilina (PANI). A alternância de ligações não é tão óbvia no caso da polianilina, pois a mesma se comporta como um polímero em bloco e a conjugação ocorre mediante a transferência de um próton de uma unidade benzenóide para uma unidade quinoide (tautomerismo).^[15]

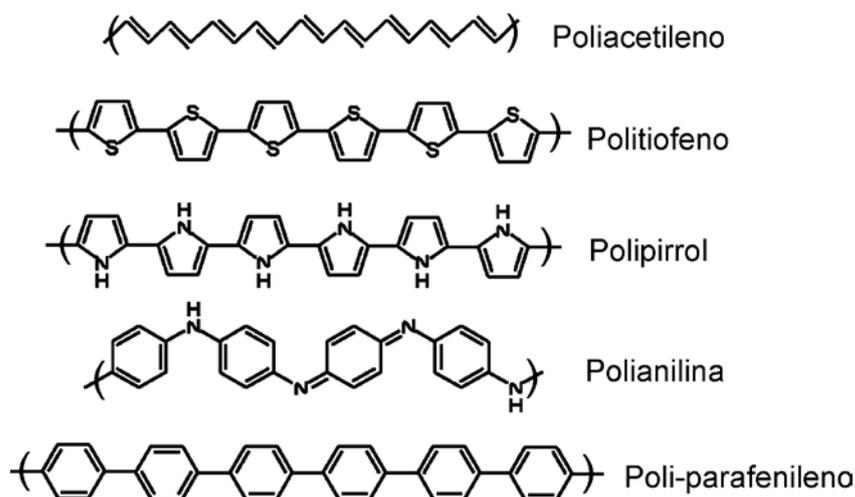


Figura 2. Estruturas de alguns PC, mostrando a alternância de ligações simples e duplas.

A conjugação nestes materiais garante que as ligações químicas tenham interação umas com as outras, garantindo que os orbitais moleculares (OM) se distribuam pela

molécula. Desta forma, elétrons podem ser deslocalizados, conforme exemplificado utilizando uma molécula modelo, o 1,3-butadieno, que representa um sistema simples de alternância de ligação simples e dupla. O esqueleto de ligações σ nesta molécula (assim como nos polímeros) é obtido mediante a ligação covalente entre orbitais sp^2 dos átomos de carbono, conforme ilustrado na Figura 3a. A ligação π utiliza orbitais p_z do átomo de carbono. Evidentemente, a força de ligação σ é superior à força de ligação π , devido à maior sobreposição de orbitais. Entretanto, a força de ligação da combinação $\sigma + \pi$ é superior, implicando que diferentes distâncias de ligação estejam associadas ao estado de ligação simples e dupla.

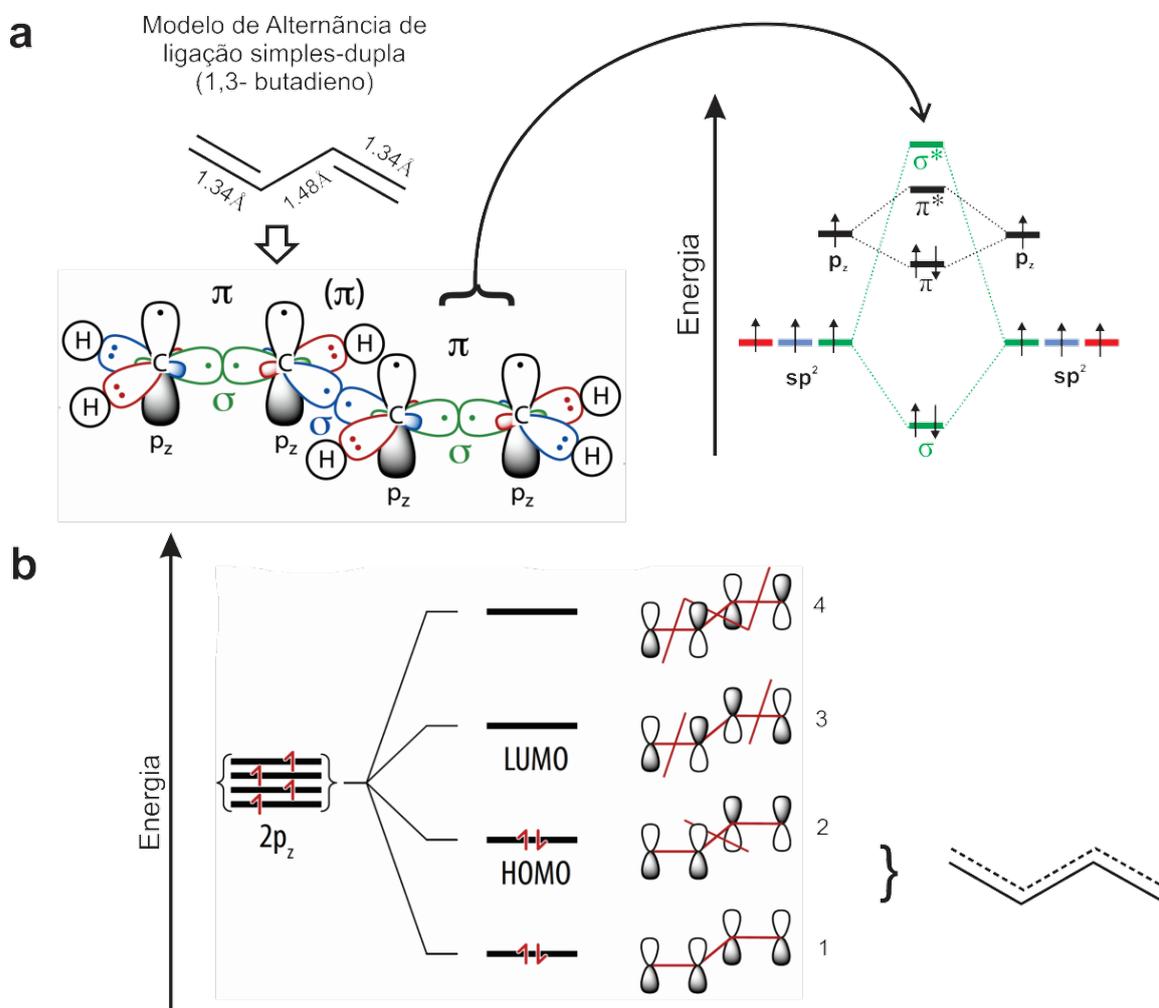


Figura 3. (a) Estrutura do 1,3-butadieno e suas respectivas distâncias de ligação, acompanhado pelo diagrama de orbitais moleculares (OM); (b) diagrama de OM da ligação entre os quatro orbitais p_z . Retas vermelhas correspondem a nodos entre orbitais atômicos.

O caráter de deslocalização de elétrons pode ser verificado pela interação entre os quatro orbitais p_z , ilustrado na Figura 3b, produzindo um conjunto de quatro OM. Uma estrutura de ressonância pode ser proposta com base na combinação dos OM ligantes 1 e 2, nos quais os elétrons podem ser deslocalizados por todas as ligações. O orbital 1, não possuindo nodos, possui a menor energia. Um aspecto interessante pode ser observado na transição do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO – *highest occupied molecular orbital*, orbital 2) para o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*, orbital 3). Esta transição (HOMO-LUMO) envolve a alternância da posição das ligações simples e dupla e, portanto, pressupõe o movimento de um elétron da extremidade da molécula para o seu interior. Extrapolando esta transição para o caso de uma cadeia (ou cadeias) de PC, esta transição corresponde a um importante fator que determina inúmeras propriedades, tais como condutividade (transporte de cargas), cor e comportamento redox dos polímeros.

1.1.2. Propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados: conjugação e “band gap”

Como muitas unidades de orbitais p_z na mesma cadeia interagem entre si, muitas propriedades destes polímeros conjugados podem ser modeladas através da teoria de bandas. A estrutura de bandas pode ser preditiva em relação às propriedades dos materiais e é apresentada brevemente (modelo de Feynman) na Figura 4. A banda mais alta em energia é desocupada, e é chamada de banda de condução (BC), enquanto a banda preenchida de menor energia recebe o nome de banda de valência (BV). A energia que separa estas duas bandas é energia da banda proibida ou transição do *band gap*, que determina em grande parte as propriedades elétricas dos materiais.^[16]

Como a própria denominação sugere, o preenchimento de orbitais na banda de condução é responsável pelo comportamento condutor nos materiais e é limitado pelo tamanho da transição do *band gap*. Em isolantes, esta barreira é alta (4 – 12 eV). Em semicondutores, esta barreira pode variar de 0 a 4 eV. Em certas aplicações envolvendo semicondutores, o preenchimento da BC por energia térmica é necessário e o valor de *band gap* não pode ser excessivamente alto (< 1 eV). Em metais, a configuração mais comum é

quando a BV e BC se tocam num ponto comum ou se sobrepõem. Nestes casos, o *band gap* é nulo e o material é um condutor intrínseco.

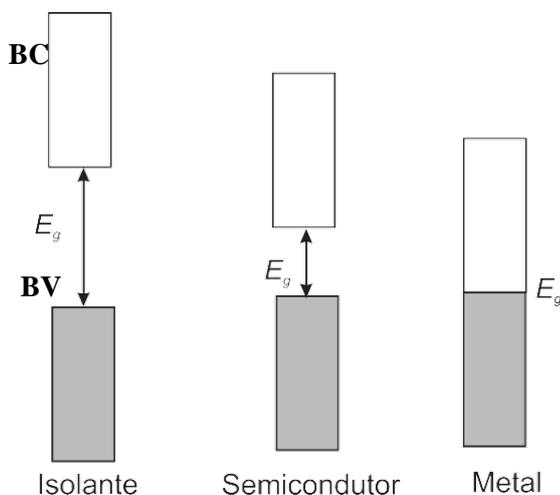


Figura 4. Estrutura de bandas para isolantes, semicondutores e metais.

No caso dos polímeros, a presença de vários orbitais dá origem a uma estrutura de bandas (Fig. 5). Conforme o número de OA aumenta, devido à transição molécula para polímero, os OM vão compondo bandas, levando à diminuição da energia de transição HOMO-LUMO ou energia do *band gap*, representado pelas linhas cheias vermelha e azul na Fig. 5.^[14] Quatro estruturas são representadas, partindo do etileno (eteno – $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) para o poliacetileno (PA – $(-\text{HC}=\text{CH}-)_n$). O PA é um modelo simples e conveniente para o estudo destes efeitos.

A redução da energia do *band gap* em função do aumento de unidades monoméricas pode ser compreendida observando a similaridade entre os orbitais HOMO e LUMO, conforme a cadeia aumenta. Na Fig. 5b, considerando uma cadeia com N unidades em arranjo planar, verifica-se que o HOMO e LUMO correspondem a estados eletrônicos contendo “ $N/2$ ” e “ $N/2+1$ ” nodos (interações anti-ligantes), respectivamente. Com $N \rightarrow \infty$, esta diferença se torna menor e os estados semelhantes, diminuindo a diferença energética entre os mesmos. No entanto, verifica-se experimentalmente que um valor não nulo sempre é presente nestes PC, conforme será discutido abaixo. Os PC, de uma forma geral, comportam-se como semicondutores orgânicos, cujo valor de *band gap* está entre 1 a 3,5 eV.^[13]

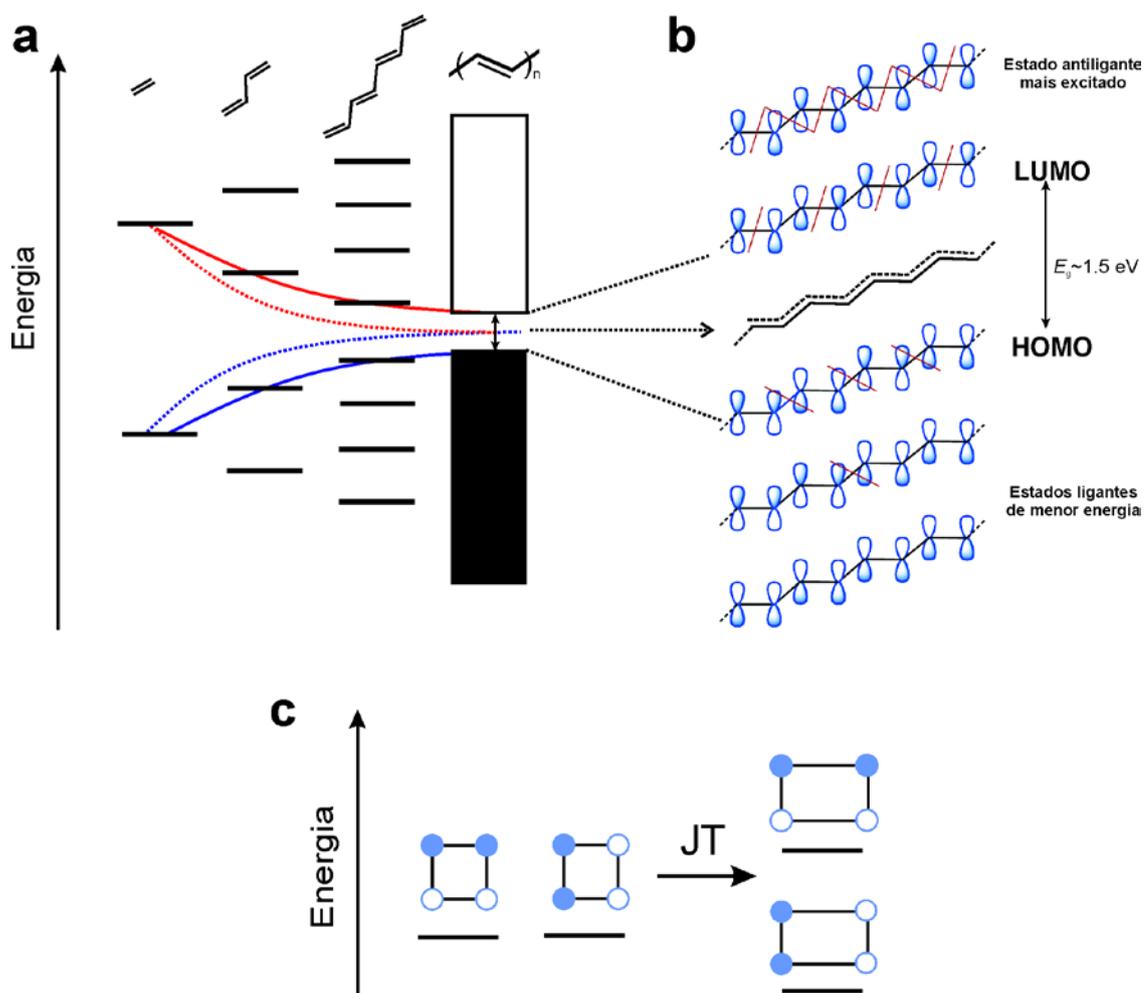


Figura 5. (a) Diagrama de estados eletrônicos para etileno, 1,3-butadieno, 1,3,5,7-octatetraeno e poliacetileno (PA) (da esq. para dir.). Linha pontilhada representa a variação da transição HOMO-LUMO no caso de inexistência da alternância de ligação simples/dupla; (b) representação dos OM do poliacetileno (PA). Retas vermelhas correspondem a nodos entre os orbitais atômicos; (c) efeito Jahn-Teller (JT) em ciclobutadieno. Cores azul e branca representam a fase dos orbitais p .

Um aspecto interessante relacionado à formação de bandas no PA é sua relação com um metal cristalino unidimensional. Um cristal deste tipo consiste em um elétron por uma célula unitária, sendo o tamanho L da célula (ou distância entre os átomos) fixo. Conforme o número de células aumenta, a transição do *band gap* diminui (semelhante ao caso acima), atingindo um valor nulo no limite $N \rightarrow \infty$, se tornando um metal intrínseco. Isto é representado pelas linhas pontilhadas (azul e vermelha) na Figura 5a, que corresponderia a uma estrutura de PA com uma única distância de ligação C–C (representada na Fig. 5b). Peirls e colaboradores observaram, teoricamente, que um metal deste tipo seria instável,^[17-19] apresentando maior estabilidade quando distorcido em uma nova conformação contendo

ligações curtas e longas. Esta distorção (chamada de distorção de Peirls) ocasiona um abertura no *band gap* e uma transição para um regime semi-condutor. Isto se assemelha a situação da alternância de ligação simples e dupla em uma cadeia linear de PA (valores 1,35 e 1,45 Å) e com o valor de *band gap* próximo a 1,5 eV, conforme observado experimentalmente. Utilizando uma analogia molecular, a distorção de Peierls é correspondente ao efeito (ou distorção) Jahn-Teller[†] e pode ser observado em moléculas simples como o ciclobutadieno (Fig. 5c). Esta molécula apresenta estado fundamental degenerado, espacialmente equivalente. A distorção é responsável por alongar duas ligações, de forma a estabilizar uma das formas, tornando este composto retangular (1,37 e 1,54 Å) e abrindo uma transição HOMO-LUMO.^[20] Conforme visto, isto ocorre de forma similar no PA, tornando este PC um semi-condutor quando em sua forma não dopada.

Analisando novamente a transição do *band gap* para o caso do PA, verificamos que esta transição, de fato, corresponde à alternância do comprimento de ligação (BLA – *bond length alternation*). Nesta situação, o estado fundamental pode possuir duas formas equivalentes e que, quando excitados, convertem-se nas suas respectivas estruturas com ligação alternada. O polímero, neste caso, possui um estado fundamental degenerado, sendo o PA o único exemplo.^[21]

A Figura 6 mostra estes dois estados equivalentes a partir de uma coordenada arbitrária de deformação. As considerações anteriores a respeito do *band gap* e BLA também são válidas em polímeros que possuem anéis aromáticos em sua estrutura. No entanto, o estado eletrônico fundamental destes polímeros não é degenerado, como no caso do poli-parafenileno (Fig. 6). A razão é que a alternância ocasiona a existência de dois mínimos, um com estrutura aromática e outro com estrutura quinoide. A existência destas duas estruturas (a quinoide apresentando uma transição de *band gap* menor) influencia o mecanismo de dopagem e que tipo de portadores serão gerados.^[22,23]

A relação entre a alternância do comprimento de ligação (BLA) e o *band gap* é evidente no tratamento acima, porém em modelos ideais nos quais a quantidade de monômero é tida como infinita. Em termos de estrutura química e amostras reais, o *band gap* (E_g) pode ser definido como o resultado de diversos fatores, representados qualitativamente na Equação 1 e ilustrado na Figura 7a.^[17,24] A influência da BLA é representada por E_{BLA} . No caso de PC com estruturas aromáticas, o efeito ressonante do anel aromático (E_{RES}) tem a tendência a confinar os elétrons, impedindo sua deslocalização

[†] O teorema de Jahn-Teller (JT) afirma que uma molécula não linear com estado fundamental eletrônico espacialmente degenerado não é estável, sofrendo uma distorção que remove a degenerescência e reduz a energia das espécies. Em compostos orgânicos, muitas vezes é chamada de pseudo efeito Jahn-Teller.

pela cadeia do PC. Desta forma, quanto menor for a estabilização aromática do anel, menor sua influência para aumentar o *band gap*.

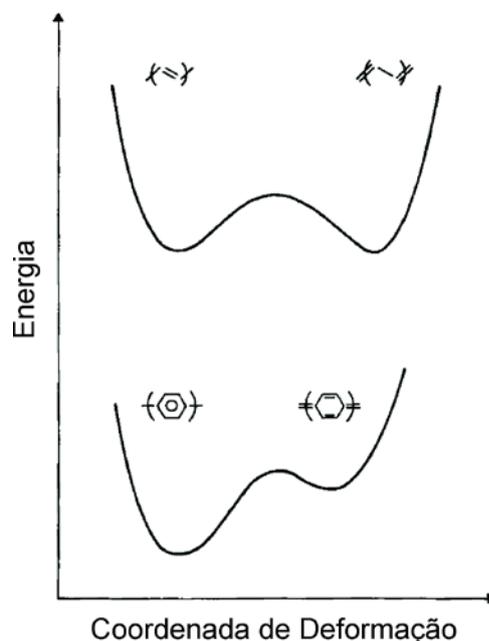


Figura 6. Curva de energia potencial ao longo de uma coordenada arbitrária de deformação para poliacetileno (caso degenerado) e poli-parafenileno (caso não-degenerado). Adaptado de [17].

$$E_g \propto E_{BLA} + E_{RES} + E_{Sub} + E_{\theta} + E_{Int} \quad (\text{Eq. 1})$$

Outro fator relacionado a sistemas com anéis aromáticos é a planaridade (E_{θ}), ou o ângulo diedro médio entre dois anéis consecutivos. Quanto menor for a planaridade nestas cadeias, maior a localização dos elétrons dentro do anel e maior o *band gap*. A introdução de grupos substituintes doadores ou receptores de elétrons é uma das formas de modular o *band gap*, sendo representado por E_{Sub} . Inclusão de aceptores de elétrons, por exemplo, altera o estado fundamental dos PC promovendo uma estabilização da forma quinoide (Fig. 6) reduzindo o *band gap* do PC. A última contribuição decorre da inclusão destas cadeias poliméricas em uma amostra real, no qual passam a existir interações intermoleculares (E_{Int}). Este efeito não pode ser facilmente previsto, uma vez que depende da organização

das cadeias, como a existência de empilhamento, enovelamento, interações intramoleculares, entre outros. A Tabela 1 apresenta uma lista dos valores médios de *band gap* encontrados em alguns PC mais comuns.

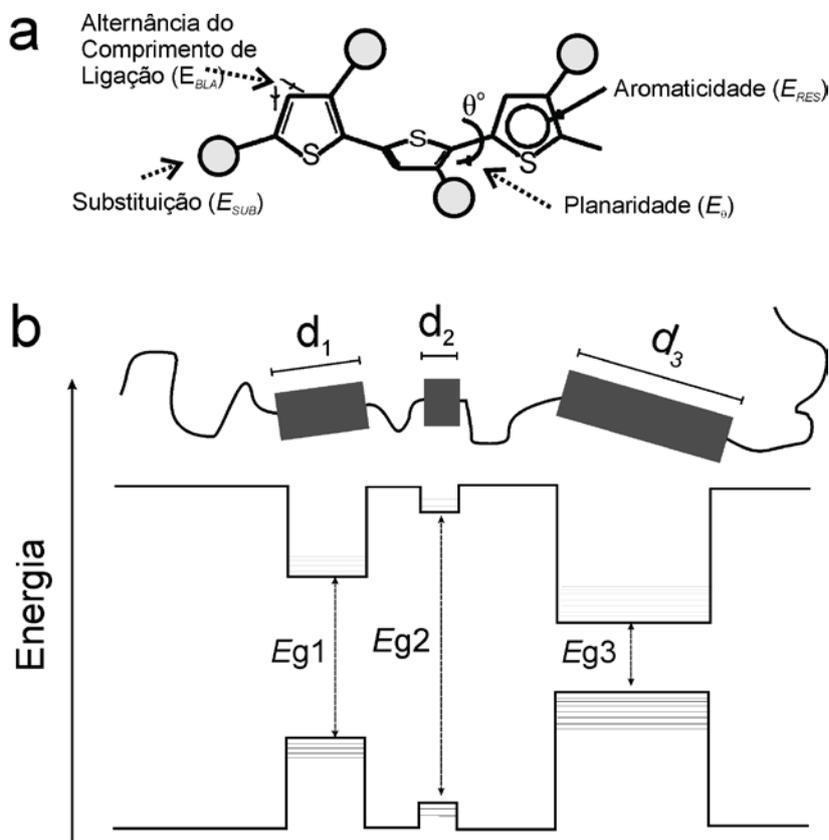
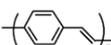
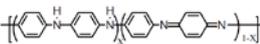


Figura 7. Fatores que afetam *band gap* em PC. (a) efeitos na estrutura química e (b) efeito de distribuição de segmentos conjugados. ^[24,25]

Um fator que fica implícito está relacionado às cadeias de PC. Sendo materiais poliméricos, existe uma distribuição de tamanhos de cadeia na amostra real, cada qual participando de inúmeras interações. Logo, a amostra em si possui um *band gap* que representa um valor médio obtido mediante os diferentes tamanhos de conjugação, conforme ilustrado na Figura 7b.^[25] As porções não conjugadas podem ser resultado de torções ou acomodações de cadeia. Uma observação que pode ser feita a respeito deste comportamento é que embora o tratamento da estrutura eletrônica destes PC se assemelhe ao de um cristal, suas propriedades, de certa forma, permanecem moleculares no sentido de que estas porções conjugadas normalmente atingem de 2 a 10 monômeros. ^[26,27]

Tabela 1. Exemplos de PC e seus respectivos valores médios de "band gap".^[14]

PC	Estrutura	Band gap (eV)
Poliacetileno		1.5
Polipirrol		3.1
Politiofeno		2.0
Poli-fenilenos		3.0
Poli-parafenilenovinileno		2.5
Polianilina		3.2

1.1.3. Condutividade em PC: Dopagem

A elevada condutividade nos PC é alcançada através de um processo chamado de dopagem, denominação análoga à encontrada na física de semicondutores, porém que guarda pouca semelhança.^[28] O conceito de dopagem é central e subjacente, distinguindo completamente os PC dos demais polímeros existentes.^[29] A dopagem consiste (normalmente) em uma reação química redox, a qual ocorre através da oxidação parcial das cadeias (dopagem tipo *p*) ou – menos comum – na sua redução (dopagem tipo *n*), sendo uma reação reversível. Estes processos ocasionam uma mudança drástica na condutividade eletrônica, partindo de valores típicos de semicondutores (ou isolantes) em polímeros não-dopados (descarregados), até valores típicos de semicondutores ou metais nos mesmos polímeros dopados (carregados).

Uma diferença fundamental no processo de dopagem dos PC é que ele pode ocorrer parcialmente, estabilizando formas semi-dopadas de PC com condutividade intermediária. A Figura 8 apresenta uma comparação entre a condutividade (em S.cm⁻¹) de alguns metais, polímeros isolantes (~10⁻¹⁴ S.cm⁻¹) e de algumas classes de PC nas suas formas dopada e desdopada. Os dopantes normalmente são agentes oxidantes (FeCl₃, I₂) ou redutores (amálgama de sódio, naftaleto de sódio) adicionados aos PC, mas o efeito também pode ser desempenhado por luz ou aplicando potenciais elétricos.^[29]

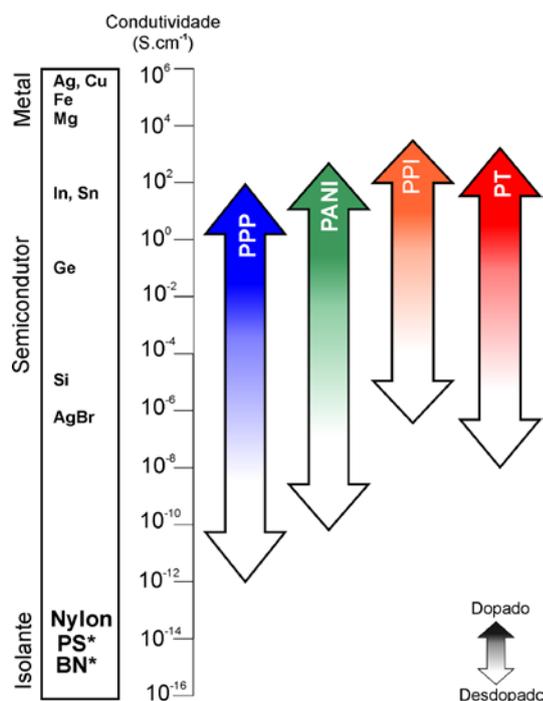


Figura 8. Comparação de condutividade de alguns metais, semicondutores e isolantes com alguns PC nas suas formas dopada e desdopada. Legenda: PPP – Poliparafenileno, PANI – Polianilina, PPI – Polipirrol e PT – Polítiofeno.^[29]

A inclusão de cargas nos polímeros conjugados não é um processo simples, visto que o dopante (tipo *n* ou tipo *p*) pode ser inserido em elevadas quantidades, compondo até 30% em massa do material final. A geração de cargas nas cadeias do polímero gera distorções tanto eletrônicas quanto reticulares associadas, sendo genericamente tratado como defeitos na rede cristalina, conhecidos como pôlarons, bipôlarons e sólitons, discutidos a seguir. A distorção eletrônica ocorre porque a remoção (ou inclusão) de uma carga negativa perturba os orbitais de fronteira (HOMO). A distorção reticular ocorre devido à formação de uma carga parcialmente localizada, distorcendo distâncias de ligação ao redor desta carga.^[20] Os termos pôlaron, bipôlaron e sóliton se referem à física do estado sólido e correspondem a *quasi*-partículas que estão associadas a uma distorção reticular ao redor das mesmas.^[28] Importante observar que a formação da carga da cadeia é acompanhada pela presença de um contra-íon, garantindo a neutralidade das cadeias.

O processo de dopagem é ilustrado na Figura 9a e 9b, no qual o efeito na estrutura de bandas (Fig. 9a) é acompanhada pelos itens de 1 a 5. Na Figura 9a, o processo de uma dopagem tipo-*p* promove a remoção de um elétron do topo da banda de valência do polímero neutro (1) deixando um buraco ou lacuna (2). Na estrutura química, verificada na

Fig. 9b, esta remoção de um elétron significa a formação de um cátion radical (spin $\frac{1}{2}$). A estabilização do cátion radical é realizada pela deslocalização do mesmo, promovendo uma relaxação do sistema, i.e. *distorção* do mesmo de forma a acomodar a carga. Esta carga acomodada agora recebe o nome de pôlaron. A formação de um pôlaron dá origem a novos estados eletrônicos dentro do *band gap* (3) singularmente ocupados, correspondentes ao buraco formado anteriormente. A formação destes novos estados pode ser entendida considerando que na vizinhança do pôlaron localizado, a *distorção* de Peierls é interrompida (ver Fig. 4), ocasionando uma redução na energia de transição HOMO-LUMO destes pôlarons. A formação de novos estados é verificada visualmente, visto que a dopagem, mesmo em níveis pequenos, ocasiona mudanças de cor no material devido à presença destas novas transições eletrônicas, em sua maior parte na região do espectro visível.

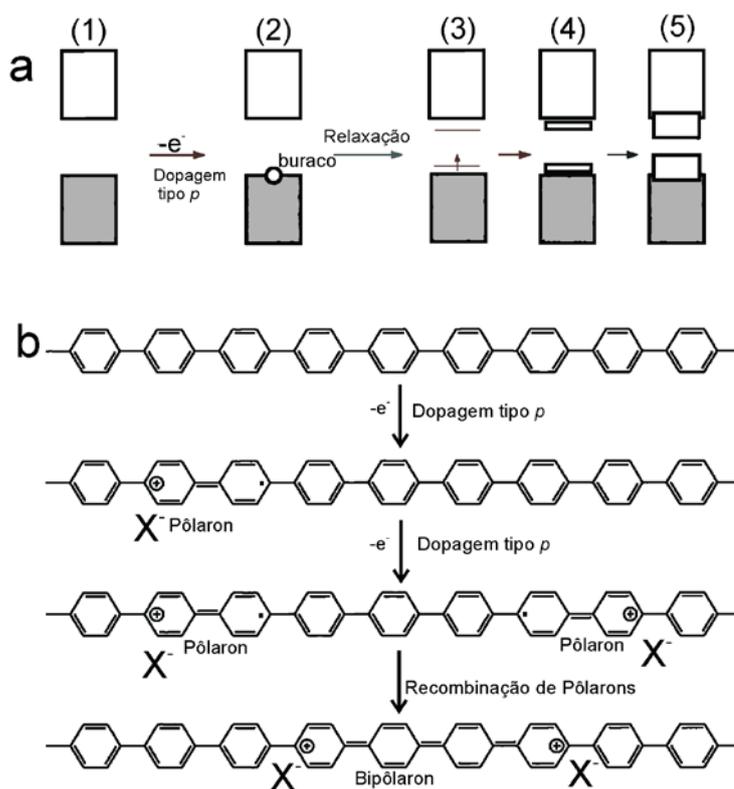


Figura 9. (a) Estrutura de bandas do PC em função da dopagem tipo-p; (b) variação da estrutura do poliparafenileno em função da dopagem tipo-p. "X" representa o contra-íon.^[20]

Com um nível maior de dopagem, outros pôlarons passam a ser gerados. A consequência deste maior número de espécies carregadas é que os pôlarons podem ser

gerados independentemente em uma mesma cadeia ou serem combinados, formando um bipôlaron (Fig. 9b). Um bipôlaron é uma espécie duplamente carregada, não-radicalar e que também é parcialmente localizada na cadeia. A formação de um bipôlaron é esperada, uma vez que pôlarons são radicais instáveis que combinam formando uma nova ligação química. Por outro lado, as duas cargas positivas dos pôlarons podem permanecer juntas devido à blindagem oferecida pelos contra-íons (*e.g.*, I_3^-) e pelo ganho energético oferecido pela formação de uma nova ligação química. Importante observar que diversos fatores contribuem para uma maior ou menor conversão de pôlarons a bipôlarons num determinado grau de dopagem dependendo, por exemplo, da estrutura do dopante e a conformação das cadeias, assumindo-se assim a figura de que ambas as espécies coexistem no PC dopado.^[30] Em maiores níveis de dopagem, os estados polarônicos/bipolarônicos passam a se comportar igualmente como bandas (4). Em PC com dopagem elevada, estas bandas podem coincidir com a BV, permitindo uma condução tipicamente metálica nestes materiais.^[20]

No PA, único polímero com estado fundamental degenerado, outra espécie de portador de carga é possível, existente apenas em cadeias com número ímpar de átomos de carbono. O elétron π desemparelhado pode transitar pela cadeia como uma onda solitária sem dissipação, distorcendo as cadeias de forma equivalente pelos seus dois lados, correspondendo a um único estado localizado no *band gap*. Devido a isso, o termo sóliton, conforme apresentado na Figura 10. Este portador pode existir tanto em PA desdopado ou portar cargas negativas ou positivas.

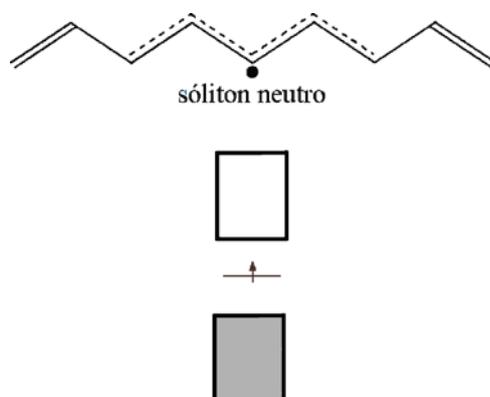


Figura 10. Estrutura de um sóliton neutro e sua correspondente estrutura de banda.

1.1.4. Transporte de cargas em PC

Uma vez definido os portadores de carga no PC (pôlaron ou bipôlaron) é possível entender como ocorre a condução de eletricidade nestes materiais. A condutividade (σ) de um material pode ser relacionado ao número de portadores de carga (N , elétrons ou buracos) e sua mobilidade (μ , em $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), conforme equação 2 (e é a carga elementar). Em PC, as mobilidades são pequenas (entre 10^{-2} a $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) devido à característica semi-cristalina destes materiais,^[13] no qual há a coexistência de domínios cristalinos e amorfos, conforme ilustrado na Figura 11b.^[31]

$$\sigma = N \cdot \mu \cdot e \quad (\text{Eq. 2})$$

Os domínios cristalinos correspondem a cadeias empilhadas e/ou periódicas no material e são, em geral, verificadas em PC dopados através de técnicas como difração de raios X e de elétrons.^[32] Por conta disso, os modelos de transporte de carga em PC, em geral, consideram a teoria da percolação para tratar estes materiais, onde os domínios cristalinos e condutores percolam pelo material entre a porção amorfa e mais isolante.^[13]

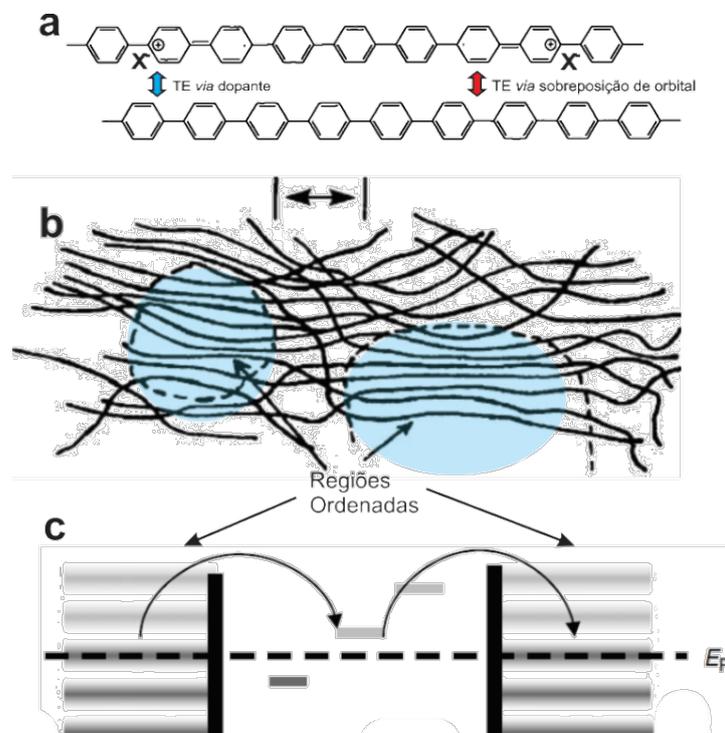


Figura 11. (a) Transferência eletrônica (TE) entre cadeias; (b) esquema da existência de domínios cristalinos em PC; (c) esquema de transporte por saltos (*hopping*) entre duas regiões ordenadas. E_F – nível de Fermi

Conforme discutido anteriormente, os pólaron/bipólaron são portadores parcialmente localizados, neutralizados por contra-íons que possuem pequena mobilidade na estrutura sólida, favorecendo ainda mais a localização da carga. No entanto, estes contra-íons podem conectar cadeias adjacentes transferindo elétrons (transferência de pólaron) lateralmente (Fig. 11a). A sobreposição de OM entre duas cadeias também pode ocasionar este processo (Fig. 11a). Quando estes domínios cristalinos encontram uma barreira isolante/amorfa, ocorre outro mecanismo de transporte, mediado através de saltos (*hopping*) (Fig. 11c). O *hopping* consiste no tunelamento entre regiões cristalinas e estados localizados, presentes na região amorfa. Estes estados estão em energia mais alta e, logo, esta transferência é assistida por vibrações coletivas no sólido (fônons), induzidas por temperatura. Por conta disso, o aumento de temperatura leva a um aumento de condutividade nos PC (um comportamento oposto a um metal), uma vez que mais fônons estão presentes. A temperatura também auxilia no transporte dentro das regiões cristalinas. Conforme pólaron são migrados de uma cadeia para outra, a posição dos átomos deve ser rearranjada, uma vez que a geometria próxima a um pólaron é diferente da de um polímero desdopado. Este processo demanda energia que é fornecida pelos fônons, induzidos pela temperatura.

1.1.5. Polianilina (PANI)

A PANI é um dos polímeros conjugados mais estudados, sendo utilizada em um campo de aplicações bastante abrangente, cobrindo desde proteção à corrosão,^[33] baterias,^[34] sensores de gás,^[35] dispositivos emissores de luz (OLED's),^[36] até proteção contra radiação eletromagnética.^[37] A grande popularidade deste polímero se deve à grande estabilidade deste em atmosfera ambiente, facilidade de síntese e baixo custo do monômero (anilina).

A estrutura da PANI é apresentada na Figura 12, sendo composta por unidades benzenóides e quinóides que também podem ser chamadas de unidades reduzidas e oxidadas, respectivamente.^[38] Diferentemente de outros PC que apresentam um estado reduzido e oxidado (ou dopado e desdopado), a PANI apresenta também um estado de oxidação intermediário. Os três estados de oxidação da PANI são: leucoesmeraldina, forma mais reduzida (cor amarela), esmeraldina, estado de oxidação intermediário (cor azul) e

pernigranilina, estado mais oxidado (cor púrpura). Somente a dopagem da base esmeraldina resulta em uma amostra de alta condutividade.

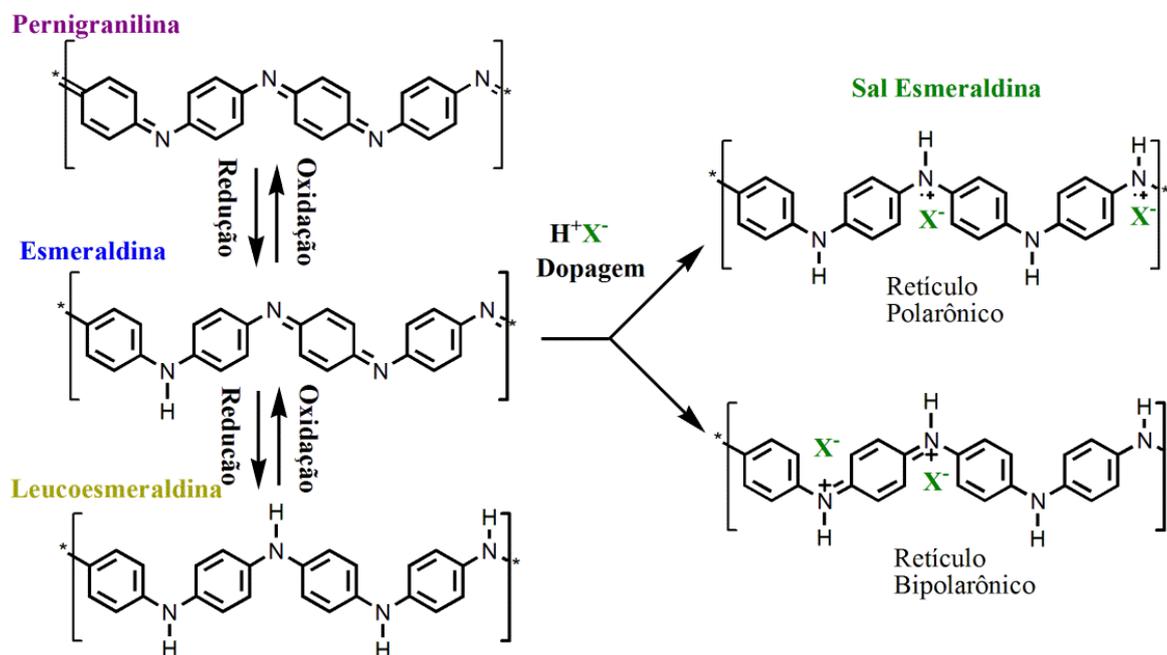


Figura 12. Estados de oxidação da PANI e formas dopadas do sal esmeraldina.

A dopagem da PANI também é feita de maneira diferenciada em relação aos demais PC, podendo ocorrer mediante simples protonação por ácidos de Brønsted-Lowry (*e.g.*, HCl, H₂SO₄, HNO₃). A remoção de elétrons da BV ocorre pela formação de uma nova ligação N-H. Dependendo do nível de dopagem e conformação das cadeias, a dopagem pode ser acomodada na forma de pólaron e bipólaron (Fig. 12).^[39] A protonação ocorre preferencialmente em unidades imina (presentes em unidades oxidadas quinoides), sendo esta estrutura posteriormente relaxada dando origem a pólaron separados (Fig. 13), correspondentes a uma estrutura deslocalizada ou estrutura semi-quinóide. Com a inserção de mais dopante, estes pólaron podem voltar a se combinar em estruturas bipolarônicas sem spin, conforme observado pela técnica de ressonância paramagnética de elétrons (EPR – *electron paramagnetic resonance*) em amostras altamente dopadas.^[40] Esta combinação em bipólaron compensa energeticamente em relação à distorção de vários pólaron na cadeia. Dados da literatura ainda são controversos quanto à presença preferencial destes

dois portadores em relação ao grau de dopagem, organização das cadeias e estabilidade. Por exemplo, bipôlarons são geralmente associados a porções desordenadas das cadeias, enquanto que pôlarons estão associados a cadeias mais alinhadas. Energeticamente, cálculos indicam que o estado bipolarônico é mais estável.^[41]

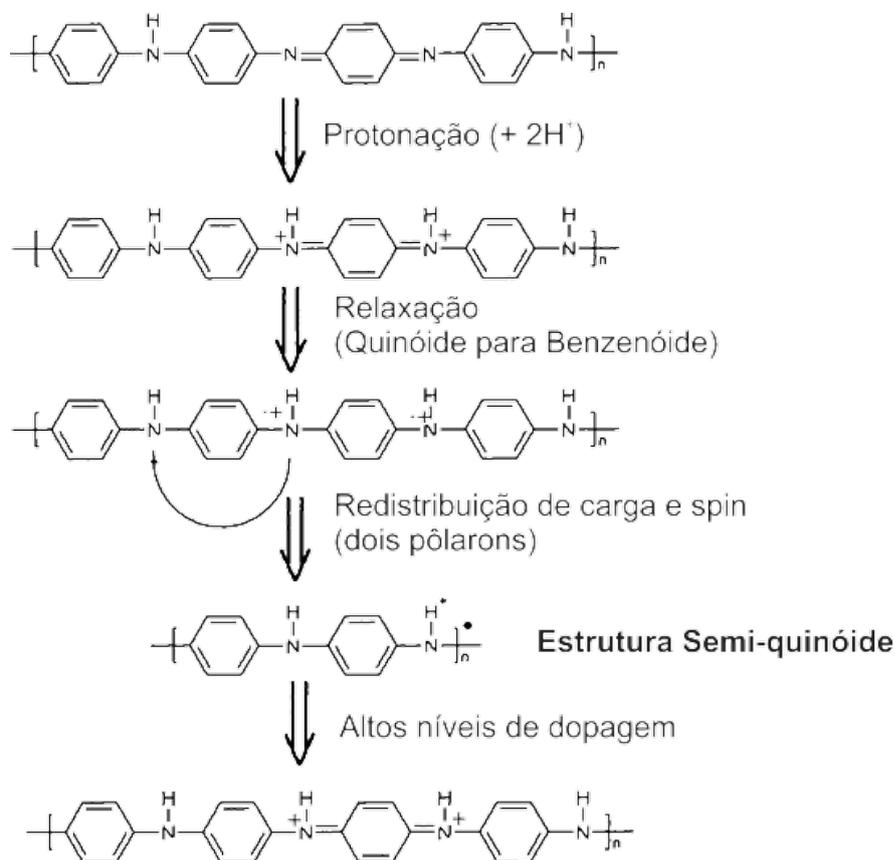


Figura 13. Processo de protonação da base esmeraldina.

A síntese da PANI é extremamente simples, podendo ser realizada pela oxidação da anilina por oxidantes comuns como NH₄S₂O₈ (persulfato de amônio – PSA) ou FeCl₃ ou por vias eletroquímicas, utilizando ácidos ou não.^[30] Justamente por ocorrer de forma acessível, a síntese de PANI é extremamente sensível às diferentes variáveis experimentais e pode apresentar resultados diversos, tanto que já foi dito que existem tantas PANI's quanto o número de pesquisadores que as sintetizam.^[42] Entretanto, esta sensibilidade é uma das razões da extrema versatilidade deste polímero na obtenção de diferentes propriedades, conforme verificado na Figura 14. Variáveis como pH, tipo de ácido, solventes e temperatura afetam profundamente a morfologia da PANI conforme se verifica pela variedade de estruturas.^[43,44]

Em relação à síntese de PANI, o mecanismo proposto mais comum é o baseado na polimerização oxidativa envolvendo a formação de um cátion radical anilínio, através da oxidação do nitrogênio (Figura 15a). Neste processo, monômeros e oligômeros sofrem a mesma reação (indução) com a qual monômeros são adicionados nas extremidades das cadeias através da substituição na posição *para* em relação ao anel aromático, criando um arranjo “cabeça-cauda” na estrutura do polímero (“*head-to-tail*”).^[45] Este modelo de polimerização é bastante criticado, visto que não abrange alguns efeitos críticos na síntese da PANI, tal como variação de pH e a alta seletividade em relação à estrutura *para*. Recentemente, outras evidências (sobretudo obtidas por espectroscopia Raman) permitiram a proposta de outro mecanismo alternativo de polimerização, envolvendo a presença, no período de indução, de espécies contendo nitrogênio terciário, conhecidas como fenazina.^[46,47] Estas espécies permitiriam nuclear o crescimento das cadeias e foram identificadas nos primeiros estágios da polimerização da anilina (Figura 15b).

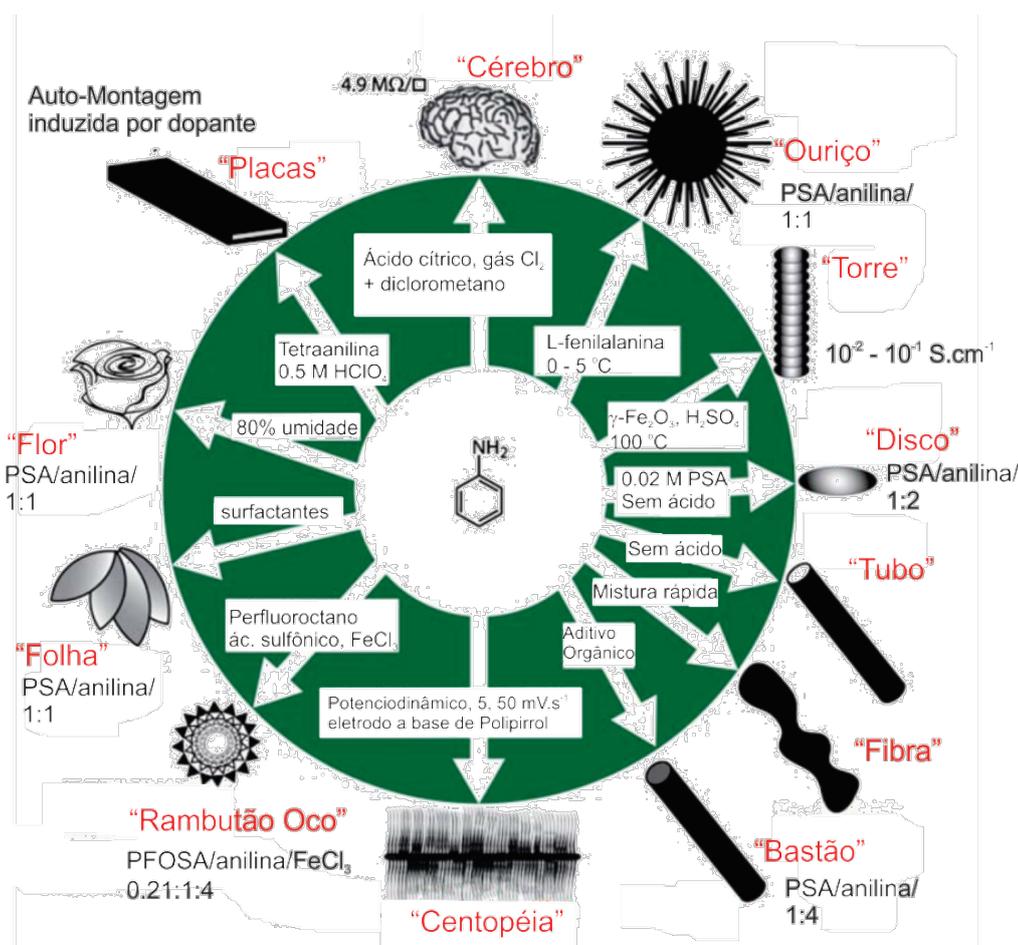


Figura 14. Morfologias da PANI em função de alguns parâmetros de síntese. Adaptado de Tran. *et al.*^[43]

A conformação das cadeias é um fator importante, afetando a conjugação. Como o dopante intercala as cadeias, sua estrutura e tamanho também pode determinar como as cadeias se acomodam. Desta forma, o processo de dopagem pode ainda apresentar um segundo desdobramento que é conhecido como dopagem secundária, apresentada em alguns polímeros como a PANI.^[48] Enquanto a dopagem primária é responsável por gerar cargas *via* protonação, a dopagem secundária é responsável por alterações conformacionais permitindo uma maior deslocalização das cargas geradas (maior mobilidade de portadores de carga), ocasionando um novo salto de condutividade. A dopagem secundária é normalmente realizada através do processamento da PANI com solventes específicos (dimetil sulfóxido, cresóis, etc) que apresentam uma interação seletiva com alguns tipos de dopantes primários (ácidos orgânicos).^[49] Com a maior deslocalização dos pôlarons, a estrutura eletrônica destes materiais se altera de forma significativa, passando a apresentar forte absorção no espectro infravermelho e menos no espectro visível (Fig. 16).

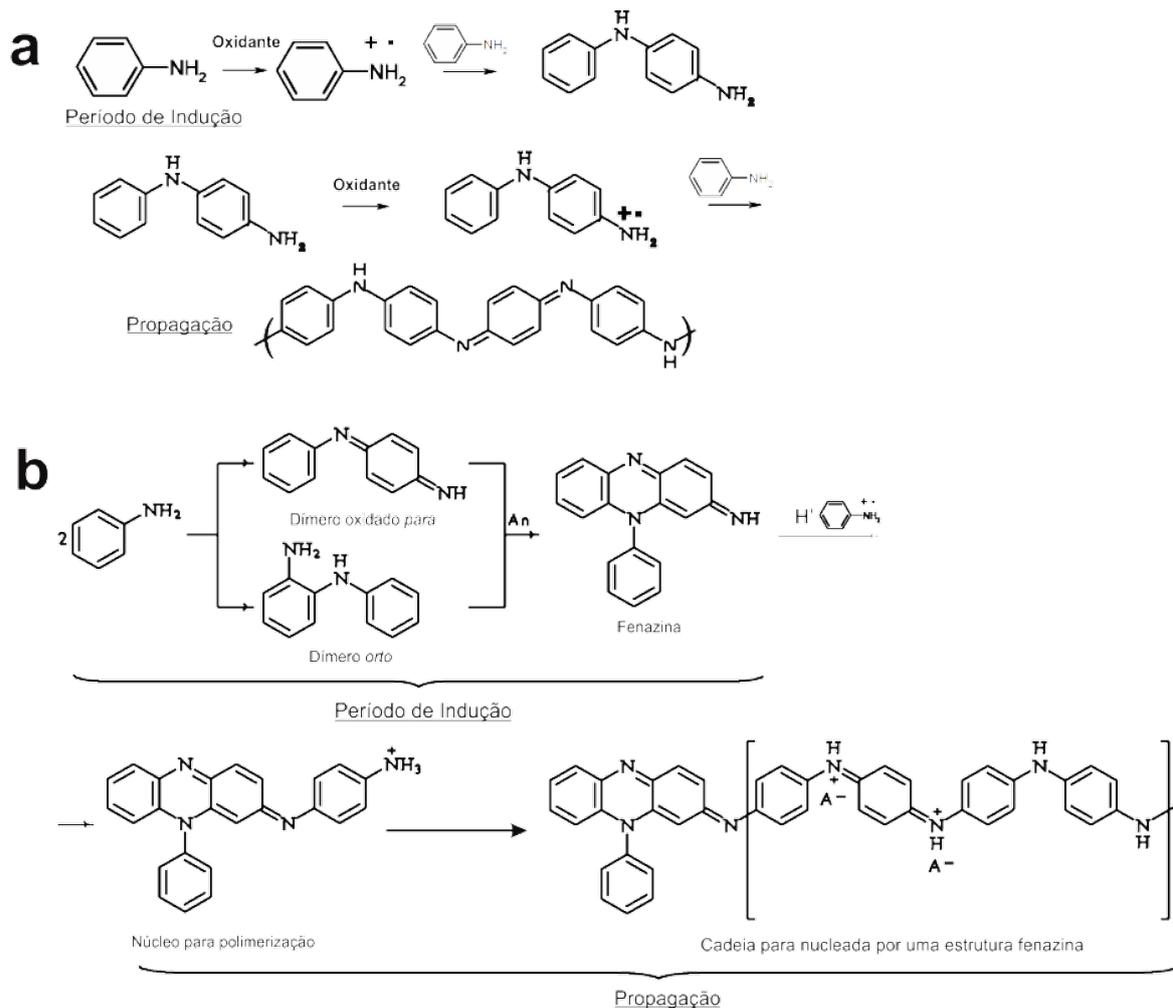


Figura 15. Mecanismos de polimerização da anilina. (a) mecanismo clássico, (b) mecanismo contendo estruturas fenazina no período de indução e propagação da polimerização.^[47]

O mecanismo da dopagem secundária pode ser explicado pela formação de um estado transiente do polímero com o solvente (dopante secundário), sustentado pela interação do solvente com o dopante primário, permitindo cadeias mais estendidas. No caso da PANI, o sistema mais utilizado é o do ácido canforsulfônico (HCSA) e *meta*-cresol, sendo que este último (dopante secundário) pode ser usado na forma de vapor, conforme ilustrado na Figura 16, onde um filme de PANI dopado com HCSA é exposto gradativamente a vapores de *meta*-cresol.^[50]

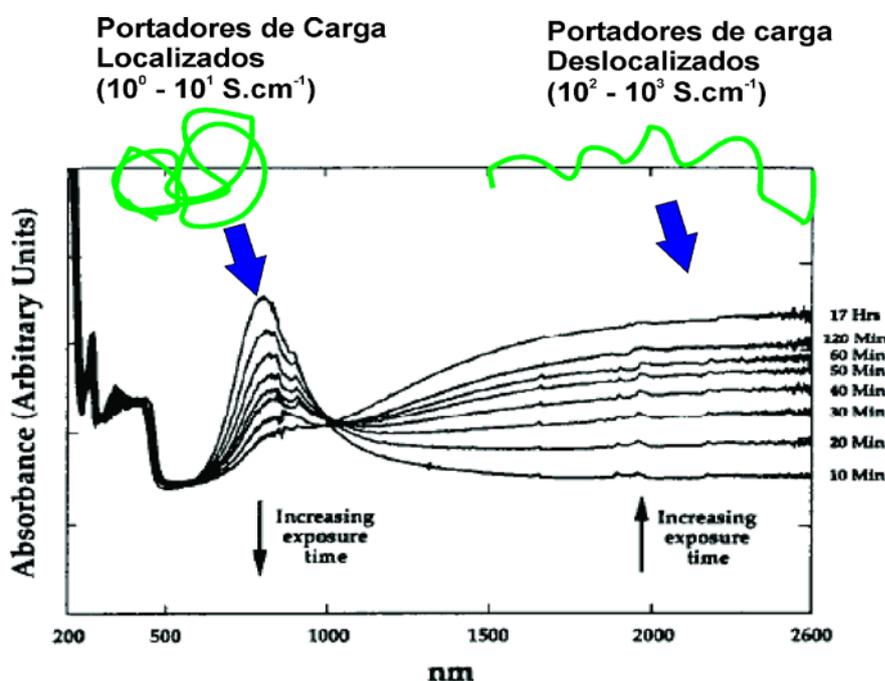


Figura 16. Dopagem secundária na PANI e seu efeito no espectros de absorção UV-Vis.^[51]

O uso de solventes orgânicos também é uma forma limitada de processamento da PANI, pois permite solubilizar o polímero em baixas concentrações e, assim, permitir a formação de filmes a partir do método de *casting*. Caso este solvente seja também um dopante secundário, os filmes formados apresentarão condutividades maiores. Entretanto as baixas concentrações dificultam a produção de filmes com espessura controlada. Dispersões mais concentradas podem levar a formação de géis, impedindo a formação de filmes organizados.^[30] A PANI, assim como PC's em geral, são materiais insolúveis quando nas suas formas não funcionalizadas, isto é polímeros baseados somente na

estrutura conjugada, sendo necessárias diversas estratégias para torná-los solúveis como adição de surfactantes ou funcionalização lateral das cadeias.^[52]

1.1.6. Politiofeno

O politiofeno (PT) é um polímero conjugado obtido através da polimerização do tiofeno (Figura 17). É um polímero que apresenta elevados valores de condutividade quando dopado, apresentando boas opções de processabilidade para estruturas substituídas, como poli-alkiltiofenos. PT's têm sido usados em uma grande variedade de aplicações tais como transistores, camada injetora de buracos em OLED's, sensores eletroquímicos e células fotovoltaicas.^[53,54] A dopagem do politiofeno (tipo *p*) é acompanhada pela inserção de contra-íons oriundos do oxidante, sendo que sua forma reduzida apresenta uma coloração avermelhada, enquanto que a forma oxidada é azul. Na dopagem tipo *p* do politiofeno normalmente são empregados dopantes como iodo (I₂) ou FeCl₃. Para PT's, que são materiais insolúveis, cadeias laterais alquílicas com um mínimo de 3 carbonos são adicionados para tornar estes materiais solúveis em solventes orgânicos comuns, como o clorofórmio.^[55]



Figura 17. Estrutura do politiofeno (PT) nas suas formas desdopada (de cor vermelha) e dopada (de cor azul).

O elevado interesse nos PT's consiste na sua estrutura química, que fornece um menor valor de *band gap* (ver Tabela 1) relativo aos demais polímeros. Materiais contendo calcogênios estão presentes em diversas reações envolvendo transferência de carga.^[56,57] Em polímeros a base de tiofenos, a deslocalização dos portadores de carga é favorecida, uma vez que a estabilização aromática do tiofeno (devido à presença do heteroátomo) é

menor (E_{RES} menor, ver equação 1), não ocorrendo a localização dos elétrons no anel. Outro fator importante é o tamanho do orbital 3p (maior que o 2p do carbono) que permite um transporte mais efetivo entre cadeias adjacentes, melhorando o transporte elétrico nestes materiais. Além disso, a química do tiofeno e oligotiofenos é bem estabelecida permitindo a exploração de polímeros com as mais variadas funcionalizações de cadeia e consequente controle das propriedades macroscópicas do politiofeno formado (energia do *band gap*, eletrocromismo, planaridade de cadeias, entre outros).^[53,58] Especificamente em aplicações óticas, os politiofenos devem ser processáveis para permitir o seu uso na forma de filmes finos, tornando os poli-alkiltiofenos (PAT's), como o P3HT (poli-3-hexiltiofeno), os derivados de politiofeno mais estudados. No entanto, estes PAT's são instáveis à atmosfera ambiente. A cadeia hexil, que o torna solúvel, também acarreta mudança no seu potencial de oxidação devido ao efeito indutivo no anel aromático, tornando-o sensível à oxidação.

Os PT's que não podem ser processados não permitem a completa exploração de suas propriedades. Por exemplo, o PT não substituído – a estrutura mais simples - embora insolúvel, representa um material altamente desejável como filme fino, o que não é possível de ser obtido quimicamente. Algumas rotas específicas foram estudadas exclusivamente para obtenção de filmes finos de PT, como polimerização por plasma e ultravioleta, métodos CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e polimerização eletroquímica.^[59-61] As rotas eletroquímicas é a apresentam como limitação a formação de estruturas pouco conjugadas,^[53,55] além de dificultar a formação de arquiteturas complexas, como no caso de dispositivos.^[55,62] Comparado com seus equivalentes solúveis, o PT potencialmente possui as melhores propriedades térmicas e elétricas, além de ser quimicamente inerte. Outra grande vantagem de filmes de PT em relação aos filmes de PAT's é o empacotamento favorecido entre as cadeias adjacentes (sem as cadeias laterais), aumentando as propriedades de transporte (mobilidade) no material sólido, como apresentado na Figura 18.^[63]

Em relação à síntese, um método químico bastante simples, e o mais amplamente utilizado para síntese de politiofenos, é o descrito por Sugimoto e Yoshino em 1986, que consiste na oxidação do tiofeno através de $FeCl_3$.^[53] Este método produz amostras com relativa estereo-seletividade (α') e regio-regularidade *head-to-tail* (~90%) (no caso dos PAT's), superior ao encontrado nos métodos eletroquímicos (abaixo de 60%). Nestes casos, a síntese só ocorre quando o $FeCl_3$ está presente em solventes onde sua solubilidade

é baixa (*e.g.*, clorofórmio),^[65] na qual acredita-se que o mecanismo de polimerização oxidativa do tiofeno ocorra mediante orbitais livres na superfície de cristais de FeCl_3 (Figura 19), embora algumas exceções já tenham sido encontradas.^[66]

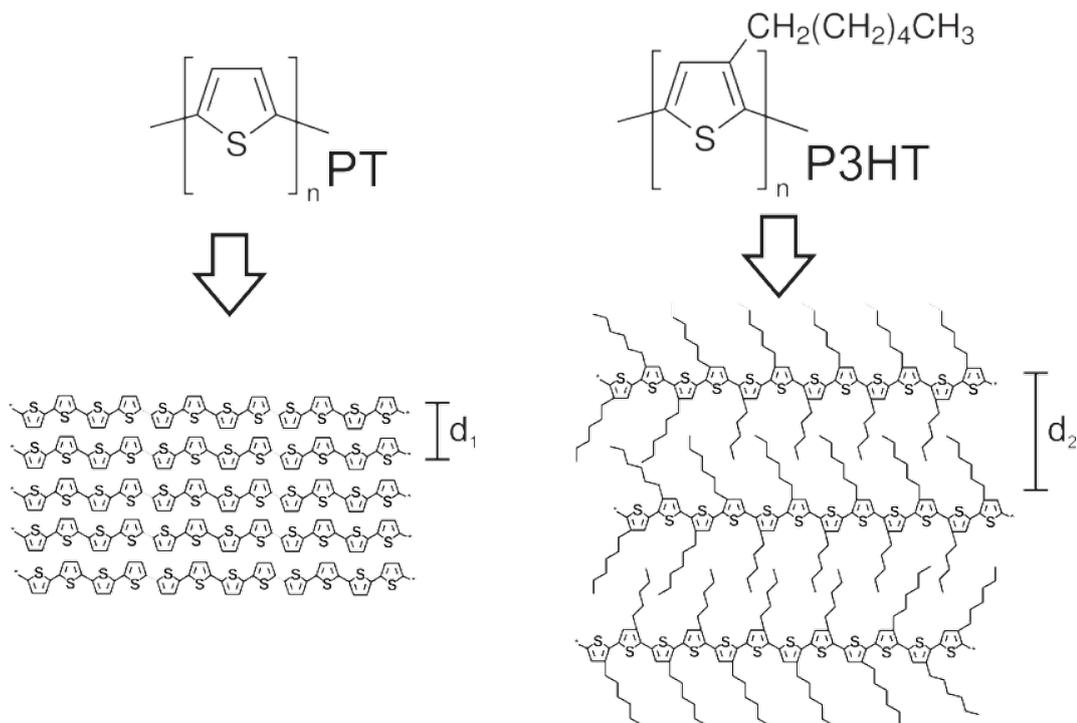


Figura 18. Empacotamento de cadeias nos casos de PT e P3HT.^[64]

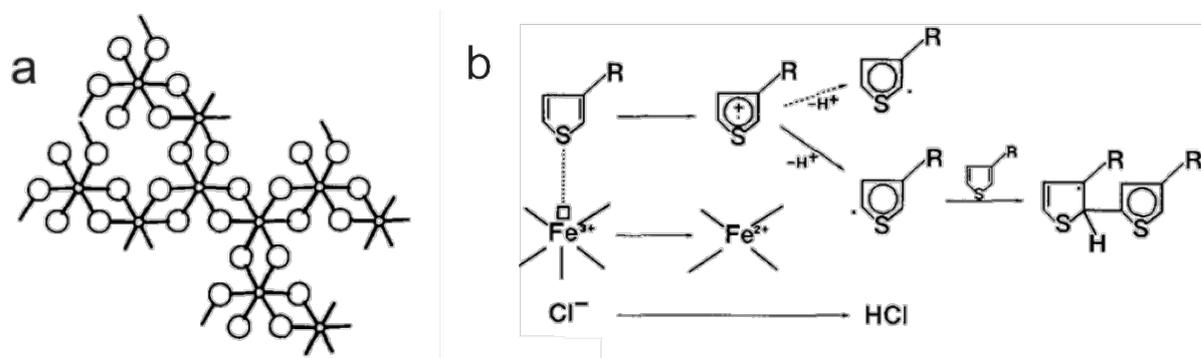


Figura 19. (a) Estrutura proposta do FeCl_3 sólido; (b) esquema de polimerização de um alquil-tiofeno a partir de FeCl_3 .^[65]

1.1.7. *Propriedades e aplicações de polímeros conjugados*

Os PC guardam em comum o mecanismo de dopagem, que é reversível, e ocasiona principalmente um abrupto aumento de condutividade. No entanto, devido à enorme variedade de estruturas poliméricas, este processo pode acarretar outras modificações que são interessantes para diversos tipos de aplicação. A Tabela 2 exemplifica algumas aplicações que decorrem de mudanças de propriedades resultantes da dopagem/desdopagem.^[67]

Uma aplicação interessante, observando tanto a propriedade condutora quanto a mudança de cor do material, é na produção de eletrodos transparentes. Metais refletem a luz abaixo da região do ultravioleta (espectro visível devido a energia de oscilação dos gás de elétrons) e, logo, são brilhantes e opacos. Nos PC, os estados eletrônicos são localizados devido à natureza distorcida do material e pela distância entre as cadeias adjacentes, relativamente maior do que a encontrada nas ligações metálicas. Portanto, a energia de oscilação dos elétrons nos PC dopados é abaixo de 1 eV (~1200 nm), permitindo que os mesmos sejam semi-transparentes na região do visível quando atingirem comportamento metálico, o que é alcançado com elevado nível de dopagem.^[68] No entanto, a janela transparente destes materiais não é suficiente para uma série de aplicações,^[69] uma vez que não há controle sobre a desordem estrutural. Por exemplo, eletrodos transparentes poderiam ser compostos com estes materiais com maior funcionalidade, uma vez que estes polímeros podem ser dobrados permanecendo transparentes e condutores. Dispositivos electrocrômicos e coberturas anti-estáticas também podem empregar PC's com base nestas propriedades.^[70]

Tabela 2. Mudanças qualitativas de propriedades em função da dopagem e possíveis aplicações.^[13]

Propriedade	Desdopado	Dopado	Aplicação
Massa	Sem contra-íons	Com contra-íons	Músculos artificiais,
Quantidade de solvente	Menor	Maior	Sensores
Volume	Menor	Maior	
Cor	Coloridos	Coloridos ou transparentes	Dispositivos electrocrômicos,
Condutividade elétrica	Isolante, semicondutor	Semicondutor, metal	Eletrodos transparentes, Sensores
Condutividade iônica	Baixa	Alta	Membranas
Tensão superficial	Mais hidrofóbico	Mais hidrofílico	-
Prop. Mecânica	Maleável	Quadrado	

Os derivados de PT encontram enorme potencial de aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, aproveitando-se de sua propriedade semicondutora e absorção de luz na região do visível (cor). As primeiras evidências de geração de fotocorrente em PC ocorreram na década de 90.^[71] Desde então, diversas classes de PC foram estudadas buscando otimizar as baixas eficiências de conversão, baseadas tanto no controle da absorção de luz e na mobilidade de portadores.^[72,73] Verificou-se que a adição de um outro material com propriedade aceptora de elétrons, embora não participe da absorção de luz, poderia aumentar significativamente a eficiência de células solares baseadas em PC.^[74]

Uma das combinações mais eficientes é baseada em filmes de P3HT e o aceptor de elétron derivado do fulereno PCBM (ácido 6,6-fenil-fulereno butirico) que alcançam eficiência de conversão de cerca de 5% sob condições solares.^[75] Para fins de comparação, células solares a base de silício alcançam eficiência altas próximas a 20%. No entanto o custo de fabricação das células, bem como do silício, é alto. Por outro lado, o custo de fabricação de polímeros é baixo e células solares orgânicas flexíveis podem ser construídas a preços mais acessíveis, facilitando sua implementação.^[12,76]

O funcionamento de uma célula solar é apresentado na Figura 20 e discutido brevemente. A montagem de uma célula solar é apresentada na Figura 20a e é constituída por um eletrodo transparente para permitir a entrada de luz (ET), o PC (polímero conjugado), os aceptores de elétrons e buracos (AE e AB) e um eletrodo metálico. No processo de geração de cargas (detalhe Fig. 20a), ocorre: (1) absorção de luz, (2) formação do éxciton (par elétron-buraco), (3) transporte do éxciton pelo PC, (4a) dissociação do éxciton na interface PC/AE ou (4b) recombinação e, finalmente, (5) transporte aos eletrodos (ET e EM) caso ocorra dissociação (4a). A produção de cargas (elétrons e buracos) também pode ser visualizada no diagrama de níveis de energia (Fig. 20b). Os parâmetros de avaliação de uma célula solar são obtidos pela análise de curva de densidade de corrente (J) por tensão (V) sob iluminação, que é bastante distinta da mesma medida feita no escuro (Fig. 20c).^[12,77] Os parâmetros são melhor discutidos no Anexo I.

Nas células solares baseadas em PAT's, eficiências significativas foram obtidas (cerca de 5%).^[75] No entanto o material é sensível à oxidação ao ar, limitando sua vida útil. Além disso, as cadeias alquílicas são efetivas na formação de solução, mas são desnecessárias no filme sólido. No P3HT, elas representam cerca de 50% em massa do filme, permitindo ainda a difusão de pequenas moléculas. PT não substituídos, por outro lado, não teriam esta limitação. Gevorgyan e colaboradores mostraram um aumento aproximado de 50% na

eficiência de conversão quando filmes de poli-(3,2-metilhexan2-il)-oxicarbonilditiofeno foram convertidos termicamente em filmes de politiofeno não-substituídos, ^[62] mostrando o efeito positivo obtido por este material.

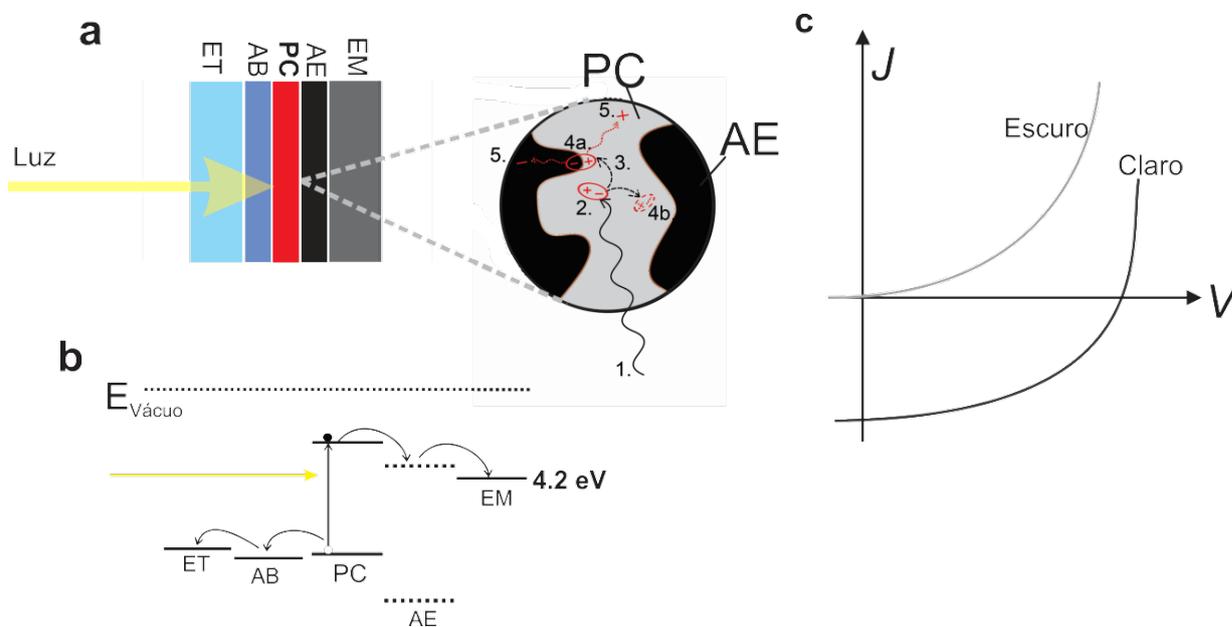


Figura 20. (a) esquema de uma célula solar orgânica. Legenda: ET - Eletrodo transparente, AB - Aceptor de buracos, PC - Polímero Conjugado, AE- Aceptor de elétrons, EM - eletrodo metálico; (b) diagrama de níveis de energia da célula; (c) Curva J vs V de uma célula solar no claro e no escuro.^[12]

Ressalta-se pelos exemplos e conceitos abordados acima que, muitas vezes, a potencialidade real dos PC fica omitida em torno do balanço processabilidade-aplicação, deixando à margem materiais que não podem ser solubilizados ou adequados ao padrão estabelecido de como se deve aplicar um material. Por outro lado, também verificou-se que as propriedades de um PC podem também ser ressaltadas quando um outro material é adicionado, complementando sua propriedade e compatibilizando com a aplicação desejada. Desta forma, a pesquisa neste campo é naturalmente orientada a buscar novas estruturas ou novas formas de processamento, bem como encontrar a combinação correta de materiais, manifestada na figura de materiais híbridos e compósitos. Uma classe especial de compósitos (neste caso, nanocompósitos) abrange a composição de PC's com nanoestruturas de carbono, formas alotrópicas descobertas recentemente e abordadas na seção seguinte.

1.2. Nanoestruturas de carbono

1.2.1. Nanoestruturas de carbono sp^2

A identificação das diferentes formas de carbono data desde o século XIX. Conforme observado por Le Châtelier, o carbono, quando não combinado a outros elementos químicos, pode apresentar três formas naturais, o carbono amorfo, diamante e grafite, identificados por suas estruturas cristalinas únicas que conferem propriedades elétricas e óticas bastante diferenciadas entre estes materiais. Combinados a esta variedade de formas, os materiais de carbono podem ainda apresentar características distintas quando dispostos na forma de materiais nanométricos.

Materiais baseados unicamente em carbono (com hibridização sp^2 ou sp^3) são alvo de intenso estudo básico, bem como estão presentes em diversas aplicações reais já conhecidas (como eletrodos, materiais de absorção, materiais para reforço mecânico). A descoberta recente de novas nanoestruturas discretas de carbono sp^2 , tais como os fulerenos (1986), nanotubos de carbono (1991) e grafeno (2004), demonstram que novas aplicações de alta tecnologia possivelmente terão como base as propriedades destes materiais. [7,8]

Todas estas estruturas citadas guardam em comum uma estrutura química semelhante, composta por uma monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si compondo um retículo bidimensional hexagonal, também conhecido como grafeno, conforme apresentado na Figura 21. Uma exceção deve ser feita no caso dos fulerenos (C_{60}), nos quais há também a presença de pentágonos em sua estrutura, responsável pela forte curvatura apresentada por este material.

A relação entre estas três nanoestruturas de carbono é ilustrada na Figura 21, onde pode-se considerar (hipoteticamente) que enrolando, empilhando ou fechando uma folha de grafeno, outras dimensionalidades podem ser obtidas, tais como fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) e o grafite (3D). Os nanotubos e o grafeno apresentam maior versatilidade de formas, podendo manter suas propriedades em elevadas áreas (grafeno) ou comprimento (nanotubos).

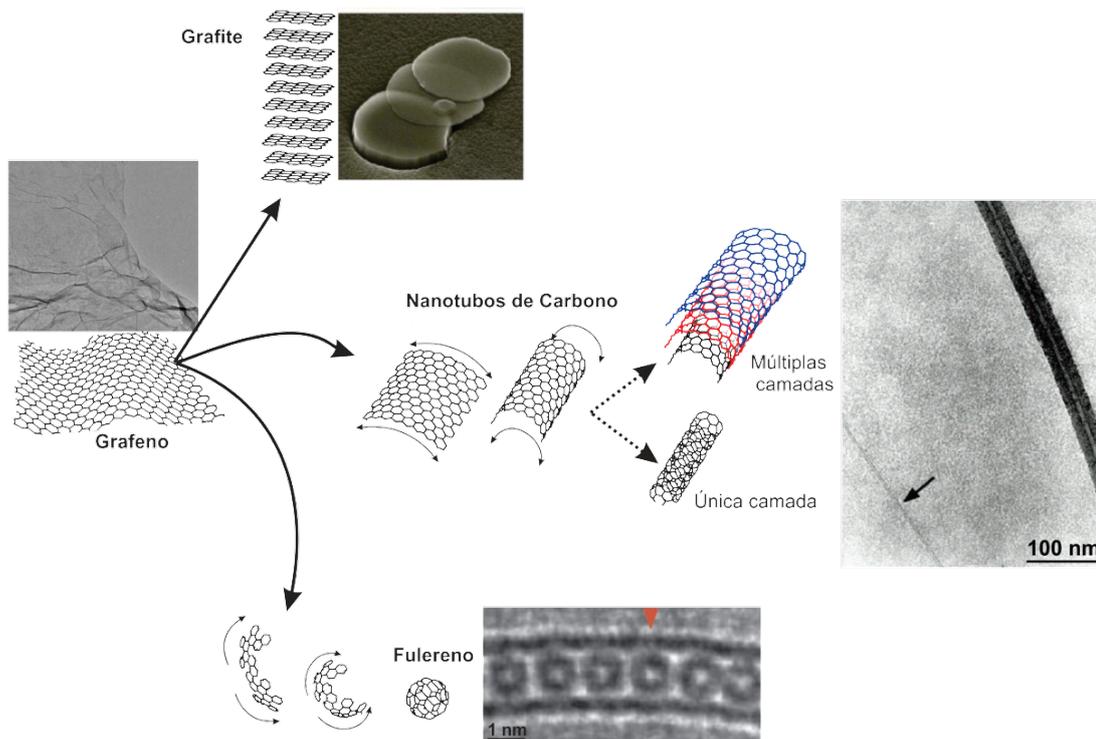


Figura 21. Nanoestruturas de carbono e sua relação com o grafeno.^[8]

As propriedades eletrônicas do grafeno tornam este material interessante do ponto de vista teórico e em termos de propriedade.^[78] A interação de inúmeros orbitais p_z , agora confinados em uma estrutura bi-dimensional, fornece uma estrutura de bandas única, no qual a BV e a BC se tocam. A Figura 22 apresenta a estrutura de bandas do grafeno (Fig. 22b), no qual orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes são apresentados (Fig. 22a).^[79] Um detalhe da estrutura de bandas é apresentado na Figura 22c, mostrando o preenchimento das BV e BC, onde as mesmas coincidem em $E=0$. Desta forma, o grafeno pode ser considerado um semi-condutor de *band gap* zero, um tipo de sólido incomum, no qual não há barreira energética para elétrons da BV migrarem para BC.^[80] Devido a isso, o grafeno é extremamente sensível a efeitos externos como gases, pressão, luz, entre outros.^[81] Outro aspecto interessante relacionado ao grafeno é a condutividade que ocorre de forma balística, isto é, sem dissipação pelo material. Elevadas mobilidades de elétrons podem ser encontradas em grafeno altamente cristalino ($15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), mesmo à temperatura ambiente. Os elétrons quando deslocados no potencial periódico hexagonal do grafeno adquirem propriedades especiais, como uma velocidade efetiva próxima à velocidade da luz.^[78]

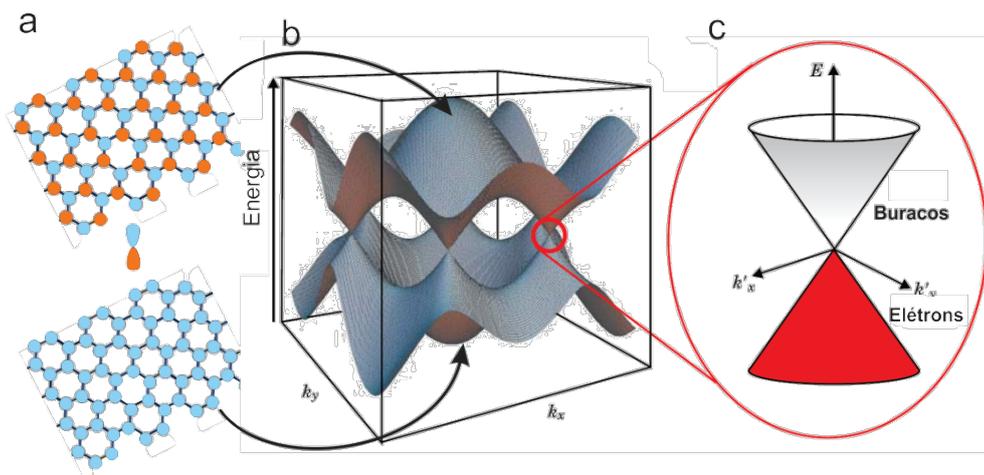


Figura 22. (a) Representação dos orbitais moleculares ligante e anti-ligante para o grafeno, de acordo com estrutura de bandas (b). (c) mostra detalhe da estrutura de bandas.

O grafeno pode ser obtido de diversas formas além do método de exfoliação mecânica original (com uma fita adesiva), como método CVD (*chemical vapor deposition*), crescimento epitaxial a partir de SiC e oxidação do óxido de grafite (exfoliação oxidativa, método de Hummers).^[82-84] O métodos CVD consiste na decomposição de gases contendo carbono (*e.g.*, metano) sobre um substrato metálico aquecido aproximadamente a 1000 °C. O crescimento epitaxial consiste na decomposição do cristal de SiC formando folhas de grafeno na sua superfície. A exfoliação oxidativa permite também obter folhas porém em solução ou estado sólido.

Cada um dos métodos possui vantagens e desvantagens em relação à qualidade do grafeno produzido. A qualidade, neste caso, consiste na sua cristalinidade, tamanho da folha cristalina, presença de defeitos estruturais como funcionalização e descontinuidades, entre outros, definindo o tipo de aplicação destes materiais.^[85-87] Por exemplo, amostras de grafeno obtidos por métodos CVD são policristalinos conforme verificado por medidas de difração de elétrons (Fig. 23a) onde uma imagem é feita ressaltando os diferentes domínios cristalinos a partir de diferentes cores. Porém, este método apresenta a vantagem de poder produzir material como filme em substratos de grandes dimensões. O método de exfoliação do óxido de grafite (Fig. 23b) fornece amostras em grande quantidade, porém as folhas são defeituosas devido à presença de grupos oxidados na estrutura.

Uma forma menos comum de obtenção de grafeno é através da síntese química, permitindo elevado controle sobre a estrutura do grafeno produzido. As rotas neste caso

foram principalmente direcionadas em duas frentes: a engenharia do precursor (ou monômero) e síntese covalente assistida por superfícies. ^[87,88] Müllen e colaboradores reportaram a maior folha de grafeno (diâmetro 3,2 nm) sintetizada quimicamente a partir de um dendrímero a base de poli-fenileno (Fig. 24). Neste caso, grafeno (ou nanografeno) é obtido por uma reação de desidrogenação oxidativa do precursor que conecta anéis aromáticos adjacentes, conhecida como reação de Scholl. Não há, neste caso, adição de carbono para compor uma folha maior. Ao invés disso, há formação de novas ligações C-C, compondo a estrutura do grafeno.

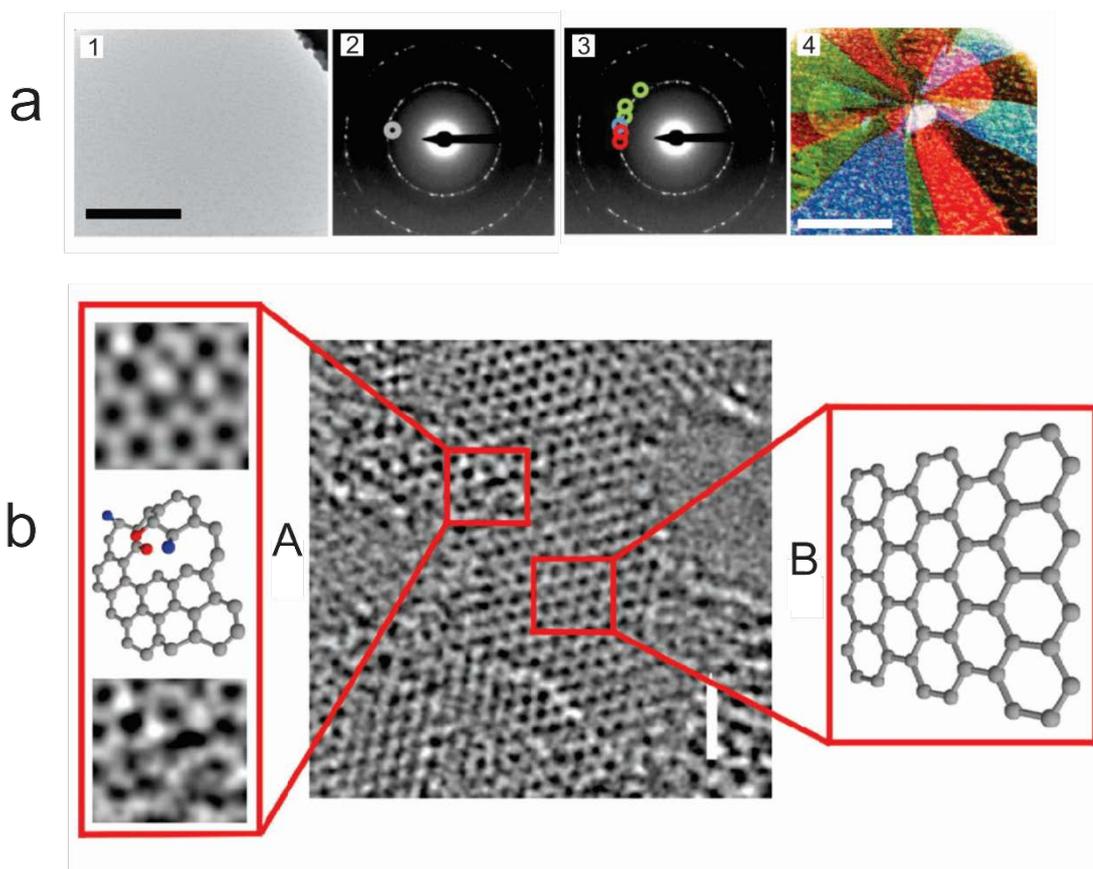


Figura 23. (a) Grafeno obtido pelo método CVD. Difração de elétrons (DE) em 2 corresponde às imagens 1 e 3, porém em 3 só foram selecionados alguns domínios cristalinos, conforme se verifica na DE 4 ; (b) grafeno obtido por exfoliação do óxido de grafite, imagens de MET. ^[87,88]

Estratégias semelhantes foram usadas para sintetizar nanofitas de grafeno de pequena largura, mas com comprimentos de até 40 nm. Por outro lado, sínteses assistidas por superfícies são promissoras para compor nanofitas (Fig. 24b). Neste caso, exemplos na literatura reportam o uso de poli-fenilenos dendríticos e monocamadas auto-montadas (SAM's – *self assembled monolayers*) de surfactantes contendo anéis aromáticos em suas estruturas. ^[89] Estas nanofitas de grafeno possuem tamanho e comprimento padronizado e

podem ser empregadas, por exemplo, em aplicações nanoeletrônicas como transistores. Desta forma, a qualidade e aplicação do grafeno estão atreladas à sua forma de síntese. A Figura 25 apresenta possibilidades relacionando custo, qualidade do grafeno e suas aplicações. ^[82]

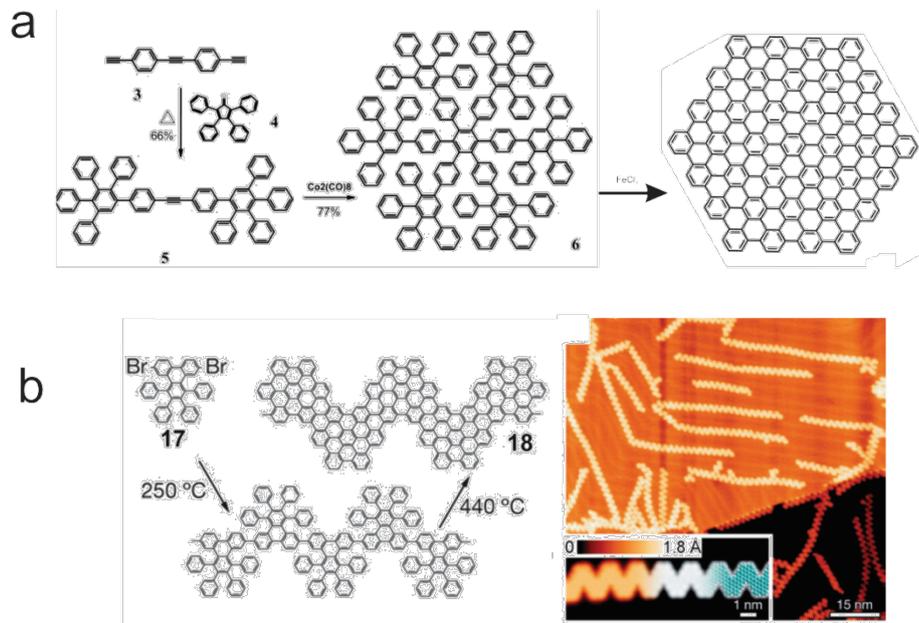


Figura 24. (a) Síntese química de um nanografeno (C_{222}); (b) auto-montagem em substratos de nanofitas de grafeno, imagens de STM. ^[87]

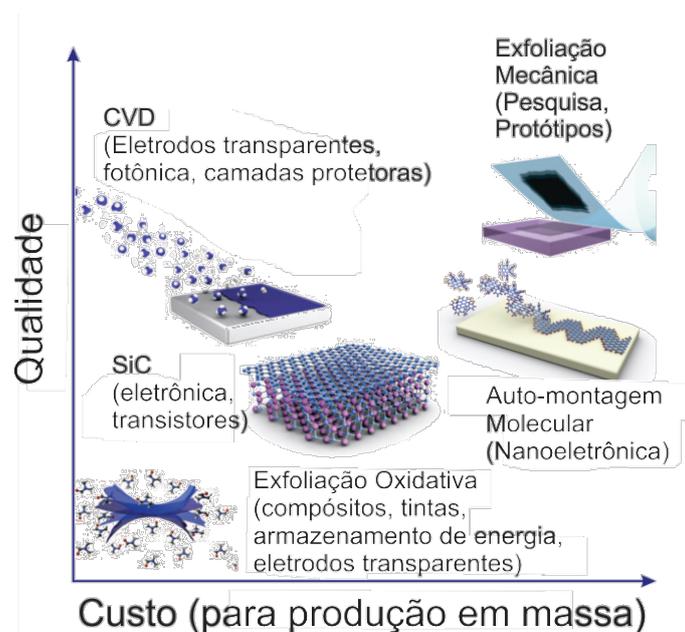


Figura 25. Relação dos métodos de produção de grafeno em termos de aplicação, qualidade e custo. ^[82]

1.2.2. Nanotubos de carbono (NTC): estrutura e propriedade

Os nanotubos de carbono (NTC) preservam diversas propriedades do grafeno devido ao mesmo arranjo cristalino, apresentando igualmente elevadas condutividades (10^4 S.cm^{-1}), próximas ao valor encontrado em metais. Conforme visto na Figura 26, podem apresentar um número variável de paredes concêntricas (nanotubos de única, duas ou múltiplas camadas). A imagem na Figura 26 mostra, em detalhe, a ponta fechada de um NTC de múltiplas camadas, onde 6 camadas de grafeno podem ser distinguidas. O diâmetro dos NTC de múltiplas camadas podem variar de aproximadamente 2 a 100 nm,^[90] enquanto que o diâmetro dos NTC de única camada variam em torno de 1 nm.

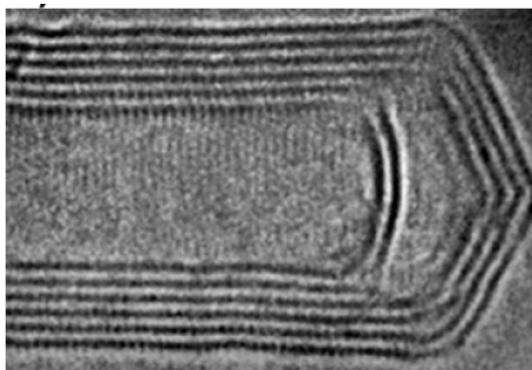


Figura 26. Imagem de MET da ponta de um NTC de múltiplas camadas.^[91]

Um fator interessante relacionado aos nanotubos é a possibilidade destes materiais apresentarem propriedade semicondutora (*band gap* $\sim 1 - 2 \text{ eV}$) quando a orientação da folha de grafeno aparece torcida.^[80] As diferentes formas e tamanhos com as quais os NTC podem ser obtidos recebe o nome de quiralidade (termo utilizado na literatura). Conforme discutido, o grafeno é um semicondutor de *band gap* zero e a curvatura dos tubos (e sua orientação) induz uma disparidade entre as bandas de valência e condução, podendo dar origem a nanotubos semicondutores ou metálicos.^[91] A curvatura dos tubos altera o comprimento e o ângulo de ligação, de forma que as ligações σ e π deixam de ser perpendiculares. Como consequência, os orbitais π interagem de forma diferenciada dentro e fora do tubo (Fig. 27).^[92] Calculando os possíveis tipos de nanotubos de única camada,

acredita-se que em uma amostra, dois terços das quiralidades sejam semicondutores e um terço metálico.

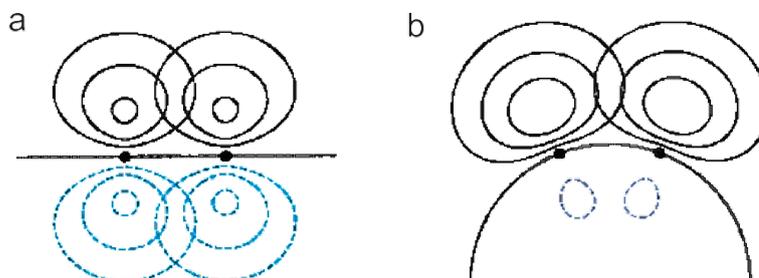


Figura 27. Efeito da curvatura nos orbitais π .^[92]

O isolamento de NTC semicondutores ou metálicos é desafiador e um fator que limita seu amplo uso em aplicações.^[93,94] À medida que paredes adicionais estão presentes - como nos nanotubos de múltiplas camadas - as propriedades eletrônicas se alteram e passam a apresentar um comportamento próximo ao metálico, uma vez que a curvatura das camadas diminui e um empilhamento π é presente na estrutura do tubo. O grafeno também pode apresentar alterações em suas propriedades de forma semelhante aos NT's. Sua estrutura eletrônica pode apresentar comportamento semicondutor (com *band gap* não nulo) quando uma de suas dimensões é reduzida ou quando outras camadas de grafeno são adicionadas e acopladas eletronicamente compondo grafenos de duas, três ou quatro camadas.^[95,96]

Em relação à síntese de NTC, existem diversos métodos como ablação a laser e arco elétrico, porém o método CVD de estabeleceu como o método mais empregado e versátil.^[92] O método CVD consiste na pirólise de fontes de carbono (*e.g.*, hidrocarbonetos) junto a catalisadores metálicos (*e.g.*, Fe, Ni, Co), permitindo obter diversos tipos de estruturas e organizações tais como NTC preenchidos com espécies metálicas, florestas alinhadas de NTC, amostras enriquecidas com NTC metálicos ou semicondutores, produção de NTC em substratos padronizados, entre outros, além de permitir a produção em larga escala.^[92,97,98] Da mesma forma que o grafeno, NTC também são alvo de sínteses químicas, que permitiriam obter teoricamente NTC de uma única quiralidade. No entanto, apenas uma rota de síntese química foi bem sucedida, produzindo apenas as pontas de NTC de única camada, porém com controle total da quiralidade.^[99] Os

métodos de síntese de NTC já se estabeleceram desde sua descoberta, em 1991 e, atualmente, diversas aplicações e dispositivos já empregam NTC em suas funções.

1.2.3. Processamento e aplicação de nanotubos de carbono

NTC são materiais insolúveis, assim como os polímeros conjugados. Além disso, grande parte das aplicações envolvendo NTC envolve o método CVD, que acarreta naturalmente a formação de impurezas como óxidos metálicos e presença de carbono amorfo, que comprometem o desempenho nas aplicações. O processamento destes materiais visa remover estas impurezas e tornar os NTC solúveis ou, no mínimo, processáveis para formação de filmes finos, incorporação em nanocompósitos, entre outros. O tipo de aplicação também exige amostras de NTC com qualidades diferentes. Este fator pode exigir a escolha de NTC de única camada ou múltiplas camadas. NTC de única camada apresentam um custo muito elevado em relação aos NTC de múltiplas camadas, principalmente devido ao controle necessário na síntese. Em aplicações que não exijam *band gap* ou diâmetro definidos, NTC de múltiplas camadas são preferidos.

Os métodos de processamento de NTC consistem principalmente na funcionalização química, adição de surfactantes, sonicação e tratamento térmicos.^[98] Em NTC de única camada, processos de permeação a gel e ultra-centrifugação podem ser usados para separar NTC de diferentes quiralidades.^[100] Evidentemente, cada um destes métodos tem seu custo em termos de desempenho. Sonicação de NTC em solventes normalmente promove a formação de dispersões, porém acarreta a redução do comprimento médio dos tubos.^[101] Em particular, a formação de filmes e outras organizações de NTC pode ou não requerer soluções especiais. A Figura 28 apresenta algumas aplicações existentes que empregam NTC com base na sua organização, na forma de filmes finos, malhas, pó e estrutura alinhadas (florestas), que ampliam a possibilidade de aplicação em diversos campos.

Outro fator importante relacionado à aplicação dos NTC é a escala em que os mesmos são aplicados. Diferentemente dos tubos individuais, redes de nanoestruturas (como as apresentadas acima) apresentam propriedades físicas únicas e podem ser consideradas como outro tipo de material.^[102] Neste sentido, estão inseridos os filmes finos de nanotubos de carbono que podem apresentar alterações drásticas quando comparados às unidades do

material. Por exemplo, em nanotubos de única camada, filmes finos mostram uma transição semicondutor-metal somente alterando sua espessura, o que permite diferentes aplicações para filmes do mesmo material (transistores ou eletrodos transparentes).

Além disso, NTC (e também grafeno) individuais possuem elevadas condutividades, porém seus filmes apresentam condutividade variável (de 1 a 1000 S.cm^{-1}) devido à existência de uma alta resistência de contato tubo-tubo.^[102] Esta resistência pode ser mediada através de funcionalização dos tubos, dopagem e inclusão de outros materiais. A formação de filmes finos é particularmente interessante para a composição de eletrodos transparentes, conforme ilustrado na Fig. 28, visto que esta aplicação exige uma combinação de propriedades (condutividade e transparência) que poucos materiais possuem.

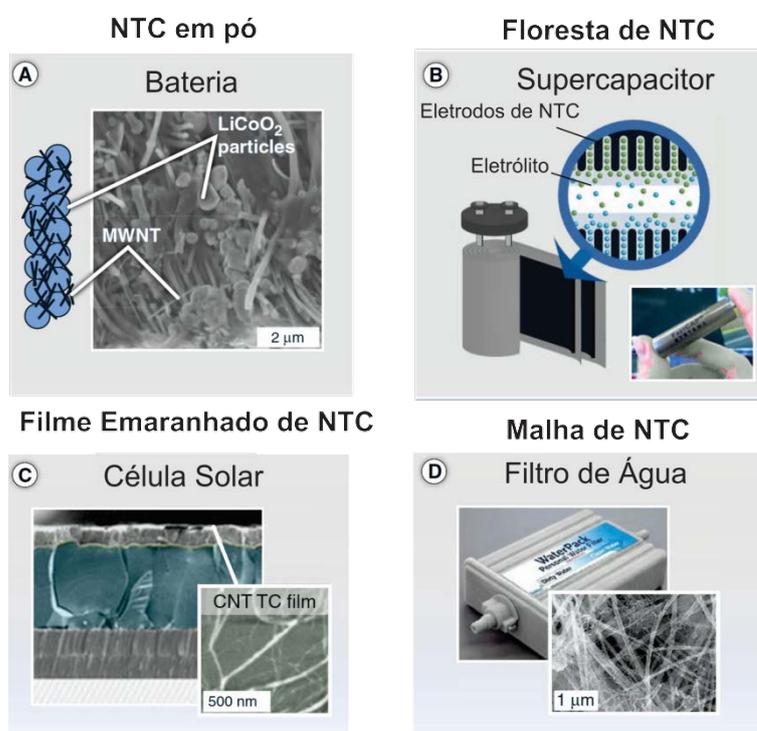


Figura 28. Exemplos de organização de NTC e suas respectivas aplicações.^[98]

1.2.4. Eletrodos Transparentes

Materiais transparentes e condutores são cruciais em diversos tipos de aplicações tecnológicas envolvendo emissão ou absorção de radiação combinadas com a geração ou

consumo de eletricidade. Exemplos como *smartphones*, telas planas de LCD e células solares orgânicas utilizam estes tipos de materiais que transmitem a luz visível. Dentre estes, as telas de LCD representam o setor de maior consumo de materiais transparentes e condutores, seguido por dispositivos cada vez mais populares como painéis sensíveis à toque e células solares, sendo que todos estes materiais apresentam tendências claras de consumo crescente e em direção a dispositivos flexíveis (Figura 29).^[102]

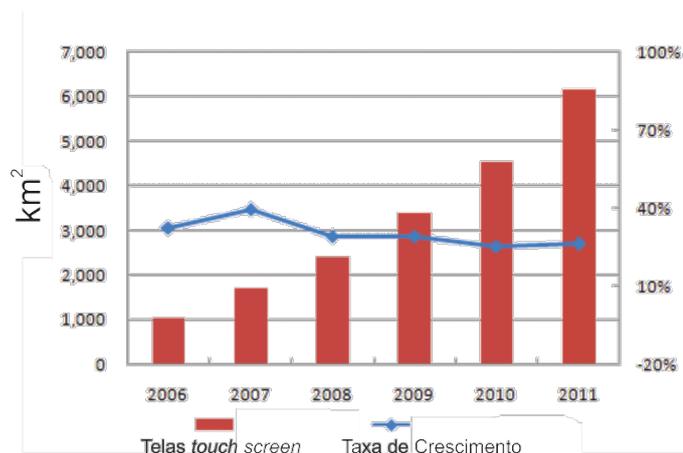


Figura 29. Consumo de eletrodos transparentes (em km²) ao longo da década de 2010.^[101]

O principal material utilizado atualmente são os óxidos metálicos dopados na forma de filmes finos, dentre os quais o óxido de índio (In_2O_3) dopado com óxido de estanho (SnO_2), conhecido popularmente como ITO (*tin doped indium oxide*), apresenta as melhores transparências (80-95% de transmitância a 550 nm) combinadas com baixos valores de resistividade ($< 100 \Omega/\square^\ddagger$). Seus valores de condutividade alcançam valores semelhantes aos metais convencionais como cobre ou ouro ($10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). O óxido de índio apresentou um mercado estimado de 3 bilhões de dólares em 2010. As propriedades do ITO e de óxidos metálicos dopados transparentes foram estudadas a partir da segunda metade do século XX sendo uma tecnologia relativamente recente porém fortemente estabelecida. A primeira patente do ITO foi reportada no ano de 1947.^[103]

Apesar de propriedades excelentes, que justifica o seu espectro de aplicações, o elemento índio é escasso, limitando seu fornecimento e provocando oscilações no seu valor

[‡] A resistência de folha (Ω/\square , ohms por quadrado) é utilizada para caracterizar filmes finos no qual se assume que a corrente flui através do plano do material.

de mercado.^[102,104] Em um filme de ITO, 75% da massa é composta pelo elemento índio. Além disso, os óxidos metálicos apresentam-se como materiais cerâmicos e são facilmente susceptíveis à ruptura mesmo quando submetidos a baixos níveis de *stress*. Devido a isso, estes óxidos não podem ser implementados em substratos flexíveis. O ITO ainda apresenta um elevado índice de refração ($n \sim 2,0$), tornando-o excessivamente refletor. Soluções para este problema são facilmente disponíveis, porém aumentam o custo do material.

Todas estas limitações a respeito do ITO conduziram diversos grupos de pesquisa a buscar alternativas que se concentram na melhoria da tecnologia do ITO ou na sua substituição.^[105] Neste sentido, os PC e as nanoestruturas de carbono apresentaram-se como alternativas promissoras, assim como nanofios de prata e combinações destes materiais.^[99-101] Se por um lado, estes novos materiais não apresentam as mesmas limitações que o ITO, trazem outros problemas fundamentais que se concentram principalmente no processamento (formação de filmes finos), resistência de folha, transparência e estabilidade. Outros fatores como rugosidade e função trabalho também são importantes, dependendo da aplicação, como as células solares. Ainda assim, estes materiais trazem uma maior funcionalidade a aplicações dominadas anteriormente por um único material. A Tabela 3 apresenta algumas aplicações envolvendo eletrodos transparentes e seus requisitos.^[102] Verifica-se que para aplicações como telas de toque e telas de LCD, não são necessários eletrodos que tenham o mesmo desempenho que o ITO (transmitância próxima a 90% e resistência de folha 10-100 Ω/\square), permitindo sua substituição sem perda de eficiência.

Tabela 3. Algumas aplicações envolvendo eletrodos transparentes e seus requisitos em termos de transmitância (T%) e resistência de folha (Ω/\square).^[102]

Eletrodo	Dispositivo	T%	Ω/\square
Transparente			
Tela de toque externa	Tela de toque Resistiva	86-90	200 – 500/300 - 500
Tela de toque interna	Tela de toque capacitiva	88-92	100 – 300/900-1500
-	LCD	87-92	30-80/100-300
ITO		~90	10-100

1.3. Materiais híbridos baseados em polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono

Inúmeras aplicações envolvendo NTC ou grafeno com polímeros conjugados têm mostrado que a presença destes materiais implica em propriedades superiores como reforço mecânico, aumento de condutividade e morfologias distintas.^[106] A obtenção de novas propriedades depende fortemente da interação entre as paredes dos NTC e o polímero. Diversos compósitos têm sido reportados de PANI ou PT's com NTC ou grafeno, através da polimerização *in situ* e outras técnicas, servindo em aplicações como sensores e capacitores.^[107-109] Morfologias diferentes também são obtidas utilizando a parede dos NTC como *template* para crescimento de PC.^[110] Enquanto diversas estratégias são desenvolvidas para síntese destes materiais, o processamento destes limita muitas vezes suas aplicações, sobretudo em relação à obtenção de filmes finos.

Na síntese de nanocompósitos do tipo PC/Nanoestrutura de carbono por polimerização *in situ*, a espécie de carbono é adicionada ao meio de reação contendo o monômero que é então submetido à reação de polimerização. Pode-se também adicionar os dois materiais prontos, simplesmente misturando-os mecanicamente. Em geral, pouca quantidade do material de carbono é adicionada, uma vez que o limite de percolação destes materiais é pequeno devido ao seu elevado comprimento, já apresentando mudança de propriedade do PC em pequenas porcentagens do outro material. Normalmente, espécies de carbono são adicionadas aos PC, entretanto pequenas quantidades de PC adicionadas a redes de NTC também podem auxiliar em suas propriedades, como a condutividade.^[111] Como discutido acima, filmes de NTC e grafeno não correspondem à condutividade de seus componentes individuais. Logo, nanocompósitos com PC apresentam enorme potencial devido à intermediação do contato tubo-tubo pelo PC. A Tabela 4 reúne as principais formas de obtenção de nanocompósitos do tipo PC/Nanoestrutura de carbono e alguns dos resultados obtidos.^[106,112,113]

NTC e grafeno também podem ser adicionados em polímeros semicondutores, como os PTs em células solares orgânicas.^[114,115] Nestes casos, estes NTC oferecem uma interface metal-semicondutor no qual éxcitons podem ser dissociados (NTC e grafeno são aceptores de elétrons).^[116] O transporte de elétrons é feito pelos NTC, que constituem uma pequena proporção nos filmes compósitos devido ao seu baixo nível de percolação (alta razão de aspecto). A presença de NTC provou ser benéfica em relação aos parâmetros fotovoltaicos,

bem como auxiliar no transporte de elétrons e buracos, dependendo do tipo de funcionalização do NTC.

Tabela 4. Forma de obtenção de nanocompósitos do tipo PC/NTCe suas propriedades.^[106,112,113]

	Método de Síntese	Efeito do material de carbono	
Compósitos com NTC e PC	<i>Polimerização Química</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Polimerização <i>in situ</i> (uma/duas fases líquidas) -Polimerização <i>in situ</i> (sonicação) -Funcionalização do NTC+polimerização -Polimerização com surfactantes -Suspensão de NTC no monômero -Polimerização em líquidos iônicos 	<ul style="list-style-type: none">] - Maior condutividade - Organização do polímero - Maior capacitância - Maior estabilidade eletroquímica - Maior área superficial
	<i>Polimerização Eletroquímica</i>	<ul style="list-style-type: none"> -Polimerização sobre eletrodo com filme de NTC pré-depositado -Polimerização com NTC disperso no eletrólito 	<ul style="list-style-type: none"> -Formação de filmes homogêneos -Maior estabilidade -Maior área eletroativa
	<i>Mistura</i>	<ul style="list-style-type: none"> Agitação mecânica Sonicação Adsorção eletrostática 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta condutividade

1.4. Polímeros bidimensionais (2D)

O recente isolamento de grafeno (2004) como uma estrutura bidimensional separada e estável à temperatura ambiente chamou atenção para outras estruturas que poderiam mostrar propriedades decorrentes do confinamento bidimensional. Destacam-se, neste caso, estruturas lamelares inorgânicas como o BN (nitreto de boro) e o MoS₂ (sulfeto de molibdênio).^[117] Por outro lado, a descoberta de grafeno forneceu motivação maior para a pesquisa de polímeros bidimensionais (2D), que vem sendo estudados desde 1935 com o trabalho de Gee *et al.* sobre polimerização em interface líquido-ar.^[118]

O termo polímero 2D é usado em diversos trabalhos sem uma definição própria, abrangendo desde cadeias poliméricas aleatoriamente confinadas em duas dimensões, até estruturas concatenadas de monômeros sustentadas por auto-montagem (*self-assembly*), como as encontradas na natureza. Sakamoto *et al.*, em um artigo de revisão recente, definiram polímero 2D como estruturas moleculares no qual os monômeros estão ligados

covalentemente compondo um retículo bidimensional. ^[88] Esta definição também corresponde a um cristal bi-dimensional porém, no contexto discutido acima, um cristal deste tipo pode ser hipoteticamente desmembrado em unidades de repetição, ligados covalentemente no polímero 2D. O grafeno pode ser usado como exemplo (Fig. 30), uma vez que tanto um átomo de carbono como um benzeno hexa-substituído podem ser considerados como monômeros na composição da folha.

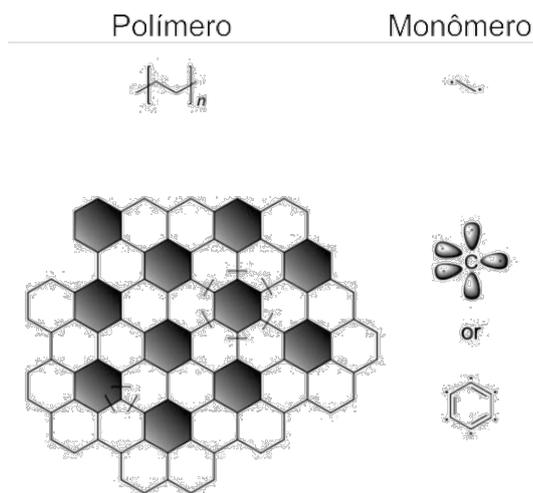


Figura 30. Polímeros (polietileno e grafeno) e seus respectivos monômeros. ^[88]

Polímeros 2D superam a definição clássica de Staudinger ^[119] de que polímeros são estruturas lineares de unidades de repetição covalentemente ligadas. A obtenção de polímeros 2D é considerada de enorme complexidade sintética e, por conta disso, ^[120,121] há poucos procedimentos e conceitos definidos até o momento, pelo menos não da mesma forma que na ciência dos polímeros lineares. Em vez disso, há diversas estratégias sintéticas elaboradas reportando isoladamente a obtenção de algumas estruturas e, em alguns casos, ausentes de caracterização que prove seu caráter periódico. ^[88] A Figura 31 ilustra algumas das estruturas obtidas e reportadas. ^[119,120,122] As maiores dificuldades reportadas consistem na falta de controle sobre a montagem das estruturas 2D (gerando estruturas com ligação cruzada e não periódica) e a insolubilidade destes materiais à medida que seu tamanho aumenta, impedindo caracterização dos mesmos e obtenção de folhas ainda maiores. Esta segunda limitação normalmente envolve a formação de estruturas empilhadas 3D que podem ser exfoliadas resultando em folhas isoladas 2D. ^[123]

A solução para tais problemas está sendo buscada em diversas estratégias como *self-assembly*, *design* dos monômeros/precursores, química de superfícies e combinações das mesmas.

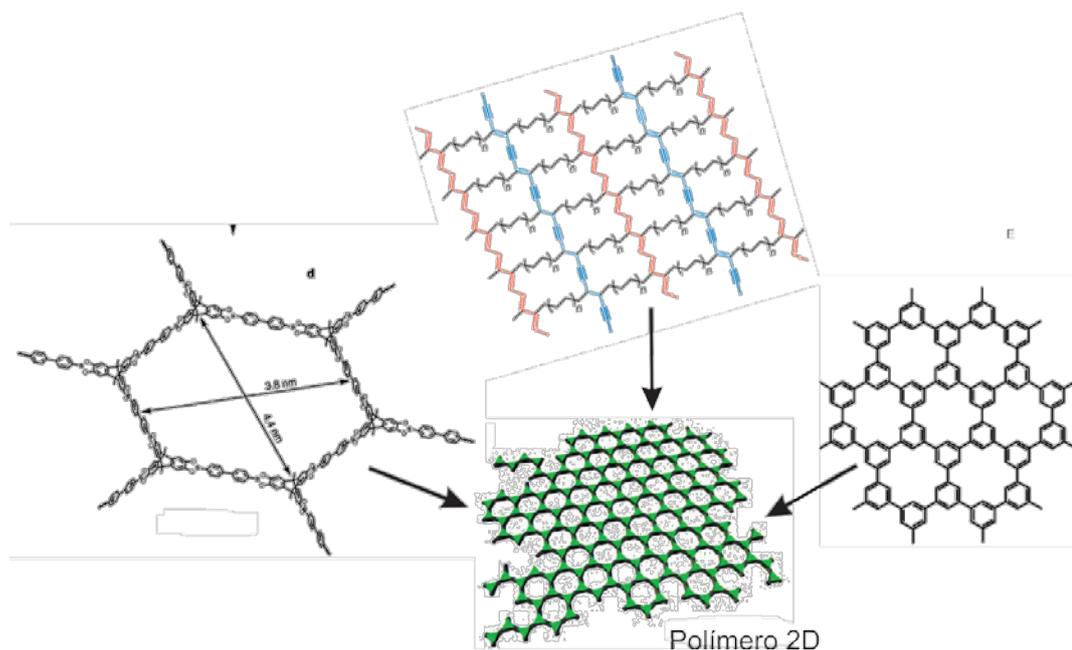


Figura 31. Exemplos de estruturas de polímeros 2D.^[119,120,122]

Interfaces (gás-sólido, líquido-gás e líquido-líquido) representam uma outra opção para o crescimento de estruturas 2D. Monômeros ou precursores estabilizados na interface podem se mover lateralmente até a formação de um sólido, impedindo ou dificultando a formação prévia de estruturas empilhadas e facilitando o próprio arranjo 2D. No entanto, exemplos na literatura normalmente empregam interfaces líquido-gás, enquanto que a interface líquido-líquido permanece pouco explorada, embora promissora para esta área de pesquisa, como será apresentada na próxima seção.

O grande interesse na obtenção dos polímeros 2D se concentra na grande diferença em relação à polímeros 1D e na dificuldade de sua obtenção, tendo como motivação o controle sintético sobre uma estrutura periódica que pode apresentar propriedades únicas como o grafeno. Propriedades mecânicas, óticas e elétricas poderiam hipoteticamente ser endereçadas diretamente ao monômero utilizado e não a uma estrutura semi-cristalina apresentado por polímeros 1D. Tendo uma estrutura periódica, estes materiais também podem apresentar poros de tamanho definidos, permitindo a construção molecular de membranas, reconhecimento molecular, entre outras aplicações.^[122]

1.5. Filmes finos em interfaces líquido-líquido

Interfaces são regiões de limite que separam grandes quantidades de matéria em estado ou composição diferente. Devido a esta anisotropia, fenômenos interessantes ocorrem como auto-montagem de moléculas, interações de longo alcance, entre outros.^[124-125] Evidências experimentais mostraram que moléculas de água em interfaces do tipo polar-apolar (água/óleo) são orientadas pela interação com moléculas do líquido apolar, induzindo a formação de um filme de moléculas alinhadas, servindo de modelo para migração de íons e moléculas em líquidos.^[126]

A descontinuidade no número de interações molécula-molécula na interface líquido-líquido resulta em uma tensão interfacial que é capaz de estabilizar filmes finos na interface, ao passo que os líquidos imiscíveis se tornam uma emulsão. Esta emulsão, chamada de emulsão de Pickering, consiste na estabilização de líquidos imiscíveis utilizando partículas insolúveis sólidas.^[127,128] A magnitude da estabilização por estas partículas sólidas depende de diversos fatores como molhabilidade das partículas em relação aos dois líquidos, tamanho de partícula, temperatura, entre outros.^[129]

Somente recentemente este tipo de estratégia foi utilizada para compor filmes finos, no qual a interface fornece meios para estabilizar arranjos de nanoestruturas como nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono. Na Figura 32, um filme de nanopartículas de ouro é montado na interface água/heptano visando aplicações óticas, como ressonância de *plasmon* de superfície (SPR – *surface plasmon resonance*).^[130,131]

Evidentemente, controlar interações e processar materiais com baixa solubilidade, representa uma solução a uma grande parte dos problemas, conforme apresentado nas seções anteriores, bem como resolver problemas relacionados à síntese química de macromoléculas complexas.

Recentemente descrevemos em nosso grupo de pesquisa uma rota de obtenção de nanocompósitos baseada em interfaces líquidas (Fig. 33).^[83,132] O método de polimerização interfacial dinâmico permite a obtenção de filmes finos de nanoestruturas de carbono, polímero e filmes híbridos dos mesmos. Neste sistema, NTC (ou grafeno) são adicionados na fase orgânica juntamente com o monômero formando uma dispersão, enquanto que o oxidante é dissolvido na fase aquosa (Fig. 33a). Os dois sistemas então são adicionados em um balão de fundo redondo e a reação ocorre na interface. Alterando a razão de NTC e o

monômero anilina, é possível obter filmes nanocompósitos com diferentes concentrações de NTC (Fig. 33b).



Figura 32. Filme de nanopartículas de ouro em interface líquido-líquido para aplicações óticas.^[131]

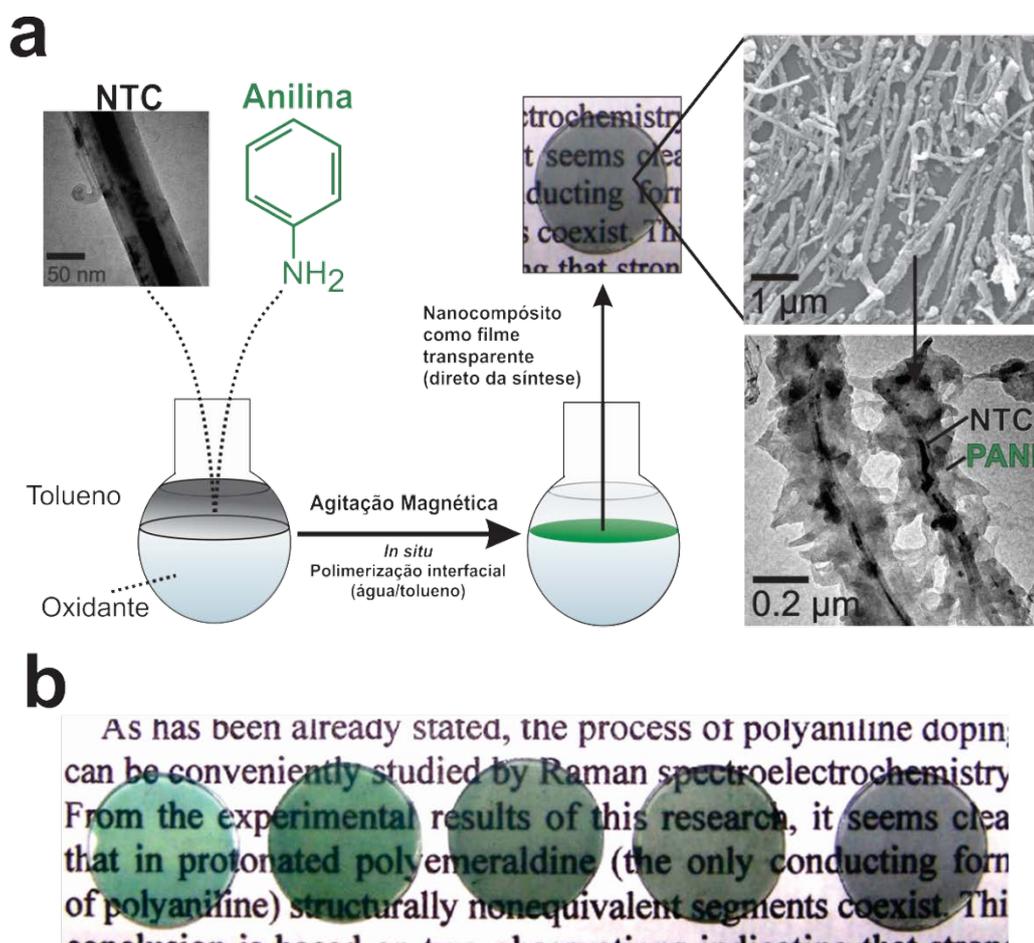


Figura 33. (a) Esquema de polimerização interfacial dinâmica e imagens dos filmes (microscopias eletrônicas de varredura e transmissão); (b) fotografia de filmes de PANI/NTC com diferentes concentrações de NTC, onde esta aumenta da esquerda para direita.

A agitação magnética do sistema bifásico é responsável por aumentar a área interfacial no qual a reação de polimerização acontece, cobrindo os NTC e formando uma rede que irá compor um filme no momento em que a agitação magnética é interrompida. Neste caso, a síntese e a sua auto-montagem como filme são realizados em uma única etapa. A estabilização dos filmes na interface é obtida mediante a diminuição da tensão interfacial entre os líquidos, semelhante às emulsões de Pickering descritas anteriormente.^[127,128] Considerando o contexto apresentado anteriormente, este método de produção de materiais apresenta-se como uma opção para superar as limitações de processamento dos diferentes materiais (e suas misturas) discutidas nas seções anteriores.

2. Objetivos

Este projeto objetiva a solução de dois problemas relacionados à formação de filmes finos de materiais difíceis de serem processados, utilizando o método de síntese em interfaces líquido-líquido: primeiro, obter filmes com alta transparência e condutividade baseado em nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono; segundo, obter filmes de politiofeno não-substituído (PT), permitindo seu controle, deposição e formação de filmes finos híbridos. Após a síntese, caracterizar e compreender a interação entre os materiais sintetizados e aplicá-los em células solares orgânicas sem ITO e ambientalmente estáveis.

Como objetivos específicos, definem-se:

- i) preparação e caracterização de filmes entre polianilina e nanotubos de carbono com condutividade e transparência adequadas para aplicação como eletrodo transparente;
- ii) preparação e caracterização de filmes de politiofeno na forma pura ou como material híbrido com nanoestruturas de carbono;
- iii) caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica dos diferentes filmes;
- iv) estudo da aplicação em células solares orgânicas flexíveis e sem ITO, substituindo eletrodo transparente e camada ativa.

3. Experimental

3.1. Filmes de PANI e NTC: síntese e deposição dos filmes

Tolueno (Carlo Erba), H₂SO₄ 98% (Carlo Erba) e persulfato de amônio (PSA) (Fluka) foram utilizados sem tratamento. Anilina e meta-cresol foram bidestilados antes de sua utilização. Duas amostras de NTC de múltiplas paredes foram utilizadas, os NTC preenchidos com ferro (NTC-Fe),^[97] sintetizados pelo GQM a partir da pirólise de ferroceno, e NTC comerciais (NC7000, Nanocyl Inc.). NTC-Fe possuem um diâmetro médio de 70 nm e comprimento de 2 µm e tem suas cavidades internas preenchidas por espécies de ferro como α-Fe e óxidos de ferro. NTC comerciais possuem diâmetro médio de 10 nm e 1,5 µm de comprimento e tem suas cavidades internas não preenchidas.

Antes da utilização dos NTC, ambas as amostras foram submetidas a um tratamento para remoção de impurezas como carbono amorfo e espécies de ferro externas aos tubos. O tratamento consistiu na sonicação, por 2 horas, de uma dispersão dos NTC (20 mg) em tolueno (60 mL) contendo um volume (10% v/v) de ácido trifluoroacético (balão de 100 mL). Neste tratamento, os NTC não são funcionalizados, apenas purificados.^[132] Substratos de vidro e quartzo foram limpos de acordo com o seguinte procedimento: sonicação em solução aquosa 10% de HNO₃ (v/v) por 30 minutos, seguido de sonicação em H₂O e isopropanol (30 minutos cada). Os substratos foram secos em estufa a 70 °C. Substratos de silício foram sonicados somente com água e isopropanol e secos em estufa a 70 °C.

Filmes de polianilina com nanotubos de carbono comerciais foram obtidos de forma semelhante ao trabalho descrito pelo nosso grupo com NTC-Fe.^[132] Para os filmes com NTC-Fe, uma massa fixa de 0,6 mg de NTC-Fe foi utilizada e a quantidade de anilina foi variada (2,5 a 60 µL) compondo filmes com variadas proporções de NTC (de 7 a 60% em massa, calculado por análise termogravimétrica). A razão molar entre anilina e PSA foi mantida em 1,6 em todos os experimentos. Brevemente, em um procedimento de síntese

padrão, a massa de NTC-Fe foi adicionada à 20 mL de tolueno e submetida a ultrassom juntamente com o volume de anilina. Esta dispersão foi então adicionada a um balão de fundo redondo de 50 mL contendo solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 1 mol.L^{-1}) e o oxidante (PSA), sob agitação. O experimento controle para obter o filme de PANI pura foi realizado de forma semelhante, sem a adição de NTC na fase orgânica. Um volume de $60 \mu\text{L}$ de anilina foi usado.

Nos filmes com NTC comercial, uma quantidade variável de NTC's (0,05 mg, 0,10 mg, 0,15 mg e 0,2 mg) foi dispersa em 20 mL de tolueno juntamente com o volume de anilina ($1,5 \mu\text{L}$), submetendo o sistema a banho de ultrassom (154 W, 37 KHz) por uma hora à 0°C . A dispersão apresentou cor cinza e sem materiais granulados não dispersos. Ao término deste período, a dispersão foi adicionada ao balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 1 mol.L^{-1}) contendo 1,1 mg de persulfato de amônio (PSA, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Todos os meios de reação foram deixados sob agitação de 1000 rpm por 24 horas. Após a formação dos filmes interfaciais de cor verde, as duas fases líquidas foram substituídas. A fase aquosa foi renovada com uma solução pH 3 (H_2SO_4) da seguinte forma: todo o volume de fase aquosa foi removido, então 5,0 mL de solução de lavagem foi adicionado (solução diluída de H_2SO_4). A seguir, 5,0 mL foram removidos e o processo foi repetido 5 vezes. A fase orgânica foi inteiramente removida (logo após a síntese, a fase orgânica apresenta uma cor rosa devido a presença de oligômeros), e lavada 3 vezes com pequenas porções (~ 1 a 2 mL) de tolueno puro. Após as trocas de solvente, um volume de 5 mL de tolueno puro foi deixado sobre o filme. Um esquema da síntese e remoção dos filmes é apresentado na Figura 34.

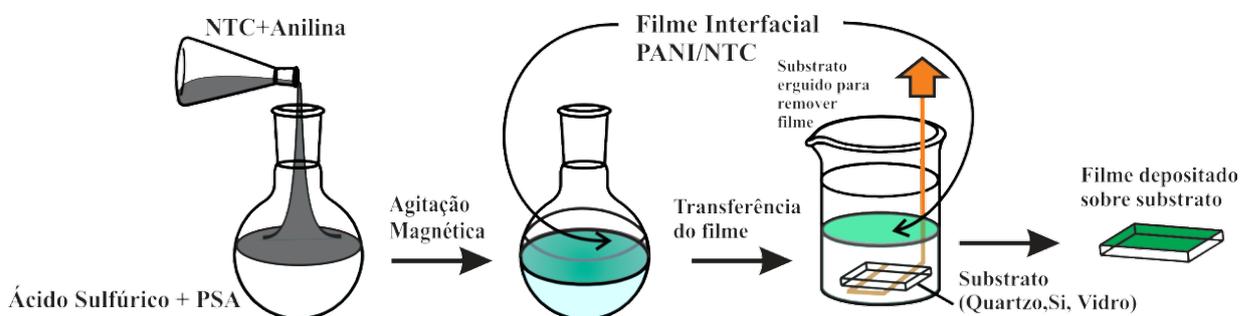


Figura 34. Esquema da síntese e remoção dos filmes de PANI e nanotubos.

Após lavagem das fases, o filme interfacial formado no balão foi transferido para um béquer (50 mL), com a ajuda de uma pipeta volumétrica de 10 mL. No béquer foram colocados os substrato de interesse (*e.g.*, quartzo, ITO, silício, vidro) mergulhados em um volume de solução de ácido sulfúrico pH 3. Os filmes foram depositados sobre a superfície do líquido onde são novamente montados como uma monocamada. Com a ajuda de uma pinça ou uma haste metálica (conforme apresentado na Figura 34), os substratos são erguidos em direção ao filme, removendo uma porção deste sobre o substrato. Os filmes podem ser usados para remoção de vários substratos simultaneamente. Substratos de até 25 cm² de área podem ser removidos em uma única síntese. A secagem dos filmes foi feita em estufa onde a temperatura variou de 70 a 80 °C.

Para troca de dopantes, os mesmos filmes obtidos com ácido sulfúrico foram desprotonados. Os filmes foram lavados 5 vezes sucessivas com água desionizada da mesma forma. Isto alcança uma solução de equilíbrio de pH aproximadamente igual a 7 na fase aquosa. A seguir, a fase aquosa foi lavada da mesma forma com solução 0,1 mol.L⁻¹ de NH₄OH (5 vezes) e depois mais 5 vezes com água desionizada. Isto permite obter um filme de base esmeraldina (cor tipicamente azul) equilibrada com uma solução de pH igual a 7 na fase aquosa. A seguir, uma solução aquosa 0,01 mol.L⁻¹ de ácido canforsulfônico (HCSA) foi adicionada. A mudança de cor foi imediata (de verde para azul) e o filme foi deixado sob agitação por mais 2 horas para completa reprotonação por HCSA. Os filmes foram removidos de forma semelhante à descrita acima. Como alternativa, os filmes também podem ser reprotonados com HCSA obtendo um filme de PANI/NTC na forma de base esmeraldina e mergulhando os filmes já depositados na solução de HCSA, sendo posteriormente secos com um fluxo de argônio ou ar sintético.

3.1.1. Dopagem secundária dos filmes de PANI/NTC

Para dopagem secundária, os filmes de PANI/HCSA com NTC foram expostos a vapores de meta-cresol em um ambiente fechado à temperatura ambiente (método 1) ou mergulhados (método 2), conforme ilustrados na Figura 35. No método 1, os filmes foram armazenados em dessecador sob vácuo juntamente com *m*-cresol em um recipiente separado. Este experimento foi conduzido também dentro de uma cubeta de quartzo, onde

5 μL de *m*-cresol foram depositados no fundo da cubeta, livre do caminho ótico. Esta cubeta foi acondicionada em um espectrofotômetro UV-Vis, sendo coletados espectros do filme em tempos determinados.

No método 2, os filmes de base esmeraldina foram mergulhados em solução de HCSA em *m*-cresol ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) por 2 minutos (a cor do filme se altera rapidamente), então o excesso de solução foi eliminado com jato de argônio.

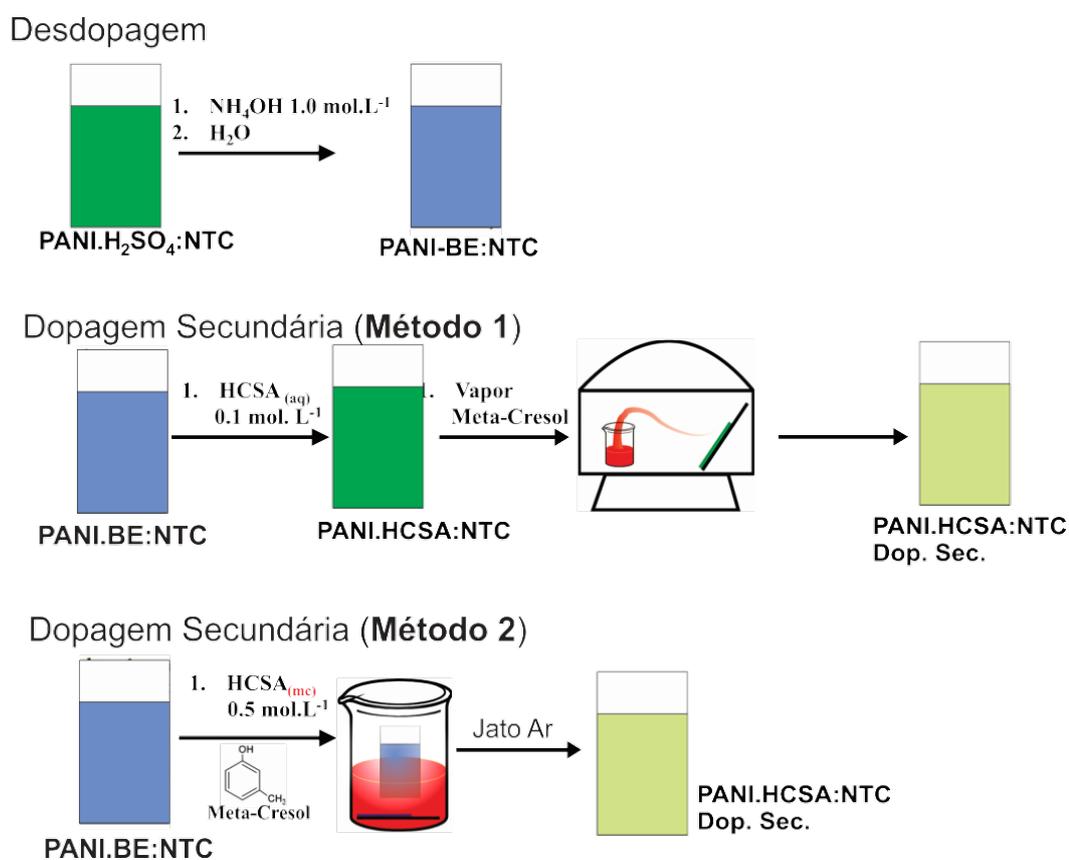


Figura 35. Esquemas dos métodos 1 e 2 de dopagem secundária. BE – Base esmeraldina, HCSA – ácido canforsulfônico.

3.2. Filmes de politiofeno (PT) e grafeno

Benzeno, tolueno, clorofórmio, *n*-hexano e tiofeno foram utilizados sem tratamento prévio. FeCl₃ anidro foi seco a temperatura de 140 °C à vácuo. Os filmes de PT foram obtidos submetendo 500 mg do oxidante FeCl₃ (pesados sobre atmosfera de argônio devido a sua característica higroscópica, apresentando uma cor verde escura) à sonicação por 5 minutos nos solventes orgânicos. Após a dispersão em ultrassom (5 minutos) o material aparece finamente dividido e suspenso na fase orgânica. A mesma então foi adicionada com o auxílio de um bastão de vidro a um balão de fundo redondo de 50 mL onde o monômero tiofeno (600 µL) estava sob agitação em 20 mL de água desionizada, previamente purgada com argônio. A agitação magnética foi variada entre 500, 1250 e 2000 rpm. O sistema permaneceu sob agitação magnética por 3 horas. Gradativamente, o FeCl₃ na fase orgânica foi transferido para a solução aquosa, conferindo-lhe cor amarela. Um procedimento adaptado foi empregado para a síntese em clorofórmio devido a sua maior densidade em relação à água. Neste caso, o volume de água contendo o tiofeno é adicionado à dispersão de FeCl₃ em clorofórmio.

Quando interrompida a agitação após três horas de reação, o produto formado encontra-se na interface como um filme fino vermelho. A remoção dos filmes foi efetuada de forma semelhante aos filmes de PANI. A lavagem dos filmes foi efetuada com água (cinco vezes), solução aquosa NH₄OH 10% (cinco vezes) e novamente com água de forma a obter a fase aquosa do sistema interfacial contendo somente H₂O ao final da remoção.

Em relação aos solventes orgânicos utilizados para síntese (clorofórmio, benzeno, tolueno e *n*-hexano), todos foram trocados por tolueno para fins de limpeza, permanecendo todos os filmes após lavados em um sistema interfacial contendo água e tolueno.

Um procedimento especial de secagem foi empregado para obtenção dos filmes após remoção da interface líquida, no qual os filmes são secos sob uma atmosfera saturada de tolueno e H₂O na temperatura ambiente. Este procedimento foi empregado devido a formação de filmes mais contínuos no caso dos politiofenos. Sem este procedimento, os filmes formados tendem, em geral, a formar rachaduras no processo de secagem.

3.3. Síntese química de grafeno

Para os filmes de grafeno quimicamente sintetizado, a rota de síntese é semelhante à realizada em PT, porém na ausência de tiofeno. Somente foram estudadas sínteses

realizadas em benzeno. Foi variada a quantidade de FeCl_3 (250, 500 e 2000 mg) adicionado ao benzeno. O tempo de ultrassom (banho, 137 kHz, 154 W) foi mantido fixo em 5 minutos. A adição da dispersão de FeCl_3 /benzeno à água foi feita de forma semelhante, com a ajuda de um bastão de vidro. Após a formação do sistema bifásico, a agitação (1000 rpm) foi mantida por três horas. Os filmes obtidos foram lavados de forma semelhante à descrita acima, trocando o benzeno por tolueno.

A partir da maior concentração de FeCl_3 (2000 mg), foi verificada a necessidade de uma purificação adicional dos filmes devido à formação de óxidos de ferro. Este processo de purificação – método DCO - foi então aplicado a todas as concentrações de FeCl_3 usadas na síntese, mesmo que nas menores concentrações (250 e 500 mg) a presença de óxidos fosse imperceptível. O método DCO (ditionito de sódio-carbonato de sódio-ácido oxálico) foi adaptado da referência ^[133], que aborda a dissolução de óxidos de ferro em argilas. No caso dos filmes, uma solução contendo ácido oxálico e carbonato de sódio foi preparada (0,85 g de cada em 100 mL de água desionizada) e usada para substituir a fase aquosa do sistema interfacial, após a limpeza com NH_4OH e H_2O . O sistema (fase aquosa/filme/tolueno) então foi aquecido a 80 °C. Uma massa de 220 mg de ditionito de sódio foi então adicionado ao sistema em agitação à 80 °C, dividido em pequenas porções. Um total de 10 porções foi adicionado em um período de 5 minutos. Evolução de gás foi observada após cada adição e a fase aquosa adquiriu um tom amarelo. Após o resfriamento do sistema, a fase aquosa é lavada com água desionizada (5 vezes).

Para identificação das espécies obtidas em cada passo da síntese, pequenas alíquotas foram depositadas sobre substratos de vidro e medidas por espectroscopia Raman em atmosfera ambiente. As amostras medidas são FeCl_3 anidro, duas alíquotas extraídas da dispersão de FeCl_3 em benzeno antes e depois da aplicação de ultrassom e os filmes de grafeno obtidos com 2000 mg de FeCl_3 .

Para os experimentos em que uma quantidade suplementar de FeCl_3 foi adicionada, uma massa de FeCl_3 sólido (4,0 g) foi adicionado a um filme de grafeno previamente sintetizado utilizando 2000 mg de oxidante. A adição ocorreu sob agitação (500 rpm) com a massa de FeCl_3 fracionada em diversas porções, cuja massa aproximada é de 130 mg. As caracterizações do filme foram feitas antes das adições (sem adições), em aproximadamente metade das adições e após a adição total da massa de FeCl_3 (4,0 g). Experimentos foram feitos em que a fase orgânica consistia de benzeno ou *n*-hexano.

3.4. Construção dos dispositivos elétricos e fotovoltaicos

Para caracterização elétrica dos filmes PANI/NTC-Fe e PANI, dispositivos planares foram construídos com FTO/(PANI/NTC-Fe ou PANI)/Al.

Para construção das células solares com PANI/NTC, pequenas áreas de ouro (espessura média de 100 – 200 nm) foram evaporadas sobre folhas de PET (politereftalato de etileno), que foram utilizadas como substratos para deposição dos filmes, conforme esquema da Figura 36. A seguir, filmes de PEDOT:PSS (solução contendo 5% v/v de DMSO), de aproximadamente 70 nm foram depositados por *spin coating* sobre os filmes de PANI-CSA+NTC (5000 rpm, 60 segundos). Após a deposição, os filmes foram tratados à 110 °C para remoção de água do material. O polímero F8T2 (Poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno] foi então depositado sobre o PEDOT:PSS por *spin coating* (2000 rpm) a partir de uma solução de concentração de 5 mg.mL⁻¹ em clorofórmio. A seguir, os filmes receberam sucessivamente uma camada de C₆₀ (espessura 30 nm) e de alumínio, ambos depositados por evaporação (200-300 nm). A caracterização ótica e elétrica através das medidas de *IPCE* e curvas *J* × *V* foram obtidas em um sistema composto de um monocromador Oriel 77700, no qual a fonte de radiação era uma lâmpada de tungstênio de 250 W (modelo Projection Lamp Philips—Focusline, 7748XHP). Um picoamperímetro com fonte de tensão acoplada da marca Keithley e modelo 6487 foi utilizado como fonte de tensão.

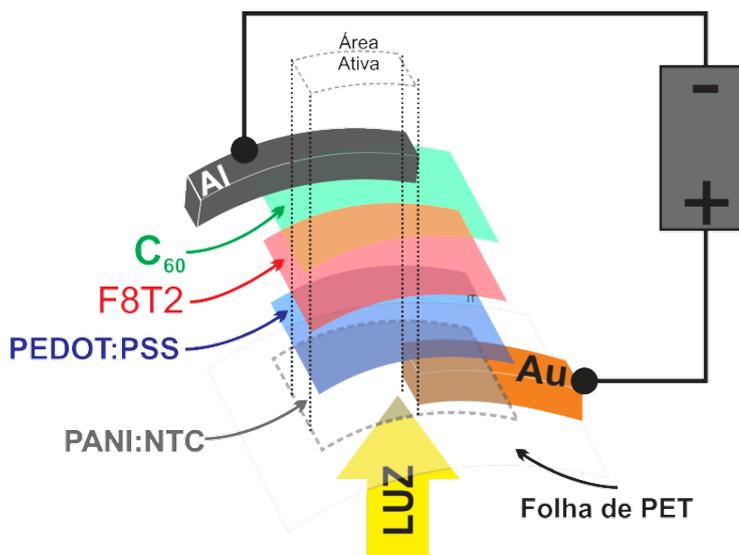


Figura 36. Esquema de uma célula solar flexível construída sobre PET.

Para obtenção da mobilidade de portadores nos filmes de PT, dispositivos de buracos foram construídos depositando PEDOT:PSS sobre ITO corroído e aquecido a 110 °C sob atmosfera inerte. Os filmes de PT foram então depositados sobre o PEDOT/ITO e subsequentemente uma camada de 200 nm de alumínio foi evaporada. As curvas J vs V foram obtidas pelo mesmo equipamento acima.

Na construção das células com PT como camada ativa, foi utilizada a geometria FTO/PEDOT:PSS/PT/C₆₀/Al, sendo que a camada de PEDOT:PSS possui espessura de 50 nm, a camada de C₆₀ 120 nm e a de alumínio 100 nm. Nenhum tratamento térmico foi realizado, exceto o usado para remoção de solvente dos PT's (~100 °C). A construção das células seguiu o seguinte esquema. Primeiramente, filmes de PEDOT:PSS foram depositados sobre substratos de FTO e secos a 110 °C sob vácuo. Posteriormente, filmes de PT foram depositados pelo esquema da Figura 34, onde os eletrodos de FTO/PEDOT:PSS estavam previamente localizados no fundo do béquer. Este processo foi repetido mais uma vez, compondo duas camadas de filme de PT sobre FTO/PEDOT:PSS. O filme de PT foi seco à 100 °C nas duas vezes em que foi depositado. Posteriormente, as camadas de C₆₀ e alumínio foram evaporadas sobre estes filmes.

3.5. Técnicas de caracterização utilizadas

i) espectroscopia UV-Vis: os espectros foram coletados em um equipamento Shimadzu UV-2450. Substratos de quartzo foram utilizados e descontados do espectro de absorção dos filmes;

ii) medidas espectroeletróquímicas: UV-Vis: um substrato ITO com o filme de PT, o fio de Pt e o fio de Ag foram inseridos em uma cubeta de quartzo como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência. O eletrólito usado foi uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de LiClO₄ em acetonitrila. Espectros foram adquiridos 180 segundos após aplicação de potencial. **Raman**: uma célula eletroquímica adaptada foi construída de acordo com a Figura 37, onde o eletrodo de trabalho (ITO com filme de PANI/NTC-Fe) permanece perpendicular à incidência do laser do espectrofotômetro Raman. O eletrólito (H₂SO₄ 1.0 mol.L⁻¹) foi adicionado após a montagem dos eletrodos, cobrindo todo o

eletrodo de trabalho. Espectros Raman foram adquiridos 180 segundos após aplicação de potencial.

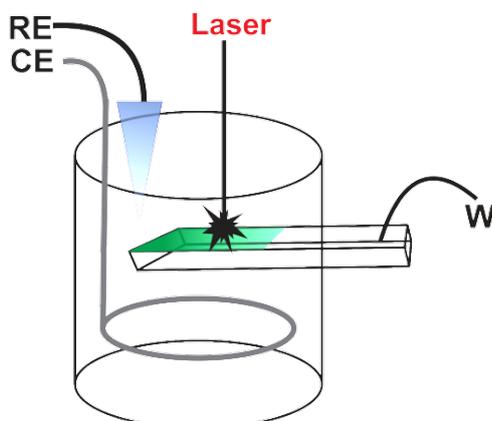


Figura 37. Esquema de uma cela eletroquímica adaptada para experimentos espectroeletródicos Raman. RE – eletrodo de referência (Ag/AgCl), CE – contra-eletródo (Pt), W – eletrodo de trabalho.

iii) medidas de condutividade por técnica das quatro pontas: foi utilizado um equipamento JANDEL Universal Probe, com espaçamento entre todas as pontas de 1.0 mm. Uma pressão de 5g/ponta foi utilizada. A velocidade de descida das pontas foi estabelecida em 0,8 mm/s. A resistência de folha foi obtida pela aplicação de correntes da ordem de 10 nA à 10 μ A. As medidas foram obtidas após estabilização da voltagem e comparadas invertendo o sentido da corrente, e realizadas em duplicata, em duas direções da amostra;

iv) medidas de espessura e rugosidade: foi utilizado um perfilômetro Dektak 3. Para os filmes de PANI/NTC, a espessura e rugosidade foram obtidas através de medidas de microscopia de força atômica (Shimadzu SPM 9500J3 AFM, modo dinâmico).

v) voltametria cíclica: as medidas nos filmes de PT foram feitas em eletrólito 0,1 mol. L⁻¹ LiClO₄ em CH₃CN, usando um fio de platina como contra-eletródo, ITO como eletrodo de trabalho e um fio de prata como eletrodo de quase-referência (AUTOLAB; o eletrodo de quase-referência foi calibrado usando um par redox ferroceno/ferrocênio nas mesmas condições. Todos os potenciais foram então referenciados em relação ao par Ag/Ag⁺. A acetonitrila foi duplamente seca em peneira molecular 3 Å. Os níveis de energia foram calculados considerando que o potencial Ag/Ag⁺ é deslocado 4,7 V em relação ao vácuo.

vi) espectroscopia Raman: espectros Raman foram adquiridos em um espectrofotômetro Raman Renishaw acoplado a um microscópio ótico. Uma lente objetiva de 50X foi utilizada nos experimentos. Duas linhas de excitação foram utilizadas, um laser de He-Ne (632,8 nm, 1,96 eV) e um laser de Ar⁺ (514,5 nm, 2,41 eV). Uma potência menor que 0.5 mW foi utilizada nos experimentos.

Os perfis de ressonância dos filmes PANI/NTC-Fe foram adquiridos nas instalações do Departamento de Física da UFMG. O espectrômetro Raman consiste em um triplo monocromador DILOR XY, equipado com um microscópio ótico OLYMPUS BH-2. O detector CCD é resfriado a 140 K. Uma lente objetiva de 80X foi utilizada (área focal de 1,0 μm^2). Foi utilizado um laser de argônio-kriptônio (Coherent Innova, Inc) que foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 647,1 nm (1,92 eV), 568,2 nm (2,19 eV), 514,5 nm (2,41 eV), 488,0 nm (2,54 eV), 457,9 nm (2,71 eV) e 441,0 nm (2,81 eV). A potência dos diferentes lasers foi fixada em 0,13 mW. Os filmes foram depositados sobre vidro.

Para obter a deconvolução dos espectros Raman (software Origin versão 9.0), o procedimento adotado foi o seguinte: após a criação de uma linha base, o ajuste dos picos foi feito fixando a posição dos picos (utilizando curvas lorentzianas) e submetendo o cálculo do ajuste (“*fitting*”) por 100 iterações até o alcance do mínimo. No caso das amostras de grafeno, partiu-se de valores conhecidos para as bandas D e G e a posição da banda do polímero (1354, 1585 e 1600 cm^{-1} , aproximadamente).

vii) microscopia eletrônica de varredura: a imagem dos filmes de PANI/NTC foram obtidas no equipamento JEOL JSM-6360 com metalização do filme com Au. As imagens dos filmes de PT foram obtidas em equipamento MIRA FEG-SEM (Tescan) com a amostra depositada diretamente sobre silício;

viii) microscopia eletrônica de transmissão: imagens (JEOL JEM 1200, 100 kV) dos filmes de PANI/NTC foram depositados diretamente sobre grades de microscopia sem cobertura de filme de carbono. Filmes de PANI/NTC foram depositados sobre grades de microscopias sem carbono, enquanto que filmes de PT e grafeno foram transformados em pós e depositados sobre grades de microscopia contendo filmes de carbono (*holey carbon films*); medidas de difração de elétrons foram obtidas utilizando um padrão de Au policristalino.

- ix) espectroscopia na região do infravermelho: espectros foram adquiridos (Bruker Vertex 70) diretamente dos filmes depositados sobre substratos de ZnSe no modo ATR (*attenuated total reflectance*). O filme de grafeno foi obtido no modo transmitância usando o mesmo substrato de ZnSe.
- x) ângulo de contato: Medidas foram obtidas no tensiômetro Dataphysics, modelo OCA+15. Uma gota de da solução de PEDOT foi depositada sobre o ITO e o filme PANI/NTC5.
- xi) microscopia de força atômica: filmes foram depositados sobre camadas de mica e sua topografia medida em um microscópio Shimadzu SPM 9500J3 no caso dos filmes de PANI/NTC-Fe e
- xii) calorimetria exploratória diferencial: as medidas foram realizadas em um equipamento Netzsche DSC-204 F1. As amostras de PT (~3 mg) foram acondicionadas em cápsulas de alumínio. Primeiramente um ciclo de aquecimento (até 150°C) e resfriamento foi efetuado, antes da realização das medidas. A taxa de aquecimento e resfriamento foi fixa em 10 °C.min⁻¹.

4. Resultados e discussão

Os resultados estão divididos em três seções principais: a primeira (seção 4.1) abordando os filmes de polianilina (PANI) com nanotubos de carbono; a segunda (seção 4.2) abordando os filmes de politiofeno não-substituído (PT) e seus filmes híbridos com grafeno; e terceiro (seção 4.3), abordando o mecanismo de formação do grafeno em interfaces líquidas.

O sistema PANI com NTC, abordado na seção 4.1, é continuação do sistema desenvolvido no trabalho de dissertação de Mestrado deste mesmo autor.^[134] Nesta seção é abordada a propriedade elétrica destes filmes, seguido por uma caracterização mais completa por espectroscopia Raman ressonante. Nestes dois estudos, foram utilizados nanotubos preenchidos com ferro (NTC-Fe), conforme o protocolo original de síntese descrito no trabalho de Mestrado. Na sequência, a otimização destes filmes é desenvolvida objetivando a aplicação como eletrodo transparente, seguida da aplicação real em uma célula solar orgânica.

A seção 4.2 aborda a síntese de PT, cujo desenvolvimento é distinto ao sistema com PANI. Em virtude do oxidante exigido para polimerização do tiofeno (FeCl_3), os solventes escolhidos para formação do sistema interfacial passam a participar da reação, influenciando o PT. Em particular, solventes aromáticos resultam na formação de filmes híbridos de PT contendo grafeno. São abordadas a caracterização espectroscópica, eletroquímica e de transporte de carga destes filmes, híbridos ou não.

A seção 4.3 aborda os experimentos realizados buscando compreender a formação de grafeno na interface líquido-líquido (benzeno/água), no qual um mecanismo é proposto.

4.1. Filmes de polianilina com nanotubos de carbono

4.1.1. Resistência de Folha e Caracterização Elétrica dos Filmes PANI-NTC-Fe

Os filmes de polianilina (PANI) com nanotubos de carbono foram obtidos através do método de polimerização interfacial, descrito previamente.^[132] A Figura 38 apresenta uma fotografia do filme enquanto ainda está na interface líquida, sendo erguido por um substrato posicionado abaixo do mesmo. A morfologia deste filme híbrido consiste basicamente em uma rede de nanotubos deitados sobre o substrato, onde a PANI envolve um ou mais tubos, dependendo de sua quantidade no filme, que varia entre 7 a 60% (massa).^[134] Conforme a quantidade de tubos é maior nos filmes, é observada uma mudança na morfologia (imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Fig. 38b,c) partindo de um filme denso com poucos nanotubos espalhados pelo polímero para um filme com estruturas mais discretas, compostas por nanotubos encapados com uma fina camada de polímero.

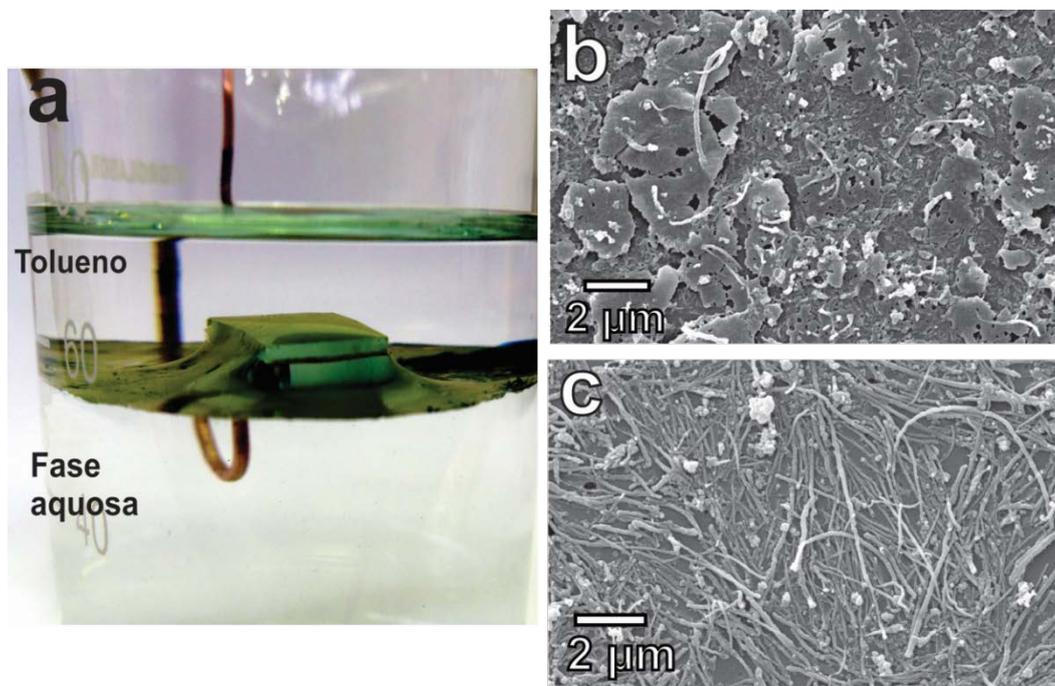


Figura 38. Fotografia do filme interfacial sendo erguido por um substrato; (b) e (c) imagens de MEV de filmes PANI/NTC10% e PANI/NTC50%.

A resistência de folha dos filmes é dependente da quantidade de NTC presente. Verifica-se uma diminuição gradativa na resistência dos filmes com o aumento dos NTC (material condutor), conforme apresentado na Figura 39a. A partir de 30% de NTC, a resistência dos filmes se torna comparável, porém os filmes com 50 e 60% de NTC apresentaram as menores resistências.

O filme de PANI/NTC50% foi posteriormente estudado para avaliar seu comportamento elétrico em curvas de densidade de corrente por tensão (J vs V) (Fig. 39b,c). Esta amostra foi escolhida devido à maior qualidade dos filmes em relação à amostra PANI/NTC60%. Verifica-se claramente, em (b) que a corrente aumenta com a adição dos NTC na polianilina (curva do nanocompósito), concordando com a técnica de quatro pontas. A curva não-linear $J \times V$ da PANI indica um comportamento de diodo devido ao efeito de barreira Schottky, estabelecido no contato entre o material semiconductor (PANI) e o eletrodo metálico (Al).^[135]

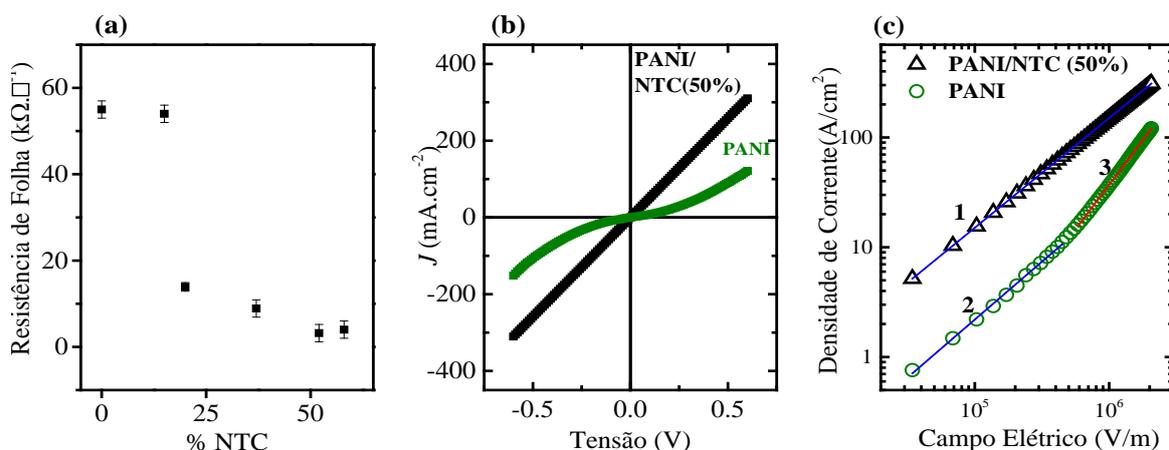


Figura 39. (a) Resistência de folha em função da quantidade de NTC nos filmes; (b) curva de densidade de Corrente (J) por Tensão (V) da PANI e PANI/NTC50%; (c) Curva $J \times E$ da PANI e PANI/NTC50% Figura 13.

A barreira Schottky se estabelece quando existe uma diferença entre a função trabalho do metal e do semiconductor, promovendo acúmulo de cargas na interface entre os mesmos, gerando uma barreira de energia.^[25] Quando esta barreira de energia é superada com aplicação de potencial, há um incremento de corrente, conforme observado no perfil da curva da PANI (Fig. 39b). Com a presença dos NTC, o material polimérico se torna muito condutor e esta barreira é diminuída e o comportamento do nanocompósito é diferenciado,

apresentando comportamento ôhmico. Outra análise pode ser feita apresentando as curvas $J \times E$ ($V.m^{-1}$, tensão corrigida pela espessura) em escala logarítmica (Fig. 39c). Na PANI, a curva apresenta duas regiões 2 e 3, apresentando coeficientes angulares iguais a 1,05 e 1,62. Na primeira região, em baixas voltagens, ocorre um transporte do tipo ôhmico enquanto que em altas voltagens, a corrente é limitada por carga espacial, correspondendo ao acúmulo de cargas na interface semiconductor/metal. A curva do filme PANI/NTC50% (reta 1), no entanto, apresenta um comportamento linear (regime ôhmico) em todo o intervalo de tensão (coeficiente angular 1) se comportando, de fato, como um filme metálico.^[135] Logo, esta quantidade de NTC (ou quantidade de carbono) fornece condições necessárias para obter um filme com características metálicas.

Considerando que os filmes de PANI/NTC-Fe são compostos por estruturas de NTC encapadas, conforme visto no trabalho anterior (trabalho de Mestrado),^[134] o comportamento apresentado acima e apresentado na Figura 39 envolve a existência de um filme metálico no qual elétrons são conduzidos por estruturas PANI/NTC/PANI, sem o contato direto NTC/NTC. Desta forma a PANI que está presente junto aos tubos e a PANI que está sozinha devem necessariamente apresentar propriedades diferentes. Estas propriedades foram estudadas na próxima seção utilizando a espectroscopia de Raman ressonante.

4.1.2. Estudo de Raman Ressonante dos Filmes PANI-NTC-Fe

Evidências anteriores mostraram que a interação da PANI e NTC poderia seguir um modelo de interação π - π , através das interações do esqueleto aromático do polímero com as paredes dos NTC.^[132,134] Nesta seção, o estudo por espectroscopia Raman dos filmes de PANI e PANI/NTC50%, é apresentado, no qual as linhas de excitação foram variadas de forma a seletivamente estudar diferentes portadores de carga (pôlarons e bipôlarons) e sua interação com os NTC-Fe. O efeito de ressonância observado na espectroscopia Raman ocorre quando a linha de excitação escolhida (energia do laser) coincide com uma transição eletrônica do PC, excitando os modos vibracionais envolvidos neste estado.^[136] No caso específico dos PC, o efeito ressonante pode também selecionar polímeros com diferentes tamanhos de conjugação.^[137] Isto se deve ao fato que os tamanhos de conjugação

determinam o valor de *band gap* dos PC cuja transição correspondente pode ser selecionada pela energia do laser.

Na Figura 40, são apresentados os espectros das amostras, coletados no laser de 632,8 nm. O espectro Raman dos NTC é dominado pela presença de três bandas principais localizadas em 1335, 1583 e 2665 cm^{-1} , denominadas de bandas D, G e G'.^[138] A banda G corresponde a vibrações C=C (modo E_{2g}) no plano. Esta vibração depende somente de dois carbonos e normalmente se localiza em torno desta frequência. A banda D, por outro lado, envolve a vibração coletiva de seis átomos de carbono (chamado de modo de respiração), sendo proibida pelas regras de seleção porém se tornando ativa no espectro Raman devido à presença de defeitos, como heteroátomos, vacâncias na rede cristalina e bordas.^[139] A razão destas duas bandas ($I_{(D)}/I_{(G)}$) é um indicativo da presença de defeitos ou cristalinidade. A banda G' está associada ao segundo harmônico da banda D e é presente mesmo quando a banda D apresenta baixa intensidade, podendo também ser relacionada ao ordenamento de estruturas gráficas (empilhamento de folhas de grafeno). A frequência das bandas D e G' são dependentes do laser utilizado.^[140] No caso da Figura 40a, o laser utilizado foi de 1,96 eV (632,8 nm).

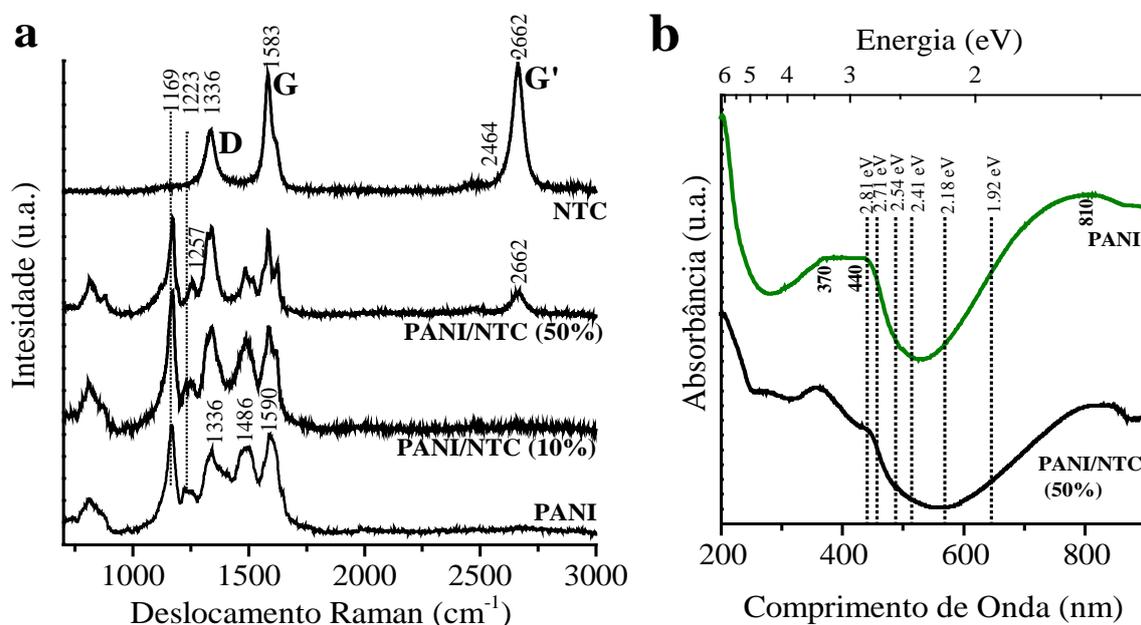


Figura 40. (a) Espectros Raman dos filmes nanocompósitos, PANI e NTC (linha 1.96 eV); (b) espectros UV-Vis dos filmes PANI e PANI/NTC50%.

O espectro da PANI é dominado por modos relacionados tanto à estrutura polarônica quanto à bipolarônica (ou porções quinóides e benzenóides), evidenciando a presença de ambos os segmentos no polímero dopado.^[141,142] Os principais modos estão identificados: deformação angular C-H em 1167 e 1172 cm^{-1} ; estiramento $\text{C}=\text{N}^+$ em 1318 e 1337 cm^{-1} relacionados a portadores localizados e deslocalizados (presentes devido ao processo de dopagem); estiramento $\text{C}=\text{N}$ em anéis quinóides em 1486 cm^{-1} ; estiramento $\text{C}=\text{C}$ em anéis quinóides em 1583 cm^{-1} (coincidente com banda G dos NTC); estiramento $\text{C}-\text{C}$ em anéis benzenóides em 1620 cm^{-1} . Os espectros da PANI e do nanocompósito com 10% e NTC são semelhantes, porém o espectro da PANI/NTC50% é diferenciado, apresentando a banda G' dos NTC, evidenciando sua grande quantidade.

Os espectros UV-Vis dos dois materiais e as linhas de excitação utilizadas para coletar os espectros Raman são apresentados na Figura 40b. A PANI dopada apresenta três transições principais localizadas em aproximadamente 370, 440 e 810 nm, que correspondem, respectivamente, à transição do *band gap*, e transições envolvendo estados preenchidos na BV e estados polarônicos localizados, conforme ilustrado na Figura 41 pelo diagrama de bandas do sal esmeraldina.^[143-146] Na PANI, conforme abordado na introdução, podem coexistir pôlarons e bipôlarons, porém a atribuição que se faz normalmente é baseada em cálculos considerando somente o retículo polarônico (conforme o esquema de diagrama de bandas apresentada na Figura 41,^[143]), devido a sua proximidade com os dados experimentais. Entretanto, o retículo bipolarônico também prevê a existência de bandas de absorção próximo a 800 nm.^[144]

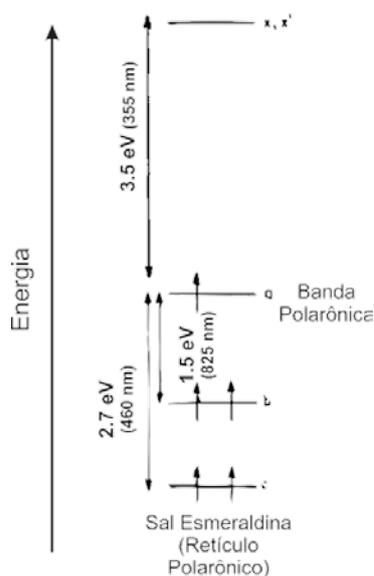


Figura 41. Diagrama de bandas do sal esmeraldina (retículo polarônico) apresentando as correspondentes transições observadas no espectro de absorção.

No modelo da figura 41, a transição próxima a 800 nm envolve um pôlaron, ou seja, formação de uma estrutura semi-quinóide deslocalizada resultante da protonação, conforme verificado na Introdução. Esta forma deslocalizada apresenta uma estrutura benzenóide, conforme visto na Figura 13. Entretanto, a natureza do polímero é semi-cristalina e induz a localização dos portadores, neste caso estabilizando na forma de bipolarons. Bipolarons, em geral, estão associados a porções desordenadas do material, enquanto pôlarons são associadas às porções cristalinas.^[147] A banda em 440 nm, por outro lado, também é prevista no retículo polarônico, porém pode ser associada com segurança a este retículo visto que a mesma banda é observada em amostras de PANI com dopagem secundária, onde as cadeias são estendidas e permitem a deslocalização dos pôlarons.^[148] Desta forma, as linhas de excitação utilizadas permitem visualizar as presenças de estruturas bipolarônica (quinóides) nas linhas de baixa energia (1,92 eV) e mais unidades polarônicas (benzenóides) nas linhas de alta energia (2,81 eV). No espectro do filme PANI/NTC a última transição, próxima a 800 nm, apresenta um deslocamento batocrômico no filme com NTC em relação ao filme de PANI. Este deslocamento normalmente é associado à existência de cadeias mais lineares (neste caso, induzido pelas paredes dos NTC) devido a um comportamento semelhante observado na dopagem secundária da PANI.^[149]

A alteração espectral mais significativa no espectro da amostra PANI/NTC50% é o deslocamento da banda de deformação C-H que passa de 1167 (PANI) para 1172 cm^{-1} (PANI/NTC50%). Este deslocamento indica a estabilização de estruturas mais polarônicas pelo NTC. Esta observação foi detalhada obtendo o perfil de ressonância dos dois materiais (PANI e PANI/NTC50%), onde a estabilização pode ser mais bem evidenciada sem a interferência do efeito ressonante de um laser em particular (Fig. 42).

Os perfis de ressonância apresentados nas Figuras 42a e 42b correspondem à PANI e PANI/NTC50%, respectivamente. O mais notável no perfil de ressonância é a evolução do espectro da PANI à medida que as linhas vão se deslocando do azul (2,81 eV, 441 nm) para o vermelho (1,92 eV, 645,7 nm), no qual os espectros ganham maior complexidade.^[150] O espectro em 2,81 eV da PANI, apresenta duas bandas em 1196 e 1622 ($\delta(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-C})$, ambos em anéis benzenóides), enquanto que diversos modos são observados no espectro em 1,92 eV. Esta diferença é esperada, considerando que a estrutura vibracional benzenóide da PANI é mais simples do que a estrutura quinóide, conforme apresentado anteriormente (Fig. 12).

Outro fator que deve ser considerado é que os diferentes lasers podem ter uma seleção relacionada ao tamanho de cadeia.^[137] Cadeias menores apresentam transições HOMO-LUMO de maior energia e as linhas de excitação no azul podem intensificar estes tipos de estruturas. Nos espectros do filme PANI/NTC50%, a intensidade das bandas da PANI sobre a banda G' do NTC varia em função do laser, acompanhando de forma muito similar o espectro visível localizado entre as transições 430 e 800 nm (Fig. 40b).

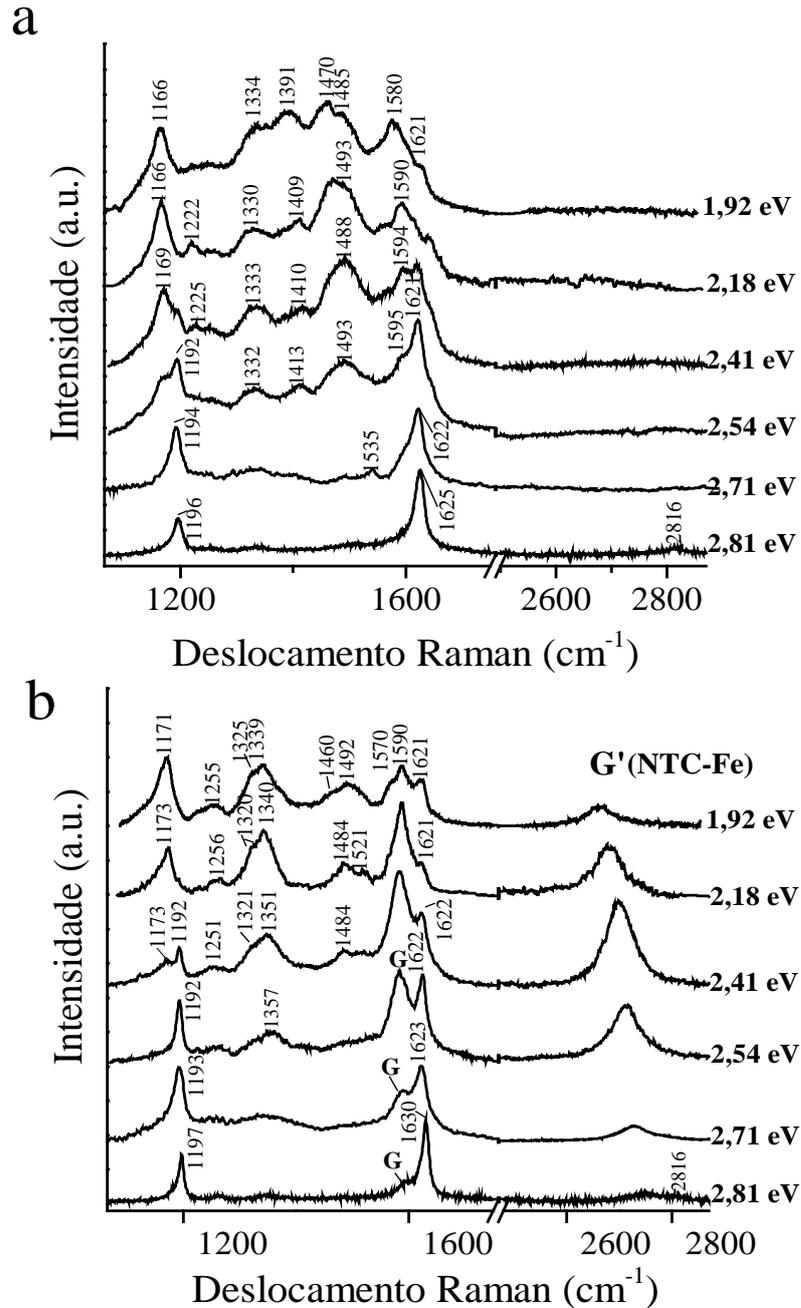


Figura 42. Espectros Raman, coletados com diferentes linhas de excitação das amostras de filmes de PANI (a) e PANI/NTC50% (b).

A estabilização preferencial da forma polarônica na presença de NTC é evidenciada analisando a banda de deformação C-H ($\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$) no perfil de ressonância, apresentada na Figura 43a. O modo de deformação C-H evolui de 1196 cm^{-1} para 1170 cm^{-1} , à medida que o laser desloca para o vermelho, indicando a seleção gradual de modos quinoides/bipolarônicos. No entanto, verifica-se que este deslocamento é retardado no nanocompósito PANI/NTC50% quando comparado com a PANI pura, onde a presença da banda em 1192 cm^{-1} permanece mesmo em linhas próximas ao verde ($2,41 \text{ eV}$, $514,5 \text{ nm}$). Esta variação espectral pode ser compreendida como a estabilização, ou a maior concentração, de unidades polarônicas estabilizadas pela superfície dos NTC. Na literatura, a influência dos NTC nas características da PANI dopada varia, no qual materiais que mostram a estabilização da forma bipolarônica também são encontrados.^[134] Entretanto, a disposição do material como um filme facilita a caracterização, uma vez que o material é homoganeamente distribuído, diferentemente de materiais na forma de pó.

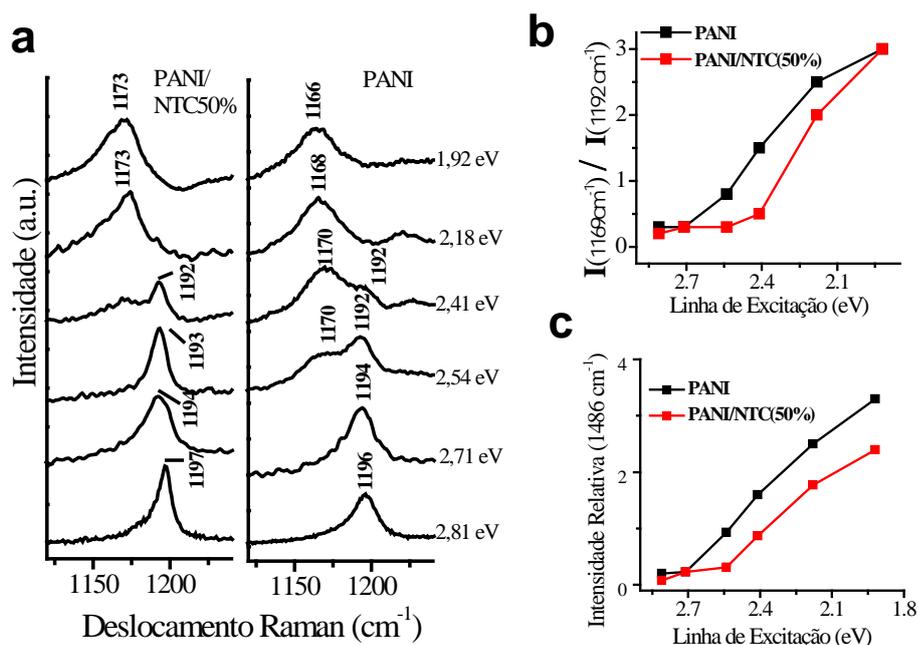


Figura 43. (a) Perfis de ressonância do modo $\delta(\text{C-H})$ da PANI e PANI/NTC50%; (b) e (c) Razões obtidas dos espectros $\delta(\text{C-H})$ (razão das bandas 1169/1192) e $\nu(\text{C=N})$ (intensidade relativa).

A razão das bandas de deformação C-H (I_{1192}/I_{1170}) em função da energia do laser (linha de excitação) é apresentada na Fig. 43b. Outra evidência espectral é a evolução da banda de estiramento C=N (Fig. 43c), característica de unidades bipolarônicas, cuja

intensidade relativa (em relação à banda de deformação C-H) é menor na presença de NTC.

Esta estabilização de unidades polarônicas foi ainda investigada por experimentos espectroeletróquímicos Raman (Fig. 44), no qual espectros foram obtidos após a aplicação de potencial, utilizando a linha 2,41 eV. A aplicação do potencial elétrico parte do material em sua forma reduzida (-0,1 V), sendo gradativamente oxidado. Verifica-se que no potencial de +0,4 V, o modo de deformação C-H apresenta as duas bandas, em 1170 e 1192 cm^{-1} , onde esta última é mais intensa no espectro da PANI/NTC50% em relação ao espectro da PANI. Neste potencial, a PANI está em sua forma oxidada, sal esmeraldina. Nos demais potenciais, o espectro dos dois materiais é semelhante. Isto demonstra que os NTC tornam a PANI mais resistente no sentido de formar estruturas bipolarônicas, indicando a estabilização da forma polarônica.

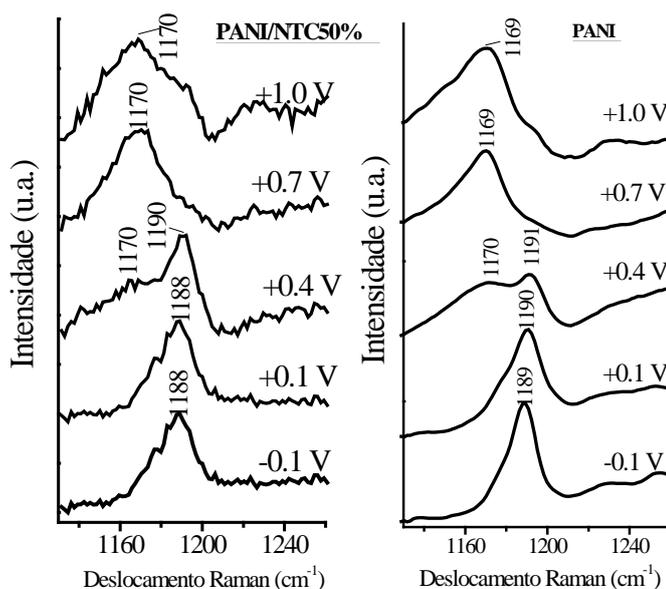


Figura 44. Espectroeletróquímica Raman (linha 2.41 eV) da PANI e PANI/NTC50% no modo $\delta(\text{C-H})$.

Quando cargas são geradas no polímero, seja pela dopagem com ácido ou dopagem eletroquímica, as cargas são acumuladas na forma de pôlarons e bipôlarons, abos portadores de carga e que permitem a condutividade do material. Estes últimos se tornam preferenciais em cadeias torcidas, enquanto pôlarons são mais presentes em cadeias mais planares (menor ângulo de torção entre anéis).^[51] A parede dos nanotubos fornece uma estrutura planar onde as cadeias da PANI podem crescer de forma também planar,

estabilizadas pela interação aromática entre os orbitais π do NTC e da PANI, explicando a razão da seletividade por este tipo de portador.

Desta forma, a PANI formada sobre os tubos é preferencialmente polarônica, e pode servir de conexão condutora em filmes de NTC. Este resultado é importante, considerando o contexto de maximizar a propriedade condutora de filmes finos de nanocompósitos, no qual a propriedade metálica é mantida mesmo quando os NTC não estão em contato direto. As propriedades de resistência de folha e comportamento metálico em um filme fino representam um avanço, porém a cor dos filmes (verde) e a resistência de contato não são compatíveis com as qualidades necessárias para compor um eletrodo transparente. A seguir, são apresentados dados experimentais obtidos com estes filmes visando a otimização destas duas propriedades, ou seja, aumentar a transparência e diminuir a resistência de folha.

4.1.3. Otimização da transmitância dos filmes PANI-NTC-Fe

A quantidade de NTC utilizada forneceu condições necessárias para obter um filme com características metálicas. Porém, a sua baixa transmitância (54% em 550 nm) e a absorção no espectro visível (cor verde) não o torna compatível para algumas aplicações. As características deste filme são apresentadas na Tabela 5 (linha 1).

Tabela 5. Parâmetros de síntese para otimização da transparência dos filmes PANI/NTC. O diâmetro dos NTC (d) utilizados são apresentados em parênteses.

Amostra	NTC (d)	mg _{NTC}	Anilina a (μ L)	Espessura (nm) [‡]	R ^a (nm) [‡]	T% (550 nm) [‡]
1 <u>PANI/NTC50%</u>	Fe-NTC (70 nm)	0,38 *	5,0	255 nm	141 nm	54 %
2 <u>PANI/NTC50%</u> <i>diluído</i>	Fe-NTC (70 nm)	0,10 *	1,5	190 nm	80 nm	77 %
3 <u>PANI/NTC5</u>	NTC (10nm)	0,10	1,5	56 nm	4 nm	89,5 %

*Fe-NTC possuem teor de 35% em massa de Fe e Fe_xO_y. Somente foi considerada a quantidade de carbono; [‡] valores médios.

A otimização da qualidade do filme foi feita variando dois parâmetros durante a síntese: diminuição da quantidade e mudança no tipo de NTC, de acordo com a Tabela 5. Primeiramente, as proporções de precursores (NTC e anilina) para a síntese do filme PANI/NTC50% (linha 1) foram mantidas constantes, mas diminuídas proporcionalmente em 4 vezes (linha 2), onde um aumento significativo da transmitância foi obtido (de 54 para 77%), juntamente com diminuição da espessura e da rugosidade aritmética (R_a). Outras diluições foram realizadas, porém os filmes obtidos tornavam-se descontínuos quando depositados, além do fato de que o filme teria um limite mínimo natural de espessura, que seria o próprio diâmetro dos NTC utilizados, cujo valor é aproximadamente 70 nm (Fig. 45a).

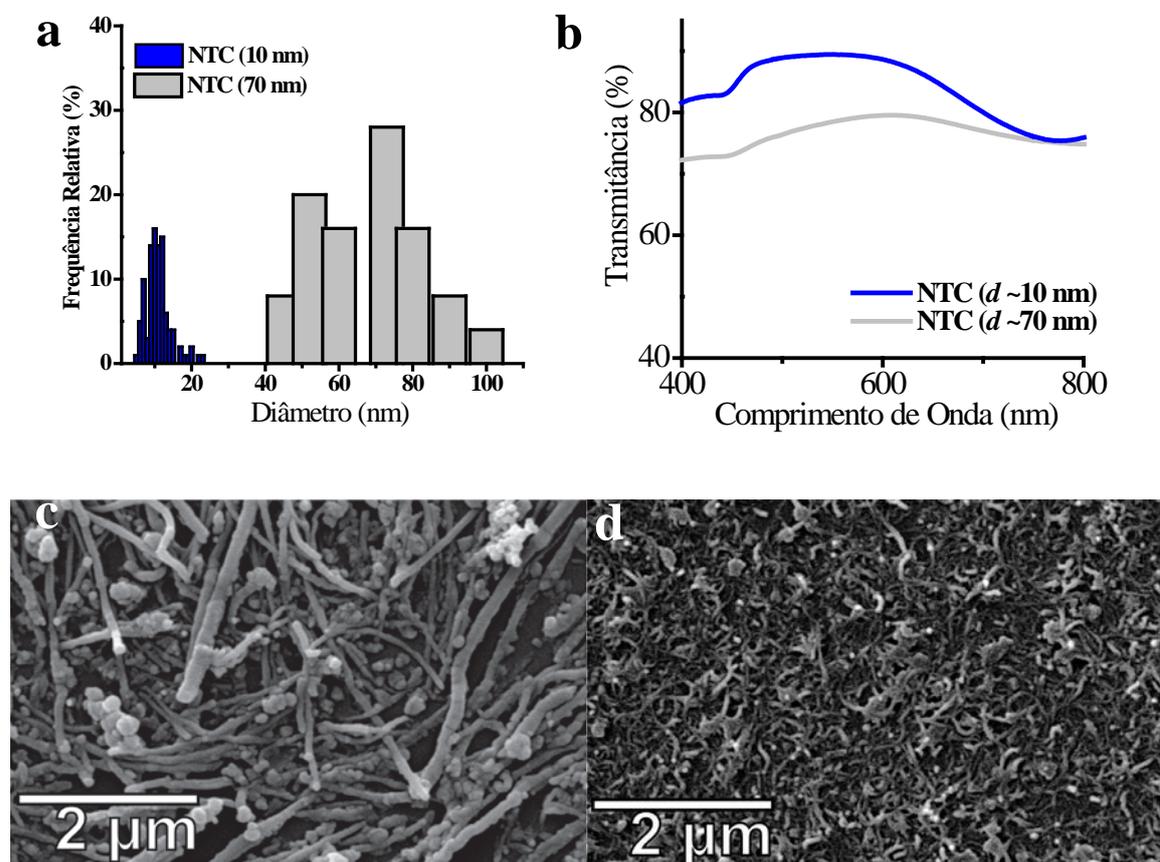


Figura 45. (a) Distribuição de tamanhos dos NTC preenchidos com ferro (NTC-Fe) (70 nm) e NTC comercial (Nanocyl, 10 nm);^[151] (b) espectros de UV-vis de filmes de PANI com NTC comercial e NTC-Fe; (c) e (d) imagens de MEV dos filmes de PANI/NTC-Fe (70 nm) e PANI/NTC(10 nm), respectivamente.

A proposta foi então trocar o tipo de NTC, utilizando uma amostra de menor diâmetro. Desta forma, mantendo a mesma quantidade de carbono da síntese diluída (0.10 mg), trocamos por NTC comerciais (NC7000, NanocylTM, ~10 nm de diâmetro) e filmes altamente homogêneos, mais transparentes (~90%) e finos foram obtidos (linha 3). A Figura 45a compara o diâmetro dos dois tipos de NTC usados (medidos por microscopia eletrônica de transmissão), e a Figura 45b apresenta os espectros de transmitância dos filmes com PANI. A nomenclatura PANI/NTC5 será explicada adiante.

A Figura 45c e 45d apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes com os dois tipos de NTC. Observa-se claramente que um filme mais homogêneo e compacto é obtido com os nanotubos menores (Fig. 45d). Frações descobertas do substrato são observadas nos filmes com NTC-Fe (Fig. 45c), enquanto que a cobertura do filme com NTC de menor diâmetro é quase completa sobre o substrato. Isto se deve possivelmente ao diâmetro e também à grande dispersão de tamanhos que os NTC-Fe possuem, conforme apresentado na distribuição de diâmetros para os NTC utilizados, medidos através de microscopia eletrônica de transmissão. Por comparação, utilizamos análise semelhante feita por Jiang *et al.* para obter a distribuição dos mesmos NTC comerciais utilizados (Fig. 45a).^[151]

Argumentos geométricos simples permitem verificar que a troca dos NTC por outros de menor diâmetro pode implicar em propriedades diferentes dos filmes de PANI/NTC, sobretudo na polimerização da anilina sobre uma área intensificada de NTC, de modo a ser necessária avaliar o seu efeito, conforme discutido a seguir.

4.1.4. Efeito da concentração dos NTC nos filmes de PANI: caracterização

A seguir, partimos de 4 dispersões com diferentes quantidades de NTC comerciais (10 nm de diâmetro), de forma a obter filmes de PANI/NTC-comercial com diferentes quantidades de NTC. Para estas sínteses, a quantidade de anilina foi mantida fixa. Os filmes foram nomeados como PANI/NTC x (PANI/NTC2, PANI/NTC5, PANI/NTC7 e PANI/NTC10), onde x representa a concentração da dispersão em tolueno de NTC utilizada para compor os filmes (2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$). Para comparação, filmes

somente de NTC também foram obtidos nas mesmas concentrações usadas nos filmes com PANI, onde nomenclatura semelhante foi utilizada (NTCx, onde x representa 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$). Os espectros de absorção destes quatro filmes são apresentados na Figura 46a. Um fato importante relacionado à produção de filme é que, nas condições experimentais utilizadas, a mesma síntese realizada sem NTC não produz PANI, impedindo uma comparação com um filme de polímero puro. Isto pode ser explicado pela nucleação heterogênea que as paredes dos NTC propiciam para formação da PANI, acelerando sua polimerização em volumes pequenos.

Na Figura 46a, as três bandas correspondentes da PANI são observadas (330, 430 e 780 nm), bem como a única banda dos NTC (atribuída à transição $\pi-\pi^*$, ~ 270 nm) cuja intensidade no espectro é proporcional à sua quantidade no filme.^[152] A banda em 770 nm é deslocada para o vermelho conforme aumenta a quantidade de NTC, confirmando a presença de cadeias mais lineares induzidas pelo crescimento da PANI sobre os NTC, semelhante ao efeito observado com NTC-Fe.^[48]

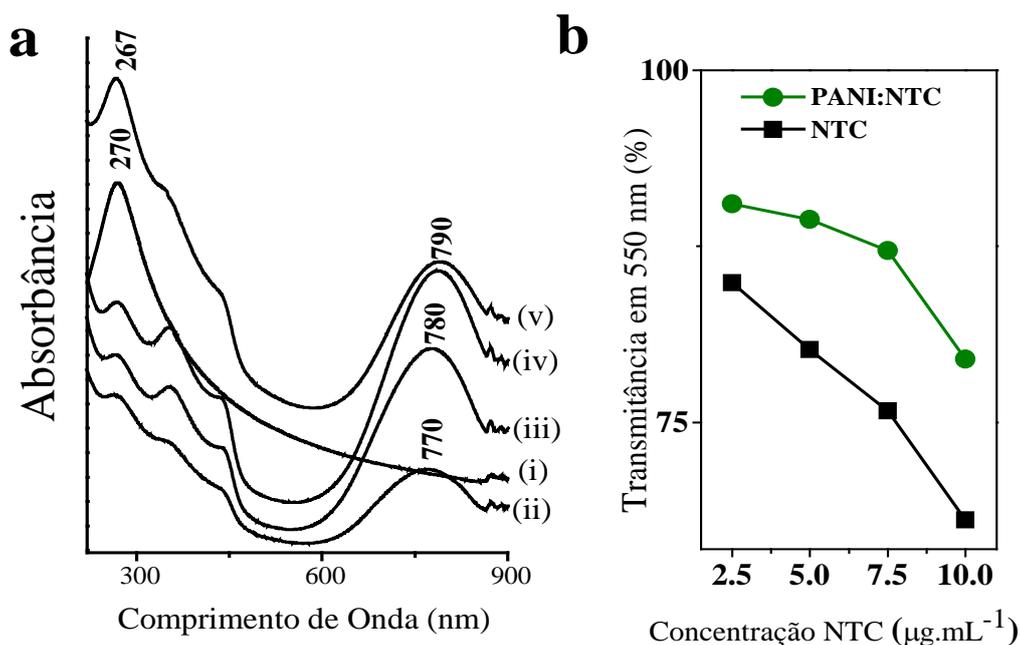


Figura 46. (a) Espectros UV-Vis dos filmes de PANI/NTC e NTC. Legenda: (i) NTC5, (ii) PANI/NTC2, (iii) PANI/NTC5, (iv) PANI/NTC7 e (v) PANI/NTC10; (b) transmitância dos filmes de PANI/NTC e NTC em 550 nm em função da concentração da dispersão de NTC.

Um aspecto interessante é observado quando se compara a transmitância dos filmes de PANI/NTC com os filmes equivalentes contendo somente NTC (nas mesmas

concentrações), onde os primeiros apresentam valores de transmitância maiores (Fig. 46b). Isto se deve possivelmente ao afastamento entre os NTC que ocorre quando o polímero os envolve. Fotografias dos quatro filmes nas formas dopada e desdopada, bem como filmes somente de NTC (nas mesmas concentrações usadas nos filmes PANI/NTC) são apresentadas na Figura 47. A PANI na forma desdopada (desprotonada) apresenta a coloração azul devido à remoção dos estados polarônicos no *band gap*. Esta forma permite a redopagem do material com outro tipo de ácido, como será discutido posteriormente.

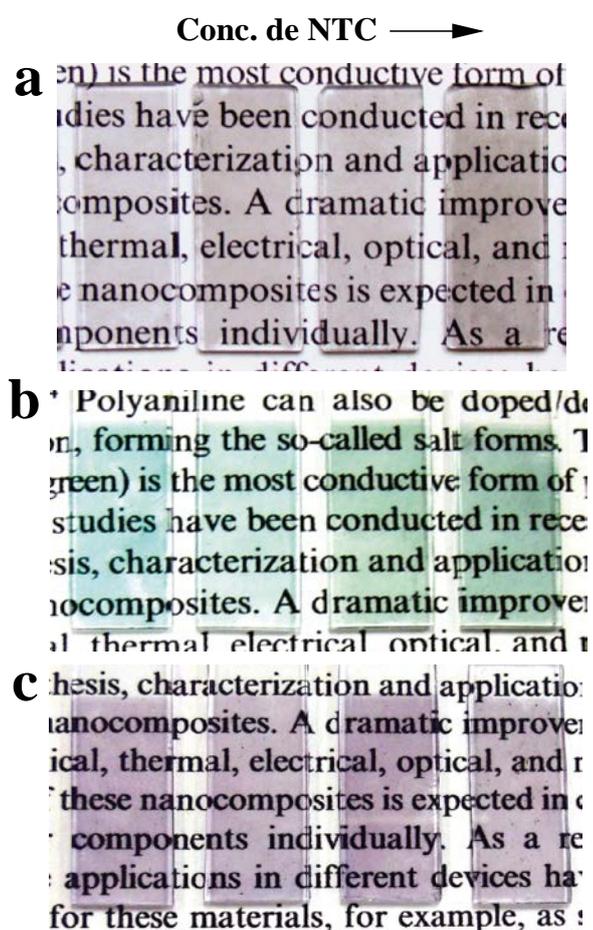


Figura 47. Fotografias dos filmes de NTC (a) e dos filmes PANI/NTC nas formas dopada (b) e desdopada (c) depositadas sobre vidro. Em todos os filmes (a-c), a concentração de NTC varia de 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ da esquerda para direita.

As estruturas destes materiais foram investigadas por espectroscopia Raman (linha 1,96 eV, 632,8 nm) dos filmes dopados e desdopados, presentes nas Figuras 48a e 48b, respectivamente. Nos espectros da forma dopada (Fig. 48a), os espectros não apresentam alterações significativas em relação à quantidade de tubos, exceto pela presença da banda

G'. O espectro é semelhante ao discutido anteriormente. A banda em 2475 cm^{-1} pode corresponder a um modo do dopante H_2SO_4 , uma vez que desaparece nos espectros dos filmes desdopados (Fig. 48a, 48b).^[153]

A principal alteração no espectro da PANI desdopada em relação à dopada é a ausência de bandas próximas a 1320 cm^{-1} , atribuída a estiramentos $\text{C}=\text{N}^+$ que se formam devido à geração de cargas na cadeia. Nesta região, os espectros dos filmes da forma desdopada (Fig. 48b) apresentam uma contribuição maior dos modos dos NTC, sobretudo na região da banda D (1335 cm^{-1}) e G' (1583 cm^{-1}).

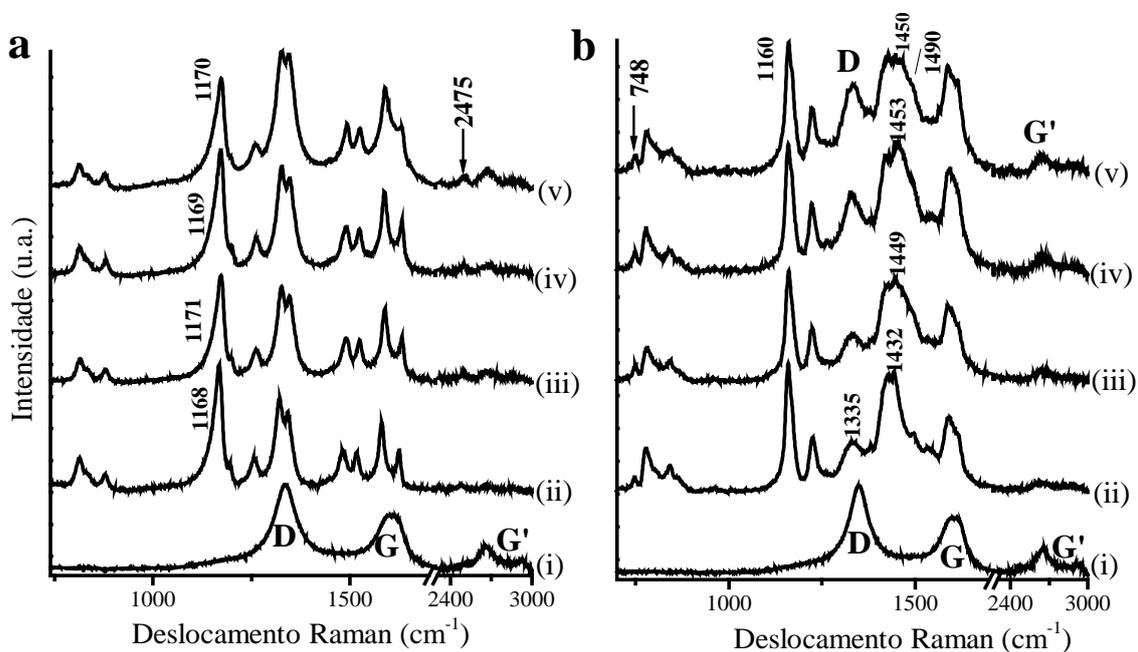


Figura 48. Espectros Raman dos filmes PANI/NTC na forma dopada (a) e desdopada (b), respectivamente. Legenda: (i) NTC5, (ii) PANI/NTC2, (iii) PANI/NTC5, (iv) PANI/NTC7 e (v) PANI/NTC10.

Uma alteração no espectro da PANI nos filmes desdopados (Fig. 48b) é observada na banda em 1430 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{N}$ na base esmeraldina; conforme ocorre o aumento de NTC nos filmes, esta banda se desloca e alarga até 1490 cm^{-1} . Este alargamento (e deslocamento para maiores frequências) pode representar a contribuição de segmentos menos conjugados, conforme relatado na literatura.^[154] No presente caso, isto poderia estar atribuído às cadeias da PANI, agora mais distribuídas pela maior quantidade

de tubos (logo, uma maior área superficial) e possuindo, portanto, tamanhos de cadeias e respectivos tamanhos de conjugação menores.

Imagens de microscopia de força atômica (AFM – *atomic force microscopy*) são apresentadas na Figura 49, onde é possível verificar a morfologia dos filmes de PANI/NTC, no qual as estruturas tubulares estão deitadas sobre o substrato, compondo uma rede bastante densa. Na amostra de maior concentração de tubos PANI/NTC10 (Fig. 49d), regiões onde há acúmulo de estruturas granulares são observadas. Não se verifica porções do filme compostos unicamente por polímero, mostrando que a presença dos NTC é essencial para o crescimento.

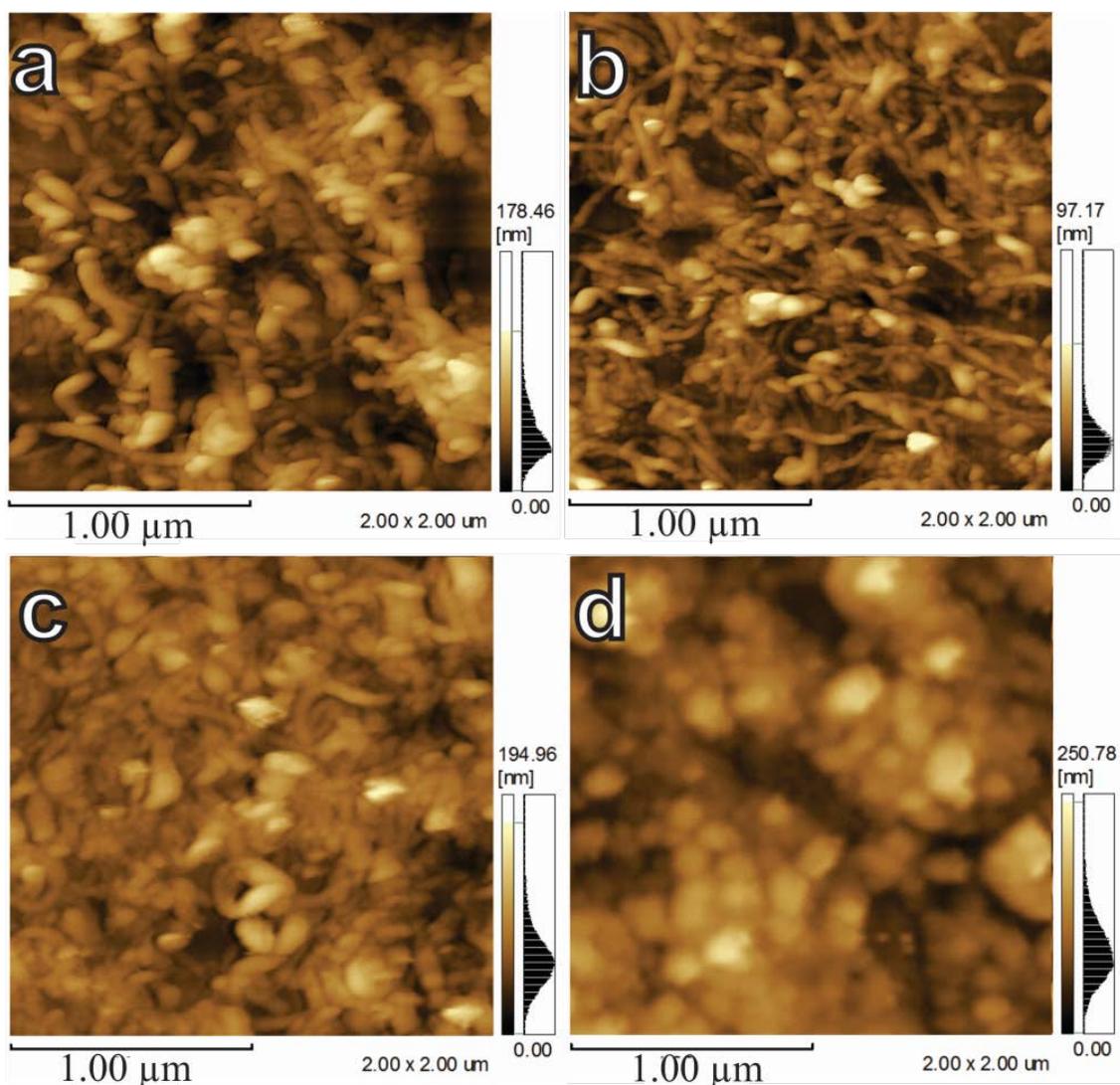


Figura 49. (a) – (d) Imagens de AFM dos filmes PANI/NTC2, PANI/NTC5, PANI/NTC7 e PANI/NTC10.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Fig. 50) mostram a homogeneidade do filme em maior detalhe, onde o polímero visivelmente se encontra no espaço entre os tubos, seja atuando como uma conexão ou cobertura fina dos mesmos.

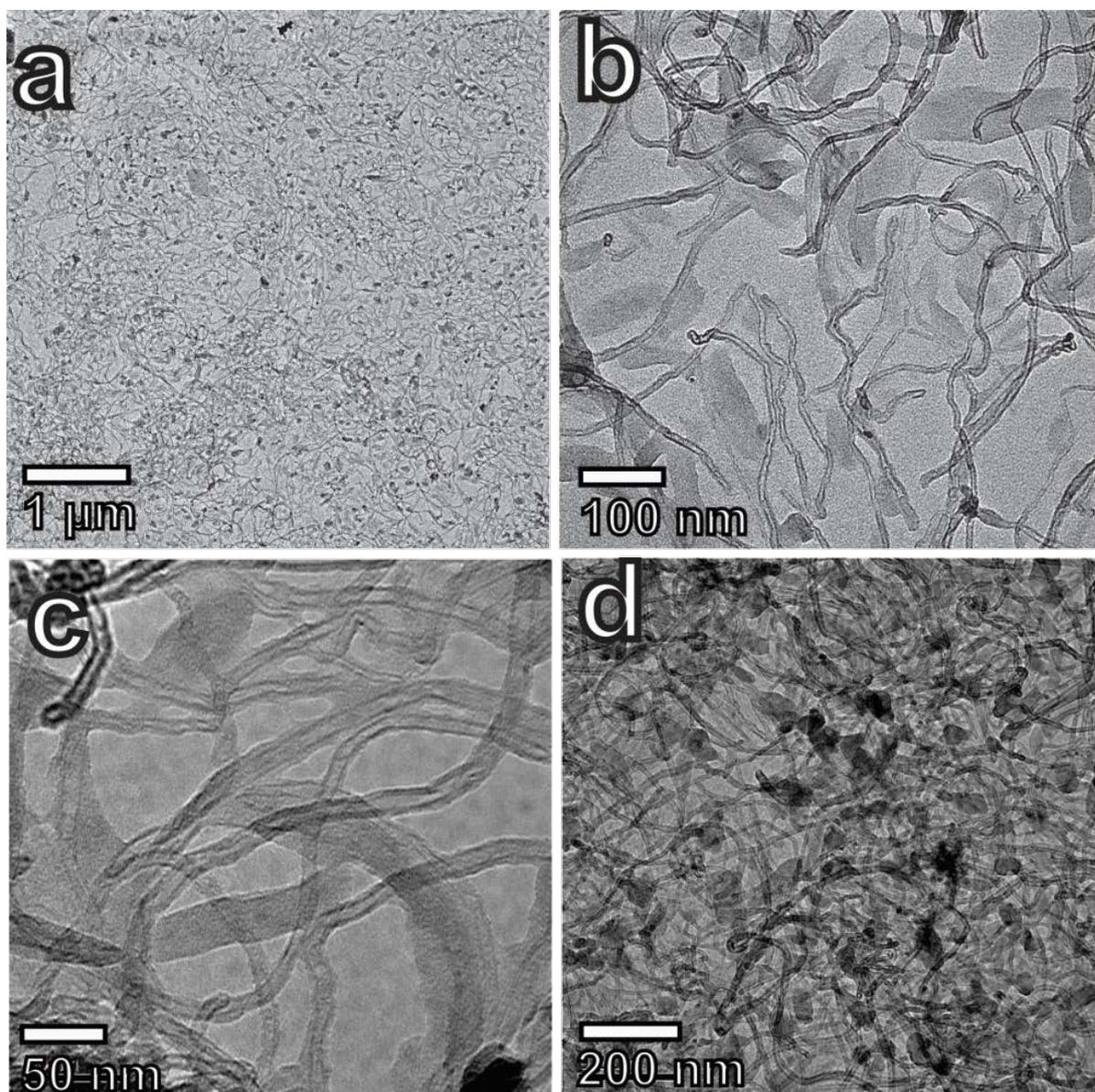


Figura 50. Imagens de MET dos filmes nanocompósitos PANI/NTC2 (a), PANI/NTC5 (b), PANI/NTC7 (c) e PANI/NTC10 (d).

As imagens de MET apresentadas na Figura 50 foram obtidas sobre grades de microscopia sem filme de carbono mostrando a coesão do filme sustentado pela PANI e NTC, como na Figura 50a. Verifica-se que a cobertura fina dos tubos é homogênea,

apresentando uma espessura menor de 10 nm. A capa de PANI é semelhante à observada anteriormente para filmes com NTC-Fe e, ^[134] portanto, deve manter as propriedades condutoras observadas anteriormente na caracterização elétrica, isto é, condução nos filmes mediada por PANI. No filme da amostra PANI/NTC10, apresentado na Figura 50d, verifica-se uma maior concentração de NTC, como esperado. Esta superfície maior apresentada pelo filme deve comprometer a polimerização da anilina, uma vez que nestas condições, a polimerização depende exclusivamente dos tubos. Pode ocorrer uma situação em que há vários sítios de nucleação simultâneos para a polimerização, afetando o tamanho médio de suas cadeias, como verificado nos espectros Raman da base esmeraldina.

A seguir, o efeito dos NTC nas propriedades dos filmes de PANI/NTC foram avaliados. Na Figura 51, espessura, rugosidade, transmitância e condutividade são apresentadas em função da quantidade de NTC nos filmes. A transmitância e espessura dos filmes variam de forma esperada, onde filmes mais grossos e mais escuros são obtidos com o aumento de NTC, que são materias de cor escura e que contribuem mais para a transmitância dos filmes à medida em que sua concentração aumenta nos filmes (Fig. 51a).

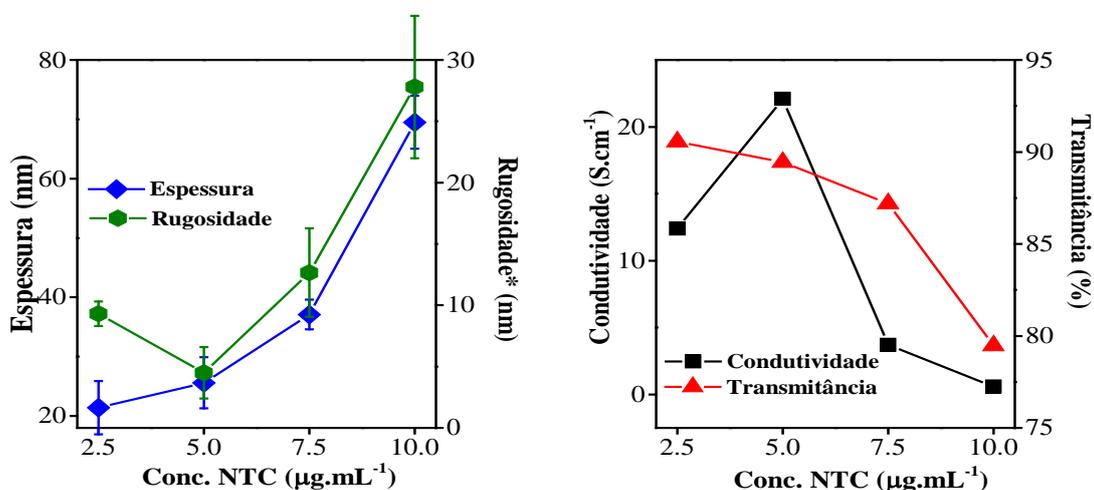


Figura 51. Características dos filmes (rugosidade, espessura, transmitância e condutividade) em função da concentração de NTC. * Rugosidade quadrática média.

A condutividade e rugosidade, no entanto, não apresentam uma tendência clara, onde um máximo de condutividade é encontrada na amostra PANI/NTC5. Pode-se atribuir este comportamento ao efeito dos NTC na polimerização da anilina, como os argumentos levantados anteriormente. Os NTC podem ser oxidados pelo persulfato de amônio

(oxidante que da início à polimerização) levando, conseqüentemente, à alteração da razão oxidante:monômero, que influencia no grau de polimerização e condutividade da polianilina.^[155] Nos filmes com maior concentração de NTC, este efeito é claro, com concomitante redução na condutividade dos filmes. Isto demonstra que a PANI, de fato, tem influência na resistência dos filmes, pois caso o transporte de cargas fosse dominado somente pelos NTC, a condutividade deveria se manter constante em função da quantidade de tubos. Estes mesmos efeitos devem influenciar igualmente a rugosidade dos filmes, uma vez que esta depende da quantidade de tubos e da cobertura de polímero sobre os mesmos.

Embora os valores de condutividade alcançados sejam significativos quando comparados com a transparência destes filmes (80~90%), os valores ainda estão abaixo do esperado para utilização destes materiais como eletrodos transparentes, considerando aqui a comparação com as propriedades condutoras do ITO, cuja resistência de folha atinge valores entre 10-100 Ω/\square . Assim, procedemos com a dopagem secundária dos filmes de PANI/NTC.

4.1.5. Otimização da condutividade: dopagem secundária

A dopagem secundária é um processo conhecido onde há uma drástica alteração da conformação das cadeias de PANI, passando de uma estrutura enovelada para uma estrutura mais linear. Esta mudança é acompanhada por um grande salto de condutividade no material, uma vez que os portadores de carga (pôlarons) estão mais deslocalizados pela cadeia de PANI. Lembrando que a morfologia destes filmes consiste em uma rede de nanotubos intermediada por PANI - conforme verificado pelas imagens de MET (Fig. 50) - a modificação no polímero pode fornecer uma significativa diminuição na resistência elétrica do material.

Para efetuar a dopagem secundária, escolhemos o sistema ácido canforsulfônico (HCSA)/meta-cresol (dopante primário e secundário, respectivamente). Desta forma, os filmes PANI/NTC originalmente dopados com H_2SO_4 foram desdopados com NH_4OH , como já discutido anteriormente, e posteriormente redopados com HCSA. Dois métodos foram propostos para efetuar a dopagem secundária dos filmes de PANI/NTC, exposição a

vapores do *m*-cresol (método1) e dopagem com uma solução de HCSA em *m*-cresol (método 2), conforme esquematizado na Figura 52.

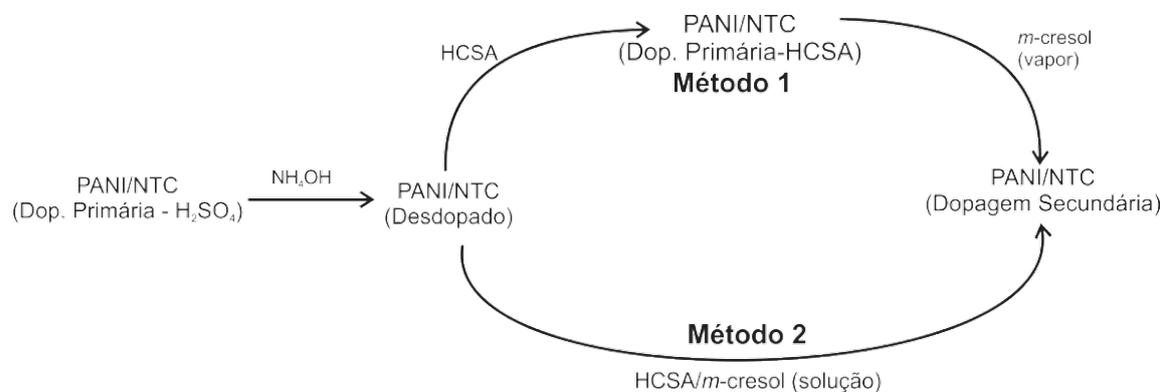


Figura 52. Esquema da dopagem secundária dos filmes PANI/NTC.

O método 1 parte de uma amostra de PANI/NTC com dopagem primária com HCSA, enquanto que o segundo parte da PANI/NTC desdopada (base esmeraldina). Os espectros de absorção UV-Vis antes e depois da dopagem secundária são apresentados nas Figuras 53a e 53b para os métodos 1 e 2, respectivamente. A evolução temporal do espectro no método 1 (dopagem primária → dopagem secundária) é apresentada na Figura 53c.

Na Figura 53a, nota-se claramente a redução de intensidade da banda de portadores localizados em aproximadamente 770 nm e concomitante deslocamento para 825, bem como o aumento de intensidade da banda em 440 nm atribuída a pôlarons deslocalizados. Estas alterações espectrais foram observadas para todos os filmes de PANI (PANI/NTC2 ao PANI/NTC10). Um aspecto interessante é que conforme aumenta a concentração de NTC nos filmes, o deslocamento da banda em 770 nm é menor para 850, 830, 823 e 807 nm, indicando que a presença dos NTC oferece uma resistência à modificação induzida pelo dopagem secundária. Este fato está de acordo com outras observações que mostram que os NTC produzem nanocompósitos quimicamente mais resistentes, servindo como uma barreira física para permeação dos vapores, bem como barreira para o escoamento das cadeias poliméricas.^[156] Desta forma, os NTC, que são essenciais à formação do nanocompósito PANI/NTC também podem impedir as mudanças conformacionais

induzidas pela dopagem secundária e logo, como será verificado adiante, isso acarreta na existência de uma condição ótima nestas proporções de NTC e PANI.

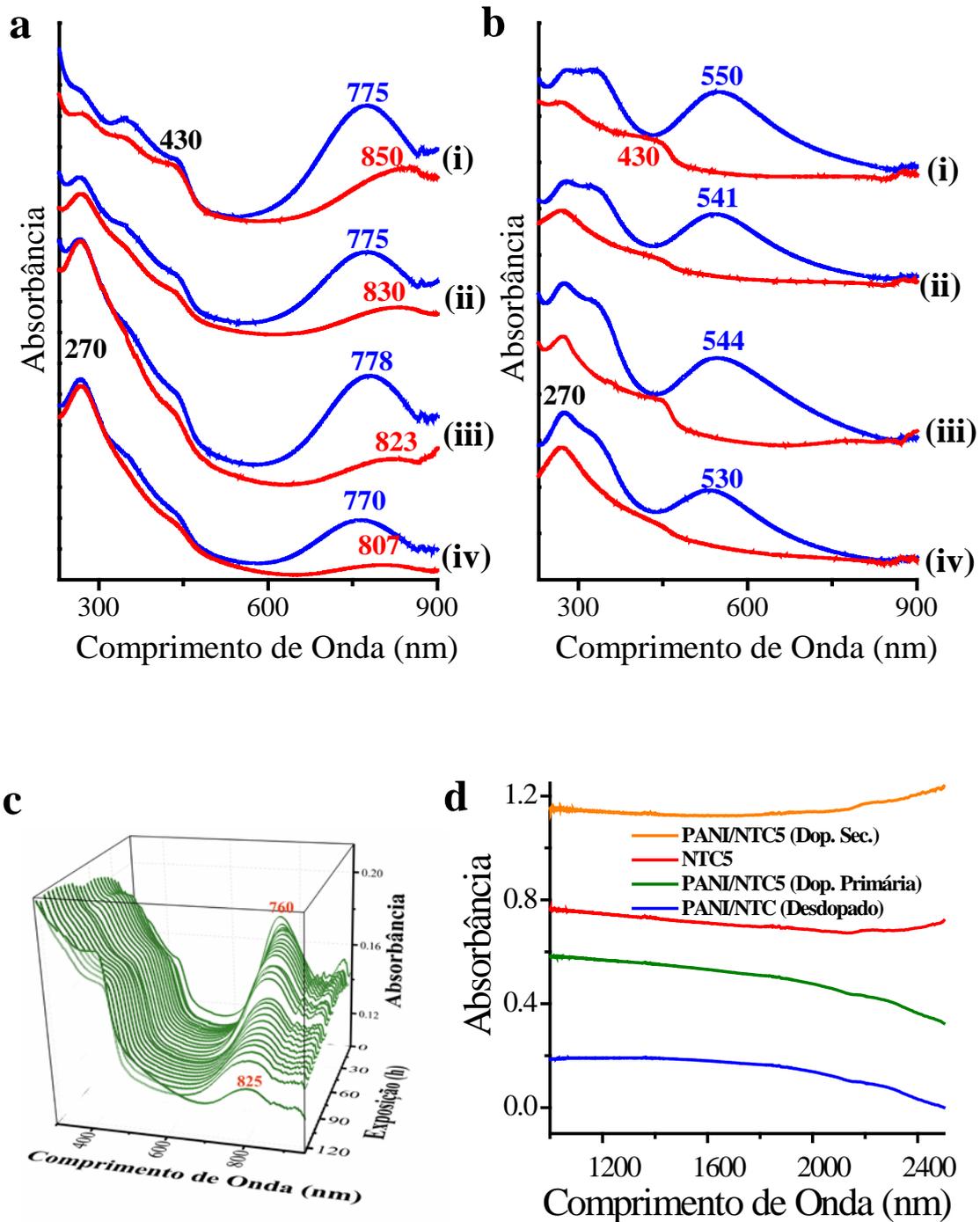


Figura 53. Espectros UV-Vis antes (curvas azuis) e depois (curvas vermelhas) da dopagem secundária realizada pelos métodos 1 (a) e 2 (b), respectivamente. Legenda (i)-(iv), PANI/NTC2, PANI/NTC5, PANI/NTC7 e PANI/NTC10; (c) evolução temporal do espectro no método 1 da amostra PANI/NTC5 ; (d) espectros na região do infravermelho próximo do filme PANI/NTC5 tratados pelo método 1.

Outra modificação visual que ocorre nos filmes é a diminuição de sua tonalidade verde, característica da polianilina na forma de sal esmeraldina (Fig. 54). A cor verde se deve a portadores localizados, confinados nas estruturas enoveladas. Com a criação de portadores deslocalizados, sua transição migra para o infravermelho próximo, tornando o polímero mais transparente na região do espectro visível,^[50] o que é bastante interessante para aplicações óticas como eletrodos transparentes. Espectro do filme PANI/NTC5 na região do infravermelho próximo foram avaliados nesta região (Fig. 53d), onde um aumento na absorbância é, de fato, observado em relação ao filme somente com dopagem primária.

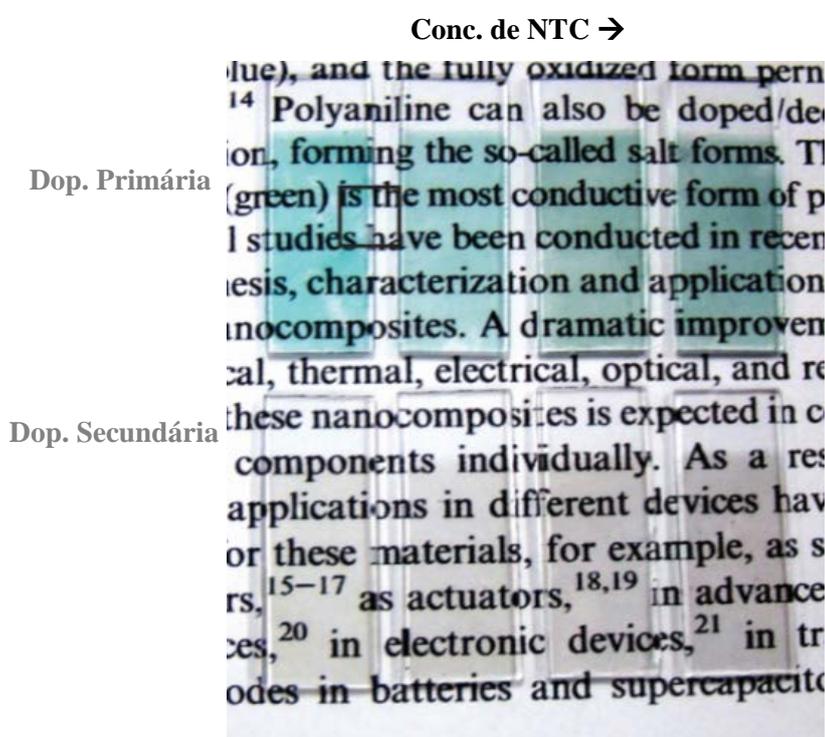


Figura 54. Fotografia dos filmes de PANI/NTC antes (fila superior) e depois (fila inferior) da dopagem secundária. Os filmes PANI/NTC2, PANI/NTC5, PANI/NTC7 e PANI/NTC10 são apresentados da esquerda para direita.

Os filmes obtidos pelo método 2 também apresentaram o mesmo efeito (Fig. 53b). Os filmes partem da forma desdopada da PANI (base esmeraldina, cor azul). Os espectros apresentam uma banda próxima a 530 nm, típica da base esmeraldina, atribuída a uma transferência de carga associada a uma transição de anéis benzenóides para anéis

quinóides.^[146] Conforme se verifica, esta banda se desloca para maiores energias à medida que NTC é acrescentado ao sistema, indicando alguma interação do NTC no estado fundamental ou excitado com a base esmeraldina. A diminuição da banda próximo à 780 nm é mais intensa (no espectro (i), Fig. 53b, esta transição não chega a ser observada). A presença da PANI, no entanto, é confirmada pela banda em 430 nm que é relativamente mais intensa que a banda localizada em 780 nm. Os dois métodos se mostraram eficazes, porém o método 2 se mostrou mais eficiente (menor tempo de execução) mesmo que envolva o manuseio direto do *meta*-cresol (tóxico), o que não é necessário no método 1, cuja vantagem é não expor um substrato (PET) diretamente no solvente.

Os espectros de transmitância e a resistência de folha das amostras após a dopagem secundária estão apresentados na Figura 55. Verificamos na Figura 55a uma elevada transmitância em uma ampla faixa do espectro, que se estende do início da região do espectro ultravioleta até o infravermelho próximo (~1000 nm). A transmitância dos filmes obtidos pelo método 2 é maior, conforme verificado na Figura 55c, que apresenta a transmitância dos filmes em função da concentração de NTC. Uma possível explicação é que no processo de dopagem (pelo método 2), o *meta*-cresol pode dissolver um pouco da polianilina na forma de base esmeraldina, reduzindo a quantidade de material no filme.

Os valores de resistência de folha (Fig. 55b) também mostraram uma diminuição significativa equivalente a três ordens de grandeza nos filmes PANI/NTC5 e PANI/NTC7 (indicado pelo círculo pontilhado), atingindo um valor mínimo de 295 Ω/\square (PANI/NTC5) pelo processo de dopagem secundária obtido pelo método 1. O gráfico da Figura 55b apresenta os valores de resistência em função da transmitância dos filmes. Este valor é altamente significativo quando se considera que uma transmitância de 89% (em 550 nm) é obtida no mesmo filme de PANI/NTC5.

No método 2, o filme PANI/NTC5 apresentou um valor equivalente (260 Ω/\square) e transmitância de 94%. Estes valores são comparáveis aos encontrados no ITO (~10 Ω/\square , >90% de transmitância), sendo a resistência apenas uma ordem de grandeza maior porém em um filme não contendo qualquer tipo de metal. Os valores encontrados aqui, considerando resistência e transparência, encontram-se entre os melhores valores da literatura para substitutos de ITO, considerando como alternativas, polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono (NTC e grafeno), conforme reportado em um artigo de revisão recente por Po *et al.*^[76]

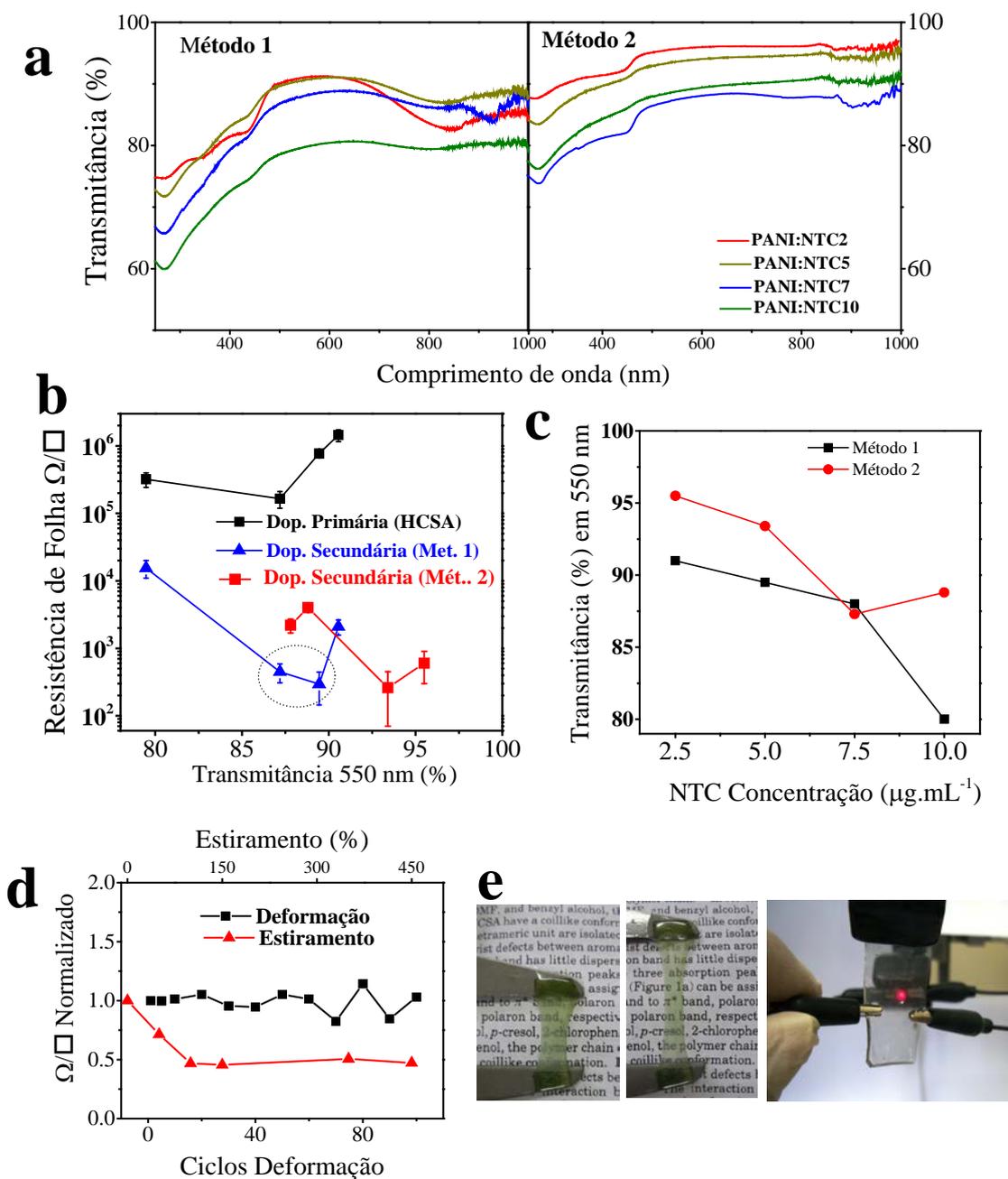


Figura 55. (a) Espectros UV-Vis dos filmes de PANI/NTC após a dopagem secundária (métodos 1 e 2); (b) resistência de folha dos filmes PANI/NTC em função da transmitância a 550 nm; (c) valores de transmitância dos filmes PANI/NTC em função da quantidade de NTC (métodos 1 e 2); (d) efeito da deformação e estiramento na resistência de folha do filme PANI/NTC5; (e) fotografias do filme sobre látex (relaxado e estirado) e PDMS (polidimetilsiloxano), atuando como conexão elétrica para acender um LED.

A natureza do filme, contendo NTC e PANI, torna o material bastante flexível e estirável, mantendo ou até diminuindo sua resistência elétrica. Na Figura 55d, o filme PANI/NTC5 foi submetido a diversos ciclos de deformação (filme depositado sobre PET) e estiramento (neste caso, o filme foi depositado sobre látex, conforme visto na fotografia

na Fig. 55e). Nota-se pequena variação nos valores de resistência após 100 ciclos de deformação indicando estabilidade mecânica e viabilidade na aplicação destes filmes como eletrodos. No caso do estiramento, uma diminuição inicial da resistência foi obtida, possivelmente devido ao alinhamento das estruturas PANI/NTC, situação que já foi reportada para amostras de PANI pura.^[157] Importante observar que neste experimento (estiramento), somente foi considerado os pontos que conduziam, uma vez que à medida que o filme ia sendo estirado (acima de 100%), alguns pontos do filme não apresentavam condução (testado pela técnica de quatro pontas), possivelmente devido ao rompimento do filme. Ainda assim, o filme PANI/NTC5 apresentou condutividade e resistência mecânica suficientes para servir de conexão elétrica com comportamento metálico, alta transparência no espectro visível e flexibilidade, conforme verificado na fotografia da Figura 55e.

A estabilidade do filme PANI/NTC5 foi testada deixando o mesmo em atmosfera ambiente; o efeito observado foi o aumento da resistência de folha em aproximadamente 10 vezes nas primeiras 24 horas ($\sim 3,5 \text{ k } \Omega/\square$) permanecendo neste valor por aproximadamente 6 meses, mesmo sob efeito da luz e umidade. Este efeito é atribuído à saída do *meta*-cresol (dopante secundário) do filme na forma de vapor.^[50] Aplicando filmes condutores (como PEDOT:PSS) sobre estes filme baseados em PANI/NTC, é possível manter suas características condutoras, evitando a saída de *meta*-cresol.

4.1.6. Construção de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos sobre Eletrodos PANI-NTC

O filme condutor, transparente e flexível obtido anteriormente (PANI/NTC5) foi então testado em uma aplicação real como eletrodo transparente em uma célula solar orgânica flexível, substituindo o ITO (esquema de construção na Fig. 56). Eletrodos transparentes baseados nos filmes PANI/NTC foram então depositados sobre um substrato flexível de PET. A arquitetura da célula testada foi a seguinte “Eletrodo Transparente”/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al. Inicialmente, foram testados as quatro proporções de NTC com dopagem primária (Fig. 57a). O polímero F8T2 (Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-bitiofeno]) foi escolhido como camada ativa devido sua estabilidade e boa eficiência em células do tipo bicamada.^[158] Em relação à construção dos

dispositivos, a reprodutibilidade das células se apresentou como um problema, o que foi atribuído à alta rugosidade do filme PANI/NTC. Isto foi corrigido adicionando um camada mais espessa de PEDOT:PSS, corrigindo as variações grandes de espessura no filme.

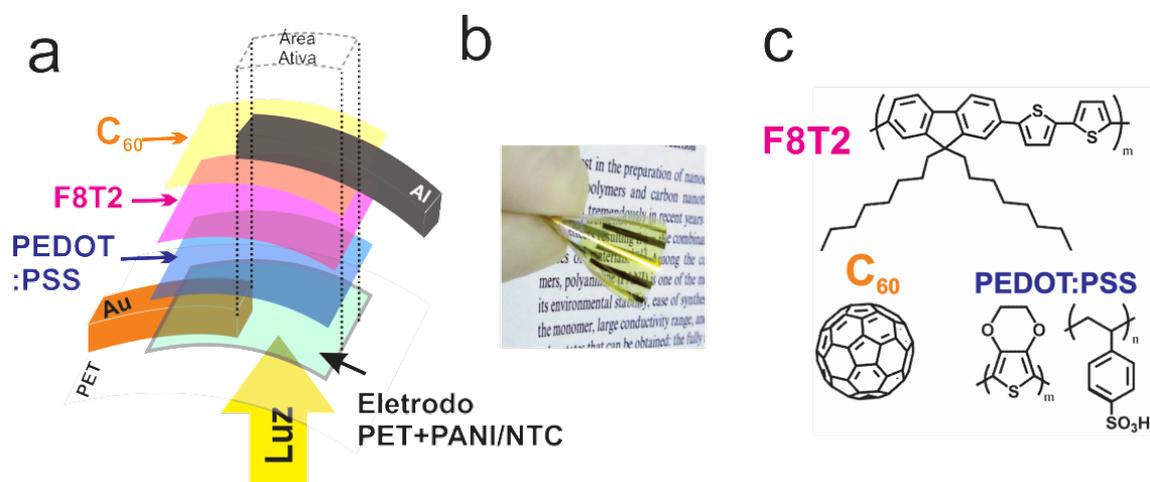


Figura 56. (a) Arquitetura da célula solar orgânica e estrutura dos filmes; (b) foto de um dispositivo flexível; (c) estruturas dos filmes utilizados na composição da célula.

As curvas J vs V (Fig. 57a) mostram que os dispositivos construídos com os filmes PANI/NTC (sem dopagem secundária) apresentaram baixa eficiência. Avaliando alguns parâmetros fotovoltaicos (apresentados na Tabela 6), verificamos que a resistência nestes dispositivos é alta, implicando em um baixo valor do fator de preenchimento (FF – *Fill factor*, %). O FF é calculado a partir da área $J \times V$ (ver Anexo I) e está relacionado à eficiência da célula. A célula construída sobre o filme PANI/NTC5 apresentou o melhor resultado devido a uma maior corrente de curto-circuito (J_{SC}). O filme PANI/NTC7 também permitiu um elevado valor de J_{SC} , indicando que estas proporções de PANI/NTC são as ótimas para células solares. Na Figura 57b, o espectro de eficiência quântica externa (IPCE, *Incident Photon Converted to Electron*, %) mostra que o polímero F8T2 é o responsável pela absorção de fótons na célula e que nos filmes com menor transmitância (PANI/NTC10), a radiação é barrada, impedindo a absorção e conversão de fótons. A medida de IPCE (em %), representa uma razão entre fótons convertidos em elétrons por fótons incididos pela lâmpada por comprimento de onda incidido. Desta forma, verificamos que esta razão é maior para uma faixa do espectro correspondente à absorção

do F8T2. O espectro do polímero F8T2 é apresentado na Figura 57c, onde nota-se a absorção próxima a 500 nm.

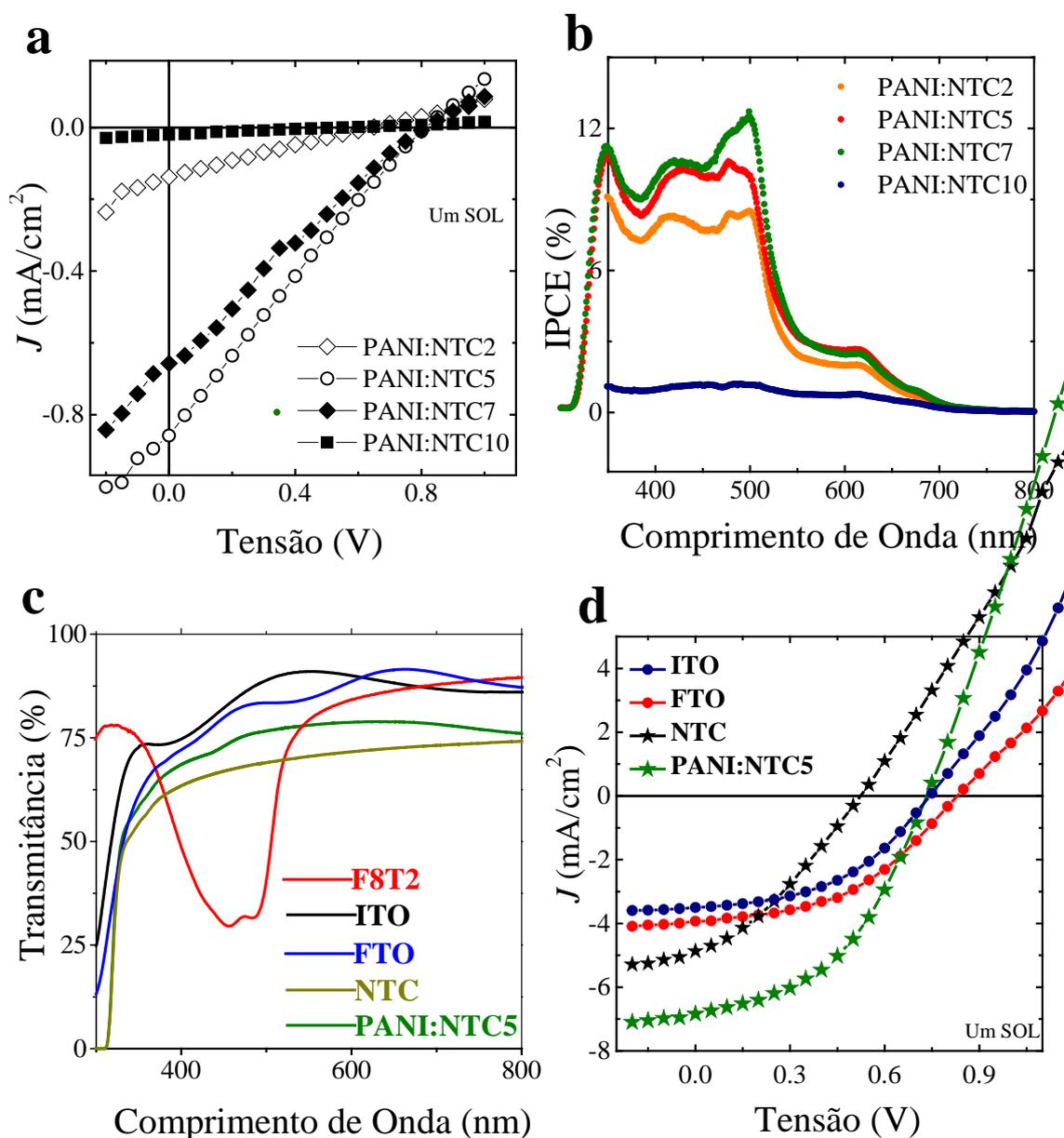


Figura 57. . (a) Curvas J vs V em dispositivos utilizando filmes de PANI/NTC (dopagem primária); (b) gráfico IPCE das células utilizando filmes de PANI/NTC com dopagem primária; (c) espectros de transmitância dos diferentes eletrodos transparentes utilizados e do polímero F8T2; (d) comparação das curvas J vs V de células solares construídas usando PANI/NTC5 (com dop. secundária) e outros eletrodos transparentes (ITO, FTO e NTC5).

O filme PANI/NTC5, submetido à dopagem secundária, foi testado então como eletrodo, no qual seu desempenho foi bastante diferenciado em relação ao filme somente com dopagem primária. Para fins de comparação, foram construídos dispositivos nas

mesmas condições utilizando outros eletrodos convencionais como ITO, FTO, e um filme (NTC5) contendo somente NTC na mesma concentração utilizada pelo filme de PANI/NTC5. As transmitâncias de todos os eletrodos transparentes utilizados são comparadas na Figura 57c.

Tabela 6. Parâmetros Fotovoltaicos das células solares orgânicas construídas sobre eletrodos transparentes (Célula: Eletrodo/PEDOT:PSS/F8T2/C₆₀/Al).

Eletrodo Transparente	Ω/\square	T%	V_{OC} [V]	J_{SC} [mA.cm ⁻²]	FF [%]	PCE [%]
PANI:NTC2 (DP) [#]	299233	91	0,6	-0,13	27	0,02
PANI:NTC5 (DP)	85650	89	0,8	-0,85	24	0,165
PANI:NTC7 (DP)	20108	86	0,8	-0,65	24	0,129
PANI:NTC10 (DP)	45360	79	0,55	-0,02	18	0,002
ITO*	10-20	91*	0.74	3.51	45.92	1.20
FTO*	10-20	87*	0.83	3.95	44.85	1.47
NTC5 (PET)*	15000	60*	0.52	4.87	32.8	0.83
PANI:NTC5 (PET) *Dop. Sec.	295	80*	0.73	6.85	45.08	2.27

*São consideradas as transmitâncias dos substratos (PET, vidro). # Dopagem Primária

Avaliando os parâmetros fotovoltaicos obtidos (Tabela 6), verifica-se que o filme PANI/NTC5 possui grandes semelhanças com o ITO e FTO. A primeira evidência é que o V_{OC} não é alterado devido ao filme de PANI, permanecendo semelhante ao encontrado no ITO. O V_{OC} (Potencial de circuito aberto) é relacionado à diferença de energia entre o HOMO do doador (F8T2) e o LUMO do acceptor de elétrons (C₆₀).^[100] Logo, o eletrodo de PANI/NTC5 não afeta a diferença energética dos filmes. O fator de preenchimento parece também não ser afetado pelo eletrodo, visto que os valores são muito semelhantes (45,92% para o ITO e 45,08% para PANI/NTC5), apesar da resistência do ITO ser muito menor. A única diferença observada é a corrente de curto-circuito que é maior no eletrodo de PANI/NTC5, tornando este dispositivo muito mais eficiente (2.27%) do que uma célula semelhante construída sobre ITO. Na literatura, são reportados poucos filmes mais eficientes do que o ITO, tornando este tipo de dispositivo (flexível) uma alternativa interessante e eficiente baseada na estrutura híbrida PANI/NTC.

Considerando que o eletrodo PANI/NTC5 é rugoso quando comparado com o ITO, assumimos que a rugosidade deste filme se manifesta como uma área superficial intensificada que se estende pelas camadas poliméricas superiores (PEDOT e F8T2)

aumentando a área ativa para conversão de fótons. Uma forte evidência deste comportamento pode ser verificada no dispositivo construído somente com NTC5, que também é rugoso; apesar de sua performance inferior (V_{OC} reduzido e FF menor), sua corrente de curto circuito ainda é superior quando comparado com os dispositivos construídos com os planares ITO e FTO.

Outro fator que pode contribuir para uma maior eficiência é a interação do filme de PEDOT:PSS (camada aceptora de buracos) sobre o eletrodo transparente, que compõem juntos uma camada importante para coleta de buracos no dispositivos. Medidas de ângulo de contato (Figura 58) mostram uma maior molhabilidade da solução de PEDOT:PSS com o filme de PANI:NTC. Esta interação pode significar uma cobertura mais completa do filme em relação à cobertura efetuada no ITO, mesmo sendo este planar.

Outro aspecto interessante a ser considerado é a resistência química do filme PANI/NTC em relação ao ITO. O ITO é sensível a soluções ácidas, como a solução de PEDOT:PSS, sendo esta uma das maiores causas de redução de eficiência em células solares orgânicas.^[159] O filme de PANI, por outro lado, é bastante resistente a ácidos e o polímero (PANI) possui uma função trabalho bastante semelhante ao PEDOT (~5.1 eV) (considerando o recobrimento da PANI ao redor dos NTC),^[82] permitindo uma compatibilidade entre os níveis energéticos dos filmes que pode ser vantajosa, dependendo da aplicação.^[160]



Figura 58. Medidas de ângulo de contato dos filmes PANI:NTC e ITO utilizando uma gota de PEDOT:PSS.

Em resumo, conseguimos obter um filme de PANI/NTC com baixa resistência elétrica e alta transparência baseada no efeito sinérgico proveniente da interação entre os materiais (PANI e NTC). Isto permitiu substituir e melhorar uma funcionalidade obtida com o ITO, alcançando uma eficiência elevada (2,27%) para uma célula solar flexível

quando comparada com outros candidatos a substituto do ITO,^[161] sendo este um dos melhores valores alcançados para uma célula solar flexível (próximo ao maior valor já descrito, de 2,8%,^[76]) conforme ilustrado na Tabela 7, que apresenta algumas células solares sem ITO e seus eletrodos transparentes (considerando apenas polímeros e nanoestruturas de carbono). Evidentemente, a comparação da eficiência das células (η , %) deve ser realizada com cuidado, uma vez que existem diversos tipos de camada ativa em diferentes arquiteturas. Além disso, a célula solar produzida não foi otimizada em termos de eficiência. Tratamento térmico antes e após a formação dos dispositivos mostram efeitos benéficos na eficiência de células solares.^[162]

A importância dos resultados é ressaltada considerando que os filmes utilizados aqui não possuem nenhum metal e requerem procedimentos simples para obtenção e formação dos mesmos, no qual todo o processo é realizado em atmosfera ambiente. Isto demonstra que os filmes produzidos aqui não somente podem substituir o ITO em aplicações comuns, mas o fazem com ganho de eficiência e funcionalidade.

Tabela 7. Alguns exemplos de célula solares sem ITO e suas comparações em relação aos eletrodos transparentes.

Eletrodo Transparente	T%	Camada Ativa	Ω/\square	η (%)	Ref.
<u>PET/PANI:NTC</u>	<u>89%</u>	<u>F8T2/C₆₀</u>	<u>295</u>	<u>2.27</u>	<u>Este trabalho</u>
PET/PEDOT Baytron PH500+5%DMSO	90%	P3HT:PCBM	213	2,80	S. I. Na <i>et al</i> , Adv. Mater. (2008), 98, 4061.
PET/PEDOT Baytron PH510+7%DMSO	89%	P3HT:PCBM	360	2,00	C.-K Cho <i>et al</i> , Sol. Energ. Mater. Sol. Cell. (2011), 95, 3269.
PET/NTC de única camada	80%	P3HT:PCBM	200	2,50	M. W. Rowell <i>et al</i> , App. Phys. Lett. 88 (2006) 233506
PET/NTC de única camada	65%	ZnO:P3HT	250	0,60	H. E. Unalan <i>et al</i> , J. Mater. Chem. 18 (2008) 5909–5912
PET/Grafeno-CVD	89%	P3HT:PCBM	3500	1.2	D. Angmo <i>et al</i> . J. Applied Polymer Science, (2013), 129, 1.

Na próxima seção, o método de filmes obtidos em interfaces é aplicado no caso do politiofeno não-substituído, cujas propriedades são pouco exploradas devido a sua improcessabilidade.

4.2. Filmes de politiofeno e nanoestruturas de carbono

4.2.1. Síntese de filmes de politiofeno não-substituído

Para obtenção dos filmes de politiofeno não-substituído (PT), diversas sínteses foram realizadas baseadas no protocolo experimental desenvolvido para os filmes de PANI, isto é, monômero na fase orgânica (tolueno) e oxidante na fase aquosa, ambos sob agitação magnética. Uma variedade de oxidantes foi testada na fase aquosa (*e.g.*, FeCl₃, H₂O₂, reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)), todas elas mostrando-se incapaz de produzir o polímero. O tiofeno não-substituído apresenta um elevado potencial de oxidação, próximo a 2.0 V.^[163] O método Sugimoto, com FeCl₃, utiliza solventes orgânicos no qual o FeCl₃ anidro e sólido é necessário devido ao seu elevado potencial de oxidação (~2V).^[65] Nesta rota de síntese, a presença de água é evitada devido ao possível ataque nucleofílico às cadeias em crescimento.^[164] Para avaliar se a água poderia impedir a formação de PT, a mesma foi removida do sistema interfacial, sendo utilizado um sistema líquido-líquido orgânico, baseado em acetonitrila e *n*-hexano, porém nenhum material foi obtido. Desta forma, este protocolo de síntese não se mostrou eficaz na produção de filme de PT, ao menos não com estes oxidantes. Transferindo o FeCl₃ e o monômero para a mesma fase orgânica (tolueno), a produção de material se iniciou diretamente na fase orgânica e o PT foi formado como pó e não como filme.

Resultados satisfatórios foram obtidos quando foi realizado uma inversão, com o monômero tiofeno adicionado à fase aquosa e FeCl₃ ao tolueno. Mesmo sendo insolúvel, uma emulsão de tiofeno em água pode ser obtida com agitação magnética. No momento em que as duas fases entram em contato, o FeCl₃ começa a se dissolver na água, enquanto o tiofeno migra para a fase orgânica. Este contato ocorre na interface criando o polímero como filme. Quando o tiofeno está totalmente dissolvido na fase orgânica e o FeCl₃ na água, a reação não mais ocorre. Devido a isso, a reação é rápida e, evidentemente, ocorre na condição de excesso de reagente. Para a determinação da quantidade de tiofeno e FeCl₃ que devem ser adicionadas para formação do filme, foi utilizado um critério empírico (visual) de qualidade, primeiro verificando se houve a formação de filme e, segundo, avaliando sua homogeneidade e continuidade. Dentro deste critério, filmes puderam ser

obtidos a partir de 600 μL de tiofeno e 500 mg de FeCl_3 . Em condições muito longe destas quantidades, materiais muito espessos ou ausência de filme foram observados.

Os filmes de PT sintetizados em sistema água/tolueno mostraram as características de um filme de PT não-substituído, como a cor avermelhada – característica de sua forma reduzida ou não-dopada. No entanto, a síntese feita em água poderia afetar suas características. Desta forma, uma comparação do PT feita em sistema bifásico foi feita com uma amostra obtida em uma única fase (tolueno), mantendo as mesmas condições. As amostras foram avaliadas por espectroscopia Raman, conforme apresentado na Figura 59.

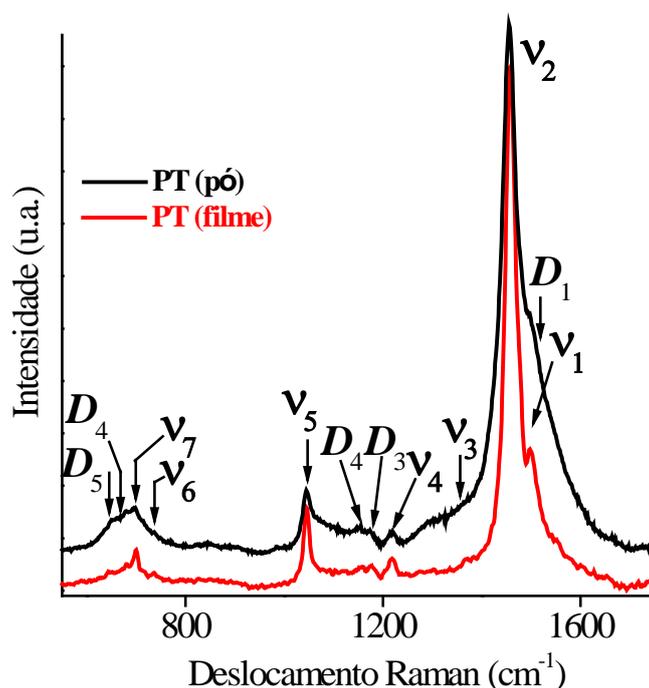


Figura 59. Espectro Raman de PT's obtidos em duas fases (filme) ou em uma fase líquida (pó). ($\epsilon_0 = 514.5$ nm).

Os principais modos do polímero são identificados por ν_x , conforme atribuição feita por Louarn.^[165] Os modos ν_1 e ν_2 correspondem aos modos de estiramento C=C anti-simétrico (B_{3g}) e simétrico (A_g) localizados em 1501 e 1457 cm^{-1} . Os modos ν_3 ao ν_5 correspondem, respectivamente à estiramento C-C no anel (1370 cm^{-1}), estiramento C-C entre anéis de tiofeno (1221 cm^{-1}) e deformação C-H (1045 cm^{-1}). Os modos ν_6 e ν_7 correspondem ao estiramento C-S e deformação C-S-C.^[166] As bandas denominadas D estão relacionadas à defeitos nas cadeias do politiofeno causadas por perda de conjugação na cadeia ou segmentos superoxidados.^[27,167] Um aspecto importante dos modos D é que a

razão de intensidade dos modos ν_x com alguns dos modos D pode fornecer inúmeras informações como estimativa da condutividade, espessura e rugosidade do filme, entre outros. ^[168]

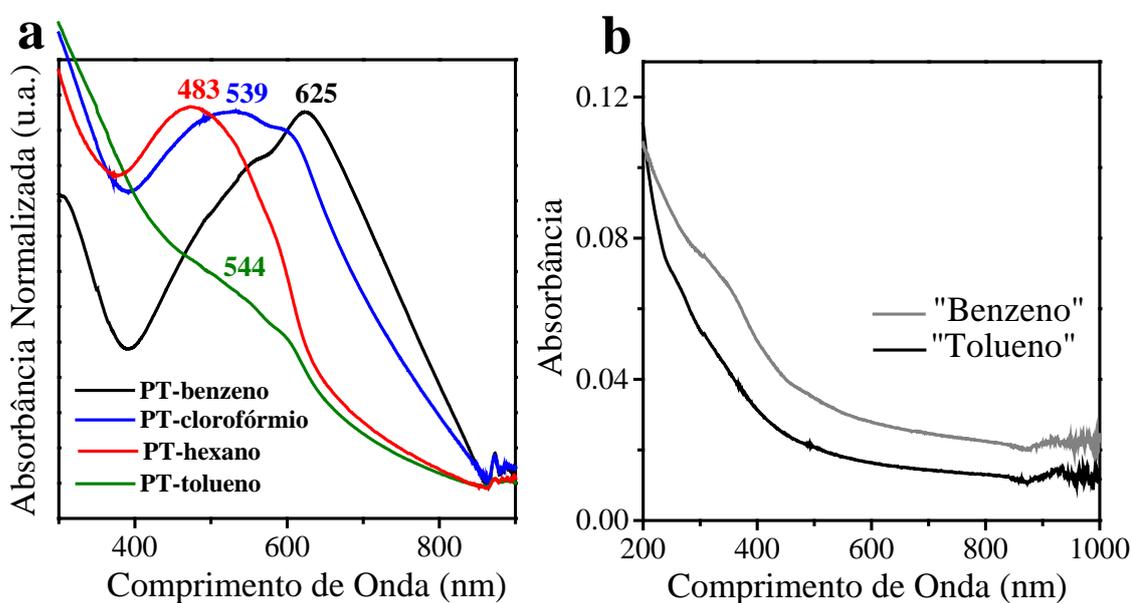
Na comparação dos espectros verifica-se claramente que a amostra obtida como pó possui mais defeitos estruturais em relação ao filme de PT em duas fases. Isto demonstra que a água não é um limitante para formação de PT. Uma das razões para o aumento das bandas de defeito pode estar relacionada à permanência do oxidante e do PT em uma única fase. Isto pode promover a oxidação do polímero, ao passo que isso não ocorre no sistema bifásico, onde o FeCl_3 é rapidamente transferido para a fase aquosa.

Analisando o filme de PT obtido em tolueno por espectroscopia UV-Vis, foi verificada a transição esperada próxima a 500 nm, característica do PT desdopado, porém acompanhada de uma elevada absorção na região do ultravioleta. Para averiguar a absorção incomum no UV, experimentos controle (isto é, sem tiofeno), foram realizados nas mesmas condições, produzindo igualmente um filme altamente transparente com uma cor próxima ao marrom, indicando que nestas condições experimentais, o próprio tolueno sofre alguma reação em paralelo, ou seja, o solvente orgânico utilizado no processo tem uma participação efetiva nas características do filme formado. Assim, novas amostras foram preparadas utilizando quatro solventes (tolueno, benzeno, clorofórmio e *n*-hexano). Os filmes de PT obtidos com estes solventes no sistema bifásico serão nomeados PT-“solvente” daqui em diante. Na Figura 60a, o efeito dos solventes pode ser claramente verificado nas características da banda próxima a 500 nm, como o máximo de absorção (λ_{max}) e a largura de banda. Isto acarreta na formação de polímeros com diferentes cores, todas próximas do vermelho (fotografia, Fig. 60c) .

No politiofeno não-dopado, a transição próxima a 500 nm corresponde à transição do *band gap*.^[55] Normalmente um ombro na região de menor energia também é encontrado, próximo à 600 nm. Quando esta transição ocorre em menores energias (maiores comprimentos de onda), o PT tem maior caminho de conjugação. O valor típico encontrado para politiofenos está entre 500 e 550 nm.^[55] Neste sentido, verificamos que o PT-benzeno apresenta um valor incomum de λ_{max} , próximo a 625 nm, enquanto que o PT-hexano apresenta o menor λ_{max} , aproximadamente em 483 nm. O PT-clorofórmio apresenta um espectro mais típico, com um máximo em 539 nm e um ombro em 595 nm. Estes espectros manifestam o efeito claro dos solventes na conjugação do polímero, onde o polímero mais conjugado (definido por esta técnica) é obtido em benzeno. Este polímero

também apresenta a maior largura de banda, uma característica interessante para aplicações fotovoltaicas.^[169]

Experimentos controle realizados em todos os solventes, mostraram que somente os solventes aromáticos produziram um material sem a presença de tiofeno. Os espectros destes filmes são apresentados na Figura 60b, no qual somente absorção no ultravioleta é verificada. A literatura reporta alguns casos de polimerização de aromáticos (como benzeno, produzindo poli-parafenileno – PPP) utilizando ácido de Lewis no estado sólido, porém em condições mais extremas que as utilizadas nos nossos experimentos.^[170-172] A natureza destes filmes será detalhada posteriormente, sendo a responsável pela formação das estruturas híbridas.



c **Figure 60. (a)** UV-Vis spectra of PT films obtained in different solvents; **(b)** UV spectra of control experiments with benzene and toluene; **(c)** photographs of PT films in different solvents (from left to right, PT-benzeno, PT-clorofórmio, PT-tolueno and PT-hexano)

Figure 60. (a) Espectros UV-Vis dos filmes de PT obtidos em diferentes solventes; (b) espectros UV dos experimentos controle com benzeno e tolueno; (c) fotografias dos filmes de PT em diferentes solventes (da esquerda para direita, PT-benzeno, PT-clorofórmio, PT-tolueno e PT-hexano)

O fato de diferentes solventes produzirem PT's com diferentes propriedades pode ser racionalizado em termos da interação dos solventes com o FeCl₃ sólido. Apesar de sua imiscibilidade com a água, o clorofórmio é o mais polar, seguido do benzeno, tolueno e *n*-hexano. O clorofórmio pode interagir com o FeCl₃ sólido através do cloro,^[173] que pode coordenar os orbitais livres do Fe³⁺, enquanto que o *n*-hexano não apresenta nenhuma interação, visto que não há porções ricas em elétrons em sua estrutura. Estas interações permitem que o FeCl₃ permaneça mais tempo na fase orgânica e migre mais lentamente para a água. Niemi *et al.* estudou o efeito do FeCl₃ na polimerização do tiofeno e concluiu que os orbitais livres do Fe³⁺ na superfície dos cristais de FeCl₃ são os responsáveis pela formação do PT.^[65]

O FeCl₃, sendo um ácido de Lewis forte, é amplamente utilizado em reações de acoplamento C-C entre arenos e compostos insaturados, devido à possibilidade de formar adutos com bases de Lewis e ativar estes substratos, como no caso do tiofeno.^[174] Com o FeCl₃ permanecendo mais tempo na fase orgânica, há mais condições de participar da polimerização e, conseqüentemente, produzir porções com maior conjugação. Isto pode ser utilizado para comparar os solventes aromáticos com clorofórmio e *n*-hexano, porém não entre benzeno e tolueno. No caso particular destes solventes, outra reação química ocorre paralelamente, como será discutido posteriormente.

Outro aspecto é a agitação magnética, que é essencial para formação dos filmes. À medida que há uma agitação mais vigorosa, a migração do FeCl₃ para a fase aquosa é facilitada, enquanto que uma agitação mais lenta retarda esta migração. Estes efeitos são claramente observados na Figura 61, onde três velocidades de agitação magnética foram testadas. O principal efeito destas variações é o controle da espessura dos filmes, que variou de 1100, 260 e 54 nm (Fig. 61c) para as velocidades 500, 100 e 2000 rotações por minuto (RPM) respectivamente, conforme verificado na fotografia na Figura 61b. Em altas rotações (~2000 rpm), a velocidade começa a afetar a conjugação média do polímero, onde um mínimo de 525 nm é encontrado para um filme fino de PT-benzeno (Fig. 61a).

Analisando os principais fatores que influenciam a produção dos filmes de PT no sistema bifásico, verifica-se que a influência do solvente orgânico é mais importante, pois dá origem a um filme híbrido. A espectroscopia Raman e IV analisadas em conjunto permite obter informações detalhadas sobre a estrutura química dos PC, como tamanho do caminho de conjugação, estimativa do tamanho de cadeia e estereoseletividade. Os

espectros dos filmes de PT e do filme obtido somente com benzeno são apresentados na Figura 62 de forma conjunta. As informações são apresentadas na forma de tópicos:

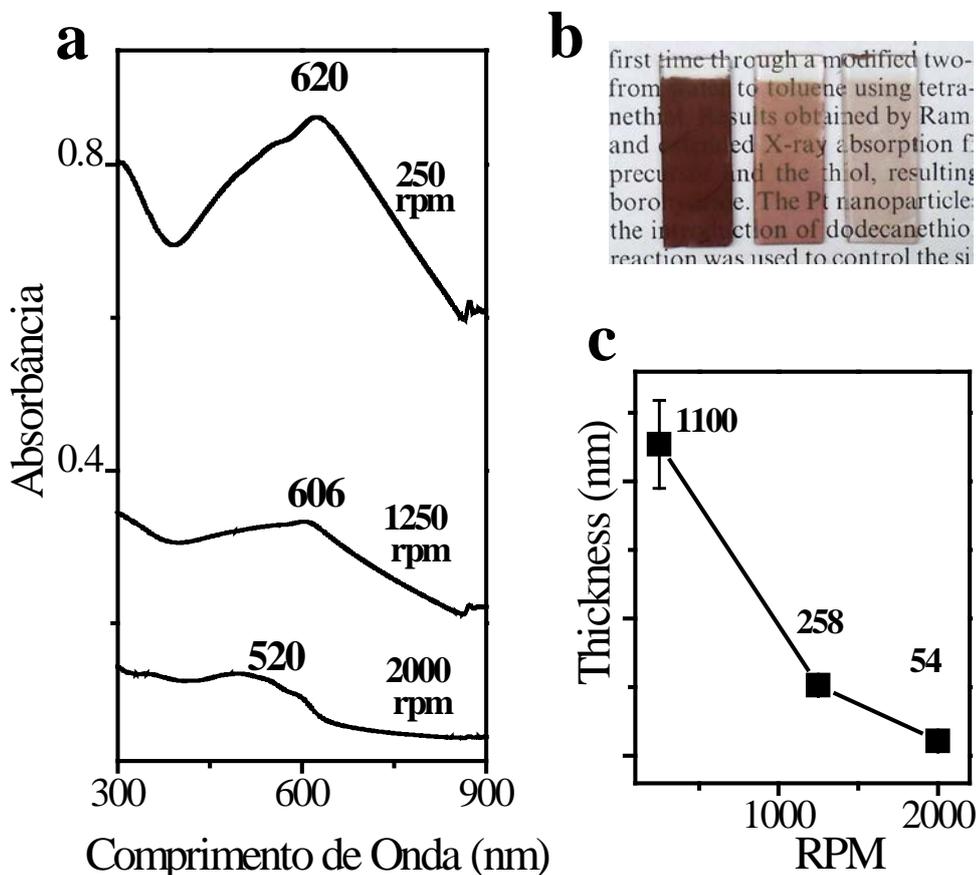


Figura 61. (a) espectros de absorção, (b) fotografia e (c) espessura do PT-benzeno em diferentes velocidades de agitação magnética

(i) efeito dos solventes na conjugação do polímero: nos espectros IV do PT, analisando a razão entre o modo de estiramento simétrico $C_{\alpha}=C_{\beta}$ ($\sim 1439 \text{ cm}^{-1}$) sobre o anti-simétrico ($\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$), encontramos que esta razão ($I_{1439, \text{sim}}/I_{1490, \text{asim}}$) é 3,3, 3,1, 32,7 e 15,87 para PT-benzeno, PT-clorofórmio, PT-tolueno e PT-hexano, respectivamente. A relação desta razão com o tamanho médio de conjugação foi extraída do estudo de oligotiofenos, onde uma menor razão é atribuída a uma maior conjugação; desta forma benzeno e clorofórmio permitem a formação de polímeros com maior tamanho médio de conjugação, ^[27,175] enquanto o *n*-hexano e tolueno formam polímeros menos conjugados. Estes dados confirmam o observado na espectroscopia de absorção.

Uma das razões desta menor conjugação pode estar simplesmente relacionada à torção entre anéis, que diminui a sobreposição de orbitais, consequentemente afetando a conjugação. Uma evidência deste fato pode ser encontrada analisando as próprias regras de seleção que determinam a ativação de uma banda no IV ou no Raman. O PT ideal (planar e cristalino) possui simetria D_{2h} . No entanto, o hexâmero pode servir como um modelo mais próximo e real, que possui simetria C_{2h} . Desta forma, os modos de vibração ficam divididos, sendo ativos no Raman ou no IV, estritamente. Caso uma estrutura mais distorcida seja presente, a simetria reduz para C_2 , permitindo contribuição de um maior número de modos.^[176] Observa-se que nas amostras menos conjugadas (PT-hexano e PT-tolueno), há o aparecimento ou intensificação de mais modos próximos a 1439 cm^{-1} , assim como todo o espectro em geral. Esta observação pode estar relacionada à estrutura menos conjugada devido a uma maior distorção entre os anéis;

(ii) Torção entre anéis tiofênicos: o espectro Raman na região intermediária é bastante similar entre todas as amostras, no qual a banda mais proeminente é encontrada em 1457 cm^{-1} . A elevada intensidade desta banda se deve à contribuição do enxofre no modo de estiramento $C_{\alpha}=C_{\beta}$.^[177] As bandas abaixo de 1000 cm^{-1} fornecem informações a respeito da conformação das cadeias. A banda encontrada próxima a 701 cm^{-1} é atribuída à deformação simétrica do anel fora do plano, e é acompanhada por bandas laterais em 650 , 680 e 750 cm^{-1} , que estão relacionadas à porções torcidas (modo de defeitos). O PT-Hexano possui as maiores intensidades relacionados a estas bandas laterais, então é um polímero com maior contribuição de anéis torcidos entre si, corroborando as observações do item anterior;

(iii) tamanho das cadeias de politiofeno: no espectro IV, as bandas próximas a 700 e 780 estão relacionadas à deformação fora do plano C-H em anéis tiofênicos 2,5-disubstituídos e 2-monosubstituídos, respectivamente. Portanto, a frequência e a razão destas bandas estão relacionadas ao tamanho médio de cadeias poliméricas estereoregulares, ou seja, conectadas nas posições α . A razão (área integrada) I_{700}/I_{780} é $0,06$, $0,10$, $0,12$ e $0,24$ para PT-benzeno, PT-clorofórmio, PT-tolueno e PT-hexano, respectivamente. Valores menores correspondem a maior grau de polimerização. Isto também é confirmado pela frequência da banda próxima a 780 cm^{-1} , que é maior para PT-hexano e PT-tolueno ($\sim 784\text{ cm}^{-1}$); cadeias menores – como oligômeros – apresentam maiores valores, enquanto polímeros apresentam valores relativamente menores.

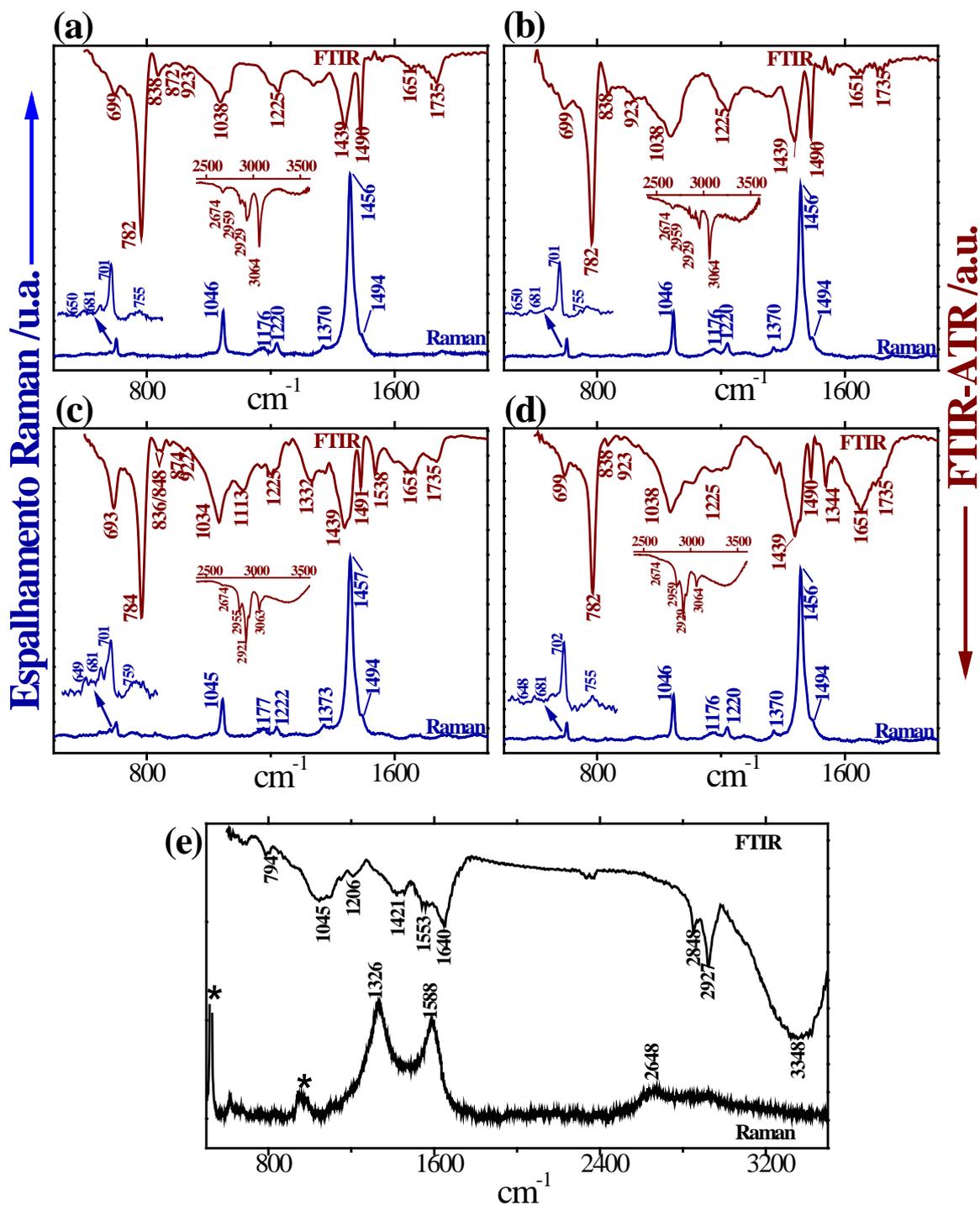


Figura 62. Espectros Raman ($\epsilon_0=632.8$ nm) e Infravermelho (modo ATR) do PT-benzeno (a), PT-clorofórmio (b), PT-hexano (c), PT-tolueno (d) experimento controle com benzeno (amostra de grafeno) (e). Os asteriscos se devem às bandas do substrato de silício.

(iv) estrutura química dos politiofenos: embora os resultados descritos anteriormente demonstrem que os PT's produzidos possuem valores relativamente altos de grau de

polimerização e conjugação quando preparados em alguns solventes, a presença da água leva evidentemente à formação de grupos funcionais, sobretudo nas extremidades das cadeias. São verificadas as bandas correspondentes ao estiramento OH (espectro IV), próximos a 3400 cm^{-1} em todos os materiais. Isto possivelmente se deve ao ataque nucleofílico da água aos radicais tiofeno formados durante a síntese. Este ataque parece ocorrer menos intensamente no PT-benzeno e PT-clorofórmio. A presença de grupos carboxílicos também é evidenciada através de bandas próxima a 1730 cm^{-1} . Um aspecto bastante interessante está relacionado à presença das bandas de deformação C-H. As bandas em 3064 cm^{-1} estão relacionadas à deformação C-H em unidades C=C-H, enquanto que as bandas em 2674 , 2859 e 2929 cm^{-1} estão relacionadas a C-H alifáticos. A presença destas bandas correspondentes a C-H alifáticos é comum na síntese de politiofenos, porém o mecanismo de formação de C-H alifáticos não é muito bem compreendido, pois envolveria reações onde o anel tiofênico seria rompido.^[59,178] No entanto, a razão C-H aromático sobre as bandas de C-H alifáticos fornece um bom indicativo da integridade da estrutura aromática do politiofeno, onde novamente PT-Benzeno e PT-Clorofórmio se apresentam como os polímeros mais íntegros;

(v) polimerização do tolueno e benzeno: a Figura 62e ilustra os espectros Raman e IV do produto obtido da reação de FeCl_3 utilizando benzeno como solvente, sem tiofeno. Os espectros do material utilizando tolueno são semelhantes. Primeiramente, a explicação da formação do material pela reação entre FeCl_3 e benzeno foi baseada no método desenvolvido por Kovacic,^[171] uma forma estabelecida de polimerizar benzeno a partir de ácidos de Lewis (FeCl_3 ou $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$), produzindo poli-parafenileno (PPP). No entanto, o espectro Raman do nosso produto não apresenta nenhuma das bandas características do PPP,^[179,180] e no espectro IV são verificadas bandas de estiramento CH (2855 , 2927 , 1218 , 1421 cm^{-1}) e presença de grupos OH (1640 e 3356 cm^{-1}). O espectro Raman apresenta duas bandas largas definidas em 1326 e 1588 cm^{-1} , similares às bandas D e G de materiais baseado em carbonos sp^2 , como discutido anteriormente, e outra banda em 2648 cm^{-1} , que pode ser associada à banda G', também presente em estruturas do tipo grafítica.

Kovacic realizou diversos experimentos com benzeno e ácidos de Lewis verificando que a água possui papel catalítico na produção de PPP.^[181-183] No entanto, tempos longos de polimerização (algumas horas ao invés de minutos) combinado com a presença de água (uma condição similar à que está sendo realizada neste trabalho) leva à produção de menos

cadeias lineares de PPP e mais estruturas polinucleares (caracterizada por anéis de benzeno condensados), cuja formação é associada à reações de desidrogenação intramolecular promovidas pelo FeCl_3 . Desta forma, aumentando o tempo de reação (como no nosso sistema), este PPP polinuclear deve resultar em pequenas estruturas do tipo grafeno. Isto é corroborado pelo fato de que espectros Raman de amostras de PPP termicamente tratadas a 1000°C são similares aos encontrados no nosso material (Fig. 62e).^[179] A literatura reporta que com o aquecimento em atmosfera inerte (de 600 a 2700°C), ligações sp^2 incompletas são criadas nas cadeias lineares de PPP devido à expulsão de átomos de hidrogênio.^[179,184] Estas ligações incompletas podem realizar ligações cruzadas com cadeias de PPP vizinhas de forma planar criando estruturas do tipo grafeno.

Portanto, baseado nos dados da literatura e nos espectros obtidos, podemos aventar a possibilidade de que a síntese realizada em sistema bifásico H_2O /benzeno e H_2O /tolueno produz, além do PT, outro material com características similares ao grafeno, ou seja, um nanocompósito PT/grafeno onde ambos os componentes são sintetizados simultaneamente. Neste caso, a formação do grafeno deve estar relacionada a uma formação prévia de PPP, induzida pela água, em condições semelhantes às reportadas por Kovacic. A ausência de evidências vibracionais do PPP indica que uma reação consumiu as cadeias transformando-as em pequenos domínios de grafeno (ou nanografeno), conforme será denominado daqui em diante. A reação de formação de grafeno, conforme visto acima, será analisada em detalhe na seção 4.3. A possibilidade de formar nanocompósitos PC/nanoestruturas de carbono partindo de monômeros simples como tiofeno e benzeno abre um interessante precedente para formação de uma nova classe de materiais híbridos.

Analisando os dados vibracionais acima, verifica-se que o PT formado em benzeno e clorofórmio são equivalentes estruturalmente (conjugação e tamanho de cadeia). Portanto, a diferença de propriedades entre estes dois materiais pode ser endereçada à formação da estrutura híbrida em um deles. A seguir, as demais caracterizações dos filmes de PT são feitas buscando compreender o efeito desta outra fase nas propriedades dos PT's.

Medidas de calorimetria exploratória diferencial foram utilizadas para analisar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos PT's, conforme ilustrado na Figura 63. O principal evento de fluxo de calor é observado por uma curva em declive (processo endotérmico) próximo a 100°C para todas as amostras de PT. Este processo corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g) dos PT's e que se torna mais evidente no gráfico da primeira derivada do fluxo de calor por temperatura.

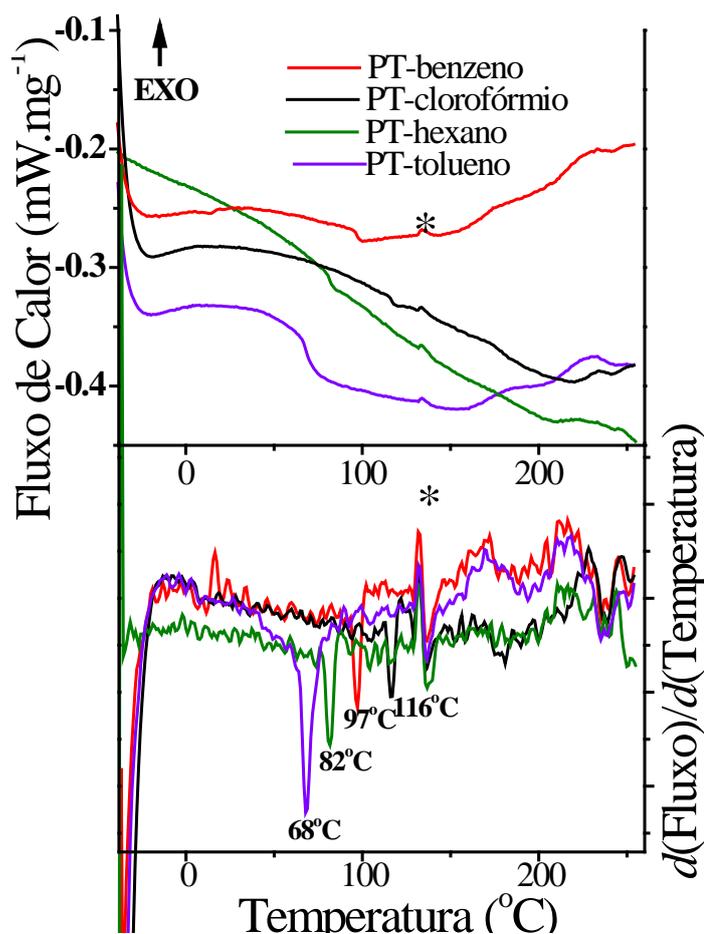


Figura 63. Medidas de Calorimetria exploratória diferencial para todos os filmes, apresentadas na forma direta (superior) e como primeira derivada (inferior). * representa um evento do porta-amostra.

Os maiores valores encontrados para a T_g correspondem aos PT's com relativamente maior tamanho de cadeia (PT-benzeno e PT-clorofórmio), conforme atribuído na análise por IV, discutido anteriormente. Cadeias maiores criam maior entrelaçamento, elevando a T_g .^[185] Essa relação (T_g inversamente proporcional ao tamanho de cadeia) pode ser ilustrada na Figura 64, que relaciona a razão das bandas em 700 e 780 cm^{-1} presentes no espectro IV (def. C-H no interior e na extremidade da cadeia, respectivamente) e a T_g medida em função dos polímeros.

Medidas de MEV e MET foram realizadas de forma a confirmar a presença destas estruturas bidimensionais (Fig. 65, 66 e 67). Nas imagens de MEV (baixa magnificação Figura 65 e alta magnificação Figura 66), os polímeros PT-benzeno e PT-tolueno (Fig. 65a, 65b) apresentam estruturas planas espalhadas ao longo do filme, no qual o polímero pode ser verificado como uma cobertura densa, enquanto que PT-clorofórmio e PT-hexano

apresentam apenas pequenas fibras e esferas conectadas (Fig. 65c, 65d), uma morfologia aparentemente comum nas sínteses interfaciais.^[132] As imagens de baixa magnificação permitem verificar a homogeneidade dos filmes interfaciais de politiofeno (Figura 65). Apesar de visualmente parecerem contínuos, as imagens revelam a existência de porções descontínuas nos filmes como rachaduras. Estas rachaduras se tornam visíveis quando os filmes são secos em atmosfera ambiente. Quando secos sob atmosfera saturada de tolueno (conforme descrito na seção experimental), estas rachaduras não são observadas. Este aspecto do filme é importante, por exemplo, quando da produção de dispositivos fotovoltaicos, nas quais estas rachaduras podem permitir o contato elétrico entre materiais depositados acima e abaixo do filme de PT.

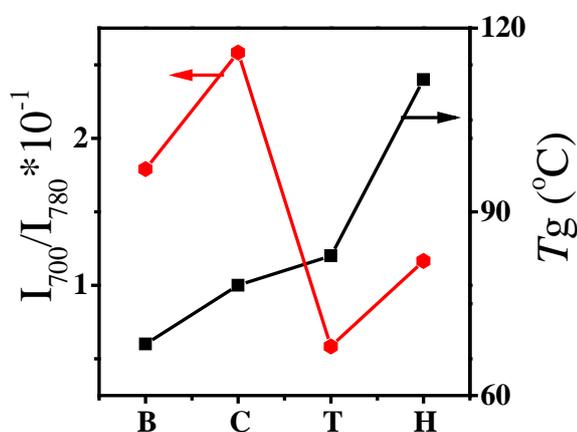


Figura 64. Relação da razão das bandas I_{700}/I_{780} (espectro IV) e da temperatura de transição (T_g) vítrea para PT-benzeno (B), PT-clorofórmio (C), PT-tolueno (t) e PT-hexano (H).

Nas imagens de MEV do grafeno obtido em tolueno e benzeno (Fig. 66e, 66f, respectivamente), estruturas planas também são observadas, conforme esperado. O fato do polímero estar formado sobre as folhas é um indício de que o grafeno pode ser formado antes do PC. Imagens de MET mostram que os polímeros puros (no caso, o PT-hexano) são formados por emaranhado de pequenas fibras (Fig. 67d), enquanto que as imagens de PT-benzeno (Fig. 67a, 67b, 67c) mostram a natureza híbrida do filme, no qual estruturas muito semelhante a folhas de grafeno são observadas em determinados pontos dos filmes, confirmando as técnicas espectroscópicas. Fibras isoladas também são encontradas, como as presentes na Figura 67c.

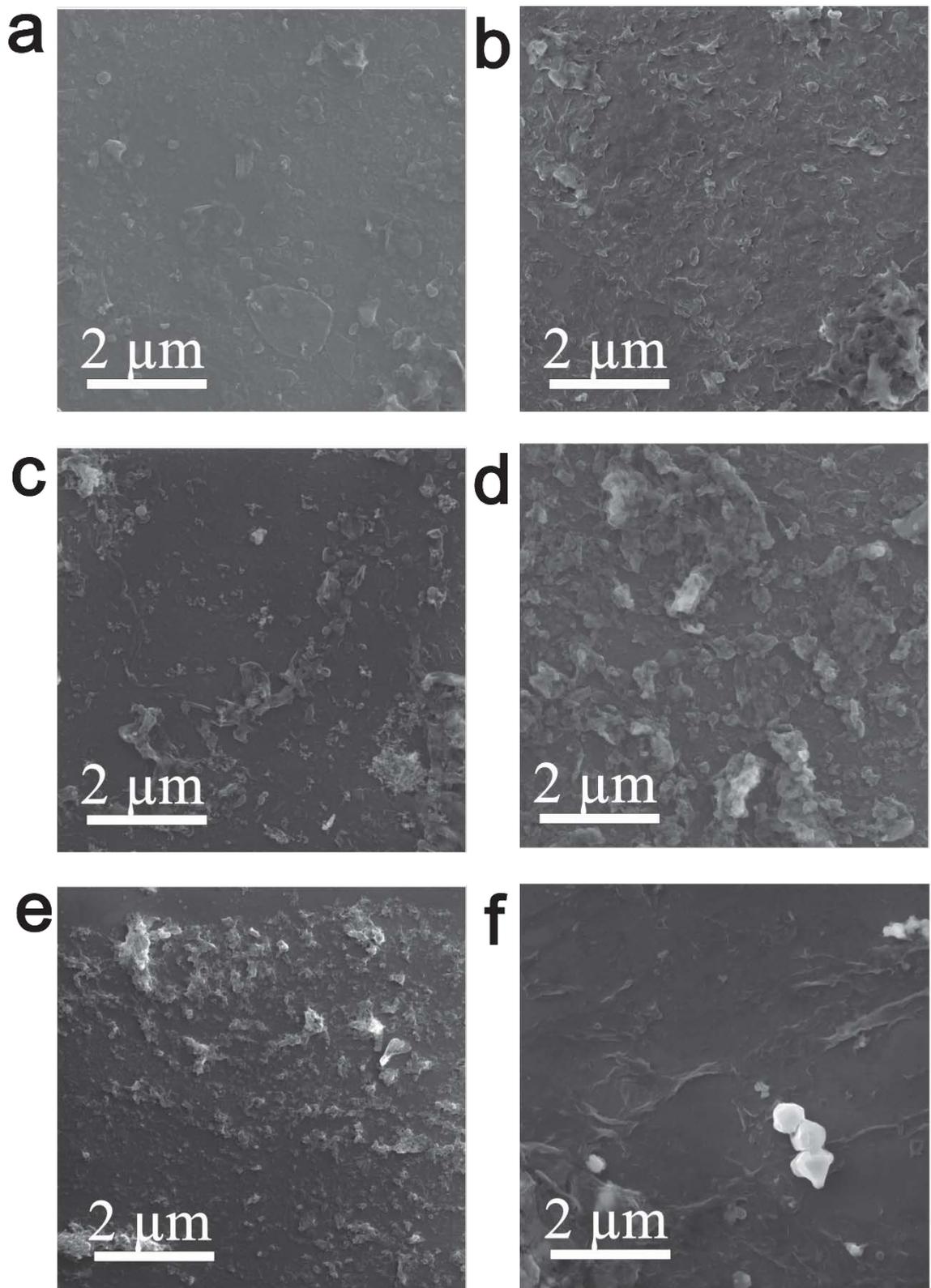


Figura 65. Imagens de MEV dos filmes em baixa magnificação (20000x) (a) PT-tolueno, (b) PT-benzeno, (c) PT-clorofórmio, (d) PT-hexano, (e) grafeno-tolueno, (f) grafeno-benzeno.

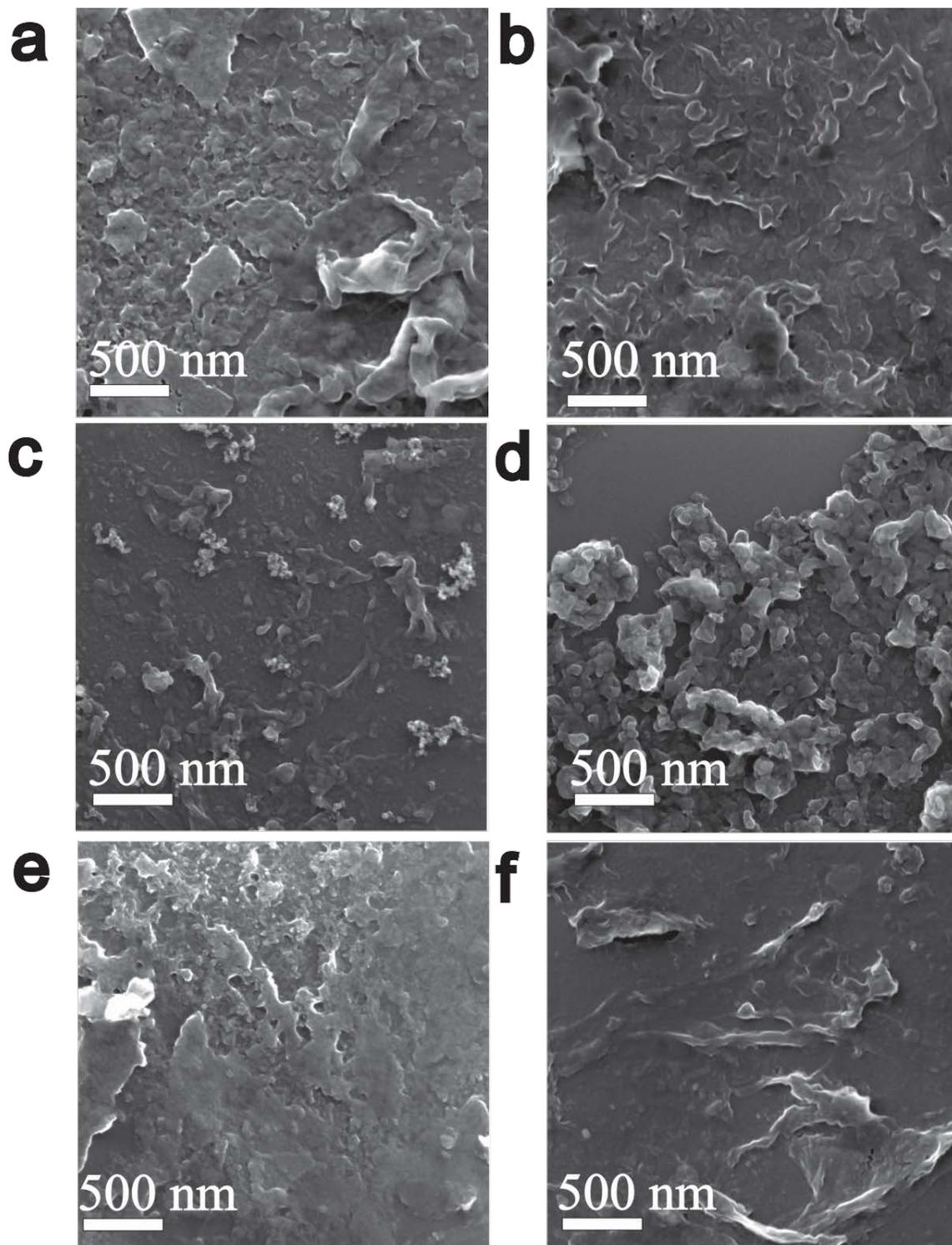


Figura 66. Imagens de MEV dos filmes em alta magnificação (80000x) (a) PT-tolueno, (b) PT-benzeno, (c) PT-clorofórmio, (d) PT-hexano, (e) grafeno-tolueno, (f) grafeno-benzeno.

Para confirmar a natureza cristalina destas folhas, foram realizadas medidas de difração de elétrons (DE) em área selecionada (SAED – *selected area electron diffraction*),

apresentadas na Figura 67e. Foram realizadas medidas nos pontos 1 e 2, identificados na imagem da Figura 67a.

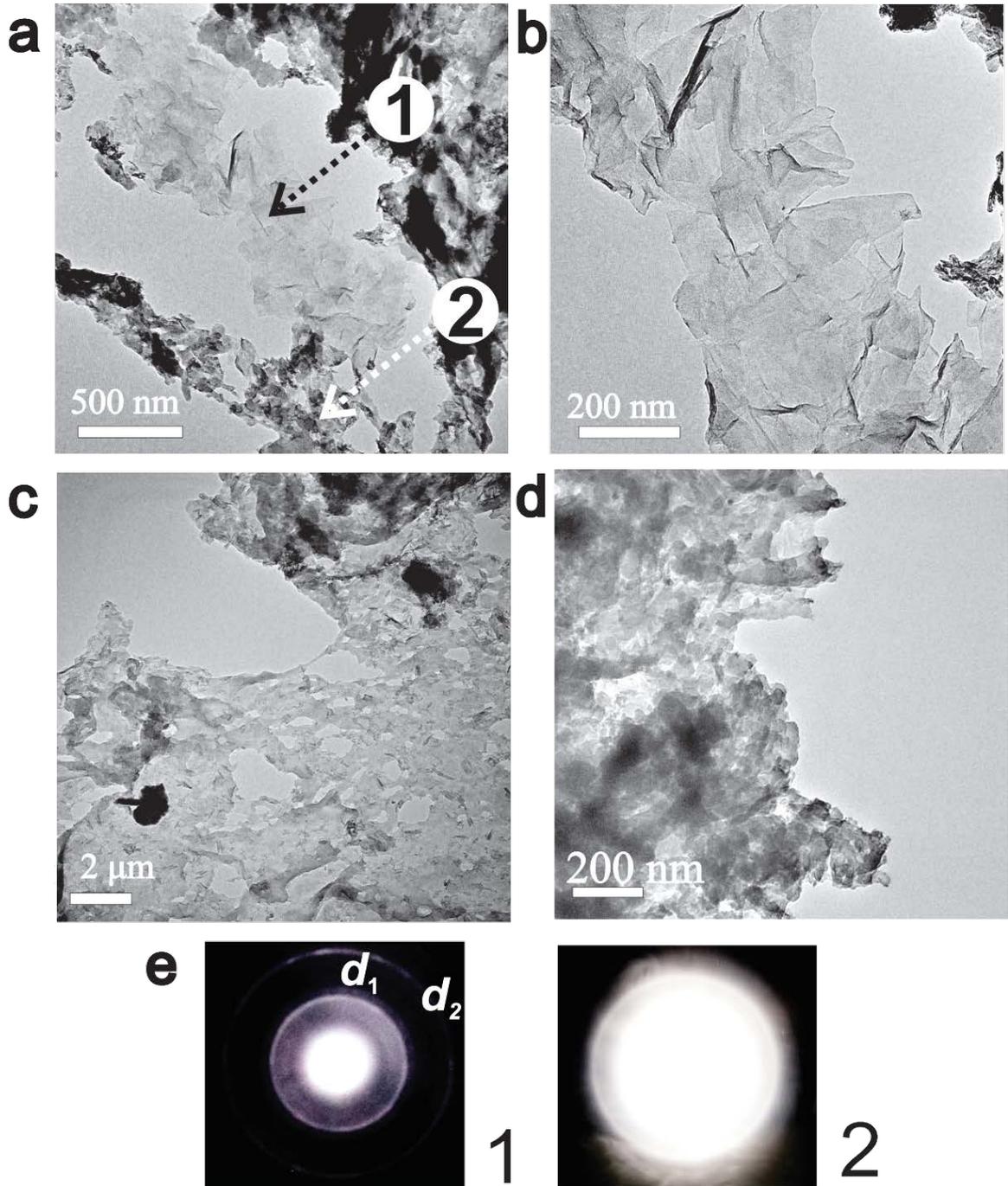


Figura 67. Imagens de MET do (a-c) PT-benzeno, (d) PT-hexano; em (e) ED (SAED - *selected-area electron diffraction*) dos pontos 1 e 2 identificados na imagem (a).

Na DE da área 1, verificam-se dois arcos, característicos de materiais grafíticos. No ED do ponto 2 (Fig. 67e), nenhuma difração adicional é observada, apenas a contribuição de um halo amorfo devido à presença do polímero. O grafeno monocristalino apresenta um padrão de difração composto por uma família de 6 pontos, compondo um hexágono, correspondente ao seu grupo simétrico. A presença de dois arcos difusos implica a existência de diversas famílias de pontos, correspondente a diversos domínios de nanografenos,^[85] confirmando os dados obtidos por espectroscopia Raman.

Os dois arcos d_1 e d_2 correspondem à família de planos (100) e (110) cujas distâncias calculadas são 2,4 e 1,4 Å, próximas aos valores encontrados no grafeno, 2,13 e 1,22 Å. O deslocamento para maiores valores é um indicativo do tamanho reduzido dos domínios cristalinos.^[186] Desta forma, podemos concluir efetivamente que as condições de síntese com benzeno permitem a obtenção de filmes de grafeno nanoestruturado juntamente com o PT.

Complementando as informações obtidas até então, foram realizadas medidas de voltametria cíclica dos filmes visando a investigar seu comportamento em relação à oxidação/dopagem (Figura 68). Os voltamogramas dos PT's no intervalo de 0 a 1 V são apresentados na Figura 68a. Verifica-se que um potencial de oxidação (ou processo de dopagem tipo p) similar em todos os quatro polímeros, próximo a 0,9 V (seta azul). O processo de oxidação envolve a remoção de elétrons das cadeias, sendo neutralizado pela inserção de ClO_4^- . Verifica-se que este processo de oxidação é gradual conforme verificado na Figura 68b, onde o espectro de absorção UV-Vis evolui a partir de +0,6 V. A forma oxidada azul (fotografia dos filmes no detalhe da Fig. 68b) pode ser acessada no potencial 0,9 V.

O processo de redução (varredura reversa), no entanto, é complexo e se estende sobre um intervalo de potencial entre +0,5 V e +0,8V para todos os polímeros. Dois processos são verificados na varredura catódica (indicados por setas pretas), sendo atribuídos a estados estáveis de dopagem, acarretando em uma expulsão gradual dos contra-íons do polímero para o eletrólito. A disposição destes dois processos difere em cada filme, indicando que a morfologia e/ou a estrutura química destes materiais deve ser diferente, influenciando o processo de redução. Além disso, o processo de redução dos filmes PT-benzeno e PT-tolueno são similares, no qual o processo de redução em +0,5 V é relativamente mais intenso do que o processo que ocorre em +0,9V. Este comportamento pode estar relacionado à presença de grafeno (ou PPP) no filme.

Voltamogramas também foram obtidos em potenciais negativos (Fig. 69a), de forma a obter informações a respeito do processo de dopagem tipo *n*, bem como permitir o cálculo do *band gap* dos polímeros, calculado eletroquimicamente.^[187] Nestas medidas, o ciclo voltamétrico inicia-se onde o polímero encontra-se desdopado, normalmente em 0 V. O processo de oxidação corresponde à remoção de elétrons (dopagem tipo *p*) dos orbitais ocupados (HOMO), enquanto a redução (ou dopagem tipo *n*) corresponde à inserção de elétrons no LUMO. A diferença de energia nos processos é relacionada ao *band gap*.

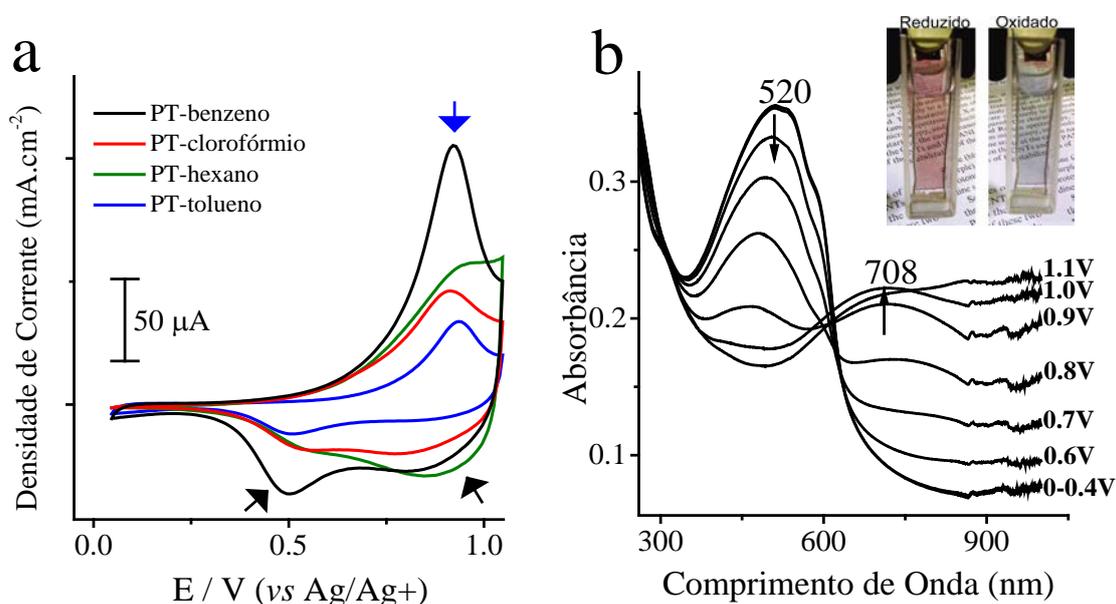


Figura 68. (a) Voltamogramas cíclicos dos filmes de PT e (b) espectroeletroquímica UV-Vis de um PT-Benzeno. Detalhe mostra fotografia da célula espectroeletroquímica adaptada.

A dopagem tipo-*n* em politiofenos não é frequentemente reportada devido à baixa afinidade eletrônica do polímero ou pelas condições do meio (a dopagem tipo *n* pode não ocorrer em alguns eletrólitos e solventes). No PT-hexano e PT-clorofórmio, verifica-se que os processos de redução sofridos pelo polímero são irreversíveis; isto pode ocorrer devido à degradação do polímero após a redução. De fato, metais alcalinos (como o lítio, utilizado no eletrólito) são conhecidos por acarretarem a degradação de politiofenos e poliacetilenos.^[188] No entanto, o PT-benzeno e PT-tolueno apresentam processos reversíveis e bem definidos em -1 V. Para atribuir corretamente estes processos redox, o voltamograma do grafeno obtido é também apresentado na Figura 68a. Pode-se observar

que somente uma reação reversível de dopagem tipo-*n* é presente, devendo ser este o material responsável pelo processo equivalente nos filmes de PT-benzeno e PT-tolueno. Materiais derivados de PPP (como PPP pirolisado) são conhecidos por terem afinidade com metais alcalinos, sendo materiais explorados em baterias de lítio. ^[189]

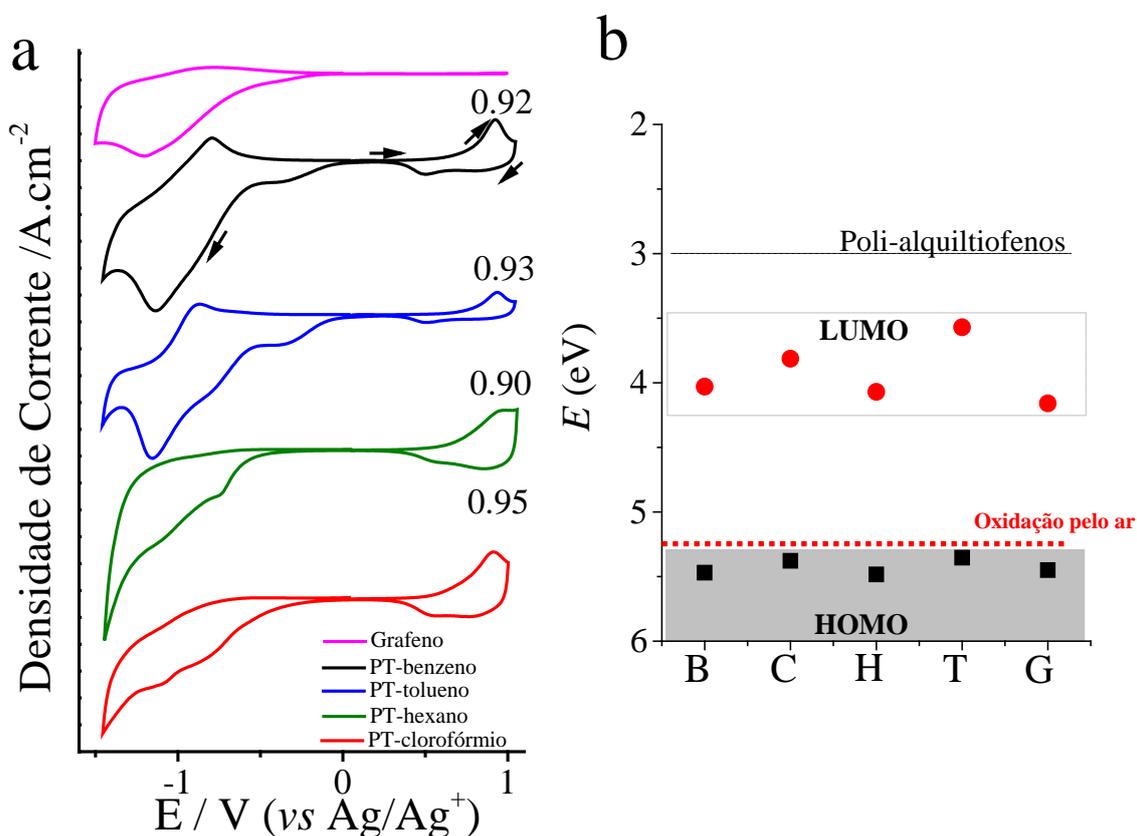


Figura 69. (a) Voltamogramas cíclicos dos filmes depositados sobre ITO, 30 mV.s⁻¹, 0,1 mol.L⁻¹ LiClO₄ em CH₃CN. Setas indicam sentido da varredura; (b) *Band gap* eletroquímico calculado pelos voltamogramas (*onset*). B = PT-benzeno, C=PT-clorofórmio, H= PT-hexano, T= PT-tolueno e G=grafeno-benzeno

A existência de uma dopagem tipo-*n* nos filmes de PT-benzeno e PT-tolueno é uma propriedade do material híbrido, obtida quando a síntese de PT é conduzida com os solventes aromáticos. É produzido um material com característica de dopante tipo-*p* (doador de elétron, PT) e um material tipo-*n* (aceptor de elétron, grafeno) sintetizados em uma única etapa e já na forma de um filme.

Através de uma linha traçada tangente ao processo de oxidação ou redução (método do *onset*) é possível estimar o potencial onde ocorrem estes processos, permitindo o

cálculo do *band gap*.^[187] Estes potenciais são então referenciados em relação ao vácuo, que está deslocado em +4,5 eV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. O diagrama de bandas calculado é apresentado na Figura 69b. Os valores são apresentados na Tabela 8, junto com dados de mobilidade que serão discutidos posteriormente.^[188]

Os valores de *band gap* (entre 1,4 e 1,7 eV), bem como a energia do LUMO (próximos de -4 eV) são baixos quando comparados com uma extensa pesquisa de politiofenos substituídos feito pelo grupo de Inganäs.^[187] Valores médios do LUMO destes polímeros são representados com uma linha tracejada no gráfico de energia (Fig. 69b). A energia mais alta está relacionada à funcionalização dos PT's, que leva a um aumento do *band gap*. O menor valor de *band gap* pode estar relacionado à estrutura química dos polímeros, que permite uma maior compactação das cadeias. Além disso, a estabilidade ambiental dos filmes de PT – um aspecto importante para aplicação destes filmes – pode ser verificada pelos voltamogramas, uma vez que a energia do HOMO dos polímeros é mais negativa que o limite de oxidação pelo ar (~5,27 eV),^[188] representado por uma linha vermelha tracejada na Figura 69b. Os filmes, de fato, são altamente estáveis e permanecem com sua cor vermelha (característica do filme desdopado) por mais de um ano sob atmosfera ambiente.

Tabela 8. Valores de mobilidade de buracos para os filmes de politiofeno e energia dos orbitais HOMO e LUMO. Os valores apresentados estão em $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. São apresentados os valores médios e a mobilidade máxima encontrada utilizando o modelo de transporte limitado por carga espacial. As energias estão apresentadas em relação ao vácuo.

	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	E_g (eV)	μ_0^{avg}	μ_0^{max}
PT-benzeno	-5.47	-4.03	1.44	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
PT-tolueno	-5.38	-3.81	1.57	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
PT-clorofórmio	-5.48	-4.07	1.41	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
PT-hexano	-5.35	-3.57	1.78	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Um aspecto que está intimamente relacionado com a conjugação dos filmes, e que é determinante para o uso dos mesmos em dispositivos como células solares ou dispositivos emissores de luz, é a mobilidade de portadores de carga. Conforme verificado nos dados dos voltamogramas, os politiofenos são bons aceptores de buracos (doadores de elétrons),

servindo eficientemente em blendas como o P3HT/PCBM em células solares orgânicas.^[190]

Construímos então dispositivos somente para verificar o transporte de buracos através da técnica de corrente limitada por carga espacial (*SCLC–Space charge limited current*). Neste método, dispositivos planares são construídos (FTO/PT/Al) e medidos no escuro, onde um dos eletrodos injeta buracos no filme, cujo transporte é avaliado pela aplicação de tensão (Figura 70a). Todas as curvas apresentam uma coeficiente angular igual a 1, correspondente ao comportamento ôhmico dos filmes de PT em baixas tensões.

A segunda região (identificada pela linha vermelha na Figura 71a) possui dependência igual a 2, correspondendo à equação da SCLC ($J=9/8.\epsilon.\mu_0.V^2.L^{-3}$), onde ϵ é a permissividade elétrica do material ($\epsilon_0.\epsilon_r$), μ_0 é a mobilidade, V é o potencial aplicado, L é a espessura do filme. Nesta região contendo a dependência igual a 2, o gráfico é plotado como J vs V^2 (Fig. 70b) onde o coeficiente angular corresponde à mobilidade de buracos, em $\text{cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.^[191,192] Os valores de mobilidade encontrados constam na Tabela 8.

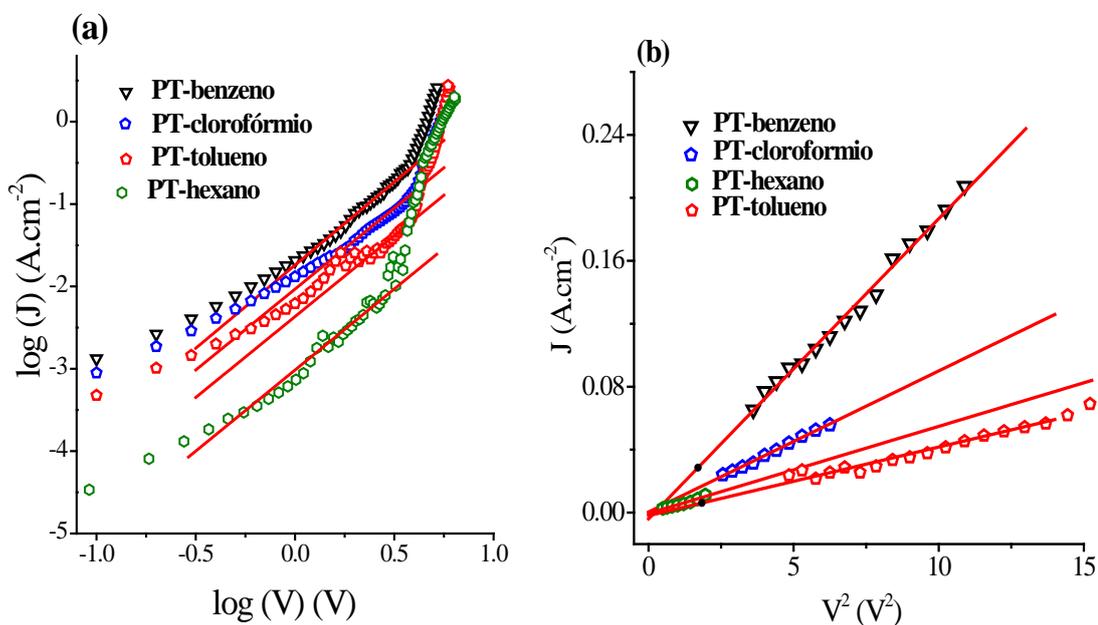


Figura 70. (a) Curva $\log(J)$ vs $\log(V)$ para todas as amostras de PT; retas vermelhas representam o ajuste linear com inclinação igual a 2; O dispositivo construído foi FTO/PEDOT:PSS (70 nm)/PT/Al; (b) Curva J vs V^2 das regiões que apresentaram dependência angular igual a 2 no gráfico (a)

Verificamos valores relativamente altos encontrado para todos os PT's estudados, com um valor significativamente maior para o PT-benzeno ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), o que concorda com as informações estruturais (Raman e IV) obtidas destes polímeros. Os valores normalmente encontrados para P3HT estão entre $10^{-2} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, [162,193] o que torna o valor encontrado altamente significativo uma vez que o PT é altamente estável, enquanto que polímeros como P3HT não o são. Outro aspecto interessante desta medida é que os valores dos outros PT's não estão muito abaixo. Isto se deve ao fato de que mesmo em polímeros menos conjugados, como o PT-hexano, o contato próximo de cadeias de PT ainda é responsável por uma mobilidade significativa entre as pequenas porções conjugadas desta amostra. A mobilidade do PT-Benzeno, uma ordem de grandeza maior em relação aos outros, não pode ser necessariamente atribuída somente a um polímero mais conjugado, conforme argumentado na seção de Raman e IV. Deve se considerar a outra fase de grafeno formada conjuntamente, conforme verificado nas imagens de MET. A existência de folhas de grafeno pela sua estrutura pode auxiliar, por exemplo, o processo de transporte de carga através de porções cristalinas do polímero.

Sendo o filme PT-benzeno o de maior mobilidade e maior conjugação, combinado com a existência de interface doador-aceptor em seu interior, dispositivos fotovoltaicos deste material devem possuir propriedades de conversão de luz superior ao seu equivalente PT-Clorofórmio. Dados exploratórios nesta direção serão apresentados a seguir.

4.2.2. Célula solar orgânica baseada em politiofeno

Para averiguar o comportamento fotovoltaico dos filmes de PT e os híbridos de PT-grafeno, foram construídos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, tendo como camada ativa os filmes de PT-benzeno e PT-clorofórmio, aqueles que apresentaram maior conjugação e mobilidade. A arquitetura dos filmes montados foi ITO/PEDOT:PSS/PT/C₆₀/Al, semelhante à montagem feita nos filmes usando PANI/NTC. As curvas J vs V são apresentadas no claro e no escuro na Figura 71. A Tabela 9 apresenta os parâmetros fotovoltaicos das células.

Um aspecto importante a respeito da construção destes dispositivos é que as células construídas com uma única camada de filme de PT não produziram nenhum valor de corrente fotovoltaica devido a existência de curto-circuito causado por rachaduras nos

filmes, conforme visto nas imagens de MEV. As células só produziram corrente quando duas camadas sucessivas de filme foram depositadas. Desta forma, o filme superior cobre as imperfeições do filme inferior impedindo contato dos dois eletrodos (ITO e Al).

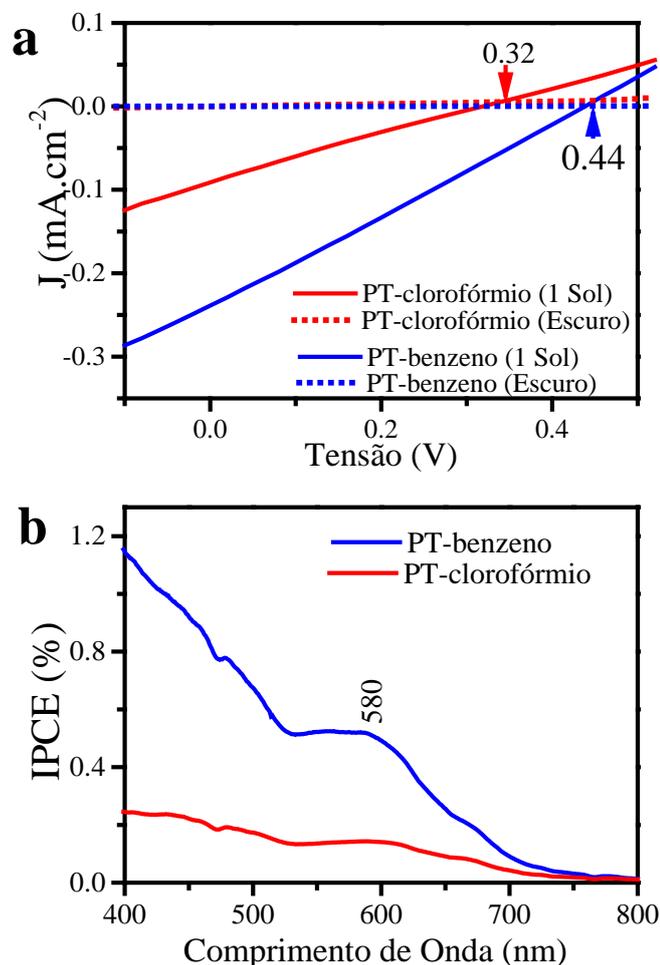


Figura 71. (a) Curva J vs V de células solares construídas com PT-Benzeno e PT-Clorofórmio; (b) gráfico de IPCE dos filmes de PT- benzeno e PT-clorofórmio.

Conforme esperado, a corrente de curto circuito (J_{SC}) da célula com o filme PT-benzeno é 2,6 maior do que a corrente obtida com o filme PT-clorofórmio. Isto se deve ao fato de que no filme PT-benzeno, nanoestruturas de carbono (aceptoras de elétrons) estão presentes no interior do filme. Pode-se fazer uma analogia das células construídas neste trabalho com as arquiteturas heterojunção e bicamada, comumente usadas na construção de células solares orgânicas.^[194] Nas células bicamada, apresentada na Introdução, os materiais doadores (PC) e aceptores (C_{60}) são separados em dois filmes que estão em contato. No caso da heterojunção, ambos os materiais são misturados em um único filme,

intensificando a área de contato doador-aceptor, tornando as células construídas desta forma, em geral, mais eficientes.^[194] A célula feita com PT-clorofórmio se adequa ao primeiro caso, visto que somente o filme de C₆₀ acima atua como aceptor, enquanto que a célula constituída com PT-benzeno se apresenta também com efeito de heterojunção, uma vez que o grafeno presente auxilia neste processo, aumentando a corrente gerada com a irradiação da luz. Com isso, células com cerca de quatro vezes maior eficiência foram construídas com o filme híbrido. As medidas de IPCE (Fig. 71b) permitem verificar que o PT de fato atua na absorção e conversão de luz, apresentando um pico de absorção em 580 nm, próxima a transição do *band gap* do PT.

Tabela 9. Parâmetros Fotovoltaicos das células construídas com PT-benzeno e PT-clorofórmio.

Camada Ativa	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA.cm ⁻²]	FF [%]	η [%]
PT-benzeno	0,44	-0,24	26	0,027
PT-clorofórmio	0,32	-0,09	23	0,007

Os resultados apresentadas demonstram o potencial de construção de células solares baseadas em PT não-substituído. Embora as eficiências das células sejam baixas, deve-se levar em conta que a geometria e a construção dos dispositivos não foram otimizadas.^[158,162] Entretanto, a camada ativa é estável sob atmosfera ambiente, não afetando suas características semicondutoras, o que representa um diferencial em relação às camadas ativas feitas à base PC solúveis, como o P3HT. Dispositivos mais eficientes baseados em PT podem ser obtidos aumentando a espessura da camada e combinando com outros materiais sp². Por fim, a quantidade de filme de PT é obtida controlando a síntese, permitindo que áreas grandes de filme sejam depositadas e aproveitadas como células solares.

Conforme detalhado na Introdução, materiais do tipo PC/nanoestrutura de carbono são formados com pelo menos uma das fases já sintetizada. Uma polimerização *in situ* em que ambos os materiais são produzidos juntamente não foi reportado na literatura até o momento. Isto permite que estruturas mistas (como equivalentes a copolímeros) sejam obtidas misturando estruturas 2D (similares ao grafeno) com estruturas 1D (polímeros

conjugados) em um único filme. Some-se a isso o papel da interface líquido-líquido na construção deste tipo de estrutura. Somente com a estabilização de partículas sólidas na interface, grandes estruturas podem ser formadas. Estas estruturas derivadas certamente são insolúveis, porém permanecem disponíveis para reações em estado líquido. Na síntese destes PT's híbridos, a interface serviu como meio reativo e de montagem de espécies. A seguir, o mecanismo de formação de grafeno é detalhado.

4.3. Síntese química de grafeno em interfaces líquido-líquido

Nas sínteses de politiofeno, foi verificado que em sistemas H₂O/benzeno ou H₂O/tolueno, um filme híbrido de PT com grafeno foi obtido. Experimentos controle sem tiofeno mostraram também que estes sistemas produzem filmes contendo grafeno. Para compreender a formação deste grafeno nos filmes, foram realizados experimentos adicionais para definir a dependência destas nanoestruturas de carbono com os parâmetros de síntese, como a interface e o FeCl₃. Desta forma, foi estudado o sistema água/benzeno uma vez que filmes mais homogêneos foram obtidos neste sistema interfacial.

Conforme verificado anteriormente nos espectros Raman e IV, o filme de grafeno apresentava bandas largas, características de um material de carbono desordenado. A formação destas estruturas possivelmente está relacionada à quantidade de FeCl₃ utilizada. Desta forma, novos experimentos foram realizados onde a quantidade do oxidante foi variada (mantendo fixos os volumes de benzeno e água). Utilizamos 250, 500 (a mesma quantidade usada na síntese dos PT's) e 2000 mg de FeCl₃. Os filmes obtidos foram caracterizados por espectroscopia Raman na linha 514,5 nm, conforme apresentado na Figura 72.

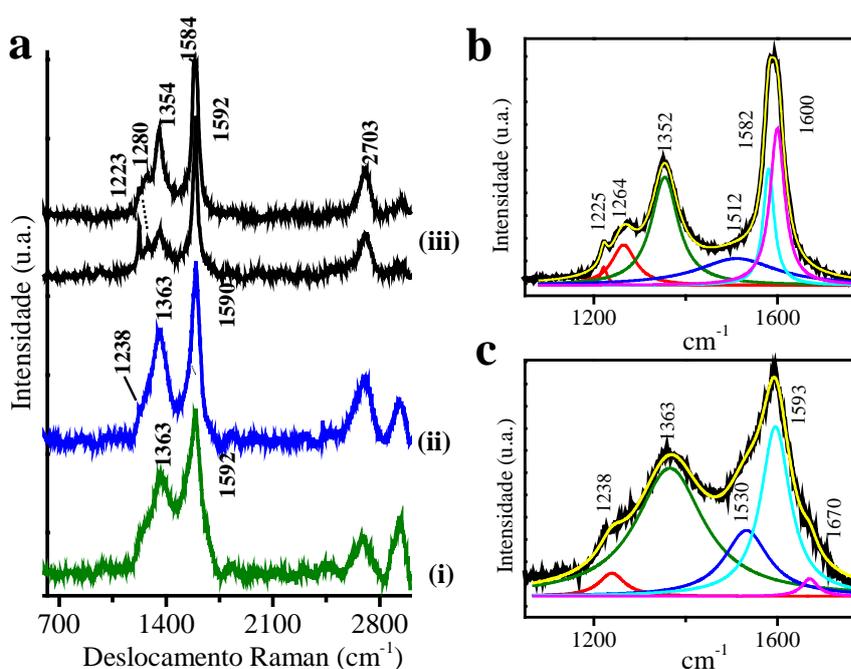


Figura 72. (a) Espectros Raman do grafeno em função da quantidade de FeCl₃: (i) 250mg, (ii) 500 mg, (iii) 2000mg; (b) e (c) deconvolução dos espectros em (iii) e (i).

O espectro obtido em 500 mg (Figura 72a, espectro (ii)) no laser verde apresenta uma intensidade menor da banda D (em 1363 cm^{-1}) em relação à banda G (em 1590 cm^{-1}), diferentemente do apresentado anteriormente, que utilizava o laser vermelho (632,8 nm). Em materiais de carbono sp^2 a escolha do laser afeta a posição e a intensidade da banda D.^[195] Desta forma, no laser verde, é possível identificar um ombro em 1238 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao PPP (poli-parafenileno), indicando sua participação no processo de formação do grafeno.

O espectro obtido com 250 mg de FeCl_3 (Fig. 72a-(i)) não apresenta grandes alterações em relação ao espectro obtido com 500 mg, enquanto que alterações significativas são observadas quando maiores concentrações de FeCl_3 (2000 mg) são adicionadas ao sistema interfacial (Fig. 72a-(iii)). O filme obtido nesta condição não é homogêneo, apresentando dois espectros representativos, no qual as bandas do grafeno se sobrepõem aos modos do PPP, agora identificados definitivamente pelo aparecimento de suas principais bandas em 1223 e 1280 e 1600 cm^{-1} .^[179] Nos espectros da amostra obtida com 2000 mg, o grafeno pode ser identificado pelas bandas D, G e G' em 1354 , 1585 e 2704 cm^{-1} . Nos dois espectros representativos, a intensidade do espectro do grafeno é maior ou menor em relação ao espectro do PPP (Fig. 72a-(iii)). O espectro do grafeno obtido com 2000 mg ainda apresenta bandas mais estreitas, indicando um material mais uniforme. Isto demonstra que o PPP é formado juntamente com o grafeno e que a quantidade de FeCl_3 afeta o tipo de grafeno formado. Um excesso de FeCl_3 permitiu a formação de maior quantidade de grafeno, com menor proporção de defeitos porém também uma maior quantidade de polímero.

Analisando os espectros Raman das amostras obtidas com 500 e 2000 mg de FeCl_3 , podemos compreender melhor a qualidade do grafeno formado pela análise da largura de banda e relação $I_{(D)}/I_{(G)}$. Desta forma realizamos a deconvolução da região que compreende as bandas do polímero e as bandas D e G do grafeno (entre 1000 e 1800 cm^{-1}), apresentadas nas Figuras 72b e 72c. As características das bandas D e G são apresentadas na Tabela 10.

Na amostra feita com 500 mg (Fig. 72c), a deconvolução permite isolar as bandas do carbono sp^2 . As bandas do PPP não foram isoladas, exceto por uma contribuição em 1238 cm^{-1} , que também pode ser associada ao material carbonáceo.^[139] Para o ajuste correto desta região, foi necessária uma banda adicional próxima a 1530 cm^{-1} . A presença de bandas próximas a 1500 cm^{-1} é normalmente atribuída a espécies de carbono amorfo com

alta proporção de carbono sp^2 , como carbono amorfo tetraédrico ($ta-CH$).^[196,197] No caso da amostra feita com 2000 mg (Fig. 72b), as bandas dos dois materiais são melhor isoladas, apresentando as bandas em 1225, 1264 e 1600 cm^{-1} do PPP e as bandas do grafeno em 1352 e 1582 cm^{-1} . Da mesma forma, uma banda adicional em 1512 cm^{-1} foi necessária, porém sua contribuição é menor. Portanto, nas amostras produzidas (com 500 e 2000 mg), a presença destas bandas pode estar relacionada à ligação incompleta entre anéis de benzeno ou formação de estruturas sp^3 devido à oxidação, conforme verificado no espectro IV apresentado anteriormente. Entretanto, sua contribuição é menor na amostra de 2000 mg, indicando que uma quantidade maior de $FeCl_3$ é necessária para formação de amostras mais cristalinas de grafeno.

Tabela 10. Características das bandas obtidas pelo espectro Raman das amostras de grafeno

Amostra	$D (cm^{-1})$	$G (cm^{-1})$	$I_{(D)}/I_{(G)}$	$\Gamma_D (cm^{-1})$	$\Gamma_G (cm^{-1})$	$L_D (nm)$
500 mg	1365	1595	1.7	177	77	1.7 (estágio 1)*
2000 mg	1354	1581	2.3	71	29	4.8 (estágio 2)*

Γ = largura à meia altura, in $cm^{-1}/I_{(D)}/I_{(G)}$ foi calculada usando a razão das áreas integradas/ * para os estágios 1 e 2, usamos as equações $L_D^2 [\text{Å}] = (I_{(D)}/I_{(G)})/0.0055$ e $L_D [nm] = 11 / (I_{(D)}/I_{(G)})$ de acordo com a referência^[198]

A análise dos defeitos na estrutura cristalina pode ser complementada analisando a relação $I_{(D)}/I_{(G)}$. As características das bandas D e G deconvoluídas são apresentada na Tabela 10. As bandas D e G são mais largas na amostra feita com menos $FeCl_3$. A relação $I_{(D)}/I_{(G)}$ também é menor (1,7 comparado com 2,3). Estas características espectrais permitem enquadrar as amostras em estágios de desordem.^[197] Em amostras de carbono sp^2 com pouca quantidade de defeito, a relação $I_{(D)}/I_{(G)}$ é diretamente proporcional à quantidade de defeitos na amostra (estágio 1). No entanto, em amostras muito defeituosas (*e.g.*, carbono amorfo), onde a presença de carbonos sp^2 começa a ser menor, a relação $I_{(D)}/I_{(G)}$ se torna inversa, sendo inversamente proporcional à quantidade de defeitos (estágio 2). Estes dois estágios podem ser diferenciados por algumas características espectrais como a largura da banda G, conforme calculado por Cañado *et al.*^[198,199] Neste caso, a largura da banda G permite classificar a amostra feita em 2000 mg como sendo do estágio 1 e a amostra feita com 500 mg como sendo do estágio 2. Desta forma, através de equações obtidas em amostras de grafeno defeituosos, é possível calcular a distância média entre defeitos (L_D), conforme apresentado na Tabela 10.^[198] Através da análise é possível concluir que uma maior quantidade de $FeCl_3$ permite obter uma amostra menos defeituosa, ao passo que também é formado mais PPP, evidenciando o efeito do $FeCl_3$ na formação de grafeno.

O uso de uma maior quantidade de FeCl_3 (2000 mg) também colocou em evidência uma maior formação de espécies de óxidos de ferro, que ficam incorporadas ao filme de grafeno/PPP, conforme verificado na Figura 73 (regiões identificadas por setas). Desta forma, adaptamos um método de dissolução de óxidos de ferro em argilas, baseado em ditionito de sódio, ácido oxálico e carbonato de sódio, conhecido como método DCO. Este método mostrou-se eficiente na remoção de espécies de óxidos nos filmes, conforme verificado nas imagens dos filmes de grafeno antes e depois do procedimento (Fig. 73a e 73b). A identificação das espécies de óxidos de ferro foi feita por espectros de raios X por dispersão de energia (EDS - *energy-dispersive X ray spectrum*), que comprovaram a remoção dos óxidos (Fig. 73c). Este método foi empregado em todos os filmes de grafeno obtido, independente da quantidade inicial de FeCl_3 .

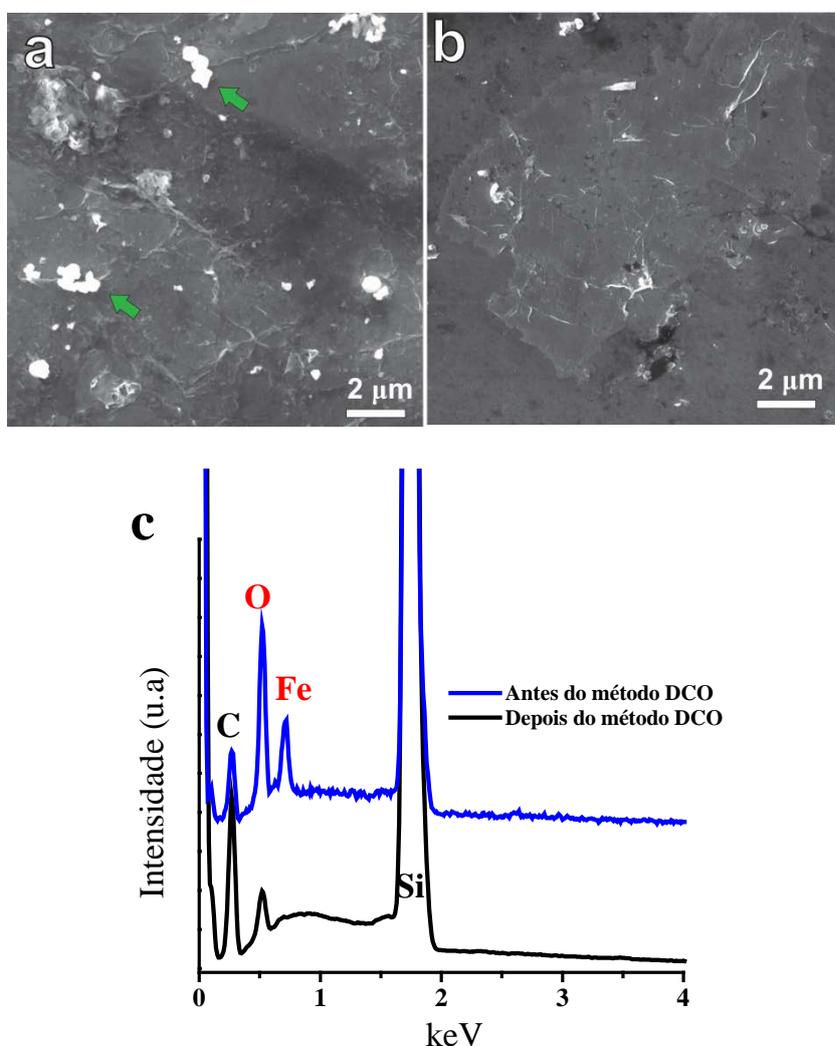


Figura 73. (a) e (b), imagens de MEV dos filmes de grafeno antes e depois do tratamento com o método DCO. Setas indicam espécies metálicas; (c) espectros de EDS antes e depois do método DCO. Sinal do silício se deve ao substrato utilizado.

Conforme verificado anteriormente, a amostra de grafeno obtida com 2000 mg apresenta menor quantidade de defeitos e será melhor analisada em seguida. Analisando o espectro de infravermelho (Figura 74), verificamos que há menor contribuição de modos relacionados a segmentos oxidados e, em acordo com o espectro Raman, há maior definição também dos modos do PPP, identificados principalmente pelas bandas em 806, 1400 e 1480 cm^{-1} , que correspondem a bandas de deformação fora do plano C-H (806 cm^{-1}) e deformações C-C no anel aromático no polímero substituído na posição *para*.^[183,200] As bandas próximas a 1100 podem estar relacionadas a deformação do plano C-H em PPP. Bandas relacionadas a carbonos alifáticos também foram identificadas em 2853, 2925 e 2960 cm^{-1} . Não são observados modos de grupos carboxílicos, e somente é observada uma pequena contribuição do estiramento OH em 3450 cm^{-1} .

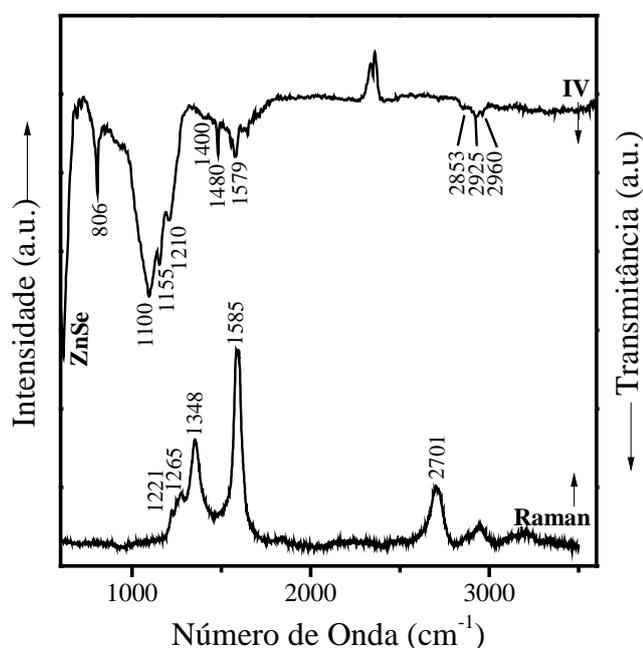


Figura 74. Espectro IV e Raman da amostra de grafeno obtido com 2000 mg de FeCl_3 .

O espectro apresentado pela amostra de grafeno feita com 2000 mg apresenta grandes diferenças em relação ao espectro de uma amostra de PPP puro, sobretudo na intensidade da banda em 806 cm^{-1} , conforme comparação com a literatura.^[171] O grafeno pode ser identificado no espectro IV pela banda em 1579 cm^{-1} , atribuída ao modo E_{1u} de vibração. Este modo, em uma amostra de PPP, não pode ser definido, apresentando-se como uma banda larga e pouco intensa. Kovacic estudou os parâmetros de síntese de PPP

que levariam à formação de amostras polinucleares, onde foi verificado que partindo de oligômeros (particularmente o fenilbenzeno ou bifenilo), mais estruturas polinucleares eram formadas, porém cuja estrutura era desconhecida e foi associada a moléculas que hoje são nomeadas como nanografeno ou hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.^[201]

Simitzis *et al.* estudou as amostras de PPP obtidas com bifenil e identificou a mesma banda observada próxima a 1600 cm^{-1} e atribuiu que quanto maior fosse sua intensidade maior seria a contribuição de estruturas condensadas.^[200] Um aspecto interessante a respeito desta banda é o modo de vibração a que ela corresponde. Enquanto a banda G tem simetria E_{2g} e envolve movimento de átomos no plano do grafeno, o modo E_{1u} somente se torna ativo quando há, no mínimo, duas camadas, implicando que possivelmente existam estruturas empilhadas na amostra obtida nesta concentração.^[202,203]

Prosseguindo com a caracterização da amostra obtida com 2000 mg, realizamos medidas de MET, SAED e AFM, apresentadas nas Figuras 75 e 76. As imagens de MET (Fig. 75) mostram uma amostra claramente formada por grafeno com maior contribuição de folhas de tamanhos variáveis (entre 200 e 500 nm), conforme se verifica em (a), (b) e (d). Amostras empilhadas também são verificadas com bordas muito definidas e geométricas como a imagem em (d), outras com bordas mais suaves, como (a) e (b). Fibras de polímeros também são verificadas espalhadas por toda a amostra, muitas vezes misturada às estruturas de grafeno, conforme verificado em (e). Outras estruturas de grande tamanho também são verificadas como em (f).

O caráter cristalino destas amostras é apresentado pelo padrão de difração de elétrons (DE) apresentada nas Figuras 75g e 75h, que correspondem às imagens nas Figuras 75b e 75d, respectivamente. O padrão em Fig. 74g corresponde a uma amostra policristalina devido ao aparecimento de um arco difuso, conforme observado anteriormente, porém seis pontos podem ser definidos com maior intensidade e suas distâncias correspondem ao esperado para o grafeno, 2,1 e $1,23\text{ \AA}$ para os planos (110) e (100).^[186] Um esquema representando estes planos é apresentado em (j).

No padrão da Fig. 75h, observa-se alguns monocristais compostos por algumas folhas de grafeno empilhadas ou dobradas, conforme verificado pelo aparecimento de conjuntos de seis pontos. No mínimo, quatro folhas podem ser diferenciadas devido ao aparecimento de três pares de pontos correspondentes aos planos (002) (distância calculada

de $3,35 \text{ \AA}$.^[204] No detalhe em (i) com contraste ressaltado, extraído da imagem em (d), é possível diferenciar os planos de grafeno.

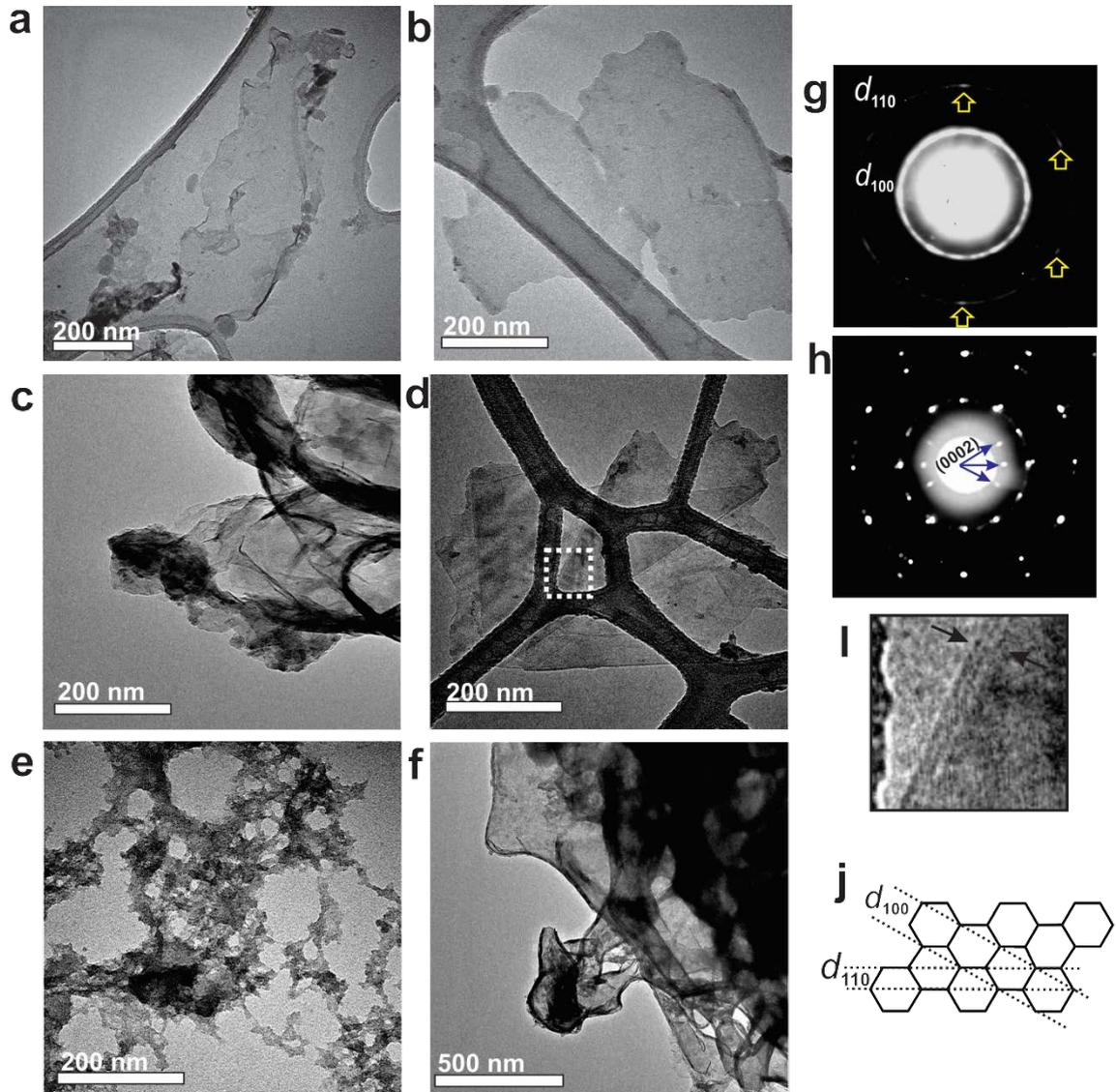


Figura 75. Imagens de MET da amostra de grafeno produzida com 2000 mg de FeCl_3 (a-f). (g) e (h) correspondem a DE das imagens em (b) e (d); (i) é uma imagem magnificada correspondente ao quadrado branco na imagem (d); (j) é um esquema mostrando os planos 100 e 110 do grafeno.

A espessura das folhas de grafeno foi avaliada pelo perfil de altura obtido pela microscopia de força atômica (AFM) na Figura 76. É possível observar diversas folhas, algumas com bordas bem definidas, como em (b) e (c), conforme visto nas imagens de MET. Junto a estas folhas, outras estruturas maiores foram encontradas. O perfil de altura das imagens em (a) e (c) é apresentado logo abaixo das imagens, correspondendo às linhas de varredura apresentadas na imagem (A-B e C-D). As espessuras medidas estão dentro do

valor de 0,8 a 0,9 nm, valor compatível com amostras de grafeno monocamada. Outros valores foram encontrados, próxima a múltiplos destes valores.^[205] Estruturas dobradas ou empilhadas também são verificadas como em (b).

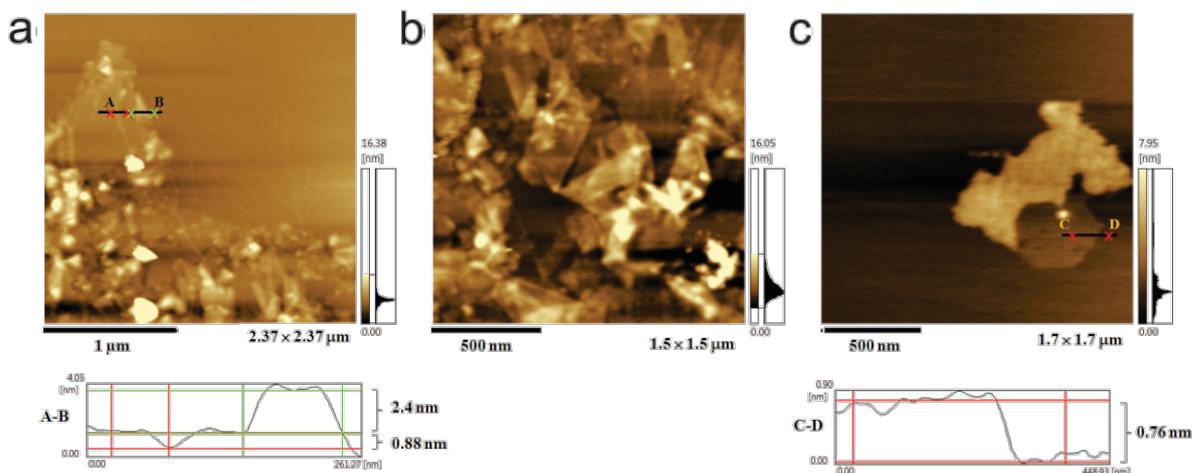


Figura 76. Medidas de microscopia de força atômica (AFM). (a) e (c) são imagens que possuem perfil de altura, apresentado logo abaixo das imagens.

As caracterizações anteriores comprovam a formação de folhas de grafeno obtidas quimicamente partindo de benzeno, onde a quantidade de FeCl_3 tem papel importante. De forma a investigar o mecanismo de formação das folhas, buscamos identificar as espécies formadas nas diferentes etapas da síntese, desde a formação da dispersão de FeCl_3 em benzeno até o filme formado e isolado. Para tal, escolhemos a amostra obtida com 2000 mg, visto que a produção de folhas mais cristalinas é alcançada nesta condição.

O processo de formação do filme envolve a formação de uma dispersão de FeCl_3 em benzeno, tratamento da dispersão com ultrassom, adição da dispersão ao sistema interfacial e remoção do filme interfacial. Estes passos são caracterizados a seguir. A Figura 77 apresenta o espectro, em (i), do FeCl_3 anidro puro com as bandas em 322 e 405 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento Fe-Cl e Fe-OH₂ em complexos como *trans*- $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.^[206] Isto se deve à absorção da H₂O pelo FeCl_3 . Um modo não identificado foi observado em 1620 cm^{-1} , porém pode estar relacionado à presença da H₂O (modo de deformação). O espectro da mistura entre benzeno e FeCl_3 antes do ultrassom em (ii) é similar ao espectro (i), onde somente o FeCl_3 pode ser identificado. Não foram observados modos do benzeno provavelmente por conta da evaporação do mesmo induzido pelo laser.

O espectro (iii) apresenta a mistura de FeCl_3 e benzeno após o tratamento com ultrassom. Os modos do PPP puro são claramente observados, indicando que a polimerização do benzeno para PPP se inicia somente com a mistura benzeno e FeCl_3 com ultrassom. As bandas em 1221 , 1265 , 1338 e 1600 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração C-H e C-C nas conformações benzenóide e quinóide do PPP. Modos próximos a 3000 cm^{-1} também aparecem no espectro do PPP, porém não foram observados nestas medidas.^[180] Somente após a adição ao sistema interfacial com água (Figura 77, espectro (iv)) há formação das espécies de grafeno, cuja atribuição já foi feita anteriormente. Desta forma, verifica-se que a formação do grafeno tem como precursores as cadeias de PPP e o benzeno, necessitando da presença de H_2O para ser formado.

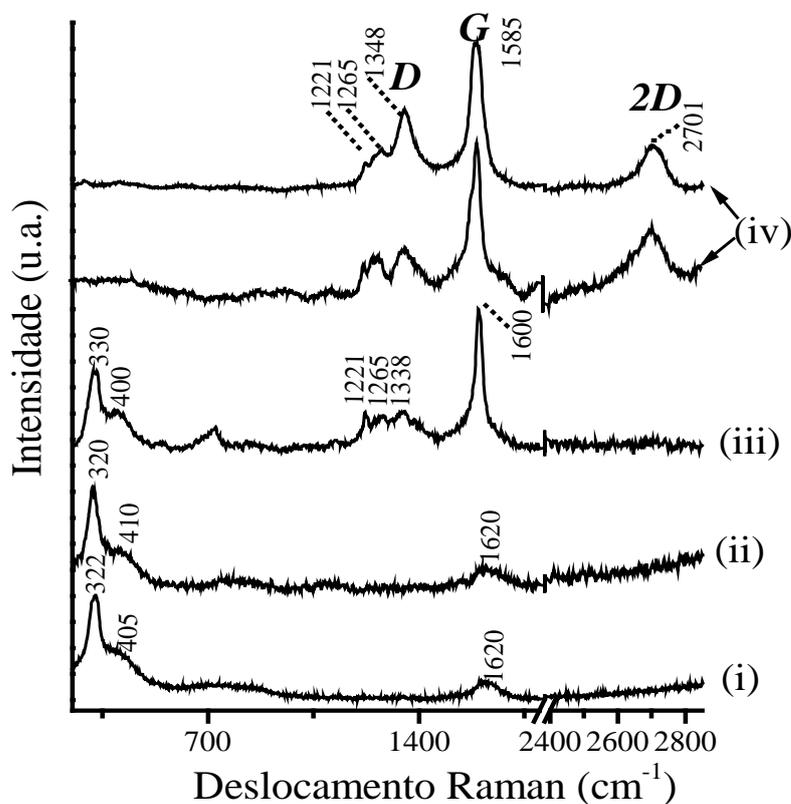


Figura 77. Espectro Raman das espécies envolvidas no processo de síntese de grafeno. (i) FeCl_3 , (ii) benzeno e FeCl_3 (antes do ultrassom), (iii) benzeno e FeCl_3 depois do ultrassom e (iv) grafeno formando juntamente com PPP.

A polimerização do benzeno pode ocorrer de duas formas, pelo mecanismo do cátion radical ou pela polimerização catiônica oxidativa catalisada, conforme evidências levantadas pelo trabalho de Kovacic.^[181] Enquanto o primeiro mecanismo requer somente

um forte oxidante e produz, sobretudo, oligômeros em baixos rendimentos, o segundo mecanismo é realizado com um catalisador, um co-catalisador (que envolve água) e um oxidante, o que é desempenhado por sistemas como o FeCl_3 ou por combinações como $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$ com água (em pequenas quantidades), resultando em maiores rendimentos.^[171,182] A segunda forma ($\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$) também satisfaz as condições para a reação de acoplamento intra/inter-molecular entre anéis aromáticos conhecida como reação de Scholl, já mostrada anteriormente na Introdução na formação de moléculas de nanografeno a partir de polifenilenos dendríticos.^[207] Portanto, o sistema interfacial desenvolvido envolve duas reações consecutivas de polimerização no qual o FeCl_3 tem papel duplo. Primeiro, a polimerização deve ocorrer por mecanismo cátion radical formando PPP (possivelmente oligomérico) em uma fase (benzeno). Segundo, a dispersão benzeno/ FeCl_3 /PPP é adicionada à H_2O , iniciando a segunda reação. Na adição à H_2O , é possível verificar que rapidamente um filme é formado na interface, possivelmente composto por PPP que, então, é introduzido às novas reações neste ambiente confinado, sujeito ao FeCl_3 , benzeno e espécies transientes ácidas como o co-catalisador formado com água, $[\text{H}(\text{FeCl}_3\text{OH})]$.^[181]

Duas consequências podem resultar desta segunda reação. Primeiro, pode ocorrer maior formação de PPP e, segundo, a polimerização pode ser iniciada sobre o PPP pré-formado na etapa de ultrassom. De fato, as duas reações são possíveis, mas a segunda corresponde à formação do grafeno. Kovacic também realizou experimentos buscando compreender o mecanismo de formação de estruturas polinucleares, verificando que a ligação cruzada entre cadeias não era possível. Ao invés disso, amostras com maiores razões C/H foram obtidas submetendo PPP puro às condições de síntese do polímero. Este processo envolve substituição da cadeia de PPP nas posições *orto* e *meta*. Esta substituição leva à formação de estruturas ramificadas nas quais a proximidade de anéis de benzeno facilita a formação de novas ligações C-C através da reação de Scholl.^[208,209] Esta é a razão para a observação de Kovacic de que bifenilo e *p*-terfenilo produzem maior quantidade de estruturas polinucleares, uma vez que tais moléculas não produzem polímeros com substituição exclusivamente *para*, como o benzeno.^[200] Isto reforça a idéia de que as cadeias PPP (formadas na etapa de ultrassom) atuam como sementes de crescimento de grafeno. Neste caso, novas moléculas de benzeno são incorporadas pela segunda reação de polimerização, possivelmente como ramificações curtas. Este mecanismo, chamado aqui de polimerização em duas etapas, é ilustrado na Figura 78. O mesmo sistema com FeCl_3 também é responsável pela etapa final de desidrogenação e acoplamento entre anéis

aromáticos (reação de Scholl), exigindo um maior quantidade deste reagente, conforme foi observado pela análise dos espectros Raman no começo desta seção. A reação de Scholl e seus mecanismos ainda são discutidos na literatura e é tida como uma reação de difícil controle, no entanto pode ser realizada em condições brandas, como as presentes nas sínteses aqui apresentadas. ^[207] A vantagem do sistema interfacial se mostra na estabilização das espécies insolúveis. Neste caso, PPP, um material insolúvel, foi montado como filme permitindo que seus produtos de reação (também insolúveis) permaneçam localizados na interface, impedindo a precipitação dos mesmos, uma vantagem sobre as demais sistemas de sínteses química de nanoestruturas de carbono.

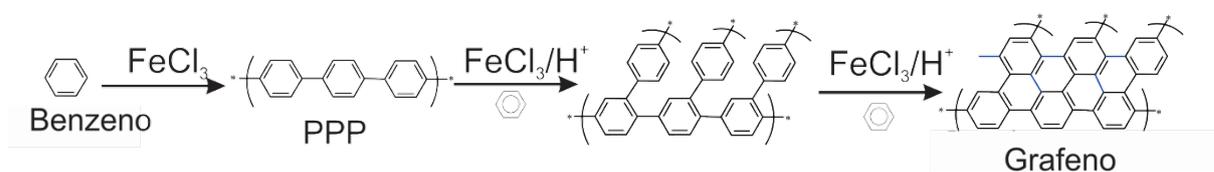


Figura 78. Esquema de conversão de benzeno à grafeno.

Para confirmar o mecanismo de crescimento do grafeno *via* incorporação de benzeno, realizamos experimentos de adição de novas quantidade de FeCl_3 . Para tal, uma massa de 4g foi dividida em várias porções (~160 mg) e adicionadas ao filme interfacial após a formação do grafeno sob agitação. Neste experimento de prova de conceito, as porções de FeCl_3 são adicionados no estado sólido no sistema interfacial. O sistema interfacial “água/filme/benzeno” foi mantido em um dos experimentos, enquanto que o benzeno foi substituído por *n*-hexano no segundo experimento, compondo o sistema “água/filme/hexano”. Os resultados das adições foram acompanhados por espectroscopia UV-Vis dos filmes, apresentados na Figura 79. Foram medidos os espectros antes das adições, na metade das porções e após a adição completa da massa de FeCl_3 .

O espectro UV-Vis antes das adições mostra bandas em 220 e 375 nm atribuídas ao PPP, sendo que as bandas correspondem à transições da BV para BC, a última sendo utilizada para cálculo do *band gap*.^[210] As transições do grafeno, esperadas em 265-270 nm não são observadas, apesar de sua assinatura no espectro Raman. Isto se deve possivelmente à espessura dos dois materiais (PPP e grafeno) no filme e a diferença nos coeficientes de absorção do PPP ($8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$) e grafeno ($3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$).^[210,211]

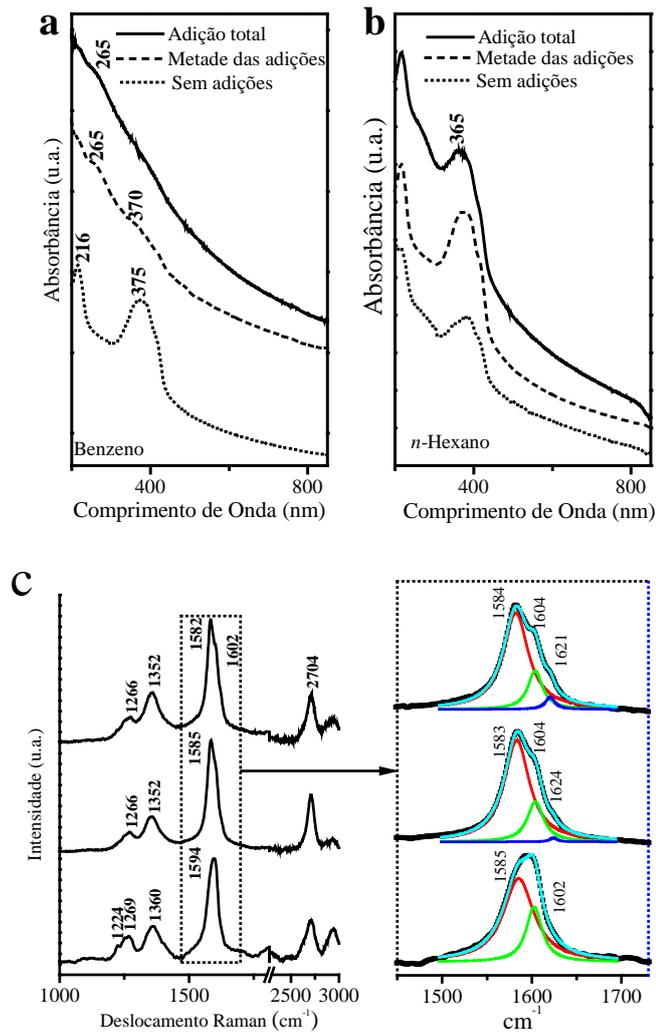


Figura 79. (a) e (b) Experimentos de adição de FeCl_3 em benzeno e *n*-hexano, respectivamente; (c) espectros Raman da adição de FeCl_3 em benzeno.

Os espectros da Figura 79a (adição com benzeno) claramente se alteram com as adições de FeCl_3 , enquanto que os espectros da Figura 79b (adição com hexano) apresentam pouca modificação. Na metade das adições com benzeno, é possível verificar um aumento absorbância na região do UV, onde uma banda é parcialmente definida em 265 nm (transição π - π^* do grafeno). A banda do PPP ainda é presente, porém é menos evidente após a adição completa do FeCl_3 , indicando que a porção de PPP está se convertendo em folhas de grafeno *via* incorporação de benzeno. Isto pode ser afirmado uma vez que no mesmo experimento feito em *n*-hexano, o PPP se manteve, mesmo quando submetido ao mesmo FeCl_3 . Espectros Raman também foram obtidos nas mesmas etapas em que foram medidas os espectros UV-Vis e são apresentados na Figura 79c. Espectros representativos da amostra são apresentados. Verifica-se que a contribuição dos modos do PPP diminui em relação aos modos do grafeno formado, confirmando o mecanismo de

incorporação de massa ao filme. O espectro UV-Vis do filme após as adições é semelhante à grafeno obtido por outras rotas, no entanto a falta de definição da banda em 265 indica a presença de diversas estruturas contribuindo para o espectro. ^[212]

Com base nestas evidências, foi proposto um modelo de mecanismo baseado na reação de Scholl, apresentado na Figura 80. Na literatura, dois mecanismos de reação são usados para descrever a reação de Scholl que emprega ácidos de Lewis como FeCl_3 e AlCl_3 . O primeiro mecanismo se baseia na formação do íon arênio, enquanto o segundo mecanismo envolve a formação de um cátion radical, com a diferença de que o primeiro mecanismo envolve a protonação de um anel aromático através de um ácido de Brønsted-Lowry. ^[208] Muito ainda é discutido na literatura a respeito dos dois mecanismos, na qual há evidências suportando ambos os lados. A grande dificuldade para se definir um deles é que, em ambos, a presença do ácido de Lewis é necessária, enquanto que o ácido de Brønsted-Lowry é necessário em alguns casos. No presente caso, foi utilizado um mecanismo baseado no íon arênio já que a reação mais importante, de transformação do PPP em grafeno, ocorre após a adição ao sistema interfacial contendo água.

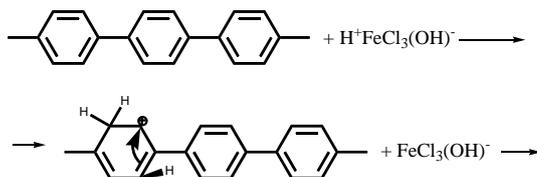
A etapa 1 consiste na formação do co-catalisador, obtido pela reação do FeCl_3 anidro com H_2O . Esta reação consiste na dissolução do cristal em água, acompanhada pela liberação de calor. Esta espécie possivelmente é transiente, presente somente nos instantes de contato do FeCl_3 e água, porém responsável pela protonação das cadeias de PPP, conforme apresentado na etapa 2. A protonação produz o cátion arênio com a formação de uma nova ligação C-H. A carga positiva é deslocalizada na posição *para*, para continuação da reação. Na etapa 3, o ataque nucleofílico ocorre através da formação de uma nova ligação entre um benzeno e a espécie catiônica. A base conjugada do ácido formado anteriormente ($[(\text{FeCl}_3\text{OH})]$) remove o hidrogênio. A carga positiva desloca novamente para posição *para* permitindo que a reação prossiga, semelhante a uma polimerização.

Para a etapa 4 de desidrogenação, não foi apresentada uma proposta na Fig. 80, uma vez que a natureza desta reação não foi estabelecida, embora se assuma que a mesma não tenha uma elevada energia de ativação. ^[208] Entretanto, a reação de oxidação de 1,4-ciclohexadieno para benzeno (espécie presente nesta etapa 4) mostrou-se viável em condições brandas utilizando somente FeCl_3 que sofre redução (Figura 81). Na presença de catalisadores, reações de desidrogenação podem ocorrer em temperatura ambiente, como no caso da conversão de 9,10-diidroantraceno para antraceno. ^[213] Em relação à reação de Scholl, são reportadas reações em que há liberação de H_2 e outras em que a adição de aceptores de hidrogênio, tais como O_2 , auxiliam na reação de desidrogenação. ^[207]

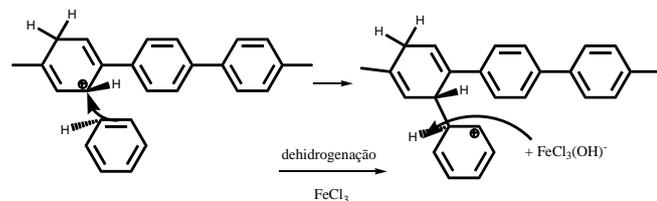
(1) Formação do catalisador



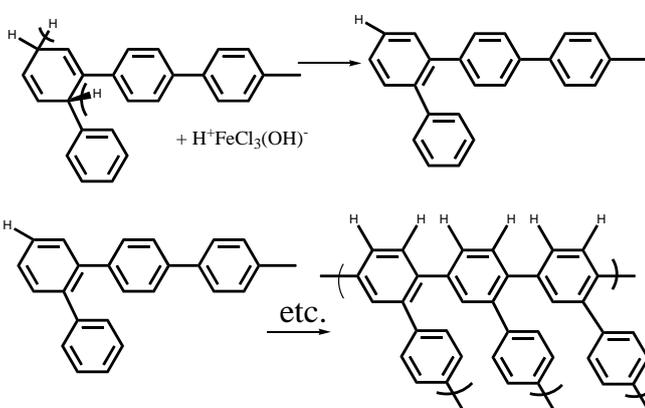
(2) Protonação das cadeias de PPP, formação do íon arênio



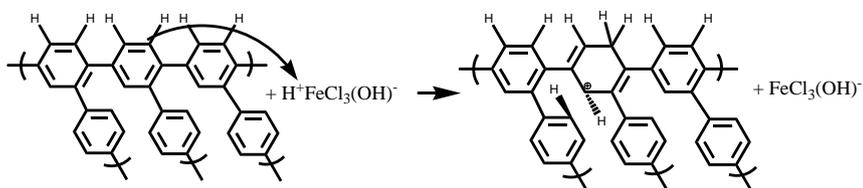
(3) Ataque nucleofílico por benzeno



(4) Desidrogenação



(5) Condensação de anéis aromáticos (reação de Scholl): formação do íon arênio



(6) Ataque nucleofílico intra-molecular e desidrogenação

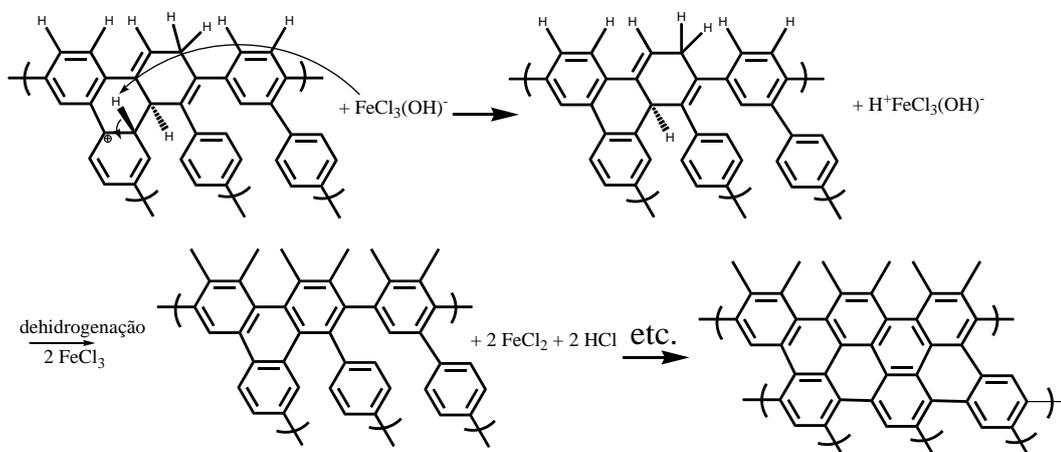


Figura 80. Proposta de mecanismo de formação de grafeno a partir do PPP.

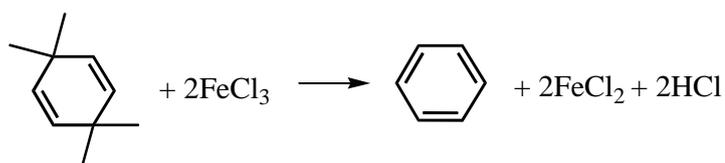


Figura 81. Possível reação de aromatização do 1,4-ciclohexadieno para benzeno

As reações podem prosseguir lateralmente, levando a substituição de outros anéis aromáticos adjacentes. Por fim, a conexão entre diversos anéis aromáticos é feita novamente através do mecanismo arênio (etapas 5 e 6), desta vez ocorrendo a formação do cátion nas estruturas condensadas.

Sendo um mecanismo somente proposto baseado nas ideias levantadas anteriormente, podemos identificar algumas limitações. Por exemplo, o impedimento estérico pode comprometer o crescimento lateral de cadeias, limitando o tamanho das folhas de grafeno. Outro fator que pode ser considerado é a reação de Scholl entre duas ou mais folhas em crescimento, dando origem a estruturas maiores como as observadas nas imagens de MET. Como provavelmente duas folhas não terão formatos complementares, a ligação entre elas resultará na formação de poros dentro de sua estrutura, similar a estruturas de polímeros 2D.^[120] Tendo isso em mente, é possível oferecer uma interpretação ao valor de L_D obtido pelo espectro Raman (4,8 nm) e a ausência de grupos oxidados no espectro IV. Neste caso, 4,8 nm é o tamanho médio das porções cristalinas criadas dentro da estrutura macroscópica deste grafeno “poroso”, sendo que a composição das bordas é limitada somente pela geometria e tamanho finito das folhas precursoras. Como comparação, grafeno obtido por outras rotas (como a exfoliação do óxido de grafite) possuem ilhas intactas de grafeno com áreas de 1 a 6 nm², limitadas por grupos oxidados.^[214] Grafenos com estruturas porosas podem ser vistos como grandes membranas moleculares com um tamanho de poro médio definido pela síntese.^[122]

Desta forma, folhas de grafeno foram quimicamente sintetizadas a partir de benzeno utilizando a interface líquido-líquido de duas formas, como local de montagem de um polímero 2D e como meio reacional (polimerização em duas etapas). Este resultado é importante, considerando que estruturas moleculares singulares de grandes dimensões, na ordem de centenas de nanômetros, foram obtidas a partir de precursores simples como benzeno e em condições brandas de reação (agitação magnética de um sistema tipo água/óleo em temperatura ambiente). A interface atua como um meio complexo, conforme

abordado anteriormente, oferecendo uma solução simples para a formação e estabilização de estruturas de grande tamanho superando, assim, uma limitação normalmente encontrada por outras rotas de síntese química de grafeno. Por exemplo, folhas de grafeno acima de 3,2 nm tornam-se insolúveis, impedindo um crescimento controlado subsequente, bem como sua caracterização. ^[215]

5. Conclusões & perspectivas

Este trabalho permite concluir que a interface líquido-líquido pode atuar na formação de estruturas complexas na forma de filmes finos auto-montados, onde a interface pode servir tanto como meio reacional de dimensões limitadas (plano interfacial) e como meio de estabilização de moléculas e cristais de grandes dimensões, impedindo a precipitação dos mesmos. Desta forma, este sistema permite ampliar as possibilidades de síntese de materiais novos e trazer à forma de filmes finos materiais que, devido sua insolubilidade, não eram explorados.

Isto permitiu a solução de dois problemas relacionados a filmes finos e processabilidade: (1) a formação de um filme fino de PANI e NTC contendo uma organização complexa em escala nanométrica (tubo encapsado por PANI) permitindo seu uso como eletrodo transparente de alto desempenho e (2) formação de filmes finos de politiofeno não-substituído com espessura ajustável e propriedades dependentes do solvente orgânico utilizado, sendo usado como camada ativa em células solares. Adicionalmente, foi observado que estruturas híbridas, com grafeno quimicamente sintetizado, podem também ser formadas neste sistema, através de um mecanismo proposto de polimerização em duas etapas.

No sistema PANI/NTC, a presença dos dois materiais mostrou uma vantagem mútua, onde os NTC estabilizam camadas finas de PANI, enquanto esta media a condução entre os tubos. Sua estrutura híbrida mostrou-se eficiente na substituição do ITO em uma célula solar, com ganho de eficiência e funcionalidade (flexibilidade). Enquanto a resistência dos filmes foi otimizada após sua obtenção (por dopagem secundária), sua síntese pode ser também otimizada, onde camadas mais espessas ou mais finas de PANI podem também afetar a resistência de folha tornando o material ainda mais condutor. Estruturas híbridas do tipo NTC encapsado por polímero também podem ser vantajosas não somente na condução de eletricidade, mas também na absorção de luz, onde NTC podem atuar como centros de dissociação de éxcitons.

A síntese química de grafeno é inovadora no sentido de que a partir de benzeno e seu polímero (um poli-fenileno) em uma interface líquido-líquido, foi possível obter folhas de

grafeno em dimensões (centenas de nanômetros) não encontradas até o momento na literatura para o caso da síntese química. No caso do politiofeno feito em benzeno, um novo tipo de nanocompósito foi obtido, uma vez que todas as estruturas híbridas do tipo polímero/nanoestrutura de carbono sempre foram obtidas com, pelo menos, uma das fases já sintetizada. A formação de grafeno quimicamente sintetizado representa um importante passo para construção de grandes estruturas covalentemente ligadas.

Por fim, foi utilizado, talvez, o monômero mais simples (benzeno) para síntese destes grafenos. Outros monômeros com outros tipos de funcionalização podem ser utilizados como precursores para estes polímeros 2D, facilitando a construção de macromoléculas de grandes dimensões ou com bordas definidas, algo cujo controle não foi explorado neste trabalho. Além disso, outros compostos heterocíclicos aromáticos podem ser incorporados a este sistema de síntese, como piridina ou o tiopirano, dando origem a grafenos contendo N ou S em sua estrutura.

6. Referências bibliográficas

- [1] HUMMEL, R. E., **Understanding Materials Science: History, Properties, Applications**, Springer-Verlag GmbH, 1998.
- [2] SMITH, C., Metallurgy as a human experience. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, p.603-623, 1975.
- [3] RAO, C. N. R., MULLER, A., CHEETHAM, A. K., **The Chemistry of nanomaterials : Synthesis, properties and applications.**, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [4] KOGA, K., GAO, G. T., TANAKA, H., ZENG, X. C., Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes. **Nature**, v. 412, p.802-805, 2001.
- [5] VENZEL, B. I., EGOROV, E. A., ZHIZHENKOV, V. V., KLEINER, V. D., Determination of the melting point of ice in porous glass in relation to the size of the pores. **Journal of engineering physics**, v. 48, p.346-350, 1985.
- [6] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p.162-163, 1985.
- [7] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56, 1991.
- [8] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [9] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MACDIARMID, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p.1098, 1977.
- [10] FAHLMAN, M., JASTY, S., EPSTEIN, A. J., Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: an X-ray photoelectron spectroscopy study. **Synthetic Metals**, v. 85, p.1323-1326, 1997.
- [11] HAMAKAWA, Y., **Thin-Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications**, Springer, 2004.
- [12] CLARKE, T. M., DURRANT, J. R., Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chem. Rev.**, v. 110, p.6736-6767, 2010.
- [13] SKOTHEIM, T. A., REYNOLDS, J. R., **Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers : processing and applications**, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [14] FREUND, M. S., **Self-doped conducting polymers**, Wiley, Chichester, England ;, 2007.
- [15] SHIMANO, J. Y., MACDIARMID, A. G., Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? **Synthetic Metals**, v. 123, p.251-262, 2001.

- [16] SWART, J. W., **Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações**, Ed. UNICAMP, Campinas, 2008.
- [17] KERTESZ, M., CHOI, C. H., YANG, S., Conjugated Polymers and Aromaticity. **Chemical Reviews**, v. 105, p.3448-3481, 2005.
- [18] PEIERLS, R. E., **Quantum Theory of Solids**, Clarendon Press, 1955.
- [19] CASTIGLIONI, C., ZERBI, G., GUSSONI, M., Peierls distortion in trans polyacetylene: Evidence from infrared intensities. **Solid State Communications**, v. 56, p.863-866, 1985.
- [20] ANSLYN, E. V., DOUGHERTY, D. A., **Modern Physical Organic Chemistry**, University Science, 2006.
- [21] MOLITON, A., HIORNS, R. C., Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, p.1397-1412, 2004.
- [22] BREDAS, J. L., Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, p.3808-3811, 1985.
- [23] BREDAS, J. L., HEEGER, A. J., WUDL, F., Towards organic polymers with very small intrinsic band gaps. I. Electronic structure of polyisothianaphthene and derivatives. **The Journal of Chemical Physics**, v. 85, p.4673-4678, 1986.
- [24] RONCALI, J., Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p.1761-1775, 2007.
- [25] CANESTRARO, C. D., Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos, Departamento de Física, 2010.
- [26] BAUGHMAN, R. H., SHACKLETTE, L. W., Conductivity as a function of conjugation length: Theory and experiment for conducting polymer complexes. **Physical Review B**, v. 39, p.5872-5886, 1989.
- [27] FURUKAWA, Y., AKIMOTO, M., HARADA, I., Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene. **Synthetic Metals**, v. 18, p.151-156, 1987.
- [28] BREDAS, J. L., STREET, G. B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p.309-315, 1985.
- [29] MACDIARMID, A. G., "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 40, p. 2581-2590, 2001.
- [30] WALLACE, G. G., **Conductive electroactive polymers : intelligent polymer systems**, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [31] WAN, M., ZHU, C., YANG, J., BAI, C., STM image of polyaniline with large size counter-ions. **Synthetic Metals**, v. 69, p.157-158, 1995.
- [32] POUGET, J. P., JOZEFOWICZ, M. E., EPSTEIN, A. J., TANG, X., MACDIARMID, A. G., X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, p.779-789, 1991.

- [33] TORRESI, R. M., SOUZA, S. D., SILVA, J. E. P. D., TORRESI, S. I. C. D., Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.2213-2218, 2005.
- [34] KITANI, A., KAYA, M., SASAKI, K., Performance Study of Aqueous Polyaniline Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, p.1069-1073, 1986.
- [35] CHEN, D., LEI, S., CHEN, Y., A Single Polyaniline Nanofiber Field Effect Transistor and Its Gas Sensing Mechanisms. **Sensors**, v. 11, p.6509-6516, 2011.
- [36] HUH, D. H., CHAE, M., BAE, W. J., JO, W. H., LEE, T.-W., A soluble self-doped conducting polyaniline graft copolymer as a hole injection layer in polymer light-emitting diodes. **Polymer**, v. 48, p.7236-7240, 2007.
- [37] MÄKELÄ, T., PIENIMAA, S., TAKA, T., JUSSILA, S., ISOTALO, H., Thin polyaniline films in EMI shielding. **Synthetic Metals**, v. 85, p.1335-1336, 1997.
- [38] ALBUQUERQUE, J. E., MATTOSO, L. H. C., BALOGH, D. T., FARIA, R. M., MASTERS, J. G., MACDIARMID, A. G., A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 113, p.19-22, 2000.
- [39] KRINICHNYI, V. I., CHERMERISOV, S. D., LEBEDEV, Y. S., EPR and charge-transport studies of polyaniline. **Physical Review B**, v. 55, p.16233-16244, 1997.
- [40] KRINICHNYI, V. I., TOKAREV, S. V., ROTH, H. K., SCHRÖDNER, M., WESSLING, B., EPR study of charge transfer in polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid. **Synthetic Metals**, v. 156, p.1368-1377, 2006.
- [41] VARELA-ÁLVAREZ, A., SORDO, J. A., SCUSERIA, G. E., Doping of Polyaniline by Acid-Base Chemistry: Density Functional Calculations with Periodic Boundary Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.11318-11327, 2005.
- [42] STEJSKAL, J., GILBERT, R. G., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p.857-867, 2002.
- [43] TRAN, H. D., D'ARCY, J. M., WANG, Y., BELTRAMO, P. J., STRONG, V. A., KANER, R. B., The oxidation of aniline to produce "polyaniline": a process yielding many different nanoscale structures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.3534-3550, 2011.
- [44] LI, D., HUANG, J., KANER, R. B., Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, p.135-145, 2009.
- [45] SAPURINA, I. Y., SHISHOV, M. A. 2012. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. in Gomes, A. d. S. (ed.). *New Polymer for Special Applications*. InTech.
- [46] ČIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p.1375-1387, 2008.
- [47] SAPURINA, I. Y., JAROSLAV, S., The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products. **Russian Chemical Reviews**, v. 79, p.1123, 2010.

- [48] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p.85-92, 1995.
- [49] XIA, Y., WIESINGER, J. M., MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method. **Chemistry of Materials**, v. 7, p.443-445, 1995.
- [50] MIN, Y., XIA, Y., MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Vapor phase “secondary doping” of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p.159-160, 1995.
- [51] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p.85-92, 1995.
- [52] AYAD, M. M., SALAHUDDIN, N. A., ABOU-SEIF, A. K., ALGHAYSH, M. O., Chemical synthesis and characterization of aniline and o-anthranilic acid copolymer. **European Polymer Journal**, v. 44, p.426-435, 2008.
- [53] MCCULLOUGH, R. D., The Chemistry of Conducting Polythiophenes. **Advanced Materials**, v. 10, p.93-116, 1998.
- [54] WU, F., CHEN, J., CHEN, R., WU, S., LI, L., CHEN, S., ZHAO, T., Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure: Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p.6057-6063, 2011.
- [55] FICHO, D. (ed.) 1999. Handbook of oligo- and polythiophenes. Wiley-VCH.
- [56] DEVILLANOVA, F. A. (ed.) 2007. Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium. RSC Publishing, Cambridge.
- [57] PEREPICHKA, I. F., PEREPICHKA, D. F. (eds.) 2009. Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics. Wiley-VCH.
- [58] RONCALI, J., Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 92, p.711-738, 1992.
- [59] GROENEWOUD, L. M. H., ENGBERS, G. H. M., FEIJEN, J., Plasma Polymerization of Thiophene Derivatives. **Langmuir**, v. 19, p.1368-1374, 2003.
- [60] NEJATI, S., LAU, K. K. S., Chemical Vapor Deposition Synthesis of Tunable Unsubstituted Polythiophene. **Langmuir**, v. 27, p.15223-15229, 2011.
- [61] NATARAJAN, S., KIM, S. H., Synthesis-in-place of highly-conjugated oligothiophene micropatterns via photo-activated Ullmann coupling on copper surface. **Chemical Communications**, v., p.729-731, 2006.
- [62] GEVORGYAN, S. A., KREBS, F. C., Bulk Heterojunctions Based on Native Polythiophene. **Chemistry of Materials**, v. 20, p.4386-4390, 2008.
- [63] KOVACIK, P., WILLIS, S. M., MATICHAK, J. D., ASSENDER, H. E., WATT, A. A. R., Effect of side groups on the vacuum thermal evaporation of polythiophenes for organic electronics. **Organic Electronics**, v. 13, p.687-696, 2012.

- [64] KOVACIK, P., WILLIS, S. M., MATICHAK, J. D., ASSENDER, H. E., WATT, A. A. R., Effect of side groups on the vacuum thermal evaporation of polythiophenes for organic electronics. **Organic Electronics**, v. 13, p.687-696, 2012.
- [65] NIEMI, V. M., KNUUTTILA, P., OSTERHOLM, J.-E., KORVOLA, J., Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. **Polymer**, v. 33, p.1559, 1992.
- [66] OLINGA, T., FRANÇOIS, B., Kinetics of polymerization of thiophene by FeCl₃ in chloroform and acetonitrile. **Synthetic Metals**, v. 69, p.297-298, 1995.
- [67] INZELT, G., **Conducting polymers: a new era in electrochemistry**, Springer, 2008.
- [68] HEEGER, A. J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p.2591-2611, 2001.
- [69] CAO, Y., TREACY, G. M., SMITH, P., HEEGER, A. J., Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 60, p.2711-2713, 1992.
- [70] BHADRA, S., KHASTGIR, D., SINGHA, N. K., LEE, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p.783-810, 2009.
- [71] MARKS, R. N., ET AL., The photovoltaic response in poly(p-phenylene vinylene) thin-film devices. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 6, p.1379, 1994.
- [72] PATRA, A., WIJSBOOM, Y. H., LEITUS, G., BENDIKOV, M., Tuning the Band Gap of Low-Band-Gap Polyselenophenes and Polythiophenes: The Effect of the Heteroatom. **Chemistry of Materials**, v. 23, p.896-906, 2011.
- [73] ONG, K.-H., LIM, S.-L., TAN, H.-S., WONG, H.-K., LI, J., MA, Z., MOH, L. C. H., LIM, S.-H., DE MELLO, J. C., CHEN, Z.-K., A Versatile Low Bandgap Polymer for Air-Stable, High-Mobility Field-Effect Transistors and Efficient Polymer Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 23, p.1409-1413, 2011.
- [74] McNEILL, C. R., HALLS, J. J. M., WILSON, R., WHITING, G. L., BERKEBILE, S., RAMSEY, M. G., FRIEND, R. H., GREENHAM, N. C., Efficient Polythiophene/Polyfluorene Copolymer Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices: Device Physics and Annealing Effects. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p.2309-2321, 2008.
- [75] MA, W., YANG, C., GONG, X., LEE, K., HEEGER, A. J., Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p.1617-1622, 2005.
- [76] PO, R., CARBONERA, C., BERNARDI, A., TINTI, F., CAMAIONI, N., Polymer- and carbon-based electrodes for polymer solar cells: Toward low-cost, continuous fabrication over large area. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 100, p.97-114, 2012.
- [77] GÜNES, S., NEUGEBAUER, H., SARICIFTCI, N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 107, p.1324-1338, 2007.
- [78] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p.183-191, 2007.
- [79] WALLACE, P. R., The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, p.622-634, 1947.

- [80] WANG, X.-L., DOU, S. X., ZHANG, C., Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. **NPG Asia Materials** v. 2, p.31-38, 2010.
- [81] ZHANG, B. Y., LIU, T., MENG, B., LI, X., LIANG, G., HU, X., WANG, Q. J., Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector. **Nature Communications**, v. 4, p.1811, 2013.
- [82] NOVOSELOV, K. S., FALKO, V. I., COLOMBO, L., GELLERT, P. R., SCHWAB, M. G., KIM, K., A roadmap for graphene. **Nature**, v. 490, p.192-200, 2012.
- [83] DOMINGUES, S. H., SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v. 47, p.2592-2594, 2011.
- [84] REINA, A., JIA, X., HO, J., NEZICH, D., SON, H., BULOVIC, V., DRESSELHAUS, M. S., KONG, J., Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. **Nano Letters**, v. 9, p.30-35, 2008.
- [85] HUANG, P. Y., RUIZ-VARGAS, C. S., VAN DER ZANDE, A. M., WHITNEY, W. S., LEVENDORF, M. P., KEVEK, J. W., GARG, S., ALDEN, J. S., HUSTEDT, C. J., ZHU, Y., PARK, J., MCEUEN, P. L., MULLER, D. A., Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. **Nature**, v. 469, p.389-392, 2011.
- [86] SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S. I., SEAL, S., Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, p.1178-1271, 2011.
- [87] CHEN, L., HERNANDEZ, Y., FENG, X., MÜLLEN, K., From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p.7640-7654, 2012.
- [88] SAKAMOTO, J., VAN HEIJST, J., LUKIN, O., SCHLÜTER, A. D., Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p.1030-1069, 2009.
- [89] MATEI, D. G., WEBER, N.-E., KURASCH, S., WUNDRACK, S., WOSZCZYNA, M., GROTHE, M., WEIMANN, T., AHLERS, F., STOSCH, R., KAISER, U., TURCHANIN, A., Functional Single-Layer Graphene Sheets from Aromatic Monolayers. **Advanced Materials**, v. 25, p.4146-4151, 2013.
- [90] DAI, H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.1035-1044, 2002.
- [91] LOISEAU, A., **Understanding carbon nanotubes : from basics to applications**, Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [92] JORIO, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S. (eds.) 2008. **Carbon Nanotubes - Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**. Springer.
- [93] LIU, H., NISHIDE, D., TANAKA, T., KATAURA, H., Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. **Nature Communications**, v. 2, p.309, 2011.
- [94] OMACHI, H., NAKAYAMA, T., TAKAHASHI, E., SEGAWA, Y., ITAMI, K., Initiation of carbon nanotube growth by well-defined carbon nanorings. **Nature Chemistry**, v. 5, p.572-576, 2013.

- [95] LUO, Z., YU, T., SHANG, J., WANG, Y., LIM, S., LIU, L., GURZADYAN, G. G., SHEN, Z., LIN, J., Large-Scale Synthesis of Bi-layer Graphene in Strongly Coupled Stacking Order. **Advanced Functional Materials**, v. 21, p.911-917, 2011.
- [96] CHEN, Y.-C., DE OTEYZA, D. G., PEDRAMRAZI, Z., CHEN, C., FISCHER, F. R., CROMMIE, M. F., Tuning the Band Gap of Graphene Nanoribbons Synthesized from Molecular Precursors. **ACS Nano**, v. 7, p.6123-6128, 2013.
- [97] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.
- [98] DE VOLDER, M. F. L., TAWFICK, S. H., BAUGHMAN, R. H., HART, A. J., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, v. 339, p.535-539, 2013.
- [99] SCOTT, L. T., JACKSON, E. A., ZHANG, Q., STEINBERG, B. D., BANCU, M., LI, B., A Short, Rigid, Structurally Pure Carbon Nanotube by Stepwise Chemical Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p.107-110, 2011.
- [100] TYLER, T. P., BROCK, R. E., KARMEL, H. J., MARKS, T. J., HERSAM, M. C., Electronically Monodisperse Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films as Transparent Conducting Anodes in Organic Photovoltaic Devices. **Advanced Energy Materials**, v. 1, p.785-791, 2011.
- [101] HU, L., HECHT, D. S., GRÜNER, G., Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p.5790-5844, 2010.
- [102] HECHT, D. S., HU, L., IRVIN, G., Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 23, p.1482-1513, 2011.
- [103] DE, S., LYONS, P. E., SOREL, S., DOHERTY, E. M., KING, P. J., BLAU, W. J., NIRMALRAJ, P. N., BOLAND, J. J., SCARDACI, V., JOIMEL, J., COLEMAN, J. N., Transparent, Flexible, and Highly Conductive Thin Films Based on Polymer–Nanotube Composites. **ACS Nano**, v. 3, p.714-720, 2009.
- [104] 'In-depth Analysis: Touch-Screen Panel Industry Trends and Business Strategies (último acesso em 05/02/2012).
- [105] KUMAR, A., ZHOU, C., The Race To Replace Tin-Doped Indium Oxide: Which Material Will Win? **ACS Nano**, v. 4, p.11-14, 2010.
- [106] ČIRIĆ-MARJANOVIĆ, G., Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. **Synthetic Metals**, v. 170, p.31-56, 2013.
- [107] WANG, F., GU, H., SWAGER, T. M., Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistive Sensors for Chemical Warfare Agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p.5392-5393, 2008.
- [108] ZHANG, H., CAO, G., WANG, Z., YANG, Y., SHI, Z., GU, Z., Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.1056-1059, 2008.
- [109] SIVAKKUMAR, S. R., KIM, W. J., CHOI, J.-A., MACFARLANE, D. R., FORSYTH, M., KIM, D.-W., Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi-walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 171, p.1062-1068, 2007.

- [110] LAIRD, E. D., LI, C. Y., Structure and Morphology Control in Crystalline Polymer–Carbon Nanotube Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 46, p.2877-2891, 2013.
- [111] MA, Y., CHEUNG, W., WEI, D., BOGOZI, A., CHIU, P. L., WANG, L., PONTORIERO, F., MENDELSON, R., HE, H., Improved Conductivity of Carbon Nanotube Networks by In Situ Polymerization of a Thin Skin of Conducting Polymer. **ACS Nano**, v. 2, p.1197-1204, 2008.
- [112] GAJENDRAN, P., SARASWATHI, R., Polyaniline–carbon nanotube composites. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, p.2377–2395, 2008.
- [113] OUEINY, C., BERLIOZ, S., PERRIN, F.-X., Carbon nanotube–polyaniline composites. **Progress in Polymer Science**, v.,
- [114] STYLIANAKIS, M. M., KYMAKIS, E., Efficiency enhancement of organic photovoltaics by addition of carbon nanotubes into both active and hole transport layer. **Applied Physics Letters**, v. 100, p.093301, 2012.
- [115] RATIER, B., NUNZI, J.-M., ALDISSI, M., KRAFT, T. M., BUNCEL, E., Organic solar cell materials and active layer designs—improvements with carbon nanotubes: a review. **Polymer International**, v. 61, p.342-354, 2012.
- [116] CANESTRARO, C. D., SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., DA LUZ, M. G. E., ROMAN, L. S., Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Applied Surface Science**, v. 252, p.5575-5578, 2006.
- [117] XU, M., LIANG, T., SHI, M., CHEN, H., Graphene-Like Two-Dimensional Materials. **Chemical Reviews**, v. 113, p.3766-3798, 2013.
- [118] GEE, G., RIDEAL, E. K., Reactions in Monolayers of Drying Oils. I. The Oxidation of the Maleic Anhydride Compound of β -Elaeostearin. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences**, v. 153, p.116-128, 1935.
- [119] KISSEL, P., ERNI, R., SCHWEIZER, W. B., ROSSELL, M. D., KING, B. T., BAUER, T., GÖTZINGER, S., SCHLÜTER, A. D., SAKAMOTO, J., A two-dimensional polymer prepared by organic synthesis. **Nature Chemistry**, v. 4, p.287-291, 2012.
- [120] COLSON, J. W., DICHTTEL, W. R., Rationally synthesized two-dimensional polymers. **Nature Chemistry**, v. 5, p.453-465, 2013.
- [121] ZHOU, T.-Y., LIN, F., LI, Z.-T., ZHAO, X., Single-Step Solution-Phase Synthesis of Free-Standing Two-Dimensional Polymers and Their Evolution into Hollow Spheres. **Macromolecules**, v. 46, p.7745-7752, 2013.
- [122] BIERI, M., TREIER, M., CAI, J., AIT-MANSOUR, K., RUFFIEUX, P., GRONING, O., GRONING, P., KASTLER, M., RIEGER, R., FENG, X., MULLEN, K., FASEL, R., Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. **Chemical Communications**, v., p.6919-6921, 2009.
- [123] BUNCK, D. N., DICHTTEL, W. R., Bulk Synthesis of Exfoliated Two-Dimensional Polymers Using Hydrazone-Linked Covalent Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p.14952-14955, 2013.
- [124] EISENTHAL, K. B., Liquid interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 26, p.636-643, 1993.

- [125] MYERS, D., **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, Wiley, 1999.
- [126] MOORE, F. G., RICHMOND, G. L., Integration or Segregation: How Do Molecules Behave at Oil/Water Interfaces? **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p.739-748, 2008.
- [127] BINKS, B. P., Colloidal particles at liquid interfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p.6298-6299, 2007.
- [128] AVEYARD, R., Can Janus particles give thermodynamically stable Pickering emulsions? **Soft Matter**, v. 8, p.5233-5240, 2012.
- [129] BINDER, W. H., Supramolecular Assembly of Nanoparticles at Liquid-Liquid Interfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p.5172-5175, 2005.
- [130] MATSUI, J., YAMAMOTO, K., INOKUMA, N., ORIKASA, H., KYOTANI, T., MIYASHITA, T., Fabrication of densely packed multi-walled carbon nanotube ultrathin films using a liquid-liquid interface. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p.3806-3811, 2007.
- [131] FANG, P.-P., CHEN, S., DENG, H., SCANLON, M. D., GUMY, F., LEE, H. J., MOMOTENKO, D., AMSTUTZ, V., CORTÉS-SALAZAR, F., PEREIRA, C. M., YANG, Z., GIRAULT, H. H., Conductive Gold Nanoparticle Mirrors at Liquid/Liquid Interfaces. **ACS Nano**, v. 7, p.9241-9248, 2013.
- [132] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [133] VARADACHARI, C., GOSWAMI, G., GHOSH, K., Dissolution of iron oxides. **Clay Research**, v. 25, p.1-22, 2006.
- [134] SALVATIERRA, R. V., Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono obtidos por Polimerização Interfacial, Departamento de Química, 2010.
- [135] RAMAMURTHY, P. C., MALSHE, A. M., HARRELL, W. R., GREGORY, R. V., MCGUIRE, K., RAO, A. M., Polyaniline/single-walled carbon nanotube composite electronic devices. **Solid-State Electronics**, v. 48, p.2019-2024, 2004.
- [136] SMITH, E., DENT, G., **Modern Raman spectroscopy : a practical approach**, J. Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- [137] MILLEN, R. P., FARIA, D. L. A. D., TEMPERINI, M. L. A., Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. **Química Nova**, v. 28, p.289-295, 2005.
- [138] PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., CANCELO, L. G., JORIO, A., SAITO, R., Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p.1276-1290, 2007.
- [139] JORIO, A., Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. **ISRN Nanotechnology**, v. 2012, p.16, 2012.
- [140] SAITO, R., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy for probing chemical/physically induced phenomena in carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 14, p.1130, 2003.

- [141] BERNARD, M. C., HUGOT-LE GOFF, A., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.595-603, 2006.
- [142] DO NASCIMENTO, G. M., KOBATA, P. Y. G., TEMPERINI, M. L. A., Structural and Vibrational Characterization of Polyaniline Nanofibers Prepared from Interfacial Polymerization. **The journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p.11551-11557, 2008.
- [143] HUANG, W. S., MACDIARMID, A. G., Optical properties of polyaniline. **Polymer**, v. 34, p.1833-1845, 1993.
- [144] STAFSTRÖM, S., BRÉDAS, J. L., EPSTEIN, A. J., WOO, H. S., TANNER, D. B., HUANG, W. S., MACDIARMID, A. G., Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies. **Physical Review Letters**, v. 59, p.1464-1467, 1987.
- [145] LINDFORS, T., KVARNSTRÖM, C., IVASKA, A., Raman and UV-vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 518, p.131-138, 2002.
- [146] COLLE, R., PARRUCCINI, P., BENASSI, A., CAVAZZONI, C., Optical Properties of Emeraldine Salt Polymers from Ab Initio Calculations: Comparison with Recent Experimental Data. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p.2800-2805, 2007.
- [147] CATTENA, C. J., BUSTOS-MARÚN, R. A., PASTAWSKI, H. M., Crucial role of decoherence for electronic transport in molecular wires: Polyaniline as a case study. **Physical Review B**, v. 82, p.144201, 2010.
- [148] SILVA, J. E. P. D., TEMPERINI, M. L. A., TORRESI, S. I. C. D., Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1887-1891, 1999.
- [149] XIA, Y., WIESINGER, J. M., MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method. **Chemistry of Materials**, v. 7, p.443-445, 1995.
- [150] SILVA, J. E. P. D., FARIA, D. L. A. D., TORRESI, S. I. C. D., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, p.3077-3083, 2000.
- [151] JIANG, Z., HORNSBY, P., MCCOOL, R., MURPHY, A., Mechanical and thermal properties of polyphenylene sulfide/multiwalled carbon nanotube composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p.2676-2683, 2012.
- [152] CHINN, D., DUBOW, J., LI, J., JANATA, J., JOSOWICZ, M., Comparison of Chemically and Electrochemically Prepared Polyaniline Films. 2. Optical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 7, p.1510-1518, 1995.
- [153] GIGUÈRE, P. A., SAVOIE, R., LES SPECTRES INFRAROUGES DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES OLÉUMS. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 38, p.2467-2476, 1960.
- [154] NASCIMENTO, G. M. D., TEMPERINI, M. L. A., KOBATA, P. Y. G., MILLEN, R. P., Raman dispersion in polyaniline base forms. **Synthetic Metals**, v. 157, p.247-251, 2007.
- [155] RODRIGUES, M. A., DE PAOLI, M.-A., Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). **Synthetic Metals**, v. 43, p.2957-2962, 1991.

- [156] MATOS, C. F., GALEMBECK, F., ZARBIN, A. J. G., Multifunctional materials based on Iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites. **Carbon**, v.50, p.4685-4695, 2012.
- [157] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 65, p.103-116, 1994.
- [158] YAMAMOTO, N. A. D., MACEDO, A. G., ROMAN, L. S., Thickness effect on F8T2/C₆₀ bilayer photovoltaic devices. **Journal of Nanotechnology**, v. DOI.10.1155/2012/513457, 2012.
- [159] TAN, Z. A., ZHANG, W., ZHANG, Z., QIAN, D., HUANG, Y., HOU, J., LI, Y., High-Performance Inverted Polymer Solar Cells with Solution-Processed Titanium Chelate as Electron-Collecting Layer on ITO Electrode. **Advanced Materials**, v. 24, p.1476-1481, 2012.
- [160] BEJBOUJI, H., VIGNAU, L., MIANE, J. L., DANG, M.-T., OUALIM, E. M., HARMOUCHI, M., MOUHSEN, A., Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, p.176-181, 2010.
- [161] ANGMO, D., KREBS, F. C., Flexible ITO-free polymer solar cells. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, p.1-14, 2013.
- [162] MACEDO, A. G., MARCHIORI, C. F. N., GROVA, I. R., AKCELRUD, L., KOEHLER, M., ROMAN, L. S., Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C[_{sub} 60] photovoltaic cells. **Applied Physics Letters**, v. 98, p.253501, 2011.
- [163] WEI, Y., CHAN, C. C., TIAN, J., JANG, G. W., HSUEH, K. F., Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 3, p.888-897, 1991.
- [164] ALAKHRAS, F., HOLZE, R., In situ UV-vis- and FT-IR-spectroscopy of electrochemically synthesized furan-thiophene copolymers. **Synthetic Metals**, v. 157, p.109-119, 2007.
- [165] LOUARN, G., MEVELLEC, J. Y., BUISSON, J. P., LEFRANT, S., Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes. **Synthetic Metals**, v. 55, p.587-592, 1993.
- [166] GARREAU, S., LECLERC, M., ERRIEN, N., LOUARN, G., Planar-to-Nonplanar Conformational Transition in Thermochromic Polythiophenes: A Spectroscopic Study. **Macromolecules**, v. 36, p.692-697, 2003.
- [167] SHI, G., XU, J., FU, M., Raman Spectroscopic and Electrochemical Studies on the Doping Level Changes of Polythiophene Films during Their Electrochemical Growth Processes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p.288-292, 2002.
- [168] BAZZAOU, E. A., MARSAULT, J. P., AEIYACH, S., LACAZE, P. C., Resonance Raman study of polythiophene films in the doped and undoped states. Relations between spectral data and physicochemical properties. **Synthetic Metals**, v. 66, p.217-224, 1994.
- [169] LI, Y., ZOU, Y., Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility. **Advanced Materials**, v. 20, p.2952-2958, 2008.
- [170] KOVACIC, P., WU, C., STEWART, R. W., Reaction of Ferric Chloride with Alkylbenzenes_{1,2}. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, p.1917-1923, 1960.

- [171] KOVACIC, P., KYRIAKIS, A., Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Aluminum Chloride-Cupric Chloride. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p.454-458, 1963.
- [172] KOVACIC, P., KOCH, F. W., Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Ferric Chloride. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 28, p.1864-1867, 1963.
- [173] HOGGARD, P. E., GRUBER, M., VOGLER, A., The photolysis of iron(III) chloride in chloroform. **Inorganica Chimica Acta**, v. 346, p.137-142, 2003.
- [174] SARHAN, A. A. O., BOLM, C., Iron(III) chloride in oxidative C-C coupling reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p.2730-2744, 2009.
- [175] AKIMOTO, M., FURUKAWA, Y., TAKEUCHI, H., HARADA, I., SOMA, Y., SOMA, M., Correlation between vibrational spectra and electrical conductivity of polythiophene. **Synthetic Metals**, v. 15, p.353-360, 1986.
- [176] ESPOSTI, A. D., MOZE, O., TALIANI, C., TOMKINSON, J. T., ZAMBONI, R., ZERBETTO, F., The intramolecular vibrations of prototypical polythiophenes. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, p.9704-9718, 1996.
- [177] ZERBI, G., CHIERICHETTI, B., INGANAS, O., Vibrational spectra of oligothiophenes as model of polythiophenes. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, p.4637-4645, 1991.
- [178] GROENEWOUD, L. M. H., ENGBERS, G. H. M., TERLINGEN, J. G. A., WORMEESTER, H., FEIJEN, J., Pulsed Plasma Polymerization of Thiophene. **Langmuir**, v. 16, p.6278-6286, 2000.
- [179] MATTHEWS, M. J., BI, X. X., DRESSELHAUS, M. S., ENDO, M., TAKAHASHI, T., Raman spectra of polyparaphenylene-based carbon prepared at low heat-treatment temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 68, p.1078-1080, 1996.
- [180] MARUCCI, A., PIMENTA, M. A., BROWN, S. D. M., MATTHEWS, M. J., DRESSELHAUS, M. S., ENDO, M., Study of the overtones and combination bands in the Raman spectra of polyparaphenylene-based carbons. **Journal of Material Research**, v. 14, p.3447-3454, 1999.
- [181] KOVACIC, P., KOCH, F. W., Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Ferric Chloride. **Journal of Organic Chemistry**, v. 28, p.1864-1867, 1963.
- [182] KOVACIC, P., KOCH, F. W., STEPHAN, C. E., Water co-catalysis in the polymerization of benzene by ferric chloride. **Journal of Polymer Science, Part A – Polymer Chemistry**, v. 2, p.1193-1203, 1964.
- [183] KOVACIC, P., JONES, M. B., Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst-oxidant systems: poly(p-phenylene). **Chemical Reviews**, v. 87, p.357-379, 1987.
- [184] MATTHEWS, M. J., BROWN, S. D. M., DRESSELHAUS, M. S., ENDO, M., KARAKI, T. T., Optical properties of heat-treated polyparaphenylene. **Journal of Materials Research**, v. 14, p.1091-1101, 1999.
- [185] BLIZNYUK, V. N., ASSENDER, H. E., BRIGGS, G. A. D., Surface Glass Transition Temperature of Amorphous Polymers. A New Insight with SFM. **Macromolecules**, v. 35, p.6613-6622, 2002.
- [186] CZIGÁNY, Z., HULTMAN, L., Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes. **Ultramicroscopy**, v. 110, p.815-819, 2010.

- [187] JOHANSSON, T., MAMMO, W., SVENSSON, M., ANDERSSON, M. R., INGANAS, O., Electrochemical bandgaps of substituted polythiophenes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p.1316-1323, 2003.
- [188] DE LEEUW, D. M., SIMENON, M. M. J., BROWN, A. R., EINERHAND, R. E. F., Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. **Synthetic Metals**, v. 87, p.53-59, 1997.
- [189] DUBOIS, M., NAJI, A., BUISSON, J. P., HUMBERT, B., GRIVEI, E., BILLAUD, D., Characterisation of carbonaceous materials derived from polyparaphenylene pyrolyzed at low temperature. **Carbon**, v. 38, p.1411-1417, 2000.
- [190] PEET, J., HEEGER, A. J., BAZAN, G. C., "Plastic" Solar Cells: Self-Assembly of Bulk Heterojunction Nanomaterials by Spontaneous Phase Separation. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, p.1700-1708, 2009.
- [191] DENG, D., SHEN, S., ZHANG, J., HE, C., ZHANG, Z., LI, Y., Solution-processable star-shaped photovoltaic organic molecule with triphenylamine core and thieno[3,2-b]thiophene-dicyanovinyl arms. **Organic Electronics**, v. 13, p.2546-2552, 2012.
- [192] DELONGCHAMP, D. M., KLINE, R. J., LIN, E. K., FISCHER, D. A., LEE J. RICHTER, LUCAS, L. A., HEENEY, M., MCCULLOCH, I., NORTHROP, J. E., High Carrier Mobility Polythiophene Thin Films: Structure Determination by Experiment and Theory. **Advanced Materials**, v. 19, p.833-837, 2007.
- [193] KLINE, R. J., MCGEHEE, M. D., KADNIKOVA, E. N., LIU, J., FRÉCHET, J. M. J., Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. **Advanced Materials**, v. 15, p.1519-1522, 2003.
- [194] KEKUDA, D., HUANG, J.-H., HO, K.-C., CHU, C.-W., Modulation of Donor-Acceptor Interface through Thermal Treatment for Efficient Bilayer Organic Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p.2764-2768, 2010.
- [195] SATO, K., SAITO, R., OYAMA, Y., JIANG, J., CANÇADO, L. G., PIMENTA, M. A., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. **Chemical Physics Letters**, v. 427, p.117-121, 2006.
- [196] MACCARIO, M., CROGUENNEC, L., DESBAT, B., COUZI, M., CRAS, F. L., SERVANTD, L., Raman and FTIR Spectroscopy Investigations of Carbon-Coated Li_xFePO_4 Materials. **Journal of Electrochemical Society**, v. 155, p.A879-886, 2008.
- [197] FERRARI, A. C., ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p.14095, 2000.
- [198] CANÇADO, L. G., JORIO, A., FERREIRA, E. H. M., STAVALE, F., ACHETE, C. A., CAPAZ, R. B., MOUTINHO, M. V. O., LOMBARDO, A., KULMALA, T. S., FERRARI, A. C., Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, v. 11, p.3190-3196, 2011.
- [199] LUCHESE, M. M., STAVALE, F., FERREIRA, E. H. M., VILANI, C., MOUTINHO, M. V. O., CAPAZ, R. B., ACHETE, C. A., JORIO, A., Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. **Carbon**, v. 48, p.1592-1597, 2010.

- [200] SIMITZIS, J., DIMOPOULOU, C., Polyphenylene als Ausgangssubstanz für leitfähige Materialien. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 185, p.2553-2568, 1984.
- [201] BROWN, C. E., KOVACIC, P., WILKIE, C. A., KINSINGER, J. A., HEIN, R. E., YANIGER, S. I., CODY, R. B., Polynuclear and halogenated structures in polyphenylenes synthesized from benzene, biphenyl, and p-terphenyl under various conditions: Characterization by laser desorption/fourier transform mass spectrometry. **Journal of Polymer Science, Part A – Polymer Chemistry**, v. 24, p.255-267, 1986.
- [202] TUINSTRAN, F., KOENIG, J. L., Raman Spectrum of Graphite. **Journal of Chemical Physics**, v. 53, p.1126, 1970.
- [203] NEMANICH, R. J., LUCOVSKY, G., SOLIN, S. A., Infrared active optical vibrations of graphite. **Solid State Communications**, v. 23, p.117-120, 1977.
- [204] MEYER, J. C., GEIM, A. K., KATSNELSON, M. I., NOVOSELOV, K. S., OBERGFELL, D., ROTH, S., GIRIT, C., ZETTL, A., On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes. **Solid State Communications**, v. 143, p.101-109, 2007.
- [205] EIGLER, S., DOTZER, C., HIRSCH, A., Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p.3666-3673, 2012.
- [206] KANNO, H., HIRAISHI, J., A Raman study of aqueous solutions of ferric nitrate, ferrous chloride and ferric chloride in the glassy state. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 12, p.224-227, 1982.
- [207] GRZYBOWSKI, M., SKONIECZNY, K., BUTENSCHÖN, H., GRYKO, D. T., Comparison of Oxidative Aromatic Coupling and the Scholl Reaction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, p.9900-9930, 2013.
- [208] REMPALA, P., KROULÍK, J., KING, B. T., Investigation of the Mechanism of the Intramolecular Scholl Reaction of Contiguous Phenylbenzenes. **Journal of Organic Chemistry**, v. 71, p.5067-5081, 2006.
- [209] KING, B. T., KROULÍK, J., ROBERTSON, C. R., REMPALA, P., HILTON, C. L., KORINEK, J. D., GORTARI, L. M., Controlling the Scholl Reaction. **Journal of Organic Chemistry**, v. 72, p.2279-2288, 2007.
- [210] AMBROSCH-DRAXL, C., MAJEWSKI, J. A., VOGL, P., LEISING, G., First-principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene). **Physical Review B**, v. 51, p.9668-9676, 1995.
- [211] EIGLER, S. 2011. Transparent and Electrically Conductive Films from Chemically Derived Graphene. in Mikhailov, S. (ed.). *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. InTech, www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/.
- [212] SALVATIERRA, R. V., DOMINGUES, S. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p.410-415, 2013.
- [213] ZHANG, W., MA, H., ZHOU, L., SUN, Z., DU, Z., MIAO, H., XU, J., Organocatalytic Oxidative Dehydrogenation of Dihydroarenes by Dioxygen Using 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-benzoquinone (DDQ) and NaNO₂. **Molecules**, v. 13, p.3236-3245, 2008.
- [214] ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., ALEM, N., GANNETT, W., ZETTL, A., Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. **Advanced Materials**, v. 22, p.4467-4472, 2010.

[215] ZHI, L., MULLEN, K., A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p.1472-1484, 2008.

ANEXO I – Parâmetros Fotovoltaicos

A obtenção dos parâmetros fotovoltaicos é obtida mediante a análise de uma curva de densidade de corrente (J) por tensão aplicada (V) quando o dispositivo é irradiado. A curva, exemplificada na Figura 82, apresenta três valores importantes, a corrente de curto circuito (J_{SC}), o potencial de circuito aberto (V_{OC}) e a área JV . A curva no escuro mostra a dependência da corrente apenas devido à tensão aplicada. A partir destes três valores, duas grandezas importantes podem ser calculadas, que são o fator de preenchimento (FF – fill fator, em %) e a eficiência da célula (η , em %).

O primeiro parâmetro (J_{SC}) está relacionado à corrente gerada no dispositivo (nenhum potencial aplicado), enquanto que o segundo (V_{OC}) está relacionado à tensão criada pela própria célula pela diferença entre o HOMO do PC e o LUMO do acceptor de elétrons. A área JV representa a potência máxima ($J.V = \text{W.cm}^{-2}$) e é diretamente proporcional à eficiência da célula.

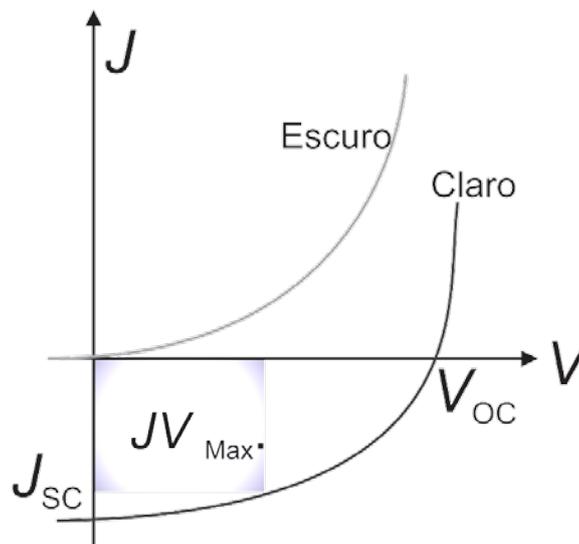


Figura 82. Características da curva J vs V de uma célula solar.

O fator de preenchimento está relacionado com a razão entre a potência máxima gerada no dispositivo (que corresponde à área JV_{Max}) e a potência teórica (nominal) calculada pelos valores J_{SC} e V_{OC} , conforme apresentado pela equação 3. O formato da curva J vs V determina, portanto, o FF. Curvas que apresentam pequeno FF estão

associadas a elevada resistência em série dentre do dispositivos, que considera resistência de contato entre eletrodos e os filmes.

$$FF = \frac{(J \cdot V)_{Max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (\text{Eq. 3})$$

A eficiência da célula é determinada comparando a potência máxima gerada pela célula e a potência da luz incidente (I_0) (equação 4). Rearranjando a equação em termos de FF, temos a dependência da eficiência em termos de FF, J_{SC} e V_{OC} .

$$\eta = \frac{(J \cdot V)_{Max}}{I_0}$$

$$\eta = FF \cdot \frac{J_{SC} \cdot V_{OC}}{I_0} \quad (\text{Eq. 4})$$

A resposta da célula solar à luz depende do PC, que absorve radiação somente em determinada região do espectro. A razão entre a foto-corrente medida e a intensidade de luz que incide na amostra é representada no espectro de IPCE (*incident photon converted to electron*) ou eficiência quântica externa. Esta medida é feita sem aplicação de tensão, medindo a corrente mediante a aplicação de vários comprimentos de onda.

O IPCE é calculado da seguinte forma. Calcula-se o número de cargas (N_e) gerado por área por comprimento de onda, dividindo-se a corrente de curto circuito (J_{SC}) pela carga elementar (equação 5).

$$N_e = \frac{J_{SC}}{q} \quad (\text{Eq. 5})$$

O número de fótons (N_f) que incide na amostra (por unidade de área) é calculado considerando a intensidade da lâmpada e a energia de um fóton, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação (equação 6).

$$N_f = \frac{I_\lambda}{\frac{h \cdot c}{\lambda}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Estabelecendo a razão entre elétrons gerados e fótons incididos, temos a equação 7. Rearranjando a equação, podemos expressar em termos de J_{SC} , I_λ e λ , expresso em valores de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ e nm, onde o IPCE já é expresso em porcentagem. Desta forma, quanto maior o IPCE, maior é razão de conversão em um determinado comprimento de onda.

$$IPCE(\%) = \frac{N_e}{N_f} = 1240 \cdot \frac{J_{SC}}{I_\lambda \cdot \lambda} \quad (\text{Eq. 7})$$

ANEXO II – Publicações 2010-2014

1. **Salvatierra, R.V.**; Souza, V. H. R.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G. Graphene chemically synthesized from benzene: construction of 2D polymer in liquid-liquid interfaces (*Em Processo de Submissão*)
2. **Salvatierra, R. V.**; Cava, C. E.; Oliveira, M. M.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G. The synthesis of both unsubstituted polythiophene and graphene as a hybrid thin film (*Em Processo de Submissão*)
3. **Salvatierra, R. V.**; Domingues, S. H.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G., Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. *Carbon* **2013**, *57* (0), 410-415.
4. **Salvatierra, R. V.**; Cava, C. E.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G., ITO-free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films. *Advanced Functional Materials*. **2013**, *23* (12), 1490-1499.
5. Rodrigues, F. O.; **Salvatierra, R. V.**; Zarbin, A. J. G.; Rocco, M. L. M., Investigation of carbon nanotube/polyaniline nanocomposite thin films produced by interfacial polymerization through electron desorption. *Journal of Molecular Structure* **2013**, *1037* (0), 93-98.
6. Bevilaqua, R. C. A.; Cava, C. E.; Zanella, I.; **Salvatierra, R. V.**; Zarbin, A. J. G.; Roman, L. S.; Fagan, S. B., Interactions of iron-oxide filled carbon nanotubes with gas molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (34), 14340-14346.
7. **Salvatierra, R. V.**; Moura, L. G.; Oliveira, M. M.; Pimenta, M. A.; Zarbin, A. J. G., Resonant Raman spectroscopy and spectroelectrochemistry characterization of carbon nanotubes/polyaniline thin film obtained through interfacial polymerization. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *43* (8), 1094-1100.
8. Cava, C. E.; **Salvatierra, R. V.**; Alves, D. C. B.; Ferlauto, A. S.; Zarbin, A. J. G.; Roman, L. S., Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection. *Carbon* **2012**, *50* (5), 1953-1958.
9. Domingues, S. H.; **Salvatierra, R. V.**; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G., Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 2592-2594.
10. (Patente) **SALVATIERRA, R. V.**; CAVA, C. E. ; Domingues, Sergio H. ; ZARBIN, A. J. G. ; ROMAN, L. S. . Eletrodo Transparente e Flexível. 2012, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020120155451, data de depósito: 25/06/2012 (INPI)
11. (Patente) CAVA, C. E. ; **SALVATIERRA, R. V.** ; ZARBIN, A. J. G. ; ROMAN, L. S. . Dispositivos sensores de gás produzidos com filmes automontados de nanotubos de carbono.

2012, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020120031663, data de depósito: 13/02/2012 (INPI)

Participação nas publicações:

Publicação	Experimental	Caracterização e Discussão	Manuscrito
1	X	X	X
2	X	X	X
3	X	X	X
4	X	X	X
5	X	X	
6	X		
7	X	X	X
8	X	X	
9	X		
10	X	X	X
11	X		

Dados Scopus (14/01/2014)

Salvatierra, R. V.

9 publicações

128 citações

Índice $h = 6$