

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES

ELETRODOS FLEXÍVEIS FABRICADOS COM COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO,
PEDOT:PSS E PEDOT - SÍNTESE, APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES E
MODELAGEM TEÓRICA

CURITIBA

2024

MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES

ELETRODOS FLEXÍVEIS FABRICADOS COM COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO,
PEDOT:PSS E PEDOT - SÍNTESE, APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS SENSORES E
MODELAGEM TEÓRICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA

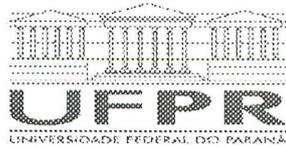
2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Neves, Matheus Felipe Fagundes das
Eletrodos flexíveis fabricados com compósitos de óxido de grafeno, PEDOT:PSS e PEDOT - síntese, aplicação em dispositivos sensores e modelagem teórica / Matheus Felipe Fagundes das Neves – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.
Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman.

1. Grafeno. 2. Eletrodo. 3. Sensores. 4. Materiais nanoestruturados. I. Roman, Lucimara Stolz. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES** intitulada: "**Eletrodos Flexíveis Fabricados com Compósitos de óxido de Grafeno, PEDOT: PSS e PEDOT - Síntese, Aplicação em Dispositivos Sensores e Modelagem Teórica**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2024.

LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

GRAZIÂNI CANDIOTTO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

*"Some see things as they are and say - why?
I see things that aren't and say - why not?"
George B. Shaw*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à Deus pela vida, oportunidades e pela capacidade a mim proporcionada.

Aos meus pais Ana e Claudio e irmão Igor, pelo apoio e amor incondicional em todos os momentos e escolhas da minha vida. Obrigado por sempre me incentivarem nos estudos e não medirem esforços para me ajudar.

À Professora Doutora Lucimara Stolz Roman pela orientação, dedicação e todo suporte oferecido durante minha formação.

Aos colegas do DiNE por todas as contribuições. Ao Dr. Marcelo Eising pelas ajudas com os sensores e ao Dr. Leandro Benatto pelas contribuições e ajuda nas análises teóricas.

Aos colegas do Grupo de Química de Materiais - GQM UFPR.

Ao Dr. João Damasceno pela amizade e contribuição científica de longa data.

Ao Professor Doutor Aldo Zarbin, pela possibilidade de colaboração, disponibilização de materiais e espaço para trabalho.

À Professora Doutora Camilla de Oliveira pelas inúmeras imagens de AFM.

Ao Professor Doutor Mauro Ferreira por me aceitar em seu grupo e por me orientar com a modelagem teórica durante o período de Doutorado Sanduíche na Trinity College Dublin.

Aos meus amigos de Pós-Graduação da UFPR e do Instituto Lloyd da Trinity College Dublin pelos bons momentos. Em especial ao Dr. Shardul Mukim pela contribuição com a modelagem matemática dos resultados dessa tese.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado proporcionada. À CAPES pela bolsa concedida durante o período de Doutorado Sanduíche na Irlanda.

À Universidade Federal do Paraná - UFPR, ao Departamento de Física da UFPR e ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPR. Agradeço também aos funcionários envolvidos por contribuírem com meu desenvolvimento pessoal, profissional e acadêmico, em especial ao secretário do PPGFis, Leandro.

Aos amigos da vida, que me reergueram quando eu precisei. Em especial aos LS - *Los Primos*. Certamente devo a finalização dessa tese à vocês!

E por último, mas não menos importante: Agradeço à mim pela resiliência e por todo esse trabalho árduo. Obrigado, Matheus, por não desistir desse sonho de infância, mesmo durante as viagens em mares turbulentos.

Agradeço...

RESUMO

O presente estudo explora a combinação de PEDOT, PSS e óxido de grafeno (GO) para aplicações na eletrônica orgânica. Esses materiais possuem propriedades opto-eletrônicas que favorecem sua utilização como eletrodos transparentes e camadas ativas em sensores de gases. O desafio enfrentado é o aprimoramento da condutividade elétrica do PEDOT como tinta aquosa condutora, a qual é limitada devido à natureza isolante do PSS, sendo que a mistura com GO resulta em um significativo aumento da condutividade elétrica. Essa tese apresenta uma tinta de PEDOT sintetizada que se mantém estável por meses, sem a necessidade de surfactantes ou aditivos, sendo composta por nanopartículas de PEDOT com baixo teor de resíduo metálico. As tintas sintetizadas quimicamente foram comparadas com as comerciais de PEDOT:PSS por meio de diferentes técnicas de deposição, caracterizando as suas propriedades elétricas, ópticas e morfológicas com a presença ou não do GO. As tintas foram aplicadas como camada ativa em sensores flexíveis para monitorar vapores de etanol e metanol. A maior resposta, correspondendo a 20%, é alcançada com GO:PEDOT:PSS sob exposição ao metanol. Observa-se que o GO afeta apenas as tintas comerciais, enquanto a resposta para PEDOT e GO:PEDOT é próxima a 2%. Além disso, camadas ativas com PSS apresentaram aumento na resistência elétrica, enquanto filmes sem PSS mostraram redução dessa grandeza durante a exposição aos vapores alcoólicos, indicando diferentes mecanismos de interação. A análise de teoria do funcional de densidade (DFT) foi utilizada para compreender a interação entre as camadas ativas e o metanol e mostrou a redução de carga nos sistemas com PSS, bem como no efeito de dopagem adicional do PEDOT. Também foi desenvolvido um modelo baseado nas redes de junção dos materiais com abordagem do Circuito de Kirchhoff, objetivando elucidar os fatores responsáveis pelo mínimo de resistividade e pelo máximo de resposta em diferentes proporções entre PEDOT e GO, bem como o efeito de inversão de sinal observado. Os resultados desse modelo estão em concordância qualitativa e quantitativa com os dados experimentais.

Palavras-chave: PEDOT, PEDOT:PSS, Óxido de Grafeno, Eletrodo Flexível, Eletrônica Orgânica, Sensor de Gás.

ABSTRACT

This study explores the combination of PEDOT, PSS, and graphene oxide (GO) for organic electronics applications, with a focus on their utilization as transparent electrodes and as active layers in gas sensors. The primary challenge lies in enhancing the electrical conductivity of PEDOT, which is constrained by the insulating properties of PSS. The incorporation of PEDOT with GO results in a significant improvement in electrical conductivity. A stable, surfactant-free synthesized PEDOT ink is presented and compared with commercial PEDOT:PSS inks using various deposition techniques, allowing for the characterization of electrical, optical and morphological properties both with and without GO. These inks were subsequently applied as active layers in flexible sensors for the monitoring of ethanol and methanol vapors. The highest response, corresponding to 20%, is achieved with GO:PEDOT:PSS under methanol exposure. GO predominantly influences commercial inks, while the response for PEDOT and GO:PEDOT approximates 2%. The active layers containing PSS exhibit heightened electrical resistance, while PSS-free films display a decrease in resistance when exposed to alcoholic vapors. This suggests distinct interaction mechanisms at play. Density Functional Theory (DFT) analysis elucidates the charge reduction in PSS-containing systems and an additional doping effect of PEDOT. A Kirchhoff Circuit-based model expounds on the factors governing minimum resistivity, maximum response, and signal inversion at varying PEDOT and GO ratios, demonstrating qualitative and quantitative alignment with experimental data.

Keywords: PEDOT. PEDOT:PSS. Graphene Oxide. Flexible Electrode. Organic Electronics. Gas Sensor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplos de polímeros condutores: (a) trans-poliacetileno, (b) politiofeno Adaptada de [16].	27
Figura 2 – A ilustração retrata a ligação dupla entre átomos de carbono em uma molécula de eteno. Os orbitais p_z são posicionados perpendicularmente ao plano e contribuem para as ligações mais fracas, conhecidas como ligações π . Por outro lado, os orbitais híbridos sp^2 se superpõem, dando origem à ligação mais forte, denominada ligação σ . Esta representação foi adaptada de [21].	27
Figura 3 – A figura representa os níveis de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre átomos de carbono. Adaptada de [22].	28
Figura 4 – (a) Ilustra a formação de bandas de energia em polímeros conjugados; (b) Apresenta as densidades de estados de energia localizadas no HOMO e LUMO por meio de distribuições similares à Gaussiana. Imagem retirada de [14].	29
Figura 5 – Estruturas químicas do PEDOT e do PSS.	30
Figura 6 – Espectro de absorção e estruturas neutra, polarônica e bipolarônica do PEDOT indo da estrutura mais oxidada (i) para a menos oxidada (v). Figura adaptada de [25].	31
Figura 7 – Estruturas químicas dos alótropos de carbono, sendo (a) Diamante; (b) Grafeno; (c) Grafite; (d) Fulereno C_{60} ; (e) Nanotubo de Carbono. Adaptada de [14].	34
Figura 8 – Idealização da formação de alótropos a partir da monocamada de grafeno (a): (b) Fulereno; (c) Nanotubo de Carbono; (d) Grafite. Retirada de [43].	35
Figura 9 – Representação do grafeno e do óxido de grafeno com os principais grupos funcionais presentes na folha.	37
Figura 10 – Técnica de deposição por gotejamento, <i>drop casting</i> . Fonte: O autor.	40
Figura 11 – Técnica de deposição por pulverização, <i>air brush</i> . Fonte: O autor.	41
Figura 12 – Técnica de deposição por centrifugação <i>spin coating</i> . Fonte: O autor.	42
Figura 13 – Técnica de deposição por impressão por <i>slot die</i> . Fonte: Adaptado de [58].	43
Figura 14 – Técnica de deposição de rolo para rolo. Fonte: Adaptado de [61].	45
Figura 15 – Exemplo de uma curva característica de dispositivo sensor com suas regiões delimitadas. Adaptada de [2].	47
Figura 16 – Exemplificação de uma rede com os nós sendo representados pelos círculos verdes numerados de 1 a 6, sendo que as linhas vermelhas tracejadas representam as arestas da rede.	61
Figura 17 – Figura esquematizando o mapeamento de uma rede aleatória em uma malha quadrada.	63

Figura 18 – Esquemático da obtenção do óxido de grafeno a partir da oxidação da grafite. Fonte: O autor.	67
Figura 19 – Esquemática da obtenção das dispersões aquosas de PEDOT. Fonte: adaptada de [98].	70
Figura 20 – Máscara em acetato para fotolitografia. Adaptada de [2].	72
Figura 21 – Eletrodos interdigitados flexíveis fabricados em acetato, indicando de maneira gradual a obtenção de apenas um eletrodo a partir de uma folha com vários eletrodos. Fonte: O autor.	73
Figura 22 – Eletrodos interdigitados flexíveis fabricados em acetato com exemplificação de como será o padrão de fabricação utilizando a impressora de <i>slot die</i> . Fonte: O autor.	75
Figura 23 – A figura ilustra a técnica de Van der Pauw para a configuração a quatro pontas e medida da resistência de folha. (A) É o esquema de montagem linear onde I representa a corrente e V a tensão. No caso, l é o comprimento do filme, t é a espessura e d é a distância que separa as pontas. (B) É o esquema da montagem de medidas utilizando os vértices de uma amostra quadrada. Adaptada de [100].	79
Figura 24 – A figura ilustra a definição das camadas para o cálculo do potencial zeta. Adaptada de [103].	82
Figura 25 – A figura ilustra o sistema de caracterização de gases com as partes (A) Válvulas 2/2; (B) Rotâmetros; (C) Mangueira de pneumática; (D) <i>Display</i> LCD; (E) Caixa preta com o Arduíno; (F) Tubo de passagem de gases; (G) Sonda na qual o sensor está acoplado e se liga eletricamente com o multímetro; (H) Relés <i>on/off</i> . Adaptada de [2,4].	83
Figura 26 – Resumo gráfico do que foi exposto até o momento no texto sobre a síntese e deposição das tintas PEDOT-H ₂ O e GO:PEDOT-H ₂ O. Adaptada de [98].	88
Figura 27 – Espectro de absorção UV-Vis para PEDOT-H ₂ O depositado em quartzo. A figura inserida é do frasco com a tinta de PEDOT-H ₂ O mostrando a cor azul escura característica do PEDOT dopado.	89
Figura 28 – Resultado da análise de DLS apresentando o número de partículas em função do seu tamanho.	90
Figura 29 – Resultado da análise termogravimétrica para o sólido de PEDOT retirado após o processo de lavagem e seco a 100 °C mostrando a perda de massa (TGA) e fluxo de calor (DSC) como função da temperatura.	91
Figura 30 – Espectro de deslocamento Raman para PEDOT depositado em vidro.	92
Figura 31 – Fotos dos eletrodos de PEDOT preparados por <i>air brush</i> preparado em vidro com a tinta PEDOT-H ₂ O com: (A) cinco e (B) dez deposições a 60 °C; (C) cinco e (D) dez deposições a 120 °C. (E) Espectro de transmitância UV-Vis para os filmes finos de PEDOT após deposição.	94

Figura 32 – Imagens de MEV dos filmes de PEDOT com (A) cinco e (B) dez deposições, ambos depositados em vidro a 120 °C.	95
Figura 33 – Imagens topográficas de AFM (A e B) e imagens ópticas (C e D) dos filmes finos de PEDOT com cinco (A e C) e dez (B e D) deposições, ambos depositados em vidro a 120 °C.	96
Figura 34 – Resultado da análise de DLS para as amostras de GO:PEDOT-H ₂ O apresentando o número de partículas em função do seu tamanho.	99
Figura 35 – (A) Valores de transmitância em 550 nm e (B) Valores de resistência de folha R _s para os filmes de PEDOT e GO:PEDOT em função do volume de tinta depositada.	100
Figura 36 – Espectro de deslocamento Raman para GO puro e GO:PEDOT depositados em vidro.	101
Figura 37 – Imagens de MEV para os filmes de PEDOT (A) e (B) E GO:PEDOT (C) e (D) das tintas depositadas pela técnica de <i>drop casting</i>	102
Figura 38 – Resposta dos sensores de etanol em função do tempo de exposição para as camadas ativas fabricadas com as tintas (A) PEDOT-H ₂ O; (B) GO:PEDOT-H ₂ O; (C) PEDOT:PSS; (D) GO:PEDOT:PSS.	104
Figura 39 – Resposta dos sensores de metanol em função do tempo de exposição para as camadas ativas fabricadas com as tintas (A) PEDOT-H ₂ O; (B) GO:PEDOT-H ₂ O; (C) PEDOT:PSS; (D) GO:PEDOT:PSS.	105
Figura 40 – Filmes de GO:PEDOT:PSS impressos por <i>slot die</i> em substrato flexível de acetato, cuja deposição resulta em filmes transparentes que apresentam medida de resistência pelo multímetro.	107
Figura 41 – Gráfico de corrente e tensão dos filmes finos de GO:PEDOT:PSS impressos por <i>slot die</i>	108
Figura 42 – Imagens de MEV dos filmes finos de GO:PEDOT:PSS impressos por <i>slot die</i> em vidro (A) e (B), e em acetato (C) e (D).	109
Figura 43 – Gráficos de resposta de sensor em função do tempo de exposição ao metanol para os filmes de GO:PEDOT:PSS depositados em eletrodos interdigitados por <i>slot die</i> em (A) vidro e (B) acetato.	110
Figura 44 – A linha preta e tracejada mostra os valores normalizados de resistividade, e a linha vermelha e contínua mostra a resposta do sensor, ambos para GO:PEDOT:PSS a 40, 59, 68, 74, 78 e 88%, além do PEDOT:PSS puro. Os valores de resposta correspondem a dispositivos de sensores flexíveis fabricados em eletrodos interdigitados em cima de substratos de acetato. . .	111
Figura 45 – Valores de resistividade dos filmes de GO:PEDOT:PSS tratados e não tratados com etilenoglicol, indicando o mínimo de resistividade permanecendo em 78%. . .	112

Figura 46 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para (A) PEDOT, (B) GO:PEDOT e (C) GO:PEDOT:PSS 68% depositadas em substratos de acetato por <i>drop casting</i>	114
Figura 47 – Resposta dos sensores flexíveis de metanol em função do tempo de exposição para as camadas ativas fabricadas com as tintas PEDOT-H ₂ O, GO:PEDOT-H ₂ O, PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS. A figura ainda mostra a inversão de sinal de resposta durante a iteração do vapor com a camada ativa.	115
Figura 48 – Tendência dos valores de resistividade para a representação dos sistemas de GO:PEDOT:PSS, indicando o mínimo em uma concentração determinada de PEDOT para: (A) a Rede Quadrada e (B) a Rede Aleatória.	117
Figura 49 – Comportamento da resposta à exposição ao metanol para diferentes concentrações de PEDOT na rede de GO.	119
Figura 50 – Compilação dos resultados experimentais e teóricos para a rede quadrada. Os gráficos mostram que os resultados convergem entre si.	119
Figura 51 – Exemplos de gráficos plotados em conjunto para mostrar o comportamento de inversão de sinal entre os materiais a base de PEDOT:PSS e de PEDOT.	120
Figura 52 – Resultado da modelagem para os sensores com e sem PSS durante exposição ao Metanol.	121
Figura 53 – Estruturas com geometria otimizada de PEDOT, PSS, GO e Metanol.	123
Figura 54 – Estruturas com geometria otimizada das moléculas de PEDOT, PSS, GO e Metanol durante interação entre si. Adaptada de [143].	124
Figura 55 – Resultado da simulação computacional via DFT para o PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS. (A) refere-se à energia de adsorção média e (B) refere-se à carga no PEDOT.	125
Figura 56 – Resultado da simulação computacional via DFT para o PEDOT:PSS, GO:PEDOT:PSS e Metanol. (A) refere-se à carga dos constituintes sem GO e (B) refere-se à carga dos constituintes com GO.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Espessura (t), resistência de folha (Rs) e condutividade elétrica (σ) dos filmes finos de PEDOT depositados em vidro por <i>air brush</i>	97
Tabela 2 – Tempos (T) de resposta e recuperação para os sensores com camadas ativas de PEDOT, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e GO:PEDOT:PSS para a exposição ao metanol.	106
Tabela 3 – Tempos (T) de resposta e recuperação para os sensores flexíveis com camadas ativas de PEDOT, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e GO:PEDOT:PSS durante exposição ao metanol.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
DFT	<i>Density-functional theory</i>
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
E_g	Energia de Banda Proibida
GO	Óxido de Grafeno
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais alto ocupado)
ITO	Óxido de Índio Dopado com Estanho
KWh	Quilo Watt Hora
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais baixo desocupado)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
OPV	Dispositivo Fotovoltaico Orgânico
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)
PSS	Poli(estireno sulfonado)
PET	Polietileno tereftalato

PPM	Partículas por milhão
RAS	<i>Resonant Auger Spectroscopy</i>
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
TGA	Termogravimetria
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VRH	<i>Variable Range Hopping</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
σ	Condutividade Elétrica
CO ₂	Dióxido de Carbono
C ₂ H ₆ O	Etanol
C ₂ H ₄	Eteno
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
° C	Grau Celsius
CH ₄	Metano
CH ₃ OH	Metanol
CO	Monóxido de Carbono
ρ	Resistividade Elétrica
$\Omega \square^{-1}$	Ohm por Quadrado
π^*	Orbital molecular sigma anti-ligante
π	Orbital molecular sigma ligante
σ^*	Orbital molecular sigma anti-ligante
σ	Orbital molecular sigma ligante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	PANORAMA E MOTIVAÇÃO DO ESTUDO	23
1.2	OBJETIVOS DO ESTUDO	25
2	FUNDAMENTAÇÃO	26
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	26
2.1.1	PEDOT e PEDOT:PSS	30
2.2	ALÓTROPOS DO CARBONO E SUAS CARACTERÍSTICAS	33
2.2.1	Óxido de Grafeno	34
2.3	MÉTODOS PARA AUMENTAR A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO PEDOT:PSS	37
2.4	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES	40
2.4.1	Gotejamento	40
2.4.2	Aerografia	40
2.4.3	Centrifugação	41
2.4.4	Impressão por <i>Slot Die</i>	42
2.4.5	Rolo para Rolo	45
2.5	DISPOSITIVOS SENSORES	45
2.5.1	Características Dinâmicas do Dispositivo Sensor	48
2.5.2	Sensores Químicos Utilizando GO, PEDOT e PEDOT:PSS	49
2.6	MÉTODOS DE QUÍMICA TEÓRICA	51
2.6.1	Visão Geral	52
2.6.2	Hartree-Fock e Semiempírico	53
2.6.3	Funcional da Densidade (DFT)	56
2.7	PROPRIEDADES DE JUNÇÃO EM REDES DE NANOMATERIAIS	60
2.7.1	Métodos Matemáticos	61
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	66
3.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	66
3.2	OBTENÇÃO DAS MISTURAS DE GO E PEDOT:PSS	68
3.3	DISPERSÕES AQUOSAS DE PEDOT SEM PSS	69
3.4	PRODUÇÃO DOS ELETRODOS INTERDIGITADOS	70
3.4.1	Fabricação em Vidro	71
3.4.2	Fabricação dos Eletrodos Interdigitados Flexíveis	72
3.5	DEPOSIÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	73
3.5.1	<i>Drop Casting</i>	73
3.5.2	<i>Air Brush</i>	74
3.5.3	<i>Slot Die</i>	74

3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	75
3.6.1	Microscopia de Força Atômica	75
3.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	76
3.6.3	Espectroscopia Raman	77
3.6.4	Espectroscopia Ultravioleta-Visível	78
3.6.5	Caracterização Elétrica	78
3.6.5.1	Medida de Resistência de Folha: Quatro Pontas	78
3.6.5.2	Medidas de Corrente vs Tensão	80
3.7	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DA TINTA DE PEDOT EM ÁGUA . . .	81
3.7.1	Termogravimetria	81
3.7.2	Espalhamento de Luz Dinâmico	81
3.7.3	Potencial Zeta	82
3.8	CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR	83
3.8.1	Procedimento de Medidas	85
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
4.1	TINTA CONDUTORA DE NANOPARTÍCULAS DE PEDOT PURO EM ÁGUA	86
4.1.1	Tintas de GO:PEDOT-H ₂ O	98
4.2	SENSORES DE ETANOL E METANOL	102
4.2.1	Sensores em Vidro	102
4.2.1.1	Sensores Impressos por <i>Slot Die</i> - Vidro VS Acetato	106
4.2.2	Sensores Flexíveis - <i>Drop Casting</i> em acetato	110
4.3	ANÁLISES TEÓRICAS DOS SISTEMAS	116
4.3.1	Modelagem Matemática	116
4.3.2	Análise por DFT	122
5	CONCLUSÕES	128
6	TRABALHOS FUTUROS	131
	REFERÊNCIAS	133
	APÊNDICES	147
	Apêndice A Código em Mathematica para a Modelagem dos Sistemas	148
	Apêndice B Comandos Arduíno	154
	Apêndice C Artigo Publicado	159
	Apêndice D Artigo Publicado	168
	Apêndice E Artigo Publicado	177
	Anexos	189
	A Artigos não Discutidos na Tese e Escritos Pelo Autor, Orientadora e Colaboradores.	190
	B Participações em Congressos	191

C Prêmios	192
D Patentes Protocoladas	193
D.1 Dispositivo sensor e síntese do PEDOT	193
D.2 Instalação de Painéis Solares em Mobiliário Urbano	196
D.3 Desenvolvimento de OPV em Substrato Biodegradável de Quitosana	199

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade e constituição química do ar é constantemente debatida pelos nossos governantes, como recentemente foi possível acompanhar com a Conferência das Partes, COP 28, que é o encontro da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), a partir de várias reuniões e acordos para melhorar a situação climática mundial. O ar é composto por diferentes elementos químicos, cuja subdivisão para o ar puro e seco é de 78% para Nitrogênio, 21% para Oxigênio e 1% para outras substâncias [1]. Certamente o fato de respirar torna-se corriqueiro e natural e passa despercebido no nosso dia-a-dia, No entanto, em situações extremas, como a pandemia de COVID-19 que vivenciamos em um passado recente, aflora a necessidade da pureza do ar para nosso bem estar. Um ser humano adulto, por exemplo, chega a inalar em média 10 mil litros de ar durante apenas um dia [2].

Além de consumirmos o ar presente na atmosfera, as atividades humanas acompanhadas de outros processos naturais impactam na composição do ar disponível. A composição é interferida ao lançar outros componentes na atmosfera, muitos deles considerados poluentes que em grande quantidade tornam-se nocivos ao nosso bem estar. Alguns exemplos de gases são o Dióxido de Carbono (CO_2), Óxidos de Nitrogênio (NO_x), Amônia (NH_3), entre outros. Inclusive muitos deles são legislados de acordo com a sua toxicidade, cujas leis estabelecem as concentrações consideradas perigosas à saúde humana.

Poluição atmosférica, de maneira geral, pode ser definida a partir da perda de qualidade do ar atmosférico resultante de atividades que o prejudiquem de maneira direta ou indireta. Atividades que coloquem em risco a saúde e a segurança da população, que prejudiquem boas condições das atividades socio-econômicas, que afetem esteticamente/sanitariamente o ambiente ou que lancem materiais ou energias em desacordo com a legislação vigente são considerados tipos de poluição. Já os poluentes atmosféricos são qualquer forma de matéria, seja ela em seus diversos estados, ou de energia, que sejam capazes de causar a poluição atmosférica [3].

Dessa maneira, ainda é importante ressaltar que, em diversos ambientes, gases e vapores comuns, que se aparentam inofensivos, podem se apresentar de maneira nociva e ocasionar

danos em sua volta. Como é o caso de trabalhos em espaços confinados, definido a partir da característica de má ventilação do ambiente, que pode ocasionar o acúmulo de gases e criar uma atmosfera problemática. Esse tipo de ambiente é comum na indústria, bem como em atividades agrícolas e na área de construção civil. Os riscos podem ser associados, entre outros, à exposição a produtos químicos, gases, fumos, poeiras, baixa visibilidade, riscos de incêndio e desmoronamentos [4].

Dados recentes mostram que as mortes nesses ambientes de trabalho têm uma certa recorrência, cujas taxas a cada 100 mil habitantes fica em torno de 5 a 7% em países como Austrália e Canadá [5]. No Brasil, em 2019 ocorreram 2189 mortes resultantes de acidentes ocupacionais gerais, cuja estimativa é que cerca de 85% poderiam ter sido evitadas, pois muitos dos acidentes acontecem por imperícia ou imprudência por parte do trabalhador [6–8]. Em julho de 2021, na região metropolitana de Curitiba - PR, um trabalhador morreu e outros dois ficaram feridos ao caírem em um tanque após inalação de um gás tóxico baseado em sulfitos [9]. Mecanismos simples, como um sensor de gás para detectar gases tóxicos que causam desmaios ao serem inalados ou que indiquem concentrações perigosas para ocorrência de incêndio, podem vir a evitar esse tipo de fatalidade.

Muitos dos gases encontrados nos trabalhos citados são inflamáveis, como o etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH) e benzeno (C_6H_6) e outros produtos presentes em combustíveis. Já em silos pode ser detectado o monóxido e dióxido de carbono (CO , CO_2), metano (CH_4) e propanol (C_3H_8O). Em granjas, por exemplo, é muito comum a presença da amônia (NH_3) [4]. Os gases/vapores alcoólicos de metanol e etanol são encontrados em espaços confinados e, apesar da constante preocupação com esses ambientes, não se encontra facilmente na literatura dispositivos com potencial aplicação em trabalhos em espaço confinado. Os gases descritos acima podem causar danos à saúde se presentes em determinadas concentrações ou por exposição prolongada. Os vapores de etanol e metanol apresentam odores característicos e pontos de ebulição de $78,2\text{ }^\circ\text{C}$ e $64,5\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. O limite de exposição para esses gases em 48 h semanais, calculado pela NR 15 [10], é da ordem de 780 e 156 ppm para etanol e metanol, respectivamente. Pelo fato dos sensores de gases serem sensíveis a materiais combustíveis, também é possível utilizá-los a fim de verificar possíveis contaminações e adulterações em combustíveis corriqueiramente utilizados, como a gasolina e o etanol, mostrando a versatilidade de aplicação dos materiais sensores.

Em se tratando de bem estar individual e coletivo, a qualidade do ar presente na nossa atmosfera, seja ela aberta ou em ambiente confinado, requer um monitoramento constante. Assim sendo, se faz necessária a pesquisa e desenvolvimento de novos sensores mais eficientes, estáveis e seletivos capazes de proporcionar segurança e bem estar de quem o usufrui.

1.1 PANORAMA E MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

Uma vez que a qualidade do ar é primordial para o bem estar coletivo e ambiental, o presente estudo teve como motivação o desenvolvimento de dispositivos sensores capazes de monitorar em tempo real a presença de vapores e gases. Além dessa aplicação é necessário que tanto sua fabricação quanto o seu descarte sejam os mais baratos e ecológicos possíveis, visto que vivemos uma crise econômica e ambiental. No desenvolvimento foram pensadas etapas cujos impactos ambientais sejam minimizados e que o desenvolvimento sustentável seja acessível à população em geral. A eletrônica orgânica tem essa característica, pois muitos dos materiais utilizados podem ser feitos à base de água, como alguns dos polímeros condutores e materiais a base de carbono que serão discutidos no texto.

Além de ecologicamente viável, a eletrônica orgânica laboratorial tem como um dos objetivos possibilitar a produção em larga escala de dispositivos, visto que os seus constituintes podem ser processados em forma de tintas poliméricas. Isso abre o leque de aplicação para dispositivos flexíveis, visto que as técnicas de impressão industriais, como a de rolo para rolo, requerem materiais flexíveis e resistentes como substrato para a impressão das tintas poliméricas e formação do dispositivo final. O desenvolvimento de materiais flexíveis também amplia a aplicabilidade, visto que eles são mais leves e versáteis para aplicação nas mais diversas superfícies. Além de materiais plásticos, como o polietileno tereftalato (PET), os dispositivos eletrônicos podem ser fabricados em acetatos, materiais a base de celulose e até mesmo em materiais têxteis [11–13]. Garantindo eficiência, aplicabilidade, ecologia e preços menores, certamente os dispositivos orgânicos serão mais acessíveis e poderão gerar a segurança e o bem estar socio-econômico descrito anteriormente.

Durante o período de elaboração da dissertação de mestrado [14] foi desenvolvido e caracterizado um dos materiais mais utilizados nessa tese de doutorado que corresponde ao composto de óxido de grafeno (GO) e o polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado), PEDOT:PSS. Nesse estudo passado, a mistura com uma razão mássica específica, correspondendo ao volume de 5% de PEDOT:PSS e 95% de uma dispersão aquosa de GO, resultou em um material com condutividade elétrica superior em 2 ordens de grandeza quando comparado com o PEDOT:PSS puro. Além da melhora das propriedades elétricas do material, a transmitância óptica também apresentou aumento. Os filmes finos ainda foram tratados com o solvente polar etilenoglicol, revelando um novo aumento de 1 ordem de grandeza para a condutividade elétrica e 13% para a transmitância óptica. Os materiais foram extensivamente caracterizados morfologicamente a partir de imagens microscópias de força atômica, eletrônica de varredura e de transmissão, e eletricamente a partir de medidas de resistência a 4 pontas e curvas de corrente X tensão, inclusive com variação de temperatura. A partir de medidas de espectroscopia de Auger ressonante e NEXAFS, foi mostrado que a melhora das propriedades dos materiais de GO:PEDOT:PSS 5% sem o tratamento com solvente foi proporcionado pela

orientação dos anéis de tiofeno na unidade de PEDOT de maneira perpendicular ao substrato, melhorando tanto a uniformidade quanto o caminho para os transportadores de carga. As imagens de microscopias mostraram certa segregação de fase entre os materiais do composto, e os espectros Raman mostraram mudança conformacional dos anéis de tiofeno do PEDOT, de uma estrutura benzenoidal para uma estrutura quinoidal. Outras razões mássicas também foram testadas, mas existe pouco material polimérico para ser orientado de maneira a melhorar a condutividade para menores quantidades de PEDOT adicionados no GO, ficando as propriedades apenas do GO evidenciadas. Já no caso de adições acima de 5%, o contrário acontece e menos óxido de grafeno está disponível para orientar as cadeias poliméricas, fazendo com que as propriedades do polímero em si ficassem remanescentes. Dessa maneira, a razão que equivale a 5% foi escolhida como a mais promissora, inclusive para o tratamento com etilenoglicol. As melhoras observadas após do tratamento foram atribuídas à remoção parcial do PSS, o polímero isolante adicionado ao PEDOT para que ele se torne dispersível em água, comprovado pelas técnicas de NEXAFS, Auger Ressonante, medidas de ângulo de contato e espectroscopia UV-Vis. Além disso, muitas mudanças morfológicas foram observadas pelas mesmas técnicas microscópicas discutidas acima. Os materiais também foram depositados em um substrato flexível de PET e se mostraram estáveis mecanicamente após verificação elétrica em função de ciclos de torção, se mostrando promissores em dispositivos flexíveis. Todas essas caracterizações e análises adicionais, que revelam propriedades importantes para os estudos que serão elaborados no texto, podem ser consultadas na dissertação aqui referenciada [14].

O transporte eletrônico nesses materiais foi descrito nesse estudo passado a partir do modelo de Mott-VRH, cujo mecanismo de transporte de portadores de carga foi mostrado que ocorre em 3-D, onde a melhora da condutividade elétrica após o tratamento com etilenoglicol pode ser atribuída à diminuição da energia de ativação de *hopping*, o mecanismo de condução. O regime verificado pelo modelo de Mott-VRH é um modelo que descreve condução em polímeros, mostrando que o responsável pelo transporte nos filmes finos estudados é o PEDOT, mesmo que esteja presente em menor volume.

Para o texto da dissertação de mestrado esse resultado motivou a discussão da possível substituição do óxido de estanho dopado com índio (ITO) como eletrodo transparente em células solares orgânicas. Mas suas propriedades abrem um leque para o desenvolvimento de outros dispositivos eletrônicos, e sensores de gases. Os resultados apresentados nessa subseção introdutória motivam o presente trabalho de desenvolvimento da tinta polimérica obtida pela rota de polimerização do PEDOT sem adição de PSS e com isso investigar a influência do PSS e se ele poderia ser substituído por GO como dopante e estabilizador no material compósito. Além disso, motiva o estabelecimento de novos métodos de deposição para o material compósito de GO:PEDOT:PSS, tais como a impressão via *slot die* e a deposição pelo método de *air brush*. Com essa motivação, podemos estudar a interação desse compósito com outros materiais, tais como os utilizados em camadas ativas a partir da interação com gases para sensoriamento. Com isso, os materiais podem ser empregados em dispositivos eletrônicos orgânicos e flexíveis, inclusive

com fabricação em larga escala.

1.2 OBJETIVOS DO ESTUDO

O objetivo principal desse estudo foi fabricar dispositivos sensores flexíveis em acetato, a fim de estudar e comparar tintas comerciais de PEDOT:PSS com as sintetizadas de PEDOT, e ambas misturadas com GO, para detecção de vapores alcoólicos. Para isso, foi necessário o desenvolvimento de um método para fabricação de eletrodos viável. Com eletrodos flexíveis, foi possível verificar a aplicabilidade das tintas poliméricas pela deposição via técnica de impressão. Para estabelecer os melhores parâmetros de impressão, foi necessário comparar as propriedades elétricas, ópticas e morfológicas com filmes produzidos por outras técnicas, como a de gotejamento e pulverização.

Como discorrido anteriormente, o PEDOT:PSS é um material condutor de eletricidade que apresenta em sua composição o PSS como contra-íon. O PSS pode atrapalhar as propriedades do PEDOT por ser um material isolante. O estudo também consiste em polimerizar a tinta de PEDOT em água sem a necessidade de adicionar PSS ou outro surfactante para que ele permaneça estável. O GO, nesse caso, poderia estar presente como estabilizador sem comprometer o apelo da tinta e com isso verificar a real influência do PSS nesse material composto.

Em trabalhos anteriores foi apresentado o mecanismo de condução dos portadores de carga em sistemas de GO e PEDOT:PSS. O presente trabalho adiciona o entendimento teórico a partir do estudo do mecanismo de funcionamento do sensor. Para isso, foi empregada a metodologia de cálculo computacional via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) a fim de relacionar a interação entre os materiais da camada ativa com os vapores alcoólicos. Nesse escopo teórico, ainda foi apresentada a modelagem matemática desses sistemas para fornecer um panorama afim de explicar alguns fenômenos observados experimentalmente, como o mínimo de resistência das tintas poliméricas, máximo de resposta do sensor e interação entre a camada ativa e o vapor. Para isso, foi empregada a modelagem usando propriedades de junções da rede e cálculos de grandezas físicas pelas leis de Kirchoff.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros consistem em macromoléculas formadas por unidades menores de repetição, chamadas de meros ou monômeros [15]. Esses materiais poliméricos possuem ampla aplicabilidade devido à sua processabilidade, flexibilidade e leveza, sendo empregados em diversos produtos, equipamentos e dispositivos. Embora os polímeros sejam tradicionalmente considerados isolantes, seja eletricamente, termicamente ou acusticamente, desde a década de 1950 observa-se um caráter semi-metálico e/ou semicondutor em determinadas estruturas.

As pesquisas conduzidas por Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang e Alan J. Heeger desempenharam um papel crucial ao relatar, em 1977, que o poliacetileno dopado com iodo conduz eletricidade devido a uma drástica redução da resistividade elétrica [16]. Essa descoberta rendeu a Heeger, MacDiarmid e Shirakawa o Prêmio Nobel de Química em 2000 [17]. Atualmente, sabe-se que a condutividade elétrica σ dos polímeros varia de 10^{-10} S/cm, para isolantes, a 10^3 S/cm, indicando um comportamento metálico. Isso viabiliza aplicações na eletrônica orgânica, como transistores, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células solares orgânicas (OPVs), sensores de gases, biossensores, entre outros [18].

A classe conhecida como polímeros conjugados apresenta uma característica química que envolve a alternância entre ligações duplas e simples entre átomos consecutivos de carbono ao longo de sua cadeia, justificando seu sinônimo "polímeros conjugados". A Figura 1 exibe dois exemplos de polímeros condutores: trans-poliacetileno e politiofeno [19].

A camada de valência do carbono, com número atômico $Z=6$, no estado fundamental, possui 4 elétrons, cuja distribuição eletrônica pode ser escrita como $1s^2 2s^2 2p^2$. Dessa maneira, o átomo de carbono apresenta 2 elétrons nas camadas 2s e 2p. Apesar de ter apenas dois elétrons desemparelhados no nível 2p, o carbono é tetravalente, realizando 4 ligações covalentes. Esse comportamento pode ser explicado pela teoria de hibridização [20].

Considere a molécula de metano (CH_4) para ilustrar a hibridização. Trata-se de um

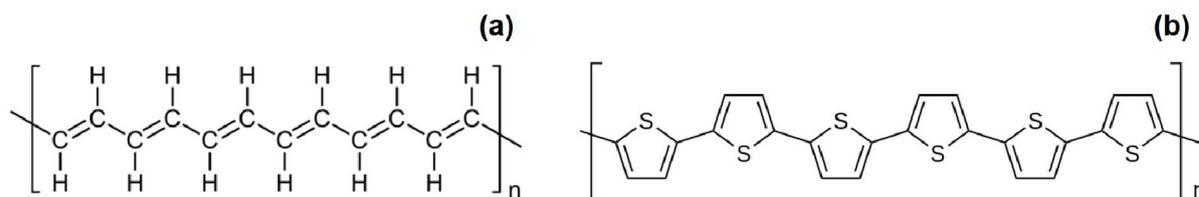


Figura 1 – Exemplos de polímeros condutores: (a) trans-poliacetileno, (b) politiofeno Adaptada de [16].

composto no qual o carbono se liga a quatro átomos de hidrogênio por meio de ligações sigma (σ) idênticas. Seria necessário, com isso, que 4 elétrons estivessem desemparelhados para que o carbono se ligasse aos outros 4 átomos, o que seria possível apenas se um elétron do orbital 2s fosse excitado para o 2p. Assim, hibridização é definida como a combinação de orbitais atômicos incompletos, formando novos orbitais denominados híbridos. Essa combinação resulta em 3 estados diferentes de hibridização dos átomos de carbono, podendo ser do tipo sp^3 , sp^2 ou sp . A hibridização do tipo sp^3 é a mais comum, em que todos os elétrons participam de ligações covalentes simples [20].

A disposição eletrônica de energia mínima, na qual os polímeros conjugados se manifestam, é caracterizada por átomos de carbono hibridizados com três orbitais do tipo sp^2 . Em outras palavras, três elétrons participam de ligações σ , enquanto um orbital remanescente p_z se estende perpendicularmente ao plano onde os outros orbitais sp^2 estão localizados. A representação na Figura 2 ilustra uma ligação dupla entre dois átomos de carbono em uma molécula de eteno (C_2H_4). Na figura, observamos dois orbitais sp^2 que se sobrepõem, com orientação paralela ao plano, formando a ligação σ . Enquanto isso, os orbitais p_z restantes se conectam através da ligação π . A ligação π é mais fraca quando comparada à σ , visto que os elétrons na ligação π não estão confinados à região entre os dois átomos, mas sim distribuídos por toda a extensão da molécula, sendo referidos como elétrons deslocalizados.

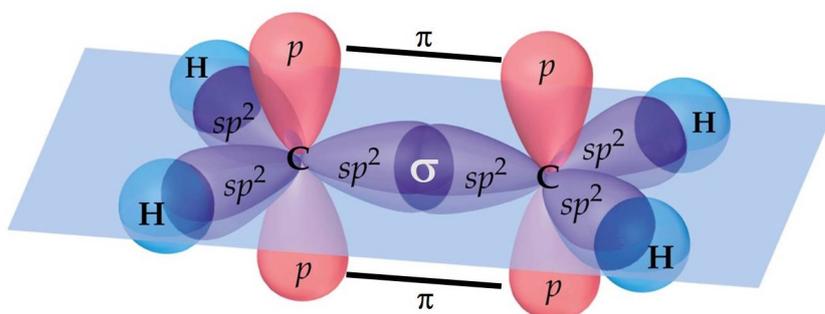


Figura 2 – A ilustração retrata a ligação dupla entre átomos de carbono em uma molécula de eteno. Os orbitais p_z são posicionados perpendicularmente ao plano e contribuem para as ligações mais fracas, conhecidas como ligações π . Por outro lado, os orbitais híbridos sp^2 se superpõem, dando origem à ligação mais forte, denominada ligação σ . Esta representação foi adaptada de [21].

As sobreposições das funções de onda podem manifestar-se de maneira construtiva ou destrutiva. Um orbital, denominado ligante, surge da sobreposição construtiva dos orbitais envolvidos na ligação química, enquanto a sobreposição destrutiva resulta em um orbital anti-ligante, identificado por um asterisco (*) [22]. A distribuição dos elétrons irá depender do preenchimento dos orbitais, mas em termos gerais, no estado fundamental, o orbital ligante aloca 2 elétrons, enquanto o anti-ligante permanece desocupado.

As ligações σ formadas pelos orbitais híbridos sp^2 , conforme ilustrado na Figura 3, exibem sobreposições significativas, resultando em um desdobramento de energia entre os orbitais σ e σ^* . O deslocamento mínimo observado entre os orbitais π e π^* ocorre devido à orientação perpendicular dos orbitais p_z em relação ao plano, resultando na redução da sobreposição entre esses estados.

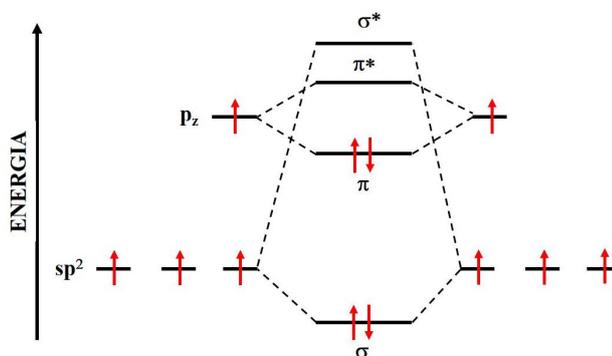


Figura 3 – A figura representa os níveis de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre átomos de carbono. Adaptada de [22].

Uma comparação pode ser estabelecida com as estruturas de bandas no estado sólido para compreender as interações entre os orbitais, uma vez que os orbitais π (tanto ligante quanto anti-ligante) apresentam interações semelhantes a certas distribuições de estados nessas estruturas. O orbital molecular ocupado de mais alta energia, denominado HOMO¹, corresponde ao estado π ligante, equiparando-se à banda de valência. Por sua vez, associado ao orbital anti-ligante π^* , o LUMO² é o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, equivalendo à banda de condução [23].

A energia de banda proibida (E_g), conhecida como *band gap*, é definida como a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Em muitos polímeros conjugados, essa energia situa-se na faixa de 1 a 3 eV [18], permitindo transições eletrônicas entre os orbitais por meio de absorção óptica, o que pode resultar em emissão ou absorção de luz no espectro visível. Isso é um fato relevante, já que permite a utilização dessas moléculas em dispositivos tais como células solares e diodos emissores de luz orgânicos [14].

¹ Do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*

² Do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

Ao comparar a teoria de bandas com esses orbitais, em semicondutores inorgânicos, a E_g é definida pela diferença entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência. Existem, ainda, diferenças estruturais entre os materiais, uma vez que, enquanto os inorgânicos exibem periodicidade e cristalinidade bem definidas, os polímeros podem variar em termos de estados de conjugação, tamanhos e distribuições de cadeias, além de apresentarem diferentes graus de amorfismo. Essas características têm impacto na distribuição energética do HOMO e do LUMO [14].

A Figura 4 (a) representa uma estrutura específica com uma cadeia polimérica contendo N átomos de carbono e mostra que os orbitais π e π^* desempenham um papel crucial na formação do HOMO e LUMO. À medida que o valor de N aumenta, mais orbitais preenchem as bandas de energia, resultando nos seus alargamentos. Assim, o comprimento da banda de energia é finito, enquanto o número de orbitais moleculares pode ser significativamente maior, gerando uma distribuição, como ilustrado na Figura 4 (b) [14]. Em materiais reais, as interações moleculares devem ser consideradas, uma vez que as moléculas não existem isoladamente, mas interagem entre si. Isso pode levar ao aumento no alcance das distribuições dos orbitais π e π^* devido ao empilhamento resultante das suas sobreposições. Conseqüentemente, esse empilhamento facilitará a deslocalização dos elétrons nesses orbitais entre as moléculas, o que é crucial para o transporte de cargas a longo alcance [14].

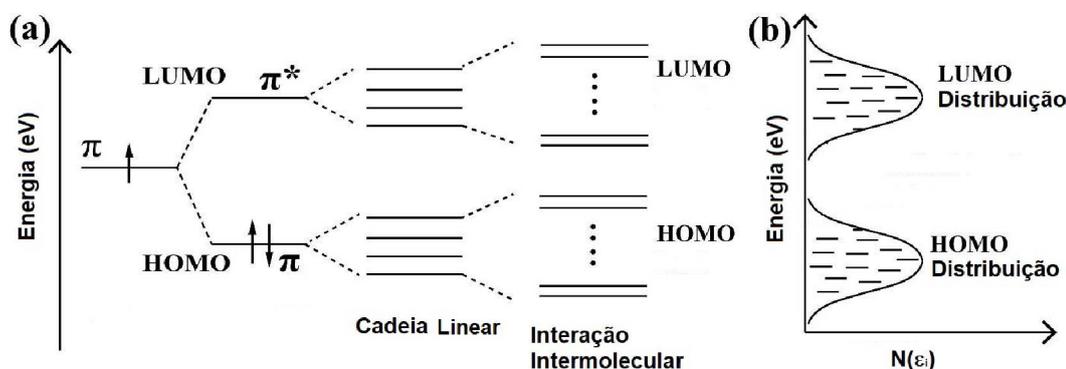


Figura 4 – (a) Ilustra a formação de bandas de energia em polímeros conjugados; (b) Apresenta as densidades de estados de energia localizadas no HOMO e LUMO por meio de distribuições similares à Gaussiana. Imagem retirada de [14].

Os orbitais HOMO e LUMO são então representados por uma distribuição dos níveis discretos de energia denominado ϵ_i , que podem ser degenerados ou não. Essa distribuição pode estar atrelada à uma densidade de estados localizados de energia, denotada por $N(\epsilon_i)$ [23], e definida a partir da função Gaussiana para os níveis de energia, como exemplificado pela Figura 4 (b) [14].

2.1.1 PEDOT e PEDOT:PSS

Poliacetileno, politiofeno, polifluoretano, polianilina, entre outros, são nomes conhecidos da literatura pelas suas propriedades como polímeros conjugados. Um outro polímero que apresenta alta aplicabilidade devido às suas propriedades semicondutoras e semitransparentes é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, cuja estrutura química é apresentada na Figura 5. O PEDOT se tornou um sucesso na eletrônica orgânica por proporcionar dispersões e formar tintas poliméricas em solventes orgânicos, incluindo a água. No entanto, devido às suas propriedades químicas, em especial a sua alta hidrofobicidade, é necessário adicionar contra-íons em sua cadeia polimérica para que dispersões estáveis sejam formadas, ou que o tornem solúvel/dispersível em água. O contra íon mais utilizado para tal finalidade é o poliestireno sulfonado (PSS), um polieletrólito de carga negativa (poliânion) que, em contra partida é altamente hidrofílico. Por essa razão, atua como contra íon a fim de estabilizar a dispersão de PEDOT em água, formando o complexo PEDOT:PSS. A estrutura desse composto pode ser vista na Figura 5 [24]. O PEDOT:PSS é um composto polieletrólítico constituído pelo PEDOT conjugado com carga positiva e pelo PSS saturado com carga negativa [24]. O coloide em questão tem diversas aplicações, justamente pela diversidade dos métodos de deposição aos quais podem ser submetidos. Apesar do PSS ser um polímero isolante elétrico, o PEDOT:PSS é condutor de eletricidade e vem sendo utilizado desde os anos de 1990. Seu uso pode ser atribuído em diversos trabalhos que envolvam a eletrônica orgânica, tais como células solares, diodos emissores de luz e sensores de gases. As propriedades que favorecem sua vasta utilização são relacionadas à estabilidade ao ar ou ao calor, a alta transmitância óptica e a condutividade elétrica.

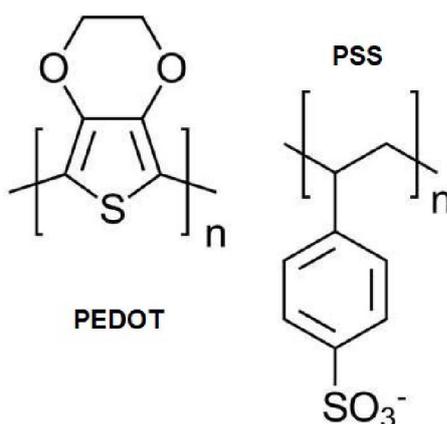


Figura 5 – Estruturas químicas do PEDOT e do PSS.

O PEDOT pode ser encontrado com diferentes estados de dopagem. A absorção pode ser associada com a condutividade elétrica do PEDOT, uma vez que a banda de absorção característica em 600 nm é relacionada com o estado neutro desse polímero. O estado eletricamente dopado do PEDOT, também chamado de estrutura polarônica, pode ser observado na região entre 700 e 1200 nm [25, 26]. Já o estado quimicamente dopado, estrutura bipolarônica, corresponde à

uma larga banda de absorção para maiores comprimentos de onda. Essas estruturas, bem como as regiões do espectro de absorção mencionados, podem ser vistos na Figura 6.

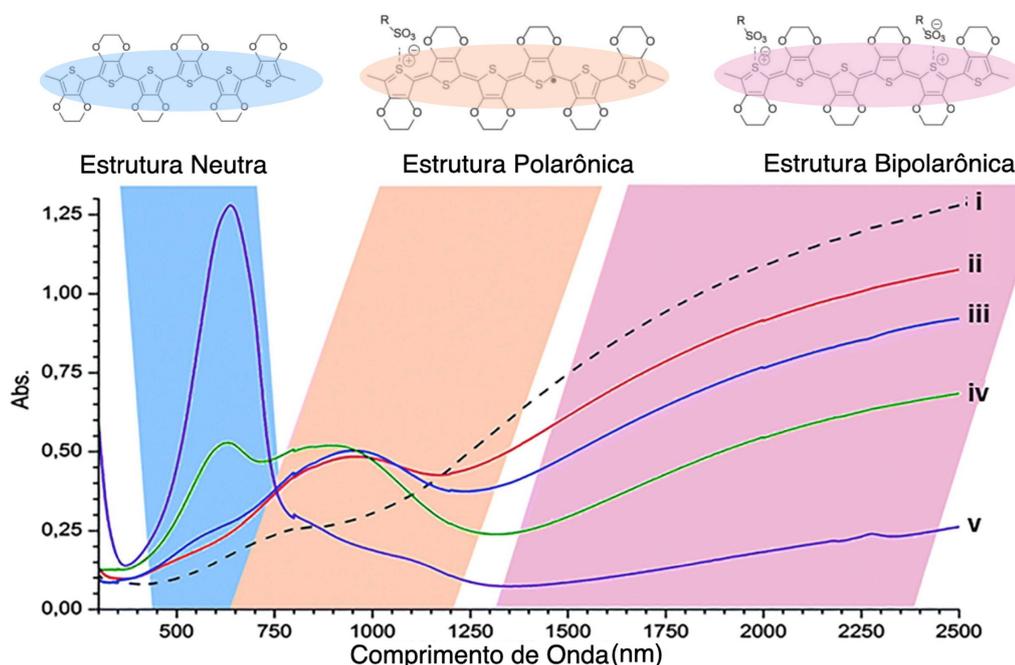


Figura 6 – Espectro de absorção e estruturas neutra, polarônica e bipolarônica do PEDOT indo da estrutura mais oxidada (i) para a menos oxidada (v). Figura adaptada de [25].

Tintori e Welch [27] elaboraram uma célula solar em que o PEDOT:PSS foi impresso por *slot die* para atuar como camada transportadora de buracos. Em combinação com outros materiais, também impressos, o dispositivo OPV alcançou eficiências de até 10,1%. Além do uso em OPV's, o PEDOT:PSS também pode ser utilizado em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), Xu *et al.* [28], fabricaram dispositivos com esse composto polimérico sendo o eletrodo substituído do ITO. Isso foi possível pelo fato da modificação com produtos derivados de biomassa serem responsáveis por aumentar em 3 ordens de grandeza a condutividade elétrica do PEDOT:PSS. Segundo os autores, a eficiência foi aumentada em até 300% com essa modificação.

Os sensores de gás ainda reafirmam essa versatilidade do PEDOT:PSS. Pasupuleti *et al.* [29], demonstram que o PEDOT:PSS combinado com polipirrol pode se tornar uma camada ativa atrativa para detectar monóxido de carbono em uma concentração de até 100 ppm e um tempo de resposta relativamente curto, de 121 s. Seekaew *et al.* [30] mostraram que o PEDOT:PSS misturado com grafeno é eficiente para detectar amônia, fato esse possibilitado pela grande área superficial proporcionada pelas folhas de grafeno. Isso ajudou a aumentar a seletividade aos gases. Ainda para a amônia, Fujita *et al.* [31] fabricaram papeis eletrônicos para serem usados como sensores vestíveis, onde o PEDOT:PSS misturado com Ferro(III) serve como camada ativa. Os sensores são pequenos, a ponto de serem facilmente alocados em máscaras de proteção.

Como visto pelos exemplos acima, o PEDOT:PSS é muito versátil. Aqui foram apresenta-

dos poucos exemplos por questões didáticas, mas em uma rápida busca nos diretórios de artigos científicos, revelam milhares de estudos relatando suas propriedades e aplicações. No entanto, muitos autores relatam que ainda não foi possível explorar de maneira totalmente eficiente as propriedades desse polímero condutor. O PEDOT apresenta propriedades condutoras, mas o PSS é isolante, prejudicando a condutividade da mistura final. O papel do PSS ainda é objeto de estudo, mas sabe-se que ele atua como contra-íon, contribuindo para a estabilidade da dispersão de PEDOT em diferentes solventes orgânicos [24].

Esse material tem sido utilizado desde a década de 90 e permanece em destaque devido à sua produção e comercialização facilitadas, estando disponível em diferentes pesos moleculares. Essa diversidade implica em diferentes dispersões com propriedades elétricas e químicas distintas. O solvente comumente utilizado para a dispersão, inclusive nos compósitos comerciais, é a água, já que é um solvente inerte para a maioria dos agentes redutores e oxidantes. Apesar da água ser polar e um bom solvente para o PSS, ela não é tão eficaz para o PEDOT em detrimento às suas características hidrofóbicas. Portanto, é necessária uma maior adição do componente isolante em relação ao condutor para obter uma tinta semicondutora estável por longos períodos. A síntese do PEDOT:PSS, geralmente encontrada na literatura, ocorre *in situ*, sendo que a adição de PSS e o aumento da temperatura favorecem a dissolução do monômero em água [24].

Existe uma necessidade encontrada na literatura em produzir dispersões e camadas para dispositivos orgânicos utilizando apenas o polímero condutor como constituinte de tinta polimérica. Por exemplo, obter o PEDOT puro, solubilizado ou disperso em água sem que seja necessário adicionar estabilizadores, surfactantes ou polímeros como o PSS, o isolante que até então vem sendo adicionado para aumentar a solubilidade do PEDOT em água. Uma metodologia dessa é interessante para baratear a tinta e tornar a camada ativa mais ecológica e econômica. Li e Kaner [32] preparam tintas condutoras aquosas com apenas polianilina (polímero hidrofóbico e condutor) através da dispersão do material em soluções aquosas de ácido clorídrico com pH 2,6. Isso torna o polímero estável em água sem estabilizantes e sem outros aditivos. No entanto, não há relatos na literatura de tintas condutoras aquosas estáveis e com altas concentrações em massa de PEDOT puro sem que aditivos como o PSS, ou outros, fossem utilizados.

Além da carência de métodos de obtenção e dispersão de polímeros condutores e de camadas ativas, a presença de resíduos de suas sínteses, com atenção especial aos resíduos metálicos, é um problema a ser resolvido. Corradi e Armes [33] desenvolveram uma rota de síntese para o PEDOT utilizando cloreto de ferro (III) como agente oxidante juntamente com um sal de cério para promover a polimerização do monômero. O sal em questão também apresenta propriedades oxidantes e auxilia na polimerização do EDOT, monômero do PEDOT. As misturas obtidas eram condutoras mas pouco solúveis em água e apresentaram altas concentrações de resíduos metálicos na composição final. Os resíduos contendo íons metálicos são indesejados, visto que são componentes que atrapalham a eficiência de dispositivos como os fotovoltaicos orgânicos ou em sensores elétricos e transdutores. Poucos trabalhos reportam rotas de síntese

de PEDOT puro com baixo teor de resíduos metálicos, mesmo que a presença deles tenha se mostrado um fator limitante para a aplicação desse polímero condutor desde a sua descoberta [24] até os trabalhos contemporâneos.

Um método de obtenção do PEDOT é utilizar rotas de polimerização oxidativa, um tipo de reação que consiste na oxidação dos respectivos monômeros e na subsequente reação dos monômeros oxidados com os livres não oxidados. Esse tipo de polimerização é feita utilizando agentes oxidantes fortes como sais de ferro (III) ou cério (IV) ou com agentes oxidantes capazes de gerar radicais livres, como o persulfato (podendo ser de amônio ou de potássio, por exemplo) [24,34,35]. Mas as reações com persulfato usualmente são mais lentas e por isso há preferência na utilização de agentes oxidantes mais fortes, que são geralmente sais metálicos com alto estado de oxidação. Esses sais sofrem o processo de redução durante a polimerização oxidativa. No entanto, depois da redução desses sais de metais, são usualmente formados compostos insolúveis (ou pouco solúveis). Esses compostos acabam ficando fortemente aderidos aos polímeros condutores, gerando os resíduos indesejáveis discutidos anteriormente. No presente estudo será abordada a polimerização oxidativa do PEDOT cuja rota utilizada promove uma dispersão aquosa pura desse polímero sem a presença de resíduos metálicos da síntese.

2.2 ALÓTROPOS DO CARBONO E SUAS CARACTERÍSTICAS

O Carbono (C) está presente com aproximadamente 0,2% em massa na natureza e vem despertando o interesse em pesquisa. Dada a abundância natural do carbono, é possível observar sua organização em diversas formas, conhecidas como alótropos. Este termo refere-se a diferentes arranjos de materiais compostos exclusivamente pelo mesmo elemento [36]. A existência de alótropos, seja do carbono ou de outros elementos, resulta das distintas interações que esses materiais estabelecem entre si e com suas vizinhanças, originando formas diversas. A teoria descrita na seção 2.1 pode ser utilizada para descrever a geometria molecular e suas propriedades, já que os tipos de ligações que o carbono formará ao se organizar dependem da hibridização dos orbitais atômicos, os quais exibirão diferentes formatos e níveis de energia.

As propriedades macroscópicas e a simetria da rede dos materiais são dadas em função da hibridização dos orbitais. Essa dependência surge do fato de que a interação interatômica é condicionada pelas distâncias entre os átomos e, conseqüentemente, pelo ângulo sólido a que estão submetidos [37]. Alguns alótropos do carbono mais conhecidos podem ser exemplificados conforme Figura 7.

O diamante, estrutura da Figura 7 (a), apresenta átomos de carbono se ligando de maneira covalente a outros 4 carbonos. A estrutura dessa forma alotrópica é conhecida como tetraedro regular e a distância interatômica nessa configuração é de 1,54 Å [36]. Já o grafeno, Figura 7 (b), um material dito 2-D, é configurado a partir dos átomos de carbono (hibridização do tipo sp^2 e os carbonos efetuam 3 ligações do tipo σ) com espessura em escala atômica. Com alto

grau de empacotamento, os carbonos se organizam em uma estrutura conhecida como favo de mel pelo fato da similaridade das estruturas hexagonais. Quando as folhas de grafeno são empilhadas, interagem conforme van der Waals e geram a estrutura da grafite Figura 7 (c). A distância interplanar entre essas folhas é de 3,35 Å [36].

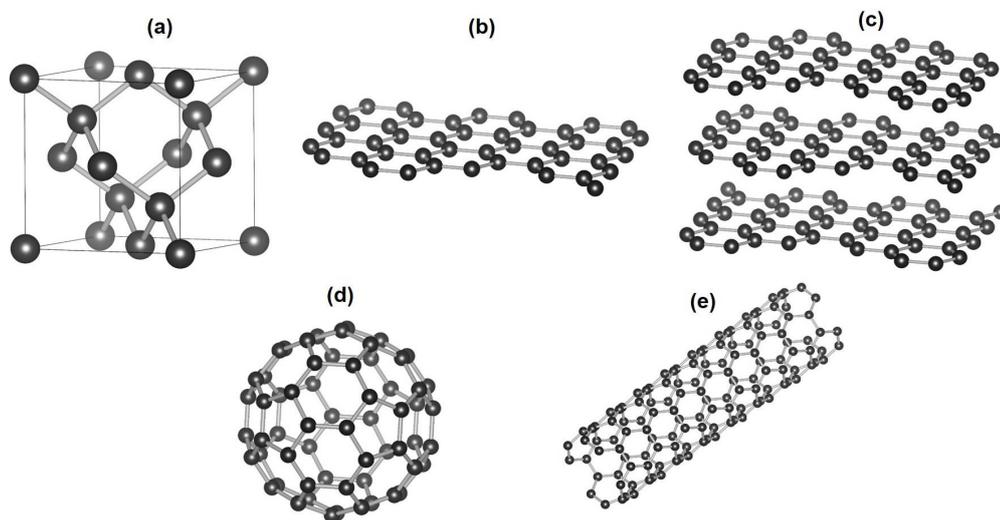


Figura 7 – Estruturas químicas dos alótropos de carbono, sendo (a) Diamante; (b) Grafeno; (c) Grafite; (d) Fulereño C_{60} ; (e) Nanotubo de Carbono. Adaptada de [14].

Os fulerenos, representados na Figura 7 (d), representam uma classe de moléculas estáveis, formadas por carbonos hibridizados do tipo sp^2 . Talvez a forma mais conhecida é o fulereno C_{60} e representa uma estrutura simétrica do tipo icosaedro regular truncado [36], onde os átomos de carbono estão distribuídos em hexágonos e pentágonos. O diâmetro interno dessa esfera de carbono é da ordem de 0,71 nm. Interessantemente, Kroto, Curl e Smalley receberam o prêmio Nobel de Química de 1996 pela descoberta dessas estruturas [38]. O enrolamento cilíndrico e concêntrico de uma folha de grafeno resulta nos nanotubos de carbono representados pela Figura 7 (e). Inclusive, os nanotubos podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, a depender da sua quiralidade, uma vez que isso interfere na distribuição eletrônica do composto. Essas estruturas são nanométricas por conta do seu diâmetro, mas o seu comprimento pode alcançar a ordem de micrômetros ou até mesmo centímetros [39] e são amplamente utilizados na eletrônica orgânica por conta das suas propriedades físico-químicas [14, 40].

2.2.1 Óxido de Grafeno

O trabalho de 2004, no qual Geim e Novoselov conseguiram isolar e caracterizar uma única camada de grafeno a partir da técnica de *peeling*, foi o responsável por laureá-los com o prêmio Nobel de Física no ano de 2010 [41]. O ângulo de ligação entre os carbonos nesse alótropo é de 120° , pela sua característica hexagonal. O orbital $2p_z$ fica posicionado de maneira perpendicular à folha do grafeno e é responsável por efetuar ligações do tipo π [42]. Como no

caso dos polímeros conjugados, a ligação π é mais fraca do que a σ , resultando na deslocalização dos elétrons, de maneira que sejam mais livres para se locomoverem pela rede. Além disso, a excitação para níveis eletrônicos de maior energia se torna facilitada. No artigo de Novoselov [43], o grafeno foi utilizado para idealizar os outros alótropos discutidos anteriormente. A folha bidimensional é tida como a geradora do grafite, do nanotubo de carbono e até mesmo do fulereno. Isso está exemplificado na Figura 8. Esse esquema serve de maneira didática, já que o próprio C_{60} é constituído por hexágonos e pentágonos. Além disso, o nanotubo não é tão facilmente produzido a partir do enrolamento das folhas, sendo necessário a utilização de rotas químicas para sua síntese.

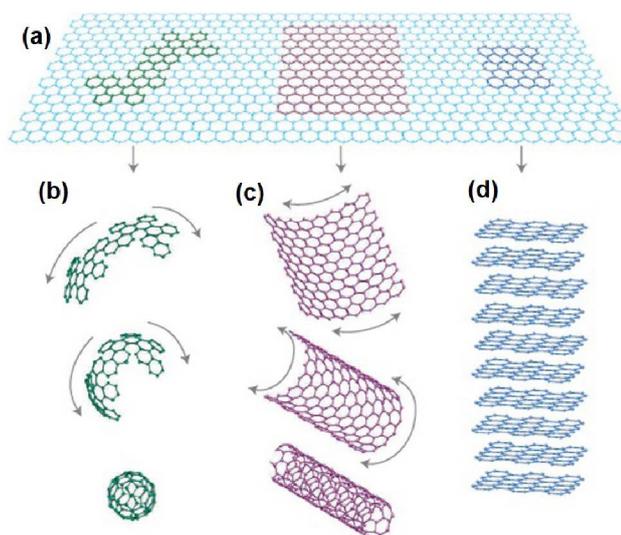


Figura 8 – Idealização da formação de alótropos a partir da monocamada de grafeno (a): (b) Fulereno; (c) Nanotubo de Carbono; (d) Grafite. Retirada de [43].

O módulo de Young do grafeno pode ser de até 1 TPa, fazendo com que sua resistência mecânica ultrapasse a do aço em até 100 vezes. Além disso, a monocamada tem resistência a ruptura de até 40 N/m. O grafeno ainda apresenta propriedades elásticas ímpares, sendo que pode ser esticado em até 20% do seu tamanho original [44]. Esse valor é superior à muitas outras estruturas cristalinas. Além disso as propriedades elétricas do grafeno também se destacam, sendo que a sua mobilidade eletrônica ultrapassa a do cobre em até 5 ordens de grandeza [43]. Ademais, um filme fino de grafeno pode atingir transmitância óptica de até 97% [45]. Com todo esse destaque, o grafeno é tido como um material do futuro para muitas aplicações, desde a eletrônica até a medicina.

A obtenção e aplicação do grafeno são incrivelmente versáteis, e diversos métodos são empregados nesse processo. Entre as abordagens mais comuns, destaca-se o *peeling* da grafite, uma técnica pioneira desenvolvida por Geim e Novoselov, que consiste em retirar folhas de grafeno por meio de uma fita adesiva. Outra estratégia é a deposição química a vapor (CVD³), que envolve a aplicação controlada de carbono em superfícies metálicas altamente ordenadas.

³ Do inglês *Chemical Vapor Deposition*

Além disso, a oxidação da grafite seguida de esfoliação mecânica resulta no óxido de grafeno (GO). Esse óxido é posteriormente reduzido, transformando-se no óxido de grafeno reduzido (rGO). O rGO, dependendo da quantidade de grupos funcionais e camadas, pode se assemelhar ao grafeno. Vale ressaltar que o rGO possui propriedades distintas do GO, especialmente em relação à condutividade elétrica. De maneira autoexplicativa, o rGO apresenta menos grupos funcionais, responsáveis por características mais isolantes. Assim, o rGO é mais condutor do que o GO. No entanto, os mesmos grupos funcionais que atrapalham a condutividade elétrica, são os responsáveis pela dispersabilidade em água. Esses materiais têm sido utilizados há algum tempo para a criação de compósitos, visando atender às diversas necessidades nos métodos de obtenção, deposição e aplicação.

Os métodos de *peeling* e CVD resultam em monocamadas de grafeno com poucos defeitos estruturais [14]. Enquanto a primeira técnica é economicamente acessível, seu rendimento é limitado. Por outro lado, a CVD oferece alto rendimento, mas seu custo é elevado, além de requerer substratos metálicos [46]. No presente estudo, o óxido de grafeno é sintetizado por meio da técnica de esfoliação da grafite oxidada, conforme descrito na seção de preparo de amostras. Essa abordagem destaca-se pela alta processabilidade, combinando baixo custo e eficiência. Entretanto, é importante mencionar que esse método pode resultar em defeitos estruturais que modificam as propriedades elétricas do material.

O óxido de grafeno representa a folha isolada do óxido de grafite, consistindo essencialmente em uma folha de grafeno com alguns grupos funcionais carboxílicos nas bordas, juntamente com grupos hidroxílicos, fenólicos e epóxidos em seu plano basal [36]. Optou-se por trabalhar com o óxido de grafeno neste estudo, derivado da grafite cristalina, devido à sua notável capacidade de dispersão em diversos solventes, incluindo a água. Tanto o grafeno quanto o óxido de grafeno reduzido (rGO) são conhecidos por sua difícil dispersão em meio aquoso.

A capacidade do óxido de grafeno em formar dispersões aquosas é atribuída principalmente à ionização da borda da folha, graças à presença de grupos carboxílicos (-COOH). No entanto, é importante ressaltar que as folhas de GO exibem um plano basal majoritariamente hidrofóbico devido à presença de ilhas de benzeno não oxidado. Essa característica confere ao óxido de grafeno uma natureza anfílica, com bordas hidrofílicas e um plano basal predominantemente hidrofóbico [39]. A representação dessas características, incluindo os grupos funcionais mais comuns, pode ser visualizada na Figura 9.

A fim de melhorar as propriedades elétricas dos filmes de GO, a sua dispersão aquosa foi misturada ao polímero condutor PEDOT:PSS formando uma dispersão coloidal aquosa. Na dissertação de mestrado [14] foram estudadas as propriedades desses materiais em função das razões mássicas da mistura e também resolvido o mecanismo de interação entre seus constituintes. A motivação da obtenção de materiais em água, um solvente universal de baixo custo e que não apresenta toxicidade, e da obtenção em larga escala desses materiais, ainda se faz necessária para a produção de dispositivos eletrônicos orgânicos com maior apelo ecológico e sustentável.

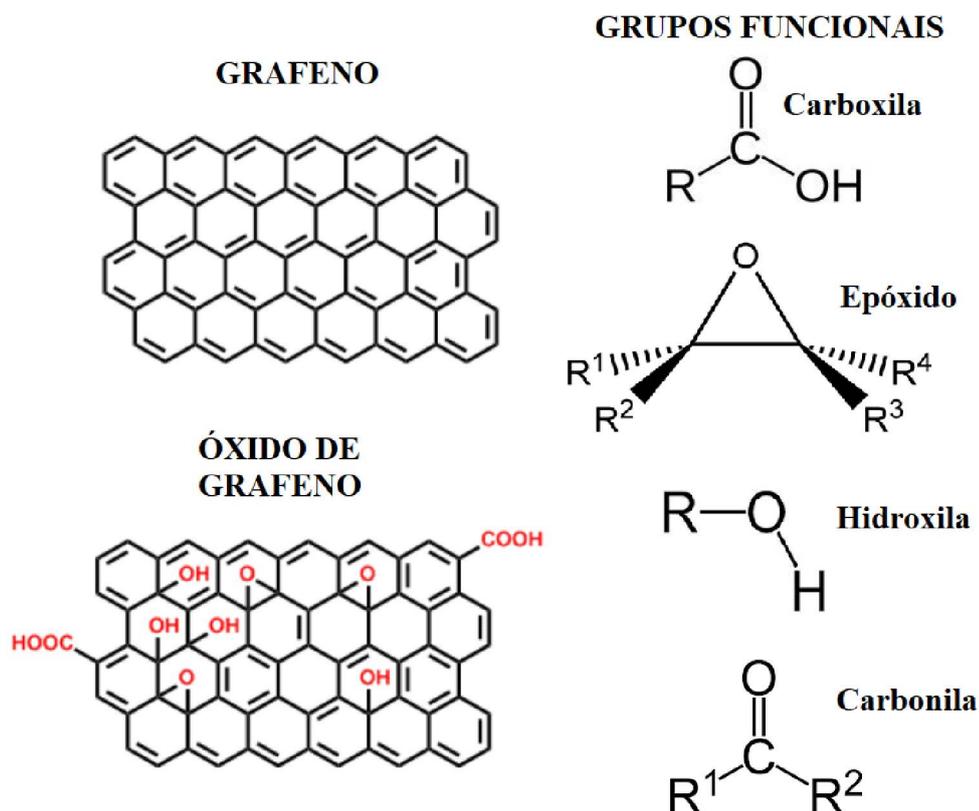


Figura 9 – Representação do grafeno e do óxido de grafeno com os principais grupos funcionais presentes na folha.

Assim, fica claro que o óxido grafeno pode ser um grande aliado na formação de nanocompósitos com PEDOT visando as mais diversas aplicações na área de eletrônica orgânica.

2.3 MÉTODOS PARA AUMENTAR A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO PEDOT:PSS

O PEDOT é o material polimérico com a maior condutividade intrínseca conhecida [24]. No entanto, suas propriedades hidrofóbicas dificultam sua processabilidade em formato de tintas poliméricas, já que é necessária sua dispersão em solventes, de preferência a água. Assim sendo, é difícil achar aplicações sem que o polímero isolante PSS esteja presente no composto. O PSS é utilizado como contra-íon para o PEDOT [24], fazendo com que a dispersão em água se torne estável. A estrutura do PEDOT:PSS é do tipo *core-shell* em que o PSS abriga o PEDOT a partir de um invólucro isolante, de maneira que os polímeros interajam através de ligações iônicas.

Nas tintas mais estáveis encontradas comercialmente, é possível observar que o PSS é sempre adicionado em excesso. No composto vendido como mais condutor, a razão em massa de PSS para PEDOT é de 1:2,5. A quantidade adicional de PSS é crucial para garantir a solubilidade de concentrações mais elevadas de PEDOT em água [24]. No entanto, é importante

notar que, devido às suas características isolantes elétricas, o PSS compromete a otimização das propriedades condutoras do PEDOT.

Diversas estratégias têm sido exploradas para aprimorar as propriedades do polímero, com foco especial na melhoria de sua condutividade elétrica. Recentemente, os pesquisadores têm se dedicado a manipular a solução de PEDOT:PSS ou os filmes finos após a secagem, introduzindo dopantes secundários. Esses dopantes podem abranger polióis, como o etilenoglicol, sulfóxidos (incluindo o dimetil sulfóxido (DMSO)), alcoóis (metanol, etanol, isopropanol...), outros solventes orgânicos, além de soluções com cátions de cobre e até mesmo ácidos [24]. Notavelmente, após o tratamento do material, observa-se um aumento significativo nos níveis de condutividade elétrica. Os tratamentos induzem segregação entre o PSS e o PEDOT durante o processo de tratamento, principalmente porque as estruturas de *core-shell* são quebradas e o invólucro isolante formado pelo PSS é desfeito.

Khasim *et al.* [47] mostraram que a dopagem com dimetilformamida (DMF) e tratamento com ácido canforsulfônico (CSA) possibilita aumentar a condutividade elétrica dos filmes de PEDOT:PSS em até 4 ordens de grandeza, bem como o aumento da transmitância óptica dos filmes. Os autores sugerem a aplicação em super capacitores devido ao aumento na performance eletroquímica desses eletrodos. Os tratamentos com solventes polares se mostram muito eficientes mesmo na melhora das propriedades elétricas, uma vez que a abordagem de Alemu *et al.* [48] mostra que os filmes de PEDOT:PSS apresentaram um aumento de condutividade elétrica de 3 ordens de grandeza após tratamento com álcool metílico. Os autores mostraram que isso foi possível pela segregação entre os dois polímeros. Já Kim *et al.* [49] mostraram que é possível inclusive retirar o componente isolante PSS a partir da inclusão de solventes orgânicos diretamente na dispersão polimérica e observaram diminuição significativa nos valores de resistividade elétrica.

Uma abordagem comum de se achar na literatura recente consiste na utilização dos materiais bidimensionais juntamente com o polímero condutor. Um dos utilizados é o óxido de grafeno para formar o material compósito, cuja definição escrita por das Neves [14] é dada pela "mistura de dois ou mais componentes de naturezas diferentes, fazendo com que a sinergia proporcionada pela mistura resulte na melhoria do material gerado por essa combinação". Os materiais compósitos exibem além das propriedades intrínsecas dos seus constituintes, certo reforço das propriedades desses materiais isolados [36]. Em trabalhos como de Borges *et al.* [50] a combinação de GO e PEDOT:PSS resultou em um mínimo de condutividade elétrica e também de tempo de transferência de carga para uma razão bem definida entre esses materiais. Isso foi possível por mudanças conformacionais observadas, resultando no alinhamento das cadeias poliméricas e nos grupos de tiofeno do PEDOT. Além disso, outros estudos como no trabalho de Anindya *et al.* [51], os autores aplicaram esse material compósito como sensores eletroquímicos para detecção de nitrito, sendo que o limite de detecção foi de até 0,0345 $\mu\text{g/mL}$. Na eletrônica orgânica ainda é possível achar resultados de aplicação eficiente como camada transportadora de

buracos em OPV's, como no trabalho de Nguyen *et al.* [52] no qual os autores mostraram que, em uma estrutura invertida, esse material compósito se mostrou eficiente em auxiliar a aumentar a eficiência de 0,25% (somente PEDOT:PSS) para até 4,13% quando o GO foi misturado com PEDOT:PSS.

De certa maneira, é possível combinar ambos os tratamentos: Inclusão de GO para formar materiais compósitos com PEDOT:PSS e a utilização de solventes polares em conjunto para aumentar a condutividade e melhorar as propriedades ópticas e morfológicas dos filmes. Das Neves *et al.* [53] mostraram que é possível aumentar a condutividade elétrica dos filmes finos baseados em PEDOT:PSS em até 3 ordens de grandeza combinando uma razão mássica bem definida, que corresponde ao volume de 5% de PEDOT:PSS para 95% de GO, e o tratamento com etilenoglicol. Esse tratamento proporciona a retirada parcial do PSS, o seu constituinte isolante, organizando melhor as cadeias poliméricas nas quais o tiofeno está presente, ou seja, no próprio PEDOT, fato esse comprovado por medidas de espectroscopia por Auger Ressonante, NEXAFS e por absorção no UV-Vis. No trabalho citado, que resultou na dissertação de mestrado [14], os materiais foram desenvolvidos e caracterizados com o intuito de fabricar eletrodos potenciais para substituir o óxido de estanho dopado com índio (ITO), em células solares orgânicas, como eletrodo transparente.

Como discorrido, a versatilidade do material também proporciona uma aplicabilidade em sensores de gases, que será o objeto do presente estudo, visto que pela literatura discutida ele apresenta sensibilidade a alguns gases específicos. Assim sendo, partido da vasta caracterização já efetuada em trabalhos anteriores, será buscada agora a sua aplicação. Além dos estudos com relação a sensibilidade dos materiais a determinados gases, os próprios tratamentos com dopantes secundários, como com os alcoóis etanol e metanol, sugerem que é possível observar mudanças de sinal por conta da interação polar entre os materiais em questão. Sabe-se, no entanto, que a interação com vapores tende a ser diferente da interação com os solventes em estado líquido, já que foi demonstrado no trabalho de das Neves [53] que o PSS é solvatado pelo etilenoglicol, resultando em sua retirada ao ser mergulhado em água. Não é esperado que o PSS seja retirado ao interagir com vapores alcoólicos, mas que a interação entre os materiais permita troca de cargas o suficiente para gerar um sinal de saída e promover o sensoriamento.

Além disso, um dos objetos em questão do presente estudo foi elaborar a síntese de uma tinta polimérica de PEDOT estável em água sem que seja necessária a adição de outros constituintes que precisem ser posteriormente tratados para melhorar as propriedades dos filmes finos obtidos. Será necessária a avaliação da melhor concentração de PEDOT nas dispersões aquosas, em que a adição de GO pode vir a ser uma alternativa para aumentar a concentração de PEDOT sem perda do apelo ecológico e das propriedades físico-químicas do material. Com isso, há a perspectiva de avaliar a real necessidade do PSS e se ele pode ser substituído na síntese, já que a literatura não traz outras informações além da estabilização coloidal proporcionada.

2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

2.4.1 Gotejamento

A técnica de gotejamento é mais conhecida pelo seu termo da língua inglesa, *drop casting* e é provavelmente a técnica mais simples de implementar. Ela consiste, basicamente, em gotejar a solução desejada em um determinado substrato, seguido do processo de secagem e obtenção do filme fino. As etapas estão esquematizadas na Figura 10.

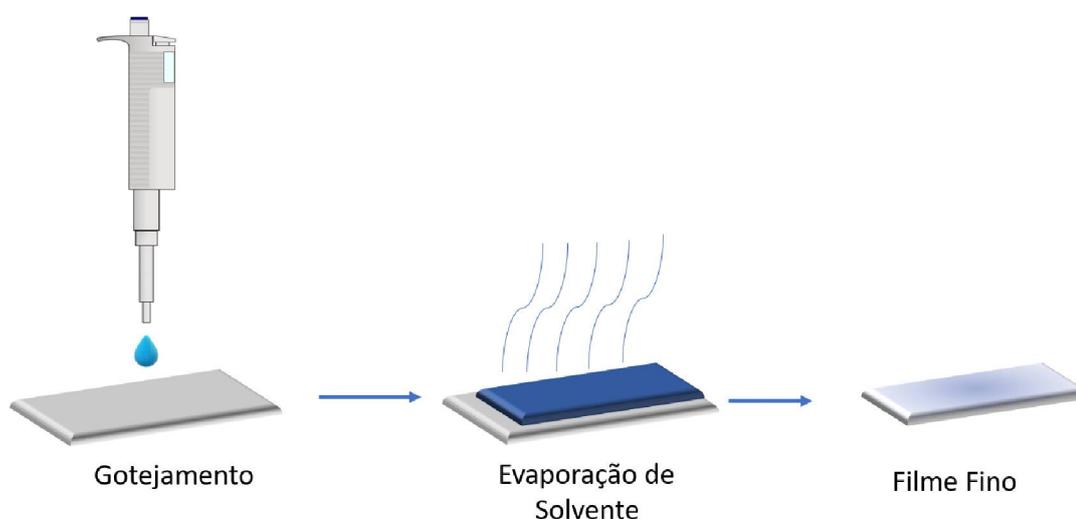


Figura 10 – Técnica de deposição por gotejamento, *drop casting*. Fonte: O autor.

Apesar da simplicidade de aplicação do método, alguns cuidados podem ser essenciais para se obter bons filmes. Uma delas é garantir o nivelamento da superfície de deposição, e outra é o cuidado com a evaporação do solvente. O controle de evaporação pode ser feito através da canalização do vapor utilizando um funil, ou deixar que o filme seque em um ambiente de vácuo, por exemplo.

Mesmo com isso, é difícil manter a espessura dos filmes e a reprodutibilidade, mas é possível se as mesmas condições forem respeitadas em todas as deposições [54]. No presente estudo alguns filmes foram feitos por essa técnica pela sua implementação já ter sido validada em trabalhos prévios, inclusive para fabricação de sensores [4, 14].

2.4.2 Aerografia

A técnica por aerografia é uma tradução livre do termo em inglês *air brush*, podendo também ser chamada de pulverização ou borrifamento. É uma técnica utilizada em diversas áreas, incluindo pinturas e maquiagens [55]. Essa é a técnica de pintura na qual uma caneta pneumática pulveriza uma névoa de tinta sobre determinada superfície. A vantagem de utilizar o aerógrafo é

que ele permite pintar de maneira uniforme e possibilita determinados níveis de detalhamento. Um esquema pode ser observado na Figura 11.

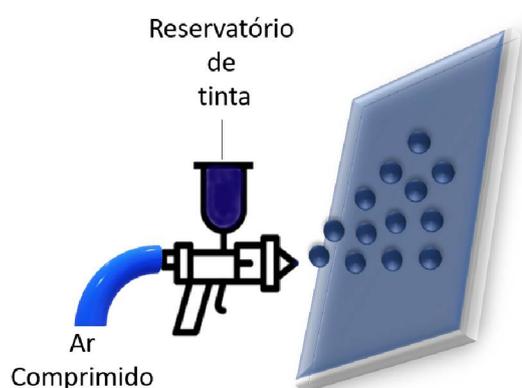


Figura 11 – Técnica de deposição por pulverização, *air brush*. Fonte: O autor.

A técnica consiste basicamente em conectar uma espécie de pistola com o reservatório de tinta, chamada aerógrafo, em um compressor de ar. No momento em que o ar comprimido entra em contato com a tinta em questão, ocorre a pulverização de gotículas que se depositarão na superfície. A forma com que as gotículas saem do aparato e atingem o substrato é cônica, de maneira que muitos parâmetros podem influenciar na formação final do filme, tais como a distância da abertura ao substrato e a pressão a qual o sistema está submetido.

Além disso, a temperatura de ebulição do solvente é um ponto a ser observado, bem como o tipo de substrato e o fluxo de saída do material que está sendo depositado. O ponto de ebulição é um fator determinante, visto que caso não seque em tempo hábil, as gotículas poderão escorrer e danificar a boa formação e uniformidade do filme. Ainda, a correta secagem pode proporcionar uma melhor deposição das outras camadas de filme caso necessário. Outro item a ser observado é o tipo de solução, levando em conta a sua densidade e viscosidade. O ideal é que ambas as propriedades sejam baixas, mas é possível que os parâmetros de deposição sejam ajustados, ou que esse ajuste aconteça por tratamento de superfície ou mesmo do material a ser depositado [56].

2.4.3 Centrifugação

Esse método é conhecido pelo termo em inglês *spin coating* e é amplamente utilizado na escala laboratorial pelo fato de proporcionar um controle adequado da espessura dos filmes finos [57]. O método consiste na deposição de determinada solução em um substrato que pode

estar girando ou que esteja parado e posteriormente seja submetido à rotação, como exemplificado na Figura 12.

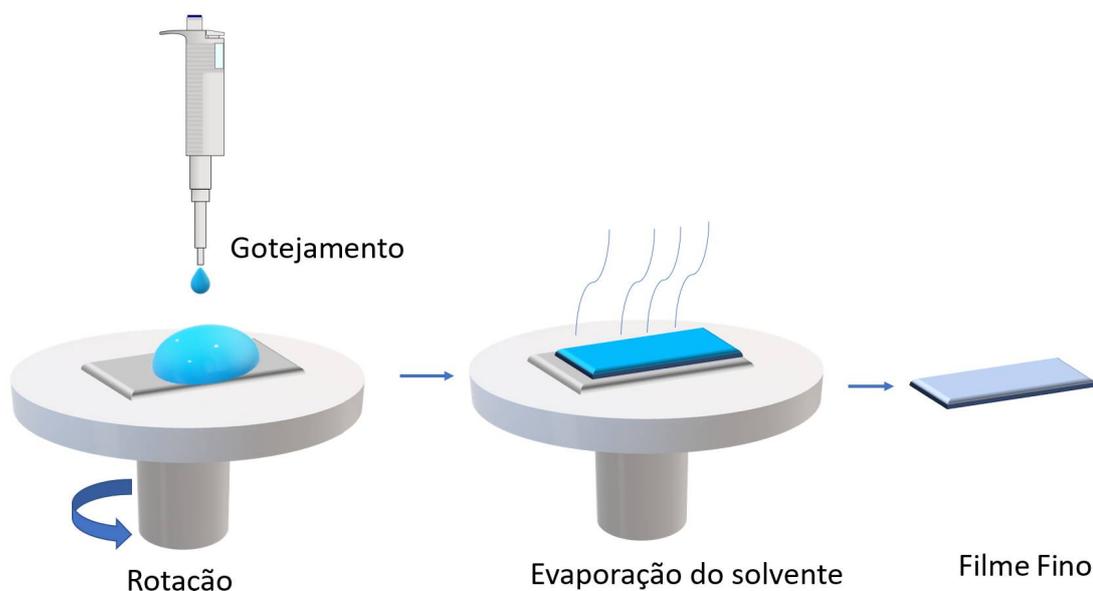


Figura 12 – Técnica de deposição por centrifugação *spin coating*. Fonte: O autor.

A rotação do substrato será responsável pela distribuição do filme na superfície desejada. A espessura do filme formado dependerá de diversos parâmetros, como a velocidade e tempo de rotação e também da viscosidade da solução depositada. Para escalas laboratoriais esse método é vantajoso mas para escalas maiores ele se torna inviável, sendo necessário utilizar métodos alternativos de deposição.

2.4.4 Impressão por *Slot Die*

Esse método de deposição de filmes finos vem atraindo a atenção por proporcionar uma transição da produção em laboratórios para a de escalas maiores, que pode entender-se por dispositivos piloto [57]. Esse método é o que mais se aproxima, atualmente, do que é aplicado na indústria, principalmente na produção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

A Figura 13 mostra uma ilustração do processo de deposição, que consiste no bombeamento de determinada solução por meio de uma seringa dentro do cabeçote de impressão que contém um pequeno reservatório. Dentro do cabeçote existe um coletor que irá espalhar a tinta pela máscara e a guia a conduzirá para a formação do menisco. Com o substrato se movimentando, o filme será formado e sua largura L será determinada pelo tamanho da máscara de impressão. Na figura ainda é mostrado um exemplo com três listras, que correspondem a três impressões no mesmo substrato.

O filme adere ao substrato pela ação das forças de tensão superficial, força coesiva da solução e a força adesiva entre a solução e o substrato [57]. E a formação do filme sofrerá

influência também da solução que terá sua própria viscosidade, ponto de ebulição e que pode fornecer diferentes energias de interface, o que acarreta em diferentes molhabilidades.

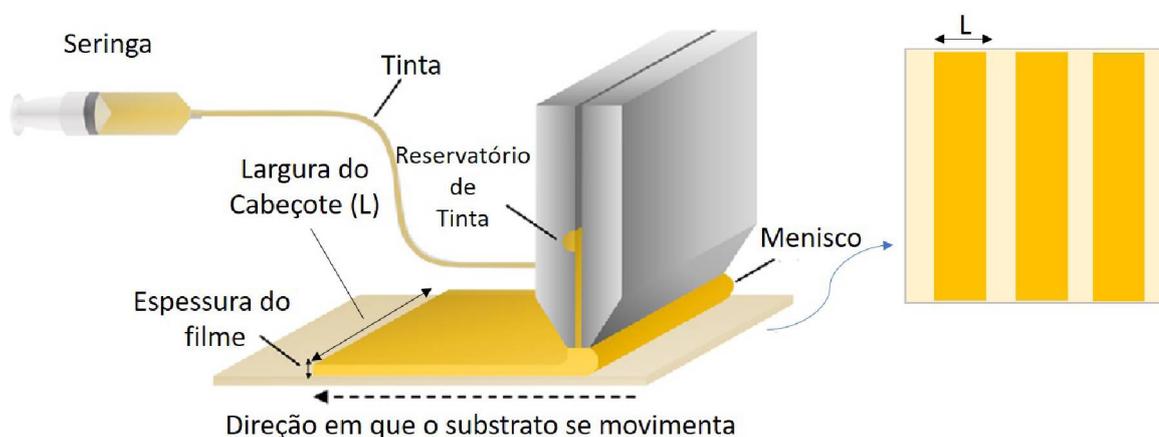


Figura 13 – Técnica de deposição por impressão por *slot die*. Fonte: Adaptado de [58].

Essa é uma técnica classificada como de revestimento predeterminado. Ou seja, a espessura final do filme depende da taxa na qual a solução passa pelo sistema, mas isso simplifica a determinação teórica da espessura do filme úmido quando em comparação com outros métodos. Apesar do *slot die* ter muitas vantagens, é um método mais complicado do que outras técnicas de deposição sendo que a qualidade de deposição pode ser altamente sensível aos parâmetros selecionados. Há, no entanto, uma série de considerações antes da deposição que podem ajudar a garantir a uniformidade de impressão.

O fluxo de solução através dos canais estreitos no interior do cabeçote é determinado pela equação de fluxo de Poiseuille, equação 2.1, onde a queda de pressão dentro do cabeçote é determinada pela taxa de fluxo da solução (V), pela viscosidade da solução (μ), pelo comprimento (L) e pela largura do canal (b) [59].

$$\Delta P = \frac{12\mu LV}{b^3} \quad (2.1)$$

A máscara de impressão ajuda a determinar, além do tamanho do filme, os parâmetros a serem utilizados para determinadas propriedades da tinta. Levando em conta também a geometria do aparato, além da máscara, o cabeçote pode apresentar diferentes formatos tanto no seu interior com relação ao tipo de reservatório da tinta (que poderá ser em formato circular, semi circular e até mesmo em formato de gota) quanto na base, chamado de *lip* (aba) e ambos terão influência na formação do menisco.

A distribuição da solução que será impressa ainda lida com muitos processos que competem entre si no momento da aplicação do método, sendo categorizados como: A pressão

hidrodinâmica com que a solução entra no coletor no interior do cabeçote; força gravitacional que influencia na guia da solução para baixo do cabeçote; viscosidade; aceleração inercial do fluido.

A taxa com que a solução flui pode ser determinada a partir da queda de pressão em uma determinada seção dentro do coletor. Dessa maneira, ao obter a queda de pressão em determinados pontos, pode-se calcular o fluxo da solução, cuja conta é feita por meio de simulação computacional utilizando análise de pressão de elementos individuais, levando em conta a queda de pressão dP em um determinado comprimento infinitesimal dx do coletor [59].

O cálculo leva em conta alguns termos, sendo que o primeiro se refere à perda por viscosidade que está associada às interações intermoleculares dentro do próprio líquido, e dependem da velocidade com que a solução está sendo bombeada e do tamanho do caminho pelo qual ela passará, sendo este o termo dominante para o caso de líquidos viscosos com alta taxa de fluxo. O segundo termo se refere à aceleração inercial do fluido que entra no coletor dentro do cabeçote, à viscosidade, à área de seção transversal e à velocidade do fluxo da solução, que ainda precisa de um fator de correção (α) que leva em conta a direção do fluxo da solução em relação à orientação da seção transversal. A derivada D/Dx é a chamada derivada material ou convectiva, na qual o referencial é levado em conta para saber se a análise está sendo feita no referencial de dentro do fluido ou do laboratório. Esse termo é relevante para cabeçotes com coletores curvos. O terceiro termo se refere à tensão de cisalhamento na superfície perpendicular ao fluxo da solução. Esse termo é relevante para elementos próximos às paredes do cabeçote e depende do tensor de estresse (τ), que está relacionado à velocidade média dos elementos infinitesimais. Dentro das paredes da cavidade o fluxo das partículas é nulo na interface, fazendo com que τ seja alto, que acontece pelo fato das perdas por viscosidade ocorrerem apenas quando duas regiões adjacentes apresentarem diferenças entre os fluxos. O último termo está associado à perda de pressão por conta da força da gravidade e está presente apenas quando o cabeçote está angulado e todos esses termos estão respectivamente na equação 2.2 [59].

$$\frac{dP}{dx} = \frac{dP_{visc}}{dx} - \frac{\rho D}{AD_x}(\alpha) + \frac{1}{A} \int_A \frac{\partial \tau}{\partial x} dA + \rho g \sin \theta \quad (2.2)$$

A espessura do filme após a evaporação do solvente (t_{seco}) pode ser determinada a partir da concentração (c) e da densidade da solução depositada [60], e é dada pela seguinte equação :

$$t_{seco} = \frac{t_{umido} \times c}{\rho} \quad (2.3)$$

O parâmetro de espessura para o filme ainda molhado (t_{umido}) é controlado pelo ajuste entre a taxa de bombeamento e a taxa de revestimento da área. A altura do cabeçote não determina a espessura da camada úmida, mas acaba influenciando na qualidade do filme depositado pois controla a distância percorrida pelo menisco para manter o processo de deposição estável. A espessura do filme úmido é então determinada pelo tamanho da máscara de impressão L (que é

um valor em geral fixo), da taxa de bombeamento volumétrico (Q) e da velocidade de deposição - ou relativa ao substrato - (U) e pode ser representada pela equação 2.4:

$$t_{umido} = \frac{Q}{L \times U} \quad (2.4)$$

Ao aumentar a taxa de bombeamento da solução, aumentará também a espessura da camada úmida do filme, enquanto aumentar a velocidade do fluxo diminuirá essa espessura. Pela equação da 2.3, vemos que a espessura do filme seco aumentará conforme usamos soluções mais concentradas, e diminuirá caso usemos soluções mais densas [60].

2.4.5 Rolo para Rolo

A impressão de rolo para rolo, conhecida pelo termo em inglês *roll-to-roll* ou apenas r2r, é uma técnica aplicada na indústria para fabricação de dispositivos orgânicos. No caso da representação da Figura 14 é de um dispositivo fotovoltaico. A representação nessa figura ilustra as diferentes etapas de deposição das camadas que constituem os dispositivos eletrônicos. Nessa técnica, pode-se combinar as metodologias expostas anteriormente, mas destaca-se a de impressão por *slot-die*. A diferença é que agora os substratos são tensionados e a impressão ocorre de maneira similar à fabricação de jornais.

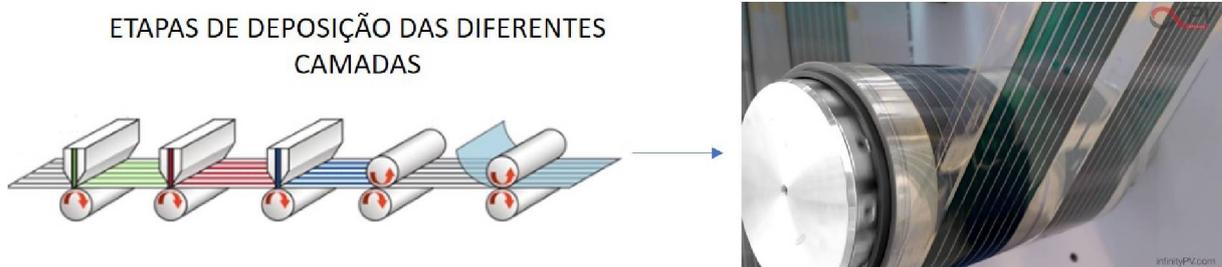


Figura 14 – Técnica de deposição de rolo para rolo. Fonte: Adaptado de [61].

Com isso, vemos a importância da fabricação de dispositivos flexíveis em substratos que possam aguentar tensão mecânica. Essa produção em larga escala possibilita a fabricação de muitos dispositivos em um só ciclo, como será abordado no decorrer do texto ao serem apresentados os substratos pilotos para os dispositivos sensores flexíveis.

2.5 DISPOSITIVOS SENSORES

Eising [2] definiu, com base no livro de Dorf [62], que os dispositivos atuantes em sistemas automatizados podem ser divididos em:

- Transdutores: Dispositivos que convertem um tipo de energia em outra, como motores que convertem energia elétrica em mecânica e dispositivos fotovoltaicos que convertem energia luminosa em elétrica;
- Atuadores: Um transdutor que aciona ou move alguma coisa a partir de estímulos elétricos ou mecânicos externos é chamado de atuador. Relés e válvulas solenoides são exemplos de atuadores;
- Sensores: Dispositivos que são sensíveis a estímulos físicos, químicos, ou biológicos são chamados de sensores. Para serem sensíveis, ao entrar em contato com o que se pretende monitorar, alguma propriedade do material sensor será alterada, como propriedades ópticas, elétricas, de Potencial Hidrogeniônico (pH) ou morfológicas. Ao serem estimulados, essas mudanças podem gerar um sinal de saída, cuja interpretação vai depender da elaboração de técnicas para processar os sinais, bem como de saber a natureza do sinal (óptica, elétrica...). Generalizando, um dispositivo sensor recebe um sinal de entrada (determinado estímulo), ocorre uma sequência de transdução e fornece um sinal de saída utilizável para monitoramento.

Muitas áreas de conhecimento e tecnologia podem vir a se beneficiar com os dispositivos sensores, sendo esses auxiliares e peças fundamentais em diversas áreas. A medicina, por exemplo, se beneficia de muitos tipos de sensores, tais como para glicose [63], para diagnósticos de doenças como no caso da COVID-19 [64, 65], entre outros. Na indústria e no meio ambiente, também estão presentes os sensores para monitoramento da atmosfera, capazes de medir agentes poluentes que podem alterar fenômenos naturais, como chuvas ácidas causadas pela presença de dióxido de enxofre na atmosfera (oriundo, dentre outras fontes, da combustão do carvão). Na indústria, além do exposto, é necessário o sensor para monitoramento de segurança dos funcionários.

Por exemplo em indústrias do setor têxtil, borracha, papel e celulose e até mesmo no setor de alimentos, é necessário o monitoramento do ambiente pela presença da amônia, um gás extremamente tóxico que pode ocasionar a morte dos colaboradores e danos estruturais por conta do seu poder corrosivo [66]. Esse gás também pode ser produzido pela decomposição dos organismos, ou até mesmo pelo excremento de alguns animais, como as aves. A alta presença de amônia pode ocasionar a morte de frangos, levando à necessidade de monitoramento do ambiente em granjas, não podendo ultrapassar nesse caso, 25 ppm, concentração essa que não leva a morte, mas pode debilitar os frangos e comprometer sua reprodução, seus ovos e também a sua carne [67]. Os gases poluentes podem ser monitorados a partir de diversos tipos de sensores, utilizando diferentes técnicas, como sensores químicos, eletroquímicos, ópticos, por cromatografia, entre outras [68].

Os dispositivos sensores apresentam algumas características estáticas no que se refere ao seu funcionamento. Uma das mais importantes características são: Resposta, tempo de

resposta e tempo de recuperação. A resposta S é definida como a razão entre a variação de uma determinada grandeza a ser monitorada e seu valor inicial. A grandeza pode ser, por exemplo, a resistência elétrica e por isso será exemplificada pela letra R . A Figura 15 exemplifica uma curva característica de resposta, sob a qual as grandezas de equilíbrio inicial R_0 e de condição de equilíbrio final (no regime de saturação) R_f serão obtidas para o cálculo de S . Os sensores podem ser calibrados a partir de várias outras curvas de respostas, gerando assim uma curva de calibração, onde a resposta ao estímulo estaria em função de sua amplitude.

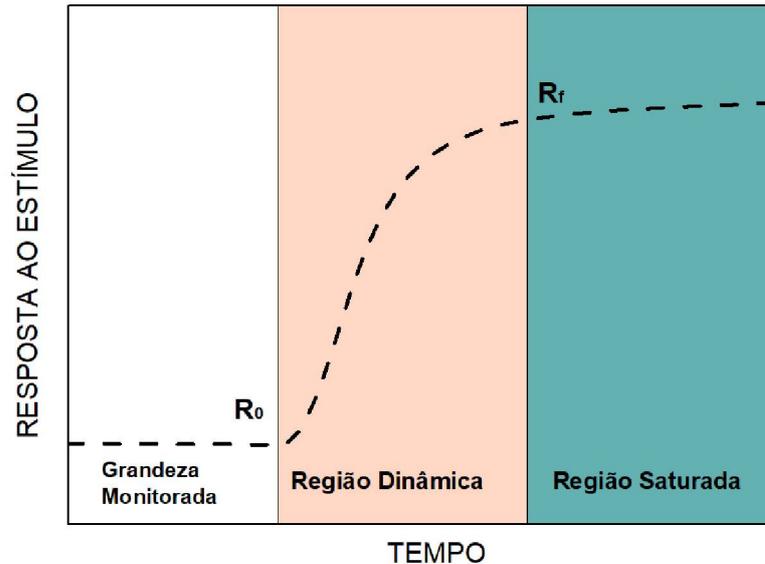


Figura 15 – Exemplo de uma curva característica de dispositivo sensor com suas regiões delimitadas. Adaptada de [2].

A grandeza característica é monitorada em função do tempo, a qual ao receber um estímulo externo passará por um regime dinâmico onde R irá variar de acordo com a intensidade e amplitude do estímulo até saturar com um novo valor R_f [2]. Com esses parâmetros, a resposta percentual S é obtida pela razão:

$$S = \frac{R_f - R_0}{R_0} \times 100 \quad (2.5)$$

O tempo de resposta é definido como o tempo que leva entre a mudança de estados inicial e final, na zona de saturação, e seu valor é relativo a uma certa porcentagem do tempo total da mudança de regime (90%). O tempo de recuperação, em outro sentido, é o tempo desde que o estímulo é cessado e a grandeza retorna ao seu valor inicial [69]. É importante que ambos os tempos sejam baixos, já que o monitoramento é dado em função dele. Quanto mais rápida a ação ao estímulo, mais rápido o sinal de saída se dará. E se o tempo de recuperação for baixo, mais prontamente o sensor poderá ser utilizado.

No que se refere às respostas dos sensores quando comparadas aos valores reais da grandeza, obtemos a acurácia de um dispositivo. Já a precisão se relaciona com muitos valores

medidos repetidamente e comparados com os valores reais da grandeza medida. Eising [2] afirma que um sensor acurado é um sensor em que "o valor médio das suas respostas é muito próximo do valor real da grandeza medida", ao passo que um sensor preciso apresenta as respostas medidas com baixa dispersão. É importante, nesse sentido, que as respostas dos sensores sejam tanto acuradas quanto precisas.

Nos dispositivos podemos introduzir o conceito de erro de medição, que é a diferença entre um valor real e o medido pelo sensor, e ele pode ser causado por interferências internas ou externas ao sistema de detecção [2]. Os erros podem ser identificados a partir de ruídos (desvio padrão dos valores flutuantes) no sinal de resposta, variações mesmo fora do período de detecção ou sinais indesejáveis às medidas. Pode-se calcular também a razão denominada sinal/ruído que afere um valor mínimo que pode ser detectado, bem como sua faixa de operação. Com essa razão é possível calcular a resolução do sistema de sensoriamento, ou seja, o menor estímulo capaz de ser detectado a partir do sinal de saída.

Existe um outro fenômeno que ocasiona erros de aferimento por parte dos dispositivos e se refere à diferenças de sinais de saída para uma mesma amplitude de estímulo externo, característica essa denominada histerese, cuja curva fornece a caracterização. Os dispositivos sensores também precisam apresentar reprodutibilidade e repetibilidade. Reprodutibilidade é uma característica na qual para diferentes condições ambientais (temperatura, umidade, tempo de exposição...) o dispositivo sensor apresentará respostas semelhantes. Já a repetibilidade mede a capacidade do dispositivo repetir valores de uma maneira próxima sob mesmas condições atmosféricas em um curto período. Associada à essas grandezas está a estabilidade, que mensura a característica do dispositivo em manter seu sensoriamento mesmo após longos períodos.

Uma situação inesperada e indesejada cuja relação encontra-se em instabilidade mecânica, contaminação, variações de temperatura e composição dos materiais e outras situações que causem a degradação do dispositivo e/ou mudanças nos sinais de saída que não estejam relacionadas às atividades de detecção, ocasionam a deriva de medidas. Para Eising [2], essa grandeza se refere aos "desvios dos valores da grandeza enquanto em um estado de equilíbrio". Como os dispositivos sensores atuam em situações reais nas quais muitos componentes podem estar presentes, é importante que o material também apresente seletividade, ou seja, reconhecer um determinado estímulo externo no meio de tantos outros que acontecem simultaneamente sem interferir no que se deseja medir. Por exemplo, ao se desejar medir CO_2 em uma atmosfera, o sensor não poderá medir outros gases ali presentes ou será necessário algum mecanismo para garantir a seletividade, como um filtro de umidade por exemplo.

2.5.1 Características Dinâmicas do Dispositivo Sensor

A região intermediária mostrada na Figura 15 refere-se ao regime dinâmico do instrumento de medida, cuja característica é mostrar uma variação rápida entre dois regimes de

equilíbrio no decorrer do tempo. Os sinais de saída do dispositivo podem se relacionar com os de entrada dependendo da espécie do sinal, seja ele senoidal, rampa ou outros.

Um modelo matemático pode ser definido nessa região de variação até a nova condição de equilíbrio. Considerando-se os coeficientes a e b constantes de ordem n , podemos relacionar os sinais a partir de um modelo baseado em uma equação diferencial linear por conveniência. A ordem n pode ser aproximada em sistemas de zero, primeira a segunda ordens:

$$a_n \frac{d^n \theta_0(t)}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} \theta_0(t)}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{d^1 \theta_0(t)}{dt^1} + a_0 \theta_0(t) = b_0 \theta_i(t) \quad (2.6)$$

No caso de aproximações de primeira ordem, o sistema varia de uma maneira mais uniforme. Esse modelo serve, entre outros fatores, para verificar como o sinal de entrada pode interferir na resposta final do dispositivo, possibilitando a modelagem de seu funcionamento. No caso do sensor desenvolvido por Eising [2], a resposta dinâmica de um sensor de amônia utilizando polianilina e nanotubo de carbono era de segunda ordem e o sinal era do tipo degrau (já que em um momento não existe nenhum gás medido e logo posteriormente o sensor é exposto à um ambiente de alta concentração). Isto é, a relação entre os sinais se dá de acordo com como o estímulo externo se apresenta para o sensor e como se relaciona com a posterior situação de equilíbrio.

2.5.2 Sensores Químicos Utilizando GO, PEDOT e PEDOT:PSS

Os sensores químicos são transdutores elétricos pelo fato de fornecerem um sinal elétrico de saída que é mensurável em resposta à determinada interação, podendo ser com gases, vapores, etc [70]. A interação entre os gases e os materiais da camada ativa dos sensores pode ocorrer através de adsorção física ou química (interação de superfície) ou por absorção (interação de volume) [71].

A camada ativa dos dispositivos responsáveis por esse sensoriamento é comumente fabricada com polímeros condutores, sendo um deles o PEDOT e seus derivados. A patente de dos Reis [72] apresenta o desenvolvimento de um sensor com camada ativa de PEDOT:PSS e vermelho de metila (corante indicador de pH), tal que a deposição é feita por centrifugação. O sensor facilita o trabalho de monitoramento da qualidade de combustíveis por detectar vapores de etanol. Um outro produto patenteado é o invento de Dawu *et al.* [73] que utiliza o PEDOT:PSS para detectar gás de amônia, sendo que a tinta polimérica foi depositada por impressão de jato de tinta nos eletrodos interdigitados. O estudo apresentado por Vigna *et al.* [74] apresenta sensores de PEDOT:PSS para detecção de amônia (NH₃) e de dióxido de nitrogênio (NO₂) depois de dopar a tinta polimérica com ácido sulfúrico, o que resulta em um tratamento no material para aumentar a resistência elétrica quando exposto ao gás.

O material compósito de GO e PEDOT:PSS foi utilizado no trabalho de Hasani *et*

al. [75] para detectar compostos voláteis orgânicos. As folhas de GO foram denominadas ultra largas (GO-UL) por conta da sua área superficial ser mais extensa do que em folhas de GO convencionais. Os sensores de PEDOT:PSS:GO-UL são sensíveis a vapores de metanol, sendo que a utilização de GO possibilitou uma melhor resposta do sensor por conta da área superficial aumentar a adsorção dos compostos observados.

Pasha *et al.* [76] apresentaram um estudo com PEDOT:PSS e GO reduzido (rGO) para detecção de amônia, NO₂, CO, entre outros. Os autores observaram que o material rGO também aumenta a condutividade elétrica do polímero através de um processo de dopagem, resultando em um aumento da sensibilidade para todos os gases, mas mais pronunciado para a amônia. O mesmo estudo ainda apresenta o fato de camadas ativas de GO:PEDOT:PSS serem mais estáveis pela presença do GO, podendo assim atuarem como sensores por longos períodos de tempo por conta dessa estabilidade. Já Beniwal *et al.* [77] aplicaram apenas PEDOT:PSS depositado em eletrodos interdigitados fabricados com tinta de grafeno para o monitoramento de NO₂. Os autores atingiram respostas entre 0,79 e 12,97 % para concentrações entre 0,5 e 50 ppm, respectivamente.

O mesmo polímero com GO também pode ser utilizado para monitorar nitrito, um poluente comumente encontrado em fertilizantes, como mostrado no estudo de Anindya *et al.* [51]. Nesse estudo foi mostrado que a mistura de PEDOT:PSS e GO aumenta a atividade eletrocatalítica para o monitoramento desse composto, já que foi mostrada uma maior corrente de carga na superfície do eletrodo modificado. Além disso, os efeitos sinérgicos entre GO e PEDOT:PSS levam à formação de GO:PEDOT:PSS com uma estrutura interna que exibe mais sítios ativos e menor resistência à detecção do nitrito. Além disso, as camadas ativas baseadas em PEDOT e GO também se mostram eficientes na detecção de monóxido de carbono (CO), um gás também potencialmente poluente, como discutido por Farea *et al.* [78]. Os autores mostraram que GO:PEDOT é um composto que detecta CO até em concentrações de 20 ppm, sendo que a resposta a 170 ppm é de 30%. Essa performance pode ser atribuída à incorporação do PEDOT no GO, melhorando sua eficiência de detecção pelo fato de fornecer melhores sítios de adsorção, aumentar a área de superfície, melhorar a porosidade do material e diminuir a agregação do polímero.

Sendo assim, os materiais do presente estudo se mostram promissores para serem utilizados em camadas ativas de sensores de gases. O que será abordado no estudo é a possibilidade de fazer sensores flexíveis com esses materiais à base de tinta polimérica e nanomateriais de carbono, ambos em água, e que não necessitam de pós tratamento para se tornarem adequados à atividade de sensoriamento de vapores alcoólicos de metanol e etanol. Esses resultados também serão utilizados para modelar matematicamente a partir das técnicas que serão descritas na sequência, afim de explicar os mecanismos de detecção e funcionamento dos dispositivos para cada composição da camada ativa.

2.6 MÉTODOS DE QUÍMICA TEÓRICA

Os métodos de simulação são ferramentas úteis capazes de auxiliar no entendimento de interações químicas entre os átomos, além de poder predizê-las, para que possamos compreender a física dos materiais na escala macroscópica. Uma ferramenta comumente utilizada para essa finalidade é conhecida como método de química teórica. No presente estudo será utilizado o método que envolve as análises da Teoria do Funcional da Densidade, DFT⁴, cujos desenvolvedores Walter Kohn e John A. Pople foram laureados com o prêmio Nobel de Química do ano de 1998 pela relevância dos trabalhos envolvendo os métodos computacionais vinculados à química quântica [79].

No âmbito da física do estado sólido, a densidade eletrônica apresenta uma grande relevância para a descrição de sistemas eletrônicos, e foi utilizada e desenvolvida por importantes nomes da literatura como Drude, Sommerfeld, Fermi e Dirac. Mas eles ficaram realmente em pauta quando Hohenberg e Kohn publicaram trabalhos de maneira a formar a base do formalismo em desenvolvimento no ano de 1964 [80]. A partir dessa criação, muitos métodos foram desenvolvidos e aperfeiçoados, como o trabalho desenvolvido por Kohn e Sham [81], que descreveram um potencial efetivo (homônimo à dupla) a partir da motivação das interações Coulombianas de longo alcance. Os cientistas modificaram o Hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema analisado de maneira que existisse um termo para os elétrons que não interagem somado com o potencial local efetivo de Kohn-Sham. Esse potencial é achado a partir do funcional de troca e correlação eletrônica que atualmente são misturas de outros funcionais e são chamados de híbridos. Inclusive, misturam outros métodos teóricos, como o de Hartree-Fock (utilizando uma fração da energia de troca) e também por uma forma semiempírica de tratar o problema com os parâmetros experimentais. Esses métodos descritos estão mais detalhados nas subseções na sequência.

Os métodos são robustos e precisos, sendo utilizados inclusive para obtenção de estados excitados de moléculas, bem como simular os espectros de absorção e emissão luminosa. Nesse caso, é chamado de TD-DFT⁵, a DFT dependente do tempo. Essa extensão da DFT para simular estados excitados foi realizada por Runge e Gross [82] a partir do que foi desenvolvido anteriormente.

Os códigos utilizados no presente estudo foram implementados a partir de um *software* de química computacional chamado Gaussian 16 que apresenta um vasto conjunto de funcionais híbridos com correções de longo alcance e que facilitam no entendimento de interações entre duas ou mais moléculas. Esses cálculos foram realizados nos ambientes computacionais disponibilizados pelo Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e pelo Departamento de Informática da UFPR vinculado ao Centro de Computação Científica e

⁴ Do inglês *Density-functional theory*

⁵ Do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*

Software Livre (C3SL) sob auxílio e orientação do Dr. Leandro Benatto.

2.6.1 Visão Geral

A equação de Schrödinger independente do tempo possui um papel fundamental na teoria quântica molecular e de sólidos, e pode ser escrita como:

$$\mathbf{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.7)$$

Nessa equação de autovalores, E é o autovalor de energia, \mathbf{H} é o operador Hamiltoniano responsável por descrever a dinâmica do sistema, e Ψ é a função de onda molecular. O operador \mathbf{H} pode ser escrito para um sistema de átomos, de maneira não-relativística, a partir de termos referentes à energia cinética dos elétrons, à energia cinética dos núcleos, à energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos, à energia potencial de repulsão entre os elétrons e um termo relacionado à energia potencial repulsiva entre os núcleos. \mathbf{H} então toma a forma:

$$\mathbf{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.8)$$

Na equação acima, ∇_i^2 é o operador laplaciano, M_A se refere à massa, em termos da massa do elétron, de um determinado núcleo A ; Z_A e Z_B são as cargas dos núcleos A e B , também em termos da carga do elétron; r_{iA} é o símbolo para o vetor posição que representa a distância entre o núcleo A e um determinado elétron i ; r_{ij} é o vetor posição que representa a distância entre os elétrons i e j ; r_{AB} é o vetor posição que representa a distância entre os núcleos A e B [82].

Dessa maneira, as propriedades estacionárias de um determinado sistema podem ser determinadas ao resolver a equação 2.7 utilizando o hamiltoniano descrito pela equação 2.8. Para sistemas simples, a equação já é trabalhosa de resolver, sendo que ela vai se tornando muito complicada conforme aumentamos o número de átomos desse sistema, tornando-se necessária a utilização de métodos aproximativos.

Uma aproximação muito conhecida no tratamento de sistemas moleculares é a que estabelece que o núcleo esteja fixo pelo fato de sua massa ser muito maior que a massa do elétron, de maneira que eles não acompanhem a movimentação dos elétrons. Essa aproximação é chamada de Born-Oppenheimer [83]. O termo de energia cinética dos núcleos no Hamiltoniano 2.8 se torna, conseqüentemente, nulo. Assim, uma outra consequência imediata é o desacoplamento da dinâmica entre os elétrons e o núcleo, tornando o Hamiltoniano um pouco mais simples por levar em conta a sua divisão em duas partes: uma vinculada aos elétrons e outra vinculada à interação potencial constante entre os núcleos. Essa aproximação torna mais fácil a resolução da equação 2.7 por apenas utilizar o Hamiltoniano dos elétrons.

Existe também um outro método aproximativo para obter as soluções da equação de Schrödinger, conhecido como método variacional. Esse método é não-perturbativo e pode-se estimar os níveis de energia de um determinado sistema. Ele acaba sendo uma ferramenta para problemas em que se conhece a solução exata, ou possível, da equação de Schrödinger, como em sistemas de muitos elétrons. Por essa razão, o método é utilizado na química quântica, física molecular e também em sistemas da matéria condensada. O teorema variacional afirma que para uma dada função de onda Ψ , que satisfaça as condições de contorno do problema, o valor esperado do Hamiltoniano é um limite superior para a energia do estado fundamental E_0 , de maneira que

$$\langle \mathbf{H} \rangle_{\Psi} \equiv \frac{\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (2.9)$$

A ideia central é propor uma forma funcional tentativa da função de onda desejada e então determinar os parâmetros dessa função para então minimizar o valor esperado do Hamiltoniano. O valor mínimo estima a energia de estado fundamental [84]. Então, mesmo que a função de onda tentativa seja má escolhida inicialmente, é possível chegar numa função de onda muito próxima da real, pois Ψ pode ser escrita em termos de um parâmetro ajustável, onde aquele que fornecer a menor energia será a mais próxima da função de onda real do problema analisado.

2.6.2 Hartree-Fock e Semiempírico

O método de Hartree-Fock é muito utilizado para simulações moleculares, bem como a base para outros métodos. Toma como partida a teoria do orbital molecular, cujo desenvolvimento foi responsável por laurear Robert S. Mulliken com o prêmio Nobel de química do ano 1966 [85]. Essa teoria considera que cada elétron tenha uma função de onda respectiva, cuja junção de todas elas num sistema eletrônico forma uma única função de onda de N elétrons (Total) [83]. Essas partículas são Férmions, logo, a função de onda que descreve esse sistema deve ser antissimétrica (pelo princípio da indistinguibilidade) frente a troca de coordenadas de dois elétrons. Nesse sentido, para que essa condição seja satisfeita, a função de onda total é escrita a partir do determinante de Slater a seguir [86]:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

O termo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ refere-se à constante de normalização e os χ_N são os termos de spin-órbita que podem ser escritos como um produto entre uma função de coordenada de spin (α para spin

up e β para spin *down*) e uma função de coordenadas espaciais $\phi(\mathbf{r})$ que corresponde aos orbitais moleculares, de maneira que:

$$\begin{cases} \chi_a(\mathbf{x}_1) = \alpha\phi(\mathbf{r}_1) \\ \chi_a(\mathbf{x}_1) = \beta\phi(\mathbf{r}_1) \end{cases} \quad (2.10)$$

Pelo fato do método levar em conta tanto a aproximação de Born-Oppenheimer quanto o método variacional no seu formalismo, a energia do sistema será minimizada a partir do conjunto dos spin-orbitais que foram descritos durante a construção do determinante de Slater utilizando os multiplicadores indeterminados de Lagrange [86]. Dessa maneira, a energia média obtida ao utilizar a equação 2.9 do estado de menor energia será a aproximação de Hartree-Fock para o estado fundamental. Para os sistemas cuja a soma dos spins é nula, a equação de Hartree-Fock fica:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_i)\phi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_j\phi_j(\mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

Onde $\mathbf{f}(\mathbf{r}_i)$ é o operador de Fock que é escrito da seguinte maneira:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_i) = \frac{-\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{a=1}^{N/2} [2\mathbf{J}_a(\mathbf{r}_i) - \mathbf{K}_a(\mathbf{r}_i)] \quad (2.12)$$

tal que \mathbf{J}_a e \mathbf{K}_a são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, definidos como segue:

$$\mathbf{J}_a(\mathbf{r}_i)\phi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \phi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_a(\mathbf{r}_j) \right] \phi_b(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

$$\mathbf{K}_a(\mathbf{r}_i)\phi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \phi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_b(\mathbf{r}_j) \right] \phi_a(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

O operador de Fock consta com a soma de operadores de energia cinética para cada elétron, energia de repulsão internuclear, a soma dos termos de atração entre os elétrons e o núcleo e os termos Coulombianos de repulsão eletrônica. O operador depende dos orbitais usados para construir a matriz, sendo que as autofunções serão outros novos orbitais que podem ser usados para construir um outro operador de Fock. As equações no método de Hartree-Fock são acopladas e devem ser resolvidas a partir de uma solução iterativa. Novamente, para sistemas simples de átomos ou moléculas com poucos elétrons, a equação 2.11 pode ser resolvida numericamente sem grandes complicações. Agora, quando começa a aumentar o sistema, já não é mais viável. Para sistemas mais complicados, a solução introduzida por Slater e Roothaan [82] parte da expansão do termo espacial dos orbitais de spin moleculares em torno de funções de base pré-conhecidas.

Se escrevermos os orbitais φ_i de maneira que existam k funções em um determinado conjunto, com os coeficientes C_{vi} a serem determinados e as funções de bases conhecidas como g_v , tais que as mais utilizadas constituem um conjunto gaussiano, de maneira que

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v \quad (2.15)$$

Substituindo 2.15 na equação 2.11 considerando $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_1$:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}_1) \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v(\mathbf{r}_1) \quad (2.16)$$

Multiplicaremos a equação por $g_\mu^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando obtemos:

$$\sum_{v=1}^k \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) \mathbf{f}(\mathbf{r}_1) g_v(\mathbf{r}_1) C_{vi} = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) \mathbf{f}(\mathbf{r}_1) g_v(\mathbf{r}_1) \quad (2.17)$$

E então, onde $F_{\mu v}$ e $S_{\mu v}$ são as matrizes de Fock e Sobreposição, respectivamente, temos a equação de Hartree-Fock-Roothaan [86]:

$$\sum_{v=1}^k F_{\mu v} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k S_{\mu v} C_{vi} \quad (2.18)$$

O método de resolução é auto-consistente e passa por alguns passos que podem ser descritos a seguir:

1. Especificar as coordenadas dos átomos dentro da molécula;
2. Escolher tanto g_v e C_{vi} ;
3. Com isso, constrói-se φ_i ;
4. Cálculo dos elementos da matriz do operador de Fock;
5. Resolver a equação 2.11;
6. Calcular os novos orbitais moleculares;
7. Se convergir, segue para o próximo passo. Caso contrário, voltar ao passo 4 e testar outros orbitais moleculares;
8. Obtenção das propriedades moleculares

O método é muito utilizado mas conta com algumas limitações, fazendo com que outros métodos de tratamento de sistemas moleculares fossem desenvolvidos em sua substituição [82].

A primeira limitação levantada é a utilização de apenas um determinante de Slater, restringindo que o elétron fique sujeito a apenas um potencial (auto-consistente), que considera a média das interações com os outros elétrons. Essa limitação não traz informações específicas das interações entre cada par eletrônico. Outro problema recai sobre o fato do conjunto de funções de bases ser finito, e quanto maior esse conjunto, melhor será a descrição do orbital molecular, aumentando também o custo computacional.

Em face do custo computacional ser muito alto, os métodos semiempíricos surgem para suprir essa necessidade para os sistemas com um grande número de átomos. Esse nome foi dado após Michael Polanyi e Henry Eyring misturarem dados experimentais e teóricos para obter uma determinada estrutura eletrônica, sendo que as simulações *ab initio* não levam em consideração resultados experimentais. Esse método vem sendo muito utilizado atualmente em sistemas que verificam propriedades termodinâmicas e cinéticas e auxilia na resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan por utilizar parâmetros obtidos por ajustes numéricos ou que venham de resultados experimentais. Um exemplo é o método ZDO⁶ [82] que consiste em zerar o produto entre dois orbitais atômicos diferentes, resultando na transformação de uma matriz de sobreposição $S_{\mu\nu}$ em uma matriz identidade, o que simplifica a equação 2.18.

2.6.3 Funcional da Densidade (DFT)

O método utilizado no presente estudo para análise teórica é o de Funcional da Densidade, DFT. Um funcional nada mais é do que uma função de outra função, e no caso os sistemas tratados pela DFT utilizam o fato da densidade eletrônica ser uma função da posição eletrônica. Existem algumas vantagens de trabalhar com funcionais, uma delas é a de tratar os problemas de obtenção da estrutura eletrônica de um sistema de átomos a partir da densidade eletrônica, ao invés da função de onda, de maneira que diminua a quantidade de variáveis utilizadas na descrição. Para as funções de onda para uma quantidade X de elétrons, existem $3X$ variáveis caso o spin não seja considerado. Por outro lado, a densidade eletrônica consta com uma função real de apenas 3 variáveis [83].

Podemos reescrever o termo potencial externo aos núcleos que são sentidos pelos elétrons, visto no Hamiltoniano da equação 2.8 da seguinte forma:

$$\mathbf{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M M \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.19)$$

Denominaremos agora a energia cinética dos elétrons de \mathbf{T}_e e a energia de interação entre eles de \mathbf{V}_{ee} . Com isso, podemos deixar o Hamiltoniano mais enxuto tal que

$$\mathbf{H}_{ele} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{ne} \quad (2.20)$$

⁶ Do inglês *Zero Differential Overlap*

E ainda podemos definir uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad (2.21)$$

Como dito anteriormente, Hohenberg e Kohn desenvolveram dois importantes teoremas que legitimaram o uso da densidade eletrônica na descrição dos sistemas eletrônicos. Eles estão transcritos abaixo [82].

Teorema 1. "A densidade do estado fundamental de um sistema eletrônico $\rho(\mathbf{r})$ sob ação de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina este potencial de forma unívoca."

Esse teorema foi provado por redução, que nada mais é que demonstrar que uma proposição é verdadeira porque ao contrário forneceria um resultado absurdo. Esse primeiro teorema é referente à unicidade tanto da densidade quanto do potencial. A prova por redução, nesse caso, é dada por exemplo: Considerar dois potenciais diferentes $v(\mathbf{r})$ e $v_1(\mathbf{r})$ levando à uma mesma densidade eletrônica. Além dessa consideração, também dizemos que a autofunção de H_{ele} é $|\psi\rangle$ com autovalor E , e ainda que H'_{ele} tem autofunção $|\psi'\rangle$ com autovalor E' . De maneira que

$$\mathbf{H}_{ele} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{ne} \quad (2.22)$$

$$\mathbf{H}'_{ele} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}'_{ne} \quad (2.23)$$

Pelo teorema variacional temos as duas seguintes situações

$$E = \langle \psi | \mathbf{H}_{ele} | \psi \rangle < \langle \psi' | \mathbf{H}_{ele} | \psi' \rangle \quad (2.24)$$

$$E = \langle \psi' | \mathbf{H}'_{ele} | \psi' \rangle < \langle \psi | \mathbf{H}'_{ele} | \psi \rangle \quad (2.25)$$

Que ao utilizar as equações 2.22 e 2.23 podemos reescrever:

$$E = \langle \psi | \mathbf{H}_{ele} | \psi \rangle < \langle \psi' | \mathbf{H}'_{ele} | \psi' \rangle + \langle \psi | \mathbf{V}_{ne} - \mathbf{V}'_{ne} | \psi \rangle \quad (2.26)$$

$$E' = \langle \psi' | \mathbf{H}'_{ele} | \psi' \rangle < \langle \psi | \mathbf{H}_{ele} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{V}'_{ne} - \mathbf{V}_{ne} | \psi \rangle \quad (2.27)$$

Utilizando as equações 2.19 e 2.21, obtemos [82]:

$$\langle \psi | \mathbf{V}_{ne} | \psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r \quad (2.28)$$

Podemos escrever 2.26 e 2.27 como

$$E < E' + \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d^3r \quad (2.29)$$

$$E < E' + \int \rho(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]d^3r \quad (2.30)$$

Mas de primeira mão vemos a redução ao absurdo, visto que $E + E' < E' + E$ não é uma afirmação verdadeira. Isso aconteceu pois no início do cálculo assumimos a mesma densidade eletrônica para distintos potenciais. Essa prova poderá ser estendida também para sistemas com degenerescência [82, 83]. Partimos agora para o segundo teorema:

Teorema 2. "Havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ a energia total será sempre maior ou igual a energia do estado fundamental."

Podemos representar o funcional da energia do estado fundamental de um determinado sistema eletrônico como

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r \quad (2.31)$$

Tal que o funcional universal para sistemas Coulombianos, $F[\rho]$ pode ser escrito como $\langle \psi | \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} | \psi \rangle$. O segundo termo da equação acima irá depender do sistema por conta de sua distribuição. Ao considerarmos $\rho^*(\mathbf{r})$ como sendo uma aproximação para a densidade eletrônica, pode-se provar o segundo teorema a partir do método variacional tal que $E_v[\rho] \leq E_v[\rho^*]$ [82].

Kohn e Sham propuseram uma metodologia para calcular o valor de $E_v[\rho]$ a partir da consideração das interações coulombianas serem de longo alcance [81]. Como ponto de partida, é feita a decomposição do funcional universal $F[\rho]$ em termos da energia cinética T_0 e da interação coulombiana V_0 de um sistema de elétrons sem interação (ambos funções da densidade $\rho(\mathbf{r})$), e do termo de interação entre elétrons não-clássico E_{ex} :

$$F[\rho] = \langle \psi | \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} | \psi \rangle = T_0[\rho] + V_0[\rho] + E_{TC}[\rho] \quad (2.32)$$

O termo E_{TC} também é chamado de troca e correlação. Ele ainda representa a parte de correção da energia cinética do sistema em questão. Dessa maneira, o Hamiltoniano de Kohn-Sham, H_{KS} será constituído por um termo de elétrons não interagentes e por um termo de potencial local efetivo (potencial efetivo de Kohn-Sham) representado por v_{KS} [82], tal que sejam escritos como:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

$$v_{KS} = v(\mathbf{r}) + v_{TC}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|}d^3r_1 \quad (2.34)$$

O termo v_{TC} é o potencial de troca e correlação e é determinado por:

$$v_{TC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{TC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

O potencial efetivo K-S é obtido após minimizar a energia $E_V[\rho]$. Para isso, é necessário usar o método variacional aliado a um determinado conjunto de multiplicadores de Lagrange. A equação de Schrödinger será escrita com o Hamiltoniano 2.33 e a solução será dada a partir de um cálculo similar ao descrito no método de Hartree-Fock.

A diferença, e onde mora a dificuldade desse método, é a necessidade de se conhecer o funcional de troca e correlação $E_{TC}[\rho]$ para poder determinar o potencial efetivo de Kohn-Sham. Um método para derivar uma forma para o funcional de troca e correlação pode ser obtido a partir da teoria do gás de elétrons homogêneo com a Aproximação de Densidade Local LDA⁷. Podemos escrever, com esse método, E_{TC} como:

$$E_{TC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{TC}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3 r \quad (2.36)$$

Tal que ϵ_{TC}^h é a energia de troca e correlação de um elétron dentro do gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ [82]. Um método de separação de variáveis pode ser empregado no cálculo para facilitá-lo e consiste em separar ϵ_{TC}^h em um termo de troca (ϵ_T) e um de correlação ϵ_C . O termo de correlação é mais difícil de determinar e pode não ser exato, enquanto no caso do de troca ser mais simples para um gás de elétrons homogêneo.

Essa aproximação LDA acaba sendo desacreditada para gases que não têm densidades eletrônicas uniformes. E por isso, essa aproximação foi otimizada ao utilizar uma outra aproximação de Gradiente Generalizado (GGA⁸) na qual $E_{TC}[\rho]$ pode ser escrito em termos do gradiente da densidade de carga total:

$$E_{TC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d^3 r \quad (2.37)$$

Os funcionais híbridos são atualmente mais utilizados para descrever o funcional GGA, por justamente misturarem vários tipos de propostas. Inclusive, pode-se constituir uma forma semiempírica de resolver o problema ao misturar a energia de troca obtida por Hartree-Fock e dados experimentais. O funcional e conjunto de equações utilizados na presente tese serão abordados na sequência.

⁷ do inglês *Local Density Approximation*

⁸ do inglês *Generalized Gradient Approximation*

2.7 PROPRIEDADES DE JUNÇÃO EM REDES DE NANOMATERIAIS

A literatura traz muitos trabalhos mostrando que as propriedades dos materiais são alteradas significativamente quando estes são produzidos em formas bidimensionais, como no caso do grafeno [87]. Muitas dessas propriedades se relacionam com os confinamentos aos quais elétrons, por exemplo, são submetidos, fazendo com que sejam descritas pelas leis da mecânica quântica nesse nível. Graças às técnicas desenvolvidas para a deposição de filmes finos de nanomateriais, e com a engenharia de dispositivos, essas propriedades podem ser extensivamente estudadas. No caso das propriedades elétricas, quando essas classes de materiais são depositadas em superfícies bem comportadas, formam sistemas de transporte eletrônico entre as cadeias poliméricas, entre lâminas de grafeno, nanofios, e assim por diante.

Além desse nível de complexidade na descrição dos sistemas, é possível combiná-los para formar os materiais compósitos já discutidos em seções anteriores. O resultado desses sistemas é o que possibilita o desenvolvimento dos dispositivos eletrônicos orgânicos, como as células solares e os sensores de gás. Especificamente os sensores no escopo dessa tese.

O transporte eletrônico e o resultado que isso traz depende de muitos parâmetros paralelos, sendo um deles a própria junção, o que engloba a conectividade da rede e as resistências de contato entre os seus constituintes. Não é uma tarefa simples descrever como as cargas elétricas se movem em um material, especialmente se for compósito. Em casos específicos, existem indicativos que podem ser extraídos de imagens de microscopia combinadas com medidas ópticas e elétricas. Sistemas compostos geralmente por nanofios e nanopartículas tendem a ser mais bem comportados no sentido de se conseguir distinguir os constituintes do filme fino por imageamento [40, 87, 88]. Já quando o material é composto por redes de lâminas/folhas, é possível enxergá-los como nanodispositivos conectados, o que aumenta o tamanho do sistema a ser avaliado e também a sua complexidade. No caso do presente estudo, serão mostradas imagens de microscopia em que é até difícil distinguir os componentes de tão homogênea que é a mistura entre eles.

Mukim [87] discute em sua tese como a resolução da equação de Schrödinger pode ser aplicada a sistemas de nanofios para se obter a propagação eletrônica nesses tipos de dispositivos. Na mesma tese também apresenta um método de avaliação utilizando a lei de Kirchoff para descrever dispositivos desordenados. No caso da tese citada, o autor utiliza circuitos de corrente alternada para avaliar a dependência do transporte eletrônico em função da impedância.

Uma rede pode ser definida como um conjunto de nós que se conectam entre si. As arestas que ligam os nós representam as interações entre os corpos, sendo que os nós configuram as propriedades individuais dos componentes da rede. Para exemplificar considere a Figura 16, que é um grafo para representar uma rede. É possível representar dessa maneira pois eles são definidos a partir de uma coleção de N nós e E arestas, sendo que elas podem ser numeradas de maneira arbitrária e independente [87].

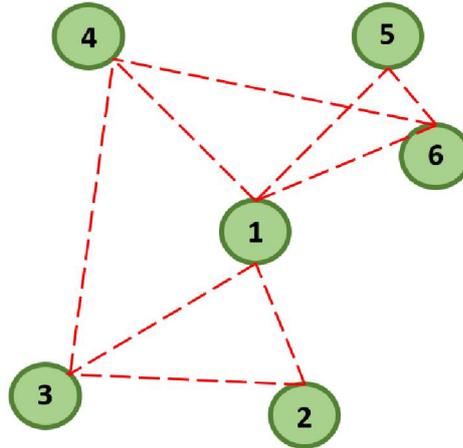


Figura 16 – Exemplificação de uma rede com os nós sendo representados pelos círculos verdes numerados de 1 a 6, sendo que as linhas vermelhas tracejadas representam as arestas da rede.

A próxima subseção trará a lógica matemática utilizada para descrever os sistemas da presente tese. É utilizada a análise nodal modificada para calcular a resistência e/ou a resistividade entre dois eletrodos posicionados na matriz de Kirchoff correspondente às interações dos constituintes do sistema.

2.7.1 Métodos Matemáticos

De maneira geral, o método matemático que será descrito nessa subseção tem como objetivo relacionar uma matriz adjacente com as interações dos constituintes do sistema e com um circuito de Kirchoff.

A conectividade da rede, representada por grafos, é definida a partir de uma matriz adjacente denotada por A . Os elementos dessa matriz irão representar a conectividade da rede, sendo que se $A_{ij} = A_{ji} = 1$ então os elementos estão conectados. Se eles não tiverem conectados então $A_{ij} = A_{ji} = 0$. Nesse caso, $i, j = 1, \dots, N$ são os termos da matriz relacionados aos seus respectivos elementos do grafo.

Considerando a rede exemplificada na figura 16, podemos montar a matriz adjacente da seguinte maneira:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

Repare, por exemplo, a segunda linha da matriz, que representa o elemento de número 2 no grafo. Ele está conectado apenas aos elementos 1 e 3, de maneira que $A_{2,1} = A_{1,2} = A_{2,3} = A_{3,2} = 1$. O número de elementos que cada vizinho possui determina o grau do N-ésimo nó. De maneira simples, podemos obter uma matriz diagonal D que mostra os graus de conectividade de uma rede a partir da matriz A . Considerando então o grau a partir de $D_{ii} = \sum_{j=1}^N A_{ij}$, onde N é o N-ésimo nó, temos que o Laplaciano $L = D - A$ é dado pela seguinte matriz, referente à rede da Figura 16:

$$L = \begin{bmatrix} 5 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 3 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 3 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 2 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 3 \end{bmatrix}$$

Onde os elementos da diagonal principal são referentes ao grau de conectividade dos elementos da rede. Por exemplo o nó de número 1 tem 5 conexões, enquanto o de número 3 tem 3 conexões.

A partir disso, podemos construir uma matriz adjacente que tenha pesos referentes às ligações entre os nós. Na definição de A foi proposto que se há conexão entre os nós o valor do elemento de matriz é 1, caso contrário 0. Mas é possível atribuir diferentes valores para essas conexões e podemos assim associar diferentes grandezas físicas aos elementos de ligação. Essa forma de representação permite que as informações da rede estejam codificadas. Então, reescrevendo a matriz 2.38 utilizando os pesos w_{ij} associados a cada aresta, temos

$$W = \begin{bmatrix} 0 & w_{12} & w_{13} & w_{14} & w_{15} & w_{16} \\ w_{21} & 0 & w_{23} & 0 & 0 & 0 \\ w_{31} & w_{32} & 0 & w_{34} & 0 & 0 \\ w_{41} & 0 & w_{43} & 0 & 0 & w_{46} \\ w_{51} & 0 & 0 & 0 & 0 & w_{56} \\ w_{61} & 0 & 0 & w_{64} & w_{65} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.39)$$

O Laplaciano correspondente à matriz 2.39 é chamado de Matriz de Kirchoff. No caso da presente tese, a análise nodal para avaliar o transporte de carga é determinado a partir dos pesos w_{ij} , sendo que eles podem representar a resistência ou a resistividade dos elementos da matriz [89–91]. Existem muitos métodos conhecidos na literatura para determinar a resistência entre dois nós posicionados em lugares arbitrários. Existe o método que utiliza funções de Green para essa resolução, como demonstrado por Cserti *et al.* [92], onde os autores demonstraram que a resistência ao longo da rede pode ser mapeada a partir do modelo de *tight-binding*, o mesmo utilizado para descrever estrutura eletrônica em sólidos. Os mesmos colaboradores mostram

em um outro artigo que esse método ainda é eficiente se houver perturbação no sistema ao se resolver utilizando a equação de Dyson [93]. Um jeito comum de resolução desse problema é considerar o método apresentado por Venezian *et al.* [94] onde os autores calculam a resistência equivalente da rede a partir da inserção de dois eletrodos posicionados em determinados nós. No caso do artigo citado, os autores consideram a representação de uma rede quadrada em que os elementos de resistência são idênticos. O método avalia a condição em que a corrente entra e sai apenas por um nó.

Callaghan *et al.* [95] mostraram que, a partir da teoria de meio efetivo, é possível mapear sistemas extremamente complexos e desordenados e obter informações dos sistemas utilizando a representação simplificada com o auxílio de uma malha quadrada, como mostrado pela Figura 17.

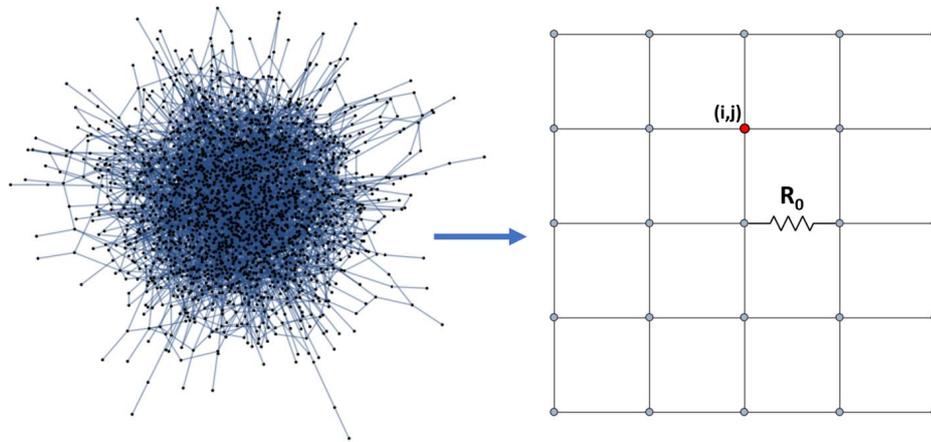


Figura 17 – Figura esquematizando o mapeamento de uma rede aleatória em uma malha quadrada.

A Figura 17 mostra então uma rede quadrada que possui certo comprimento e largura. Nesse caso, cada aresta é considerada um resistor. Podemos avaliar como a corrente flui por cada nó ao analisarmos o sistema de coordenadas (i, j) , que é dada a partir do fluxo líquido de corrente nos nós vizinhos. A corrente $I_{i,j}$ pode ser escrita como:

$$I_{i,j} = \frac{1}{R} [(V_{i,j} - V_{i+1,j}) + (V_{i,j} - V_{i-1,j}) + (V_{i,j} - V_{i,j+1}) + (V_{i,j} - V_{i,j-1})]$$

$$I_{i,j} = \frac{1}{R} (4V_{i,j} - V_{i,j+1} - V_{i,j-1} - V_{i+1,j} - V_{i-1,j}) \quad (2.40)$$

Onde $V_{i,h}$ representa a tensão elétrica no nó de coordenada (i, j) e R é a resistência relacionada à aresta da rede. Se assumirmos ρ como sendo a posição dentro da rede que estamos avaliando, γ como sendo os nós vizinhos e η_ρ como sendo o número de nós que rodeiam ρ , podemos escrever a equação 2.40 como

$$I_\rho = \frac{1}{R} [\eta_\rho V_\rho - \sum_\gamma \eta_\rho V_{\rho+\gamma}] \quad (2.41)$$

E assim, escrevendo 2.41 em forma matricial, temos que

$$I = \frac{1}{R_0} MV \quad (2.42)$$

Tal que I , na equação 2.42 é a matriz da corrente em que os únicos elementos diferentes de zero são as posições de entrada e saída de corrente e a matriz M possui informações quanto a conectividade da rede. Podemos então calcular a resistência $R_{i,j}$ entre os pontos i e j utilizando a segunda Lei de Ohm

$$R_{i,j} = \frac{V_i - V_j}{I} \quad (2.43)$$

E então combinando as equações 2.42 e 2.43 podemos obter a resistência equivalente entre dois pontos aleatórios, desde que tenhamos informações quanto a conectividade da rede, de maneira que a expressão pode ser escrita da seguinte maneira

$$R_{i,j} = R_0 (M_{i,i}^{-1} + M_{j,j}^{-1} - M_{i,j}^{-1} - M_{j,i}^{-1}) \quad (2.44)$$

A equação 2.44 mostra então como calcular a resistência entre dois pontos aleatórios, sabendo que a matriz M possui informações quanto a conectividade da rede. Esse método de cálculo da resistência equivalente é um caso especial da conhecida análise nodal modificada [87,96]. Esse método também pode ser aplicado para descrever fenômenos capacitivos e indutivos de uma determinada rede se forem submetidos à corrente alternada.

Nessa tese foi empregada a técnica de análise nodal modificada. O estudo foi feito com uma rede de óxido de grafeno (GO) quadrada contendo 100×100 nós. Esse tamanho foi escolhido para diminuir o custo computacional. Cada nó representa um constituinte do sistema, ou seja, GO, PEDOT ou PSS. Nesse caso, a amostra foi considerada homogênea, com injeção e extração de corrente em diferentes nós e posições.

Na abordagem inicial, foi criada uma matriz, na qual cada nó representa o GO. O processo de avaliação envolve a introdução de PEDOT e/ou PSS na rede, substituindo os nós originais de GO em cada etapa. Após essas substituições, a resistividade equivalente é calculada. As interações entre os nós envolvem várias possibilidades, incluindo as conexões GO-GO, GO-PEDOT, GO-PSS, PEDOT-PEDOT, PEDOT-PSS e conexões PSS-PSS. A resistividade inicial de cada nó é determinada com base em dados experimentais, sendo que o PSS apresenta a resistividade mais alta devido às suas características isolantes. Os valores atribuídos são referentes à diferença de ordem de grandeza dos valores de resistência medidos de maneira experimental e podem ser consultados no Apêndice A .

Para avaliar a atividade de detecção dos sensores de metanol, considera-se a interação das moléculas do álcool com cada nó, resultando em alterações na resistência das ligações entre os nós vizinhos. Essa configuração simula a adsorção de moléculas na camada ativa do sensor de gás. Os valores específicos atribuídos a cada ligação são baseados em dados experimentais, refletindo as diferenças na resistência durante a exposição ao metanol, da mesma maneira como exposto no parágrafo anterior.

A avaliação da RNW (Rede Randômica⁹) foi conduzida sob as mesmas configurações, envolvendo 3000 nós para calcular a resistividade equivalente e comparar os resultados entre redes com diferentes conectividades. A avaliação da resistência ou da resistividade com relação à conectividade foi necessária para verificar se é ou não equivalente a representação de uma rede totalmente desordenada a partir da rede quadrada. Existem poucas descrições teóricas baseadas em redes reais nas quais suas características físicas são levadas em consideração. O problema de modelar tais sistemas começa com a falta de informações que se pode obter sobre conectividade. A maioria destas técnicas são computacionalmente muito exigentes, uma vez que as características físicas dependem não apenas da conectividade, mas também das propriedades dos materiais e da densidade, como exemplo. E por isso O'Callaghan *et al.* [95] mostraram que a teoria do meio efetivo fornece uma maneira simples, mas equivalente, de avaliar propriedades de redes desordenadas com a ajuda de uma rede quadrada ordenada.

O programa para realizar a modelagem foi desenvolvido no ambiente do Wolfram Mathematica e o *script* com a ideia principal da elaboração do problema, pode ser acessado no Apêndice A. Esse estudo foi desenvolvido durante meu período de doutorado sanduíche pelo Programa Institucional de Internacionalização – CAPES - PrInt. A universidade em que realizei os estudos é a Trinity College Dublin - Irlanda, sob supervisão do Prof. Dr. Mauro Ferreira, da *School of Physics* da referida universidade.

⁹ Do inglês *Random Network*

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo tem como objetivo explicar o procedimento de obtenção das dispersões aquosas, deposição e tratamento dos filmes finos constituídos dos materiais compósitos de óxido de grafeno, PEDOT e PEDOT:PSS e as técnicas empregadas para caracterizá-los. O capítulo traz o método utilizado para obtenção das tintas poliméricas de PEDOT puro em água a partir da polimerização do monômero EDOT, sem a adição de surfactantes e estabilizadores e sem a presença de resíduos metálicos provenientes da síntese. Além disso, é apresentada a técnica de caracterização dos sensores de etanol e metanol, bem como a instrumentação utilizada para as medidas.

3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

A produção de óxido de grafeno envolve um processo de oxidação da grafite pelo método de Hummers modificado e posterior esfoliação, que foi previamente desenvolvido e empregado em pesquisas anteriores [14, 36]. Inclusive, as caracterizações com relação ao grau de oxidação, formação de defeitos na estrutura, e outras que conferem a qualidade do óxido e garantem a reprodutibilidade podem ser encontradas nas referências citadas. O procedimento utilizado foi o seguinte: Inicialmente, 46 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Anidrol 98%) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 500 mL, e o balão foi colocado em banho de gelo. Em seguida, o ácido foi agitado magneticamente a 1000 rpm, e 1 g de nitrato de sódio ($NaNO_3$, Vetec 99%) foi adicionado, seguido por 2 g de grafite (Graflake, Nacional de Grafite 99,84%). A agitação magnética continuou por 10 minutos. Posteriormente, 6 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$, Synth 99%) foram adicionados à mistura em pequenas porções de alguns cristais a cada 30 segundos durante os primeiros 30 minutos. Após esse período, a adição de $KMnO_4$ foi acelerada até que a mistura adquirisse uma coloração esverdeada. A adição total de $KMnO_4$ levou cerca de 1 hora. Após 75 minutos de agitação magnética com o frasco tampado, 92 mL de água destilada à temperatura ambiente foram adicionados lentamente em pequenas quantidades ao frasco, devido à natureza exotérmica da reação. Após 10 minutos, 280 mL de água deionizada a 80 °C foram

adicionados lentamente, e a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida, 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Vetec 30%) foram adicionados gradualmente para interromper o processo de oxidação. A mistura foi então transferida para um béquer de 1 L, onde foi lavada com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl, Neon 37%) com concentração de 1 mol/L. Cerca de 330 mL de ácido foram adicionados ao béquer, agitando por 15 minutos, e o material sobrenadante foi descartado. Esse processo foi repetido três vezes. O sólido foi, então, filtrado em um funil de Büchner com papel filtro e lavado com água destilada até que o pH se aproximasse de 7. O material, óxido de grafite (Gr-O), foi removido do papel filtro e seco no forno a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

O óxido de grafeno foi obtido por meio de esfoliação mecânica da grafite oxidada descrita acima, usando banho de ultrassom no equipamento Unique-USC, modelo 1880, com frequência de 37 kHz e potência de 154 W. O processo de esfoliação envolve a adição de 25 mg de Gr-O a um balão de fundo redondo de 100 mL, juntamente com 50 mL de água deionizada. O balão foi colocado no ultrassom de banho por 90 minutos e resfriado com pequenas adições de gelo a cada 5 minutos. A refrigeração nesse caso é necessária para garantir que o GO não sofra o processo de redução. A mistura foi, então, centrifugada a 3500 rpm por 90 minutos, e o sobrenadante residual foi transferido para outro recipiente e centrifugado a 3500 rpm por mais 90 minutos. O GO que segue essa rota de síntese apresenta alta dispersibilidade em vários solventes, principalmente em água, graças às bordas ionizáveis contendo grupos $-COOH$ (conforme detalhado na seção 2.2.1). A concentração máxima de óxido de grafeno em solução aquosa pode variar de 1 a 4 mg/mL, dependendo do solvente utilizado e do grau de funcionalização durante a oxidação [36]. É importante saber esses valores para garantir a estabilidade da dispersão. O processo está resumido na Figura 18.

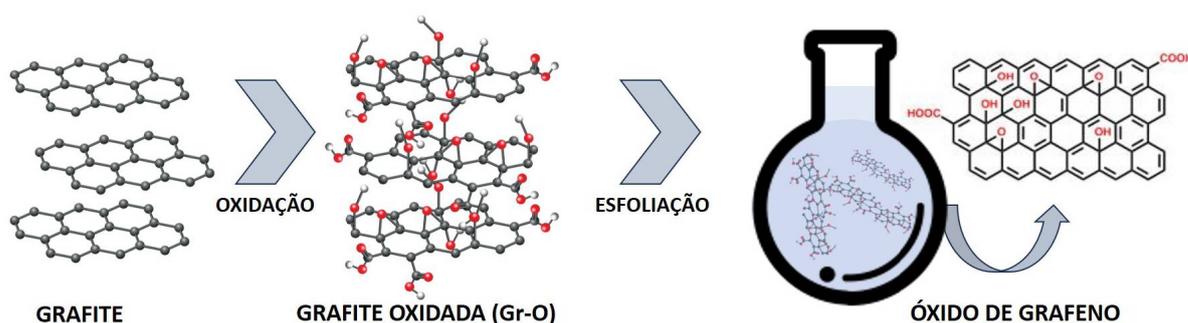


Figura 18 – Esquemático da obtenção do óxido de grafeno a partir da oxidação da grafite. Fonte: O autor.

A concentração da dispersão foi determinada por meio de uma curva de calibração usando espectroscopia UV-Vis desenvolvida por Matos [36] a partir do valor da absorção em 228 nm, correspondente à transição $\pi - \pi^*$ na ligação simples entre carbonos aromáticos. A equação utilizada para calcular a concentração foi:

$$C = \frac{Abs_{228nm} + 0,02}{54,3} \quad (3.1)$$

Essa é uma equação empírica que foi determinada a partir de curvas de calibração e experimentos de controle e pode ser consultada na tese de doutorado de Matos [36]. A concentração obtida através da equação 3.1 para a dispersão de GO foi de aproximadamente $5,0 \times 10^{-2}$ mg/mL sendo posteriormente diluída para $2,1 \times 10^{-2}$ mg/mL com água deionizada seguindo o padrão estabelecido em estudos anteriores [14, 53] que foi mantido para garantir o melhor ordenamento dos grupos funcionais para as concentrações previamente catalogadas e que será exposto na seção seguinte. A síntese do GO foi realizada em parceria com o Grupo de Química de Materiais (GQM), no Departamento de Química da UFPR, sob orientação do Professor Dr. Aldo Zarbin e auxílio do Dr. João P. V. Damasceno.

3.2 OBTENÇÃO DAS MISTURAS DE GO E PEDOT:PSS

Durante o período de desenvolvimento da dissertação de mestrado [14] foram estudadas diferentes razões mássicas para o material compósito de PEDOT:PSS e GO. O PEDOT:PSS é um polímero comercializado pela empresa Sigma Aldrich, na qual a solução aquosa apresenta a fração em massa de polímero de 1,3% (0,5% de PEDOT e 0,8% de PSS).

A metodologia utilizada foi estabelecer um volume fixo de 3 mL da dispersão de GO, cuja concentração é de $2,1 \times 10^{-2}$ mg/mL, em frascos de 4 mL de capacidade. Nesses frascos, foram inseridos diferentes volumes de PEDOT:PSS para satisfazer as porcentagens de 0 a 10% de PEDOT:PSS na dispersão de GO. A porcentagem dada na nomenclatura de cada compósito no estudo passado se refere a proporção em volume da solução polimérica com a dispersão de GO. O volume adicionado de PEDOT:PSS é muito menor do que o volume estabelecido de GO, de maneira que utiliza-se bem menos material polimérico em comparação com a dispersão do alótropo de carbono.

O estudo levou em consideração propriedades ópticas, elétricas e morfológicas para chegar a conclusão que a melhor concentração para essas configurações era a do composto que corresponde à uma razão mássica de $mGO/mPEDOT = 5,8 \times 10^{-2}$. Isso acontece pela melhor organização que o GO proporciona para o polímero condutor, atuando como uma matriz à qual possibilita o ordenamento dos grupos funcionais de tiofeno do PEDOT. Esse melhor ordenamento acontece para o material de 5% pelo fato de menores concentrações terem menos GO para orientar as cadeias de PEDOT, evidenciando assim as características da tinta polimérica em si [14, 50, 53]. Já para maiores concentrações a quantidade de GO é tanta que as suas características individuais se acentuam. Essa melhor concentração foi estabelecida principalmente por apresentar um mínimo na resistividade do material compósito.

As dispersões utilizadas nessa tese seguem o mesmo preparo dos materiais da dissertação

de mestrado [14]. No entanto, a nomenclatura foi alterada, como será descrito na sequência. Brevemente, os compostos de tintas condutoras GO:PEDOT:PSS foram formulados adicionando volumes variáveis (30, 60, 90, 120, 150 e 300 μL) de PEDOT:PSS comercial a 3 mL de dispersão aquosa de GO. A mistura foi submetida a 24 horas de agitação magnética vigorosa, conforme descrito anteriormente em [50, 53, 97]. Essas amostras foram denominadas GO:PEDOT:PSS, seguidas pela porcentagem correspondente à concentração de PEDOT em relação ao GO. Essa concentração foi calculada com base na massa molar e na razão mássica estabelecida em estudos anteriores (determinada principalmente por termogravimetria), resultando nas seguintes porcentagens: GO:PEDOT:PSS 40%, 59%, 68%, 74%, 78% e 88%. A amostra de 100% representa PEDOT:PSS puro. Notavelmente, a amostra GO:PEDOT:PSS 78% exibe uma relação de massa de $5,8 \times 10^{-2}$ de mGO/mPEDOT, que é relatada como a proporção ótima (GO:PEDOT:PSS 5% v/v) em relação à condutividade elétrica e à transmitância óptica em substratos de vidro. Essas dispersões foram então depositadas nos diferentes substratos de acetato, vidro e sob os eletrodos interdigitados para a fabricação dos dispositivos sensores. Não está descartada ainda a possibilidade da eventual verificação de outras razões volumétricas para avaliar a atividade de sensoriamento, visto que a presente escolha apenas levou em conta as características elétricas e morfológicas de trabalhos anteriores desenvolvidos pelo próprio autor [14, 50, 53, 97].

3.3 DISPERSÕES AQUOSAS DE PEDOT SEM PSS

A tinta condutora de PEDOT puro foi preparada em duas etapas: A primeira é a obtenção do polímero puro PEDOT sem PSS, e depois a dispersão desse polímero em água. Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 50 mL de solução de cloreto de ferro (III) anidro (FeCl_3 , Sigma-Aldrich, 97%) de concentração igual a 8,742 mol/L (709 mg em 50 mL) preparada em acetonitrila (CH_3CN , Sigma-Aldrich, 99%) e essa solução foi agitada a 1000 rpm. Em seguida, foram adicionados 200 μL de monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT, Sigma-Aldrich, 99%). Logo após a adição do monômero foi observada a formação de um sólido azul escuro. A mistura foi mantida em agitação por 1 h. Em seguida, a mistura foi transferida para tubos de polipropileno de 50 mL e centrifugada a 3500 rpm por 30 min. O sobrenadante foi descartado e, na sequência, feita uma lavagem com adição de 40 mL de acetonitrila, agitação manual do sólido e centrifugação a 3500 rpm por 10 min, e outras duas lavagens com 40 mL de água deionizada (obtida no equipamento Elga Purelab Flex, 18,2 M Ω) com centrifugações a 3500 rpm por 10 min em cada lavagem. A água sobrenadante da última lavagem foi descartada e o polímero sólido foi utilizado ainda úmido (sólido pastoso) para a preparação da tinta condutora aquosa. Na segunda etapa de dispersão do polímero, 1,25 g de polímero úmido (sólido pastoso) e 50 mL de água deionizada foram adicionados em um balão de fundo redondo de 100 mL. Essa mistura foi tratada em ultrassom de banho (equipamento UNIQUE-USC, modelo 1880, operando com frequência e potência de 37 kHz e 154 W) refrigerado com porções de gelo a cada 10 min para evitar a fuga do solvente. Após 1 h de tratamento de ultrassom, obtém-se uma tinta aquosa

de PEDOT, denominada por PEDOT-H₂O. Uma descrição gráfica do exposto poder ser vista na Figura 19.

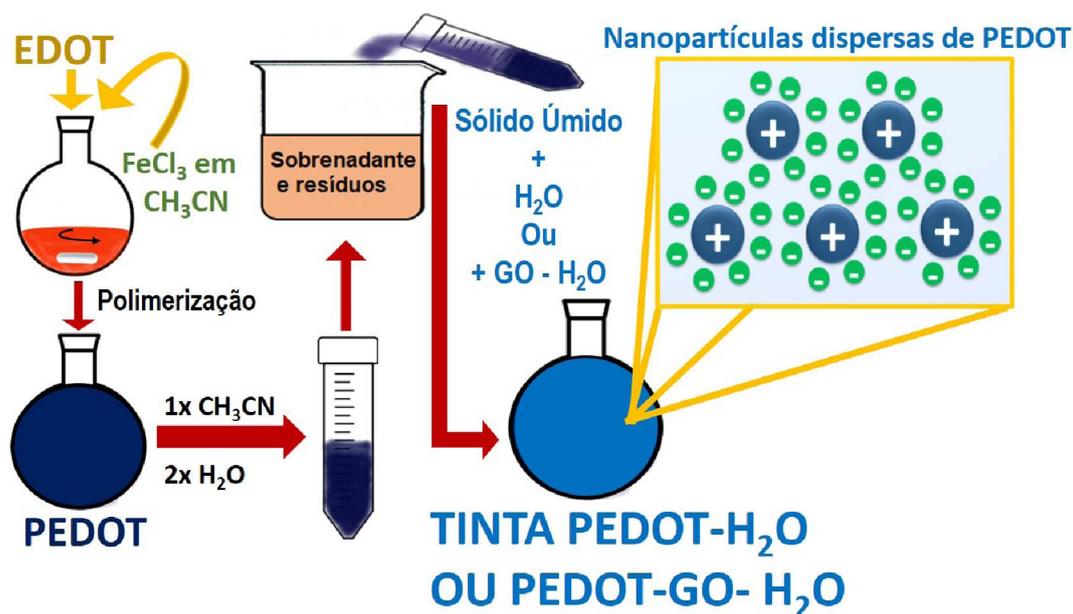


Figura 19 – Esquemática da obtenção das dispersões aquosas de PEDOT. Fonte: adaptada de [98].

Na figura também está descrito o preparo da tinta aquosa PEDOT-GO-H₂O, obtida conforme o item anterior, com o polímero PEDOT úmido, mas sonicado com mistura de dispersão aquosa de GO e água deionizada. Essa tinta foi preparada em um balão de fundo redondo de 100 mL, contendo 1,25 g de polímero úmido (sólido pastoso), 37 mL de dispersão de GO de concentração $5,00 \times 10^{-2}$ mg/mL (sem diluição) e 13 mL de água deionizada. Essa mistura foi tratada em ultrassom de banho refrigerado com porções de gelo a cada 10 min para, novamente, evitar a fuga do solvente e a redução do GO. Após 1 h de tratamento de ultrassom, obtém-se uma tinta aquosa de PEDOT e GO, denominada por PEDOT-GO-H₂O. Mais informações sobre a síntese e preparo podem ser achadas no artigo publicado pelo autor [98] que está disponível no Apêndice C.

3.4 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS INTERDIGITADOS

Os eletrodos interdigitados formam a base para o sensor, sobre os quais as tintas poliméricas serão depositadas e, em seguida, submetidas à atividade de sensoriamento. Os procedimentos em vidro foram elaborados em estudos prévios de Eising [2, 40], e consiste na técnica de fotolitografia, que foi replicada no presente trabalho a fim de comparar com os sensores flexíveis fabricados em substratos plásticos de acetato. Para os substratos flexíveis o método precisou ser adaptado para não ocasionar degradação do material.

3.4.1 Fabricação em Vidro

Os substratos de vidro (lâminas de 26 mm × 76 mm) foram submetidos à limpeza conhecida como TL1, que consiste em uma solução de água destilada, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio na proporção H₂O:H₂O₂:NH₄OH (5:1:1) sob temperatura de 100 °C por 30 minutos para retirada de matéria orgânica da superfície. Aos substratos limpos foi empregada a seguinte metodologia em um ambiente escuro:

1. Deposição do material fotorresistivo da empresa *Sigma-Aldrich*, de nome *Negative Photoresist Kit* de referência N° 654892, em uma solução de 1 para 1 com tiner. A deposição do fotorresistivo foi feita por centrifugação no equipamento *Spin Coater Cee*, modelo 200, a 800 RPM por 2 minutos;
2. Tratamento térmico a 82 °C em uma placa de aquecimento (IKA, modelo C-MAG HS7) por 20 minutos e cobertos para evitar contato com luz residual e contaminantes;
3. Utilizando uma máscara previamente fabricada em acetato com o padrão dos eletrodos interdigitados desejados (eletrodos com canais de 80 μm de largura, como pode ser visto na Figura 20), os substratos com o fotorresistivo submetido à tratamento térmico foram expostos à radiação ultravioleta (UV) de potência 10 mW/cm² por 10 segundos;
4. Os substratos foram então limpos em banho com o material revelador do kit, baseado no solvente Xileno, por 30 segundos e então limpos com álcool isopropílico e secos com N₂ comprimido;
5. Pós-tratamento térmico a 120 °C, em uma placa de aquecimento por 10 minutos, dos substratos em vidro com o material fotorresistivo revelado.
6. Metalização com cromo (Cr)¹ e ouro (Au)² em metalizadoras de técnica *sputtering*, uma técnica que utiliza deposição por plasma em um ambiente inerte com gás argônio, também conhecida como pulverização catódica. A escolha dessa sequência se deu pelo fato do Cr aderir ao vidro e do Au se aderir ao Cr. As espessuras da camada de Cr e Au são, respectivamente, 25 nm e 50 nm;
7. Depois das metalizações, foi feita a remoção do material fotorresistivo não exposto à luz UV junto com os metais depositados nessas mesmas regiões com uma solução de 50 mL de clorofórmio e 2 mL de removedor do kit, em um béquer de 100 mL, aquecido a 65 °C por 3 minutos. Em seguida as lâminas foram postas em banho de ultrassom aquecido a 60 °C por 1 minuto e após isso lavadas com álcool isopropílico e secos com N₂ comprimido.

¹ Na metalizadora da marca Quorum, modelo Q150T ES do Grupo de Química de Materiais GQM-UFPR

² Metalizadora Balzers, modelo SCD030 Union FL 9496 do Centro de Microscopia Eletrônica CME-UFPR

Após isso os eletrodos em vidro estão prontos e o material da camada ativa pode ser depositado. Os contatos são feitos com cola condutora prata colados com o cuidado para não fechar o canal do eletrodo. A cola prata é da marca MG Chemicals, modelo 83312-15G. A máscara e o eletrodo pronto podem ser vistos na Figura 20.

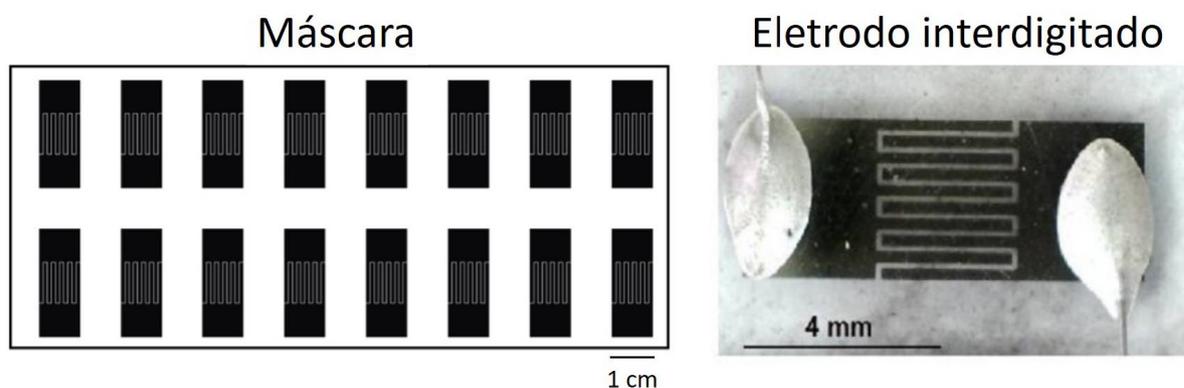


Figura 20 – Máscara em acetato para fotolitografia. Adaptada de [2].

3.4.2 Fabricação dos Eletrodos Interdigitados Flexíveis

O procedimento precisou ser adaptado para a fabricação dos eletrodos em substratos de acetato convencionais, os mesmos utilizados para a fabricação das máscaras explicadas na subseção anterior. De início, a limpeza dos substratos não pode ser feita pela solução TL1, pois o substrato se dissolve. Para isso, apenas uma limpeza com álcool etílico e água foi empregada. Assim, foi verificada a estabilidade do substrato quando em contato com os solventes tíner, xileno e clorofórmio para analisar uma possível degradação, mas se mantiveram estáveis. Em sequência os substratos também foram submetidos à temperatura de 120 °C para analisar sua estabilidade mecânica após exposição à alta temperatura e também se mostraram estáveis.

Então o método utilizado na subseção anterior pode ser empregado sem receio de degradação do substrato de acetato. O item 3, no entanto, precisou ser adaptado, com a exposição por 50 segundos à radiação UV. No item 4, a revelação do filme em Xileno, foi aumentada para 60 segundos. Já a remoção precisou ser vista com cuidado, já que a aderência dos materiais é diferente no acetato. Para isso, não foi estabelecido um tempo padrão e sim a verificação visual se os canais estavam abertos. O resultado pode ser visto na Figura 21. Na figura é possível ver primeiro a folha flexível com os eletrodos pós deposição da última camada de ouro, cujo tamanho é o mesmo da lâmina que contém a máscara mostrada na Figura 20, seguido dos eletrodos em fila (após remoção do material) e ele já cortado em um único eletrodo, mostrando a sua flexibilidade. No caso de estarem em fila é importante para a deposição por impressão via *slot die* para fabricação em larga escala. O intuito é conseguir aumentar a quantidade de

eletrodos em fila, que ficou limitada por conta do tamanho do béquer em que o removedor foi colocado, metodologia que será adaptada em trabalhos futuros.

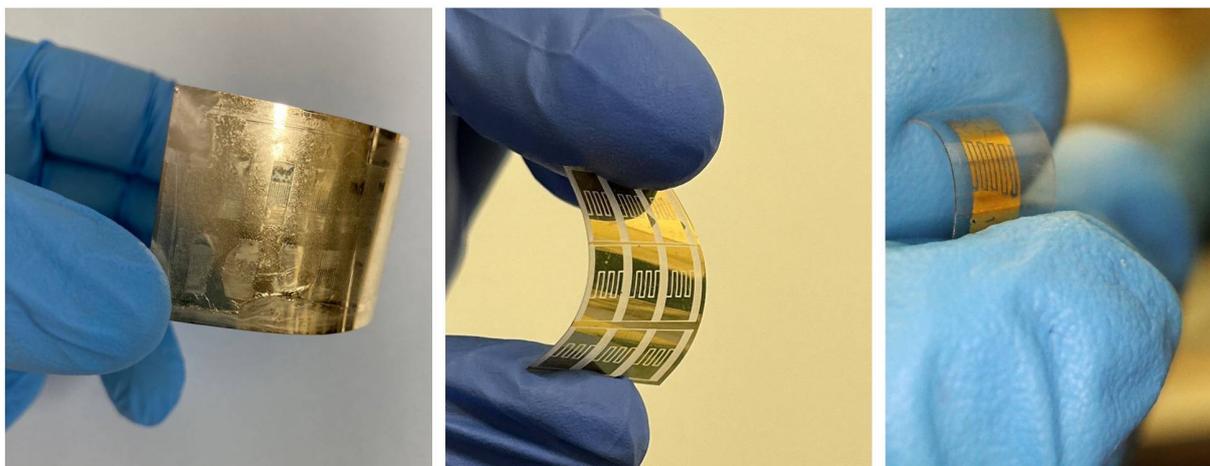


Figura 21 – Eletrodos interdigitados flexíveis fabricados em acetato, indicando de maneira gradual a obtenção de apenas um eletrodo a partir de uma folha com vários eletrodos. Fonte: O autor.

Na figura também é visualizada a necessidade de estabelecer um tempo diferente para o item 3 de exposição do material à radiação UV. Pelo fato da metodologia não estar fechada, alguns dispositivos precisaram ser descartados pela não formação de eletrodos interdigitados. Essa perda durante a produção deve ser, necessariamente, solucionada no futuro.

3.5 DEPOSIÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

3.5.1 *Drop Casting*

As dispersões baseadas em GO, PEDOT e PEDOT:PSS foram depositadas pela técnica de *drop casting* (gotejamento), mantendo fixo o volume de 100 μL , em substratos de vidro e/ou acetato com dimensões de 1,5 x 1,5 cm^2 . Os filmes foram secos à temperatura ambiente por 4 horas e então submetidos a aquecimento à 80 °C por 30 minutos. Não se pode ultrapassar essa temperatura para os filmes que contenham GO porque ele reduz a partir de 80 °C [36]. Essa técnica já havia sido estabelecida em trabalhos prévios [14, 50, 53, 97].

A técnica de *drop casting* foi aplicada como primeira alternativa de caracterização dos materiais, por ser a mais simples de ser empregada. Um dos intuitos é conseguir comparar com os demais métodos de deposição e verificar a influência da escolha de técnicas. A mesma metodologia foi aplicada em eletrodos interdigitados para fabricação de sensores.

3.5.2 *Air Brush*

As tintas de PEDOT-H₂O e PEDOT-GO-H₂O foram depositadas por *Air Brush* pelo fato da metodologia de impressão por *Slot Die* ainda não estar estabelecida para essas tintas aquosas polimerizadas em laboratório. A perspectiva é que elas possam substituir as tintas comerciais baseadas em PEDOT:PSS, mas para isso alguns parâmetros como molhabilidade e viscosidade precisam ser acertados.

A deposição foi feita para ambas as tintas para caracteriza-las e comparar o método de deposição entre *air brush* e *drop casting* em vidro. O equipamento utilizado foi o Hobby V8-AE04, com bico de abertura variável entre 0,3 e 0,8 mm. A regulação de pressão é feita via manômetro e filtro de ar, variando entre 15 e 50 Psi. Na pistola foi conectado um recipiente de 20 mL com a tinta. Durante a deposição dos filmes os substratos foram mantidos em contato com um prato de aquecimento da Fisaton, modelo 503-1, acompanhado de um termômetro. A deposição por pulverização foi feita utilizando a pressão de ar comprimido de 15 Psi e os substratos de 1,8 cm² foram fixos no prato de aquecimento perpendicular à abertura do equipamento e distanciados por 58 cm. Os substratos de vidro foram mantidos em equilíbrio térmico entre 60 e 65 °C ou entre 120 e 124 °C. Foram feitas 5 ou 10 deposições, sendo que cada uma delas consiste em deposições durando 3 ou 6 s para os filmes depositados a 60 e 120 °C, respectivamente, com aproximadamente 10 e 15 s de intervalo entre cada deposição, o suficiente para secar o solvente remanescente da deposição prévia.

3.5.3 *Slot Die*

A técnica de deposição por impressão *Slot Die* foi empregada para todas as tintas, mas as de PEDOT-H₂O e PEDOT-GO-H₂O não formaram bons filmes. O objetivo é utilizar essa técnica também para imprimir as tintas puras de PEDOT sintetizadas em laboratório.

Até o presente momento a deposição utilizando essa técnica foi feita para as tintas de GO:PEDOT:PSS em acetato e em vidro. Os parâmetros utilizados na impressora da FOM Technologies para esses substratos são: a taxa de bombeamento (*pumping rate*) de 125 µL/min, torque de 100 Nm e velocidade da mesa de 50 cm/min. A melhor temperatura de deposição achada para o presente estudo foi de 60 °C. Para melhorar a molhabilidade dos filmes em acetato, é necessário molhá-los com álcool isopropílico para que a superfície se torne menos hidrofóbica.

Afim de caracterizar os filmes eletricamente, uma lâmina de FTO em vidro foi corroída (utilizando zinco e uma solução aquosa de ácido clorídrico (1:1) [14]) de maneira que o substrato ficasse com a geometria FTO_vidro_FTO. A mesma técnica de impressão foi empregada nas lâminas, que foram submetidas posteriormente à medidas de corrente por tensão.

A Figura 22 mostra a idealização de fabricação dos sensores flexíveis pela metodologia de impressão por *Slot Die*. A ideia é conseguir fazer 16 sensores utilizando apenas uma deposição

de tintas baseadas em PEDOT, ou em PEDOT:PSS ou com GO em ambas as tintas (sintetizada ou comercial). Com essa técnica, o modelo de dispositivos piloto pode ser empregado para que seja aplicado em larga escala. O número 16 é referente ao limite da máscara utilizada na fotolitografia. Na foto aparecem duas listras, que correspondem a duas impressões, mas é possível adaptar o cabeçote de impressão para que as duas listras sejam feitas simultaneamente, seja aumentando o cabeçote ou utilizando diferentes máscaras. Ainda, é necessário o ajuste da fotolitografia, visto que o processo de revelação e remoção é limitado pelo tamanho do frasco utilizado, inviabilizando a produção dos 16 eletrodos interdigitados simultaneamente. No entanto, é uma metodologia relativamente simples de acertar, visto que requer pouca instrumentação laboratorial.

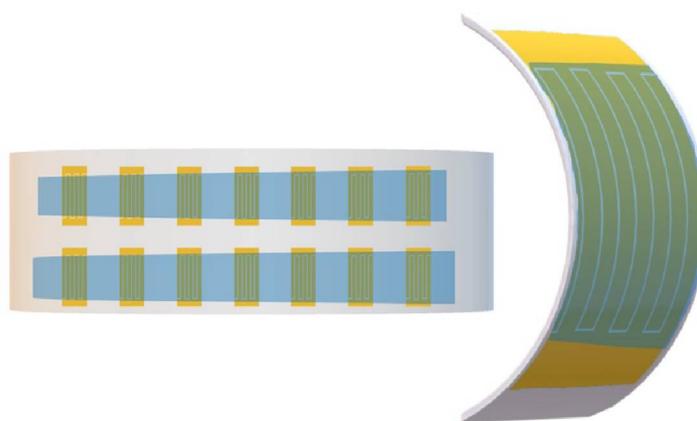


Figura 22 – Eletrodos interdigitados flexíveis fabricados em acetato com exemplificação de como será o padrão de fabricação utilizando a impressora de *slot die*. Fonte: O autor.

Alguns sensores foram fabricados utilizando essa técnica de deposição, mas como será discutido na seção de resultados eles não estão totalmente aplicáveis por ainda faltar melhorar a metodologia e os parâmetros de deposição, mas servem como motivação para futuros trabalhos.

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

A seção tem como objetivo trazer a conceitualização acerca das técnicas de caracterização dos filmes finos do material compósito de GO:PEDOT:PSS, e dos materiais de PEDOT-H₂O e de GO:PEDOT-H₂O.

3.6.1 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM³) é utilizada para obter análises de superfície de diferentes tipos de amostras, e é uma técnica de varredura por sonda. O microscópio

³ Do inglês *Atomic Force Microscopy*

de AFM opera através de uma ponta fina anexada a um cantiléver. Para monitorar a posição desse cantiléver, é anexado um fotodetector que o acompanha a partir da reflexão de um feixe de laser que o incide. A variação do laser que o sensor detecta gera uma resposta eletrônica que é convertida em informações tais como a altura ou desnível, rugosidade da superfície, força da ponta, entre outras, cuja análise é dada nas três dimensões espaciais que serão transformadas na imagem. O equipamento pode operar com precisão atômica (décimos de nanômetros), limitada pelo tamanho da ponta de sonda, utilizando uma base piezoelétrica.

O AFM pode operar em diferentes modos, que serão em função da força líquida de interação da ponta com a amostra, sendo que para cada modo é indicada uma ponta específica. No estudo aqui desenvolvido foi utilizado o modo de contato intermitente. Esse modo compreende em oscilar o conjunto da ponta + cantiléver próximos à frequência de ressonância (previamente conhecida), de maneira que esse conjunto irá se aproximar e se afastar da amostra continuamente. A aquisição da imagem de microscopia é feita a partir da varredura em uma determinada área a ser estabelecida. As pontas utilizadas são as convencionais de silício dopado, com as seguintes configurações nominais: Constante elástica de 0,5 a 9,5 N/m ou 10 a 130 N/m e frequências de ressonância de 45 a 115 kHz ou 204 a 497 kHz, sendo que a escolha da ponteira foi baseada na amostra que seria analisada.

O equipamento pode ainda fornecer diferentes modos de imageamento com informações diferentes a serem analisadas. A imagem topográfica revela o aspecto morfológico do filme e é obtida a partir da mudança de amplitude no laser de monitoramento. A imagem de fase permite distinguir diferentes domínios e fases dos materiais analisados, sendo o princípio de obtenção através da diferença de fase (observada a partir da frequência de ressonância da ponta) que aparece quando o cantiléver passa por regiões em que a interação ponta-amostra varia. As duas imagens podem ser adquiridas simultaneamente, na mesma região da amostra, sem que o modo de operação precise ser alterado. Foi utilizado o modo dinâmico para medir o contraste de fase que reduz as forças laterais e aumenta a resolução espacial.

As imagens de AFM foram obtidas em parceria com a Prof^ª. Dr^ª. Camilla Oliveira, do Departamento de Física da UFPR. O equipamento utilizado é o AFM Shimadzu, modelo SPM-9700, em colaboração com o Grupo de Química de Materiais (GQM-UFPR) sob orientação do Prof. Dr. Aldo Zarbin no Departamento de Química da UFPR.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também serve para imageamento de superfície, complementando as informações do AFM. O método utiliza elétrons emitidos de um filamento aquecido, podendo ser de tungstênio, Hexaboreto de lantânio (LaB₆) ou de emissão de campo (FEG), que são acelerados em uma coluna sob alto vácuo pela diferença da potencial entre ânodo e cátodo. O feixe de elétrons é colimado através das lentes condensadora e objetiva.

Essas lentes são bobinas eletromagnéticas que interagem com o feixe eletrônico e diminuem seu ângulo de abertura. As imagens são obtidas a partir da varredura de uma determinada área da amostra, cuja oscilação do feixe é controlada por meio de bobinas eletromagnéticas. Essas imagens podem apresentar perspectiva tridimensional pela maneira que são adquiridas, mesmo que a análise consista em imagens bidimensionais.

As imagens são obtidas através da detecção dos elétrons emitidos, podendo ser os retro-espalhados ou os elétrons secundários, sendo que o processo de obtenção das imagens é dado a partir da variação do contraste em função do número de elétrons emitidos da superfície do material. Além disso, as amostras precisam apresentar uma alta condutividade elétrica para a boa aquisição das imagens. É então necessária a deposição de metais, como o ouro, para o caso delas serem isolantes ou apresentarem baixa condutividade elétrica.

As imagens foram obtidas no microscópio Tescan, modelo MIRA 3 FEG-SEM com resolução nanométrica e magnificações de até 300 kX e tensão de operação de 15 kV. O equipamento também está localizado no GQM-UFPR.

3.6.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman revela informações químicas e estruturais para auxiliar na caracterização de muitos materiais. A obtenção do espectro é dada a partir da técnica que consiste em incidir um feixe de luz monocromático altamente coerente e colimado com valor de frequência de pulso bem determinada. Ao incidir no material a luz é espalhada em diferentes componentes. A componente que tem a mesma frequência da luz incidente, chamado de espalhamento Rayleigh, não revela informações sobre o material. No caso da luz espalhada inelasticamente, chamado de espalhamento Raman, é possível obter informações sobre as características intrínsecas do material analisado, como informações químicas e estruturais a partir dos modos vibracionais das ligações nos filmes estudados, por exemplo [99]. O feixe de luz utilizado na espectroscopia Raman pode estar na região do infravermelho próximo e visível. Para informações rotacionais a faixa de análise escolhida deve ser das micro-ondas e, para maiores energias (visível ou acima do visível) as informações são relacionadas às transições eletrônicas.

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw *Raman Imaging Microscope System 3000*, acoplado a um microscópio óptico que também se encontra no GQM-UFPR. A resolução espacial que o microscópio óptico consegue focalizar a radiação incidente é em uma área de aproximadamente $1 \mu\text{m}^2$ através de uma lente objetiva de 50x. O laser utilizado foi de Ar^+ com comprimento de onda de 514,5 nm e potência de 1 mW.

3.6.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

A caracterização de espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) é feita a partir da incidência de luz policromática em um determinado monocromador para então incidir sobre a amostra em filme fino ou líquida. O monocromador será responsável por separar a luz e, a partir da incidência de vários comprimentos de onda, gerar o espectro para o qual parte da luz incidida é absorvida e parte é transmitida para o fotodetector. O equipamento faz a leitura a partir do reconhecimento da quantidade de luz incidente e a quantidade de luz detectada depois da passagem pela amostra, conseguindo com isso gerar tanto o espectro de absorção quanto o de transmissão.

As medidas utilizando essa técnica foram realizadas no laboratório do GQM-UFPR no equipamento Shimadzu, modelo UV-2450 utilizando o próprio substrato como o branco de absorção/transmissão. O branco é feito para descontar o substrato e adquirir informações apenas da amostra em questão.

3.6.5 Caracterização Elétrica

3.6.5.1 Medida de Resistência de Folha: Quatro Pontas

Essa medida é indicada para amostras que apresentam espessura uniforme, podendo ser efetuada de diferentes modos, como a medida direta utilizando contato de 4 pontas, ou indiretamente através de medidas de corretes de Foucault (correntes parasitas). Essa grandeza não depende do tamanho da amostra podendo ser empregada para comparar propriedades elétricas de dispositivos de diferentes tamanhos, mas em geral é sensível à geometria, devendo ser respeitada para o formato da amostra e/ou a posição dos contatos elétricos. A técnica de 4 pontas é uma metodologia derivada da técnica de Van der Pauw, que também é utilizado para medir resistividade e coeficiente Hall.

Existem diferentes métodos de realizar essa medida. O utilizado no presente estudo é o posicionamento linear das pontas de medida, exemplificado pela Figura 23 (A). Outra montagem experimental que é comumente utilizada consiste em aplicar os contatos elétricos nos vértices de uma amostra quadrada, como mostrado na Figura 23 (B). Ambos fornecem a resistência de folha, mas com diferenças sutis em relação à obtenção da resposta. A montagem linear é dependente da direção de detecção, podendo ser direta ou reversa. Para esse caso, o equipamento realiza uma correção geométrica a fim de determinar os valores da medida em uma região quadrada a partir do espaçamento das pontas (d). Já para o caso do método dos vértices de um quadrado, a dependência principal é a geometria da amostra que deverá ser respeitada, além do correto posicionamento dos contatos elétricos em que será aplicada e medida a corrente e a tensão, respectivamente. Além disso, no caso da montagem dos vértices, ainda precisa tomar cuidado com a resistência de contato entre a amostra e o eletrodo de medida, que interfere na medida. Um

exemplo é a resistência de contato por barreira schottky, comum em junções Metal-Semicondutor. Isso pode ser evitado fabricando eletrodos, como ITO/FTO corroídos de maneira que o polímero condutor não entre em contato com a sonda de prova.

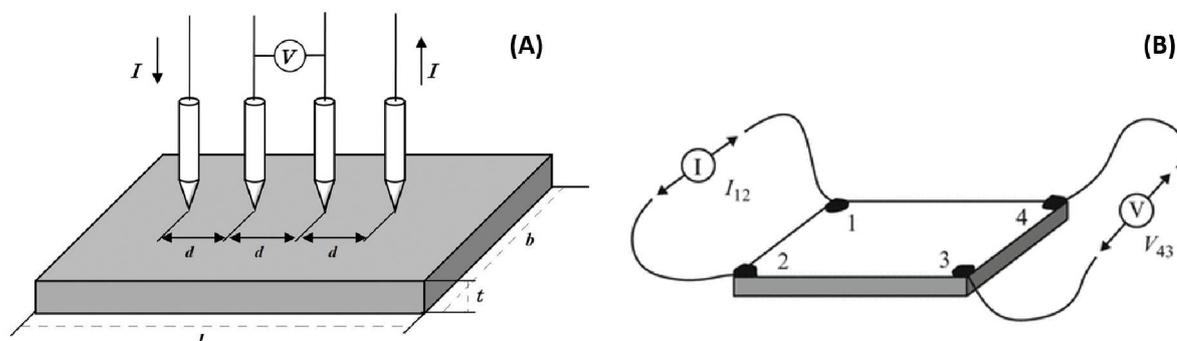


Figura 23 – A figura ilustra a técnica de Van der Pauw para a configuração a quatro pontas e medida da resistência de folha. (A) É o esquema de montagem linear onde I representa a corrente e V a tensão. No caso, l é o comprimento do filme, t é a espessura e d é a distância que separa as pontas. (B) É o esquema da montagem de medidas utilizando os vértices de uma amostra quadrada. Adaptada de [100].

A técnica foi aplicada no equipamento da Jandel, modelo *Universal Probe*, que possui 4 pontas alinhadas com espaçamento fixo de 1,0 mm entre si. O contato com o filme é feito através de um sistema de molas que possibilita estabelecer um regime de força com que as pontas tocam na amostra. Nas medidas apresentadas foi usada a força de contato ponta-amostra de 0,2 N a fim de não degradar o filme e manter a medida estabilizada. A medida é feita ao aplicar corrente elétrica extremidades e medir a queda de potencial nas pontas internas, equivalentemente ao mostrado na Figura 23, sendo que a conversão para resistência de folha é feita pelo próprio equipamento ao ser estabilizada no visor. Para medidas instáveis o regime de corrente ou a força deve ser alterados. Para esse método de medida, existem dois regimes, o direto e o reverso, sendo que ambos devem resultar em valores próximos. Para essa tese foram efetuadas 10 medições em diferentes regiões dos filmes, resultando em valores médios com os devidos valores de erro.

Para avaliarmos matematicamente esse método, iniciamos com o mecanismo em que: quando um campo elétrico (E) é aplicado no material, surge uma densidade de corrente (J) sobre a amostra. A condutividade elétrica (σ) do material é um valor intrínseco, sendo a constante de proporcionalidade que relaciona J e E , tal que:

$$J = \sigma E \quad (3.2)$$

A unidade de σ é dada em siemens por metro ($S\ m^{-1}$). A resistividade elétrica (ρ) é definida como o inverso da condutividade e sua unidade convencional é $\Omega\ m$. Para uma amostra com o formato descrito como pela Figura 23, a resistência elétrica (R) é obtida com a seguinte equação:

$$R = \rho \frac{l}{bt} \quad (3.3)$$

onde l é o comprimento, b a largura e t a espessura do filme. No caso de uma amostra quadrada em que $l=b$, a equação pode ser escrita como:

$$R = \frac{\rho}{t} = R_f \quad (3.4)$$

onde R_f é a resistência de folha, podendo ser interpretada como uma normalização da resistência pela espessura do filme. Agora fazendo uma análise dimensional, a unidade de resistividade é expressa em $\Omega \cdot m^2/m$, sendo que as unidades de comprimento se cancelam. Quando essa grandeza é dividida pela espessura (em metros), temos que as unidades de comprimento novamente se cancelam e sobra apenas a unidade de resistência ($(\Omega \cdot m^2/m)/m = \Omega$). O termo que se cancela (m/m) representa o caso "quadrado", fazendo com que a resistência de folha tenha uma unidade exclusiva denominada ohm/quadrado (Ω/\square ou $\Omega\square^{-1}$). A unidade dessa grandeza é igual à resistência [14].

A unidade $\Omega\square^{-1}$ representa o caso de uma amostra quadrada com resistência de folha de, por exemplo, $50 \Omega\square^{-1}$ apresentar resistência de 50Ω , independentemente do tamanho do quadrado em questão, permitindo assim a comparação de filmes finos de diferentes tamanhos, porém com a geometria respeitada.

3.6.5.2 Medidas de Corrente vs Tensão

Um dos objetivos de efetuar medidas elétricas, além do monitoramento da qualidade do filme a partir de suas propriedades, é a determinação da condutividade elétrica dos materiais. Para o caso da medida de resistência de folha a 4 pontas vimos como é possível determinar a condutividade ao se manipular as equações, sendo apenas necessário conhecer a espessura do filme.

No desenvolvimento do trabalho o equipamento acima citado estragou e impossibilitou novas medidas de resistência de folha. Como adequação, optou-se por medir curvas de corrente e tensão no equipamento Analisador de Parâmetros Semicondutores da Keysight, modelo B1500A.

Aproveitando a caracterização elétrica das amostras a partir das curvas de corrente (I) por tensão (V), foi possível determinar a condutividade elétrica dos materiais pela 2ª Lei de Ohm, visto que apresentam características ôhmicas pelo formato da curva resultante, cuja explicação será fornecida na análise de dados.

A desvantagem de aplicar esse método, no entanto, é que é necessário preparar os substratos que serão medidos. Eles consistem em vidros recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). A corrosão de um canal com tamanho de 1,0 cm e largura de 1,0 cm foi feita

com uma diluição de ácido clorídrico em água (1:1 V/V) e zinco. A geometria do substrato ficou então como FTO/vidro/FTO, metodologia já adotada em trabalhos passados [14].

Com o material depositado apenas no canal, foi feito o contato elétrico pelos terminais de FTO e efetuada a media em diferentes limites de tensão. A partir do coeficiente da reta da curva foi obtida a resistência elétrica e, com as dimensões do canal conhecidas, foi possível calcular a condutividade elétrica dos filmes analisados.

3.7 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DA TINTA DE PEDOT EM ÁGUA

3.7.1 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) foi executada no equipamento da TA Instrument, modelo SDT Q600, de 30 a 1000 °C, com atmosfera de ar sintético e fluxo de 100 mL/min, nas amostras de PEDOT para avaliar o conteúdo do material após o procedimento de polimerização.

A análise consiste em avaliar a perda de massa na amostra em função da temperatura em uma atmosfera controlada, de maneira que a termo-balança do equipamento permite que a amostra tenha sua massa continuamente medida enquanto é aquecida.

3.7.2 Espalhamento de Luz Dinâmico

As tintas de PEDOT e GO:PEDOT tiveram os tamanhos das partículas medidos a partir do espalhamento de luz dinâmico (DLS⁴) no equipamento da Malvern Zetasizer Nano Zs, modelo ZEN 3600, operando em 25 °C com laser de 633 nm, realizando 20 medidas por 10 s, e tempo de equilíbrio de 30 s. O software do programa utiliza o modelo de Mark-Houwink para cálculo dos tamanhos das partículas.

A técnica consiste em iluminar as amostras através de uma fonte de luz, sendo que as partículas ali presentes irão espalhar os fótons em todas as direções, devido movimento Browniano das partículas em sistemas coloidais, dispersões, suspensões ou emulsões. A medida das flutuações de intensidade da luz espalhada em determinado ângulo irá fornecer as informações sobre o coeficiente de difusão da partícula e também do seu tamanho, cujo limite de diâmetro hidrodinâmico está entre 1 e 2000 nm. O equipamento fornece as informações através de um histograma que poderá ser de distribuições de tamanhos em função da intensidade, volume, número ou área superficial [101].

⁴ Do inglês *Dynamic Light Scattering*

3.7.3 Potencial Zeta

O potencial Zeta (ζ) foi determinado utilizando o equipamento Malvern Zetasizer Nano S a 25 °C, elaborando três medidas por amostra com 20 aquisições cada e tempo de equilíbrio de 30 s.

A definição para o potencial ζ pode ser dada como a carga elétrica na superfície da camada de cisalhamento hidrodinâmico (o plano limite da interface que separa o fluido móvel do fluido que se mantém estático) que envolve as partículas coloidais [102]. De maneira geral, esse potencial mede a magnitude da repulsão/atração eletrostática das cargas entre as partículas adjacentes, sendo que isso afetará na estabilidade das dispersões coloidais, visto que em determinados regimes podem causar sedimentação ou floculação das partículas. Ele é, portanto, um potencial electrocinético em dispersões coloidais [103]. A unidade comumente utilizada é Volts (V). A Figura 24 mostra um esquema em que indica que o potencial ζ deve ser calculado em uma determinada região específica, visto que em outras regiões apresentam planos que geram o potencial de superfície e/ou o potencial de Stern.

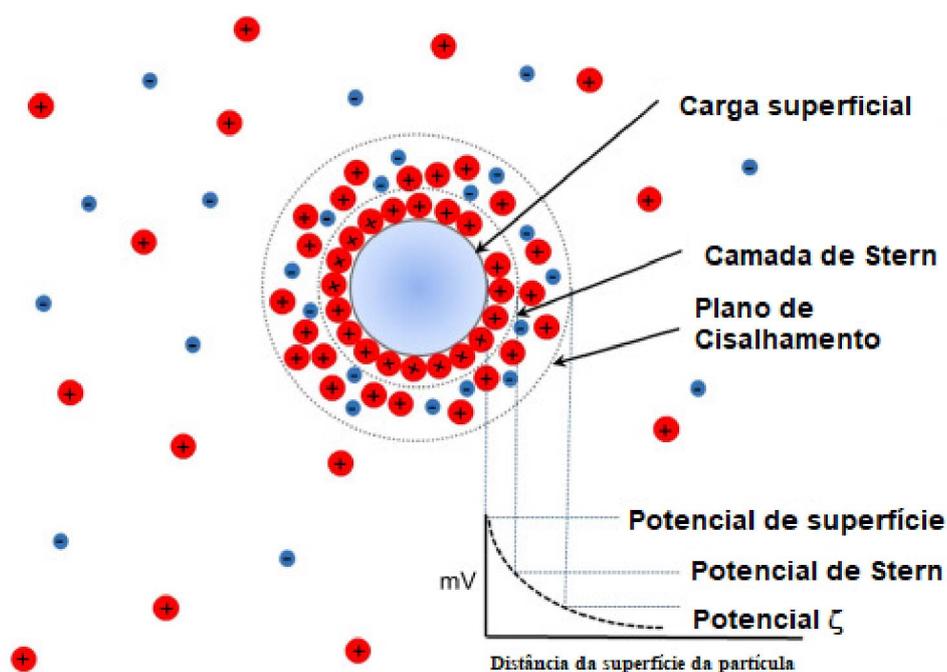


Figura 24 – A figura ilustra a definição das camadas para o cálculo do potencial zeta. Adaptada de [103].

Para partículas pequenas, um alto potencial ζ irá proporcionar estabilidade, ou seja, a dispersão poderá resistir a se agregar e coagular. No caso de potenciais pequenos, as forças atrativas irão exceder a repulsão, resultando na coagulação da dispersão. Dessa maneira, altos potenciais ζ , sejam eles positivo ou negativo, apresentarão estabilidade elétrica. Os regimes de estabilidade em água conforme o potencial ζ seguem: 0 a ± 5 mV \rightarrow Coagulação muito rápida; ± 10 a ± 30 mV \rightarrow Alta instabilidade; ± 30 a ± 40 mV \rightarrow Estabilidade moderada; ± 40 a \pm

60 mV → Boa estabilidade; > 61 mV → Altamente estável. Os sistemas termodinamicamente instáveis são também chamados de metaestáveis, cujo tempo para coagulação irá depender de muitos fatores presentes no sistema e são regulados pela estabilidade cinética da dispersão [104].

3.8 CARACTERIZAÇÃO DO SENSOR

O sistema de caracterização de sensores de gás utilizado foi desenvolvido no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE - UFPR) durante a elaboração da tese de doutorado de Eising [2]. Esse sistema possibilita caracterizar sensores a partir de variações em tempos de medida, variações de temperatura e umidade e também permite medidas com diferentes proporções gasosas. O sistema está mostrado na Figura 25.

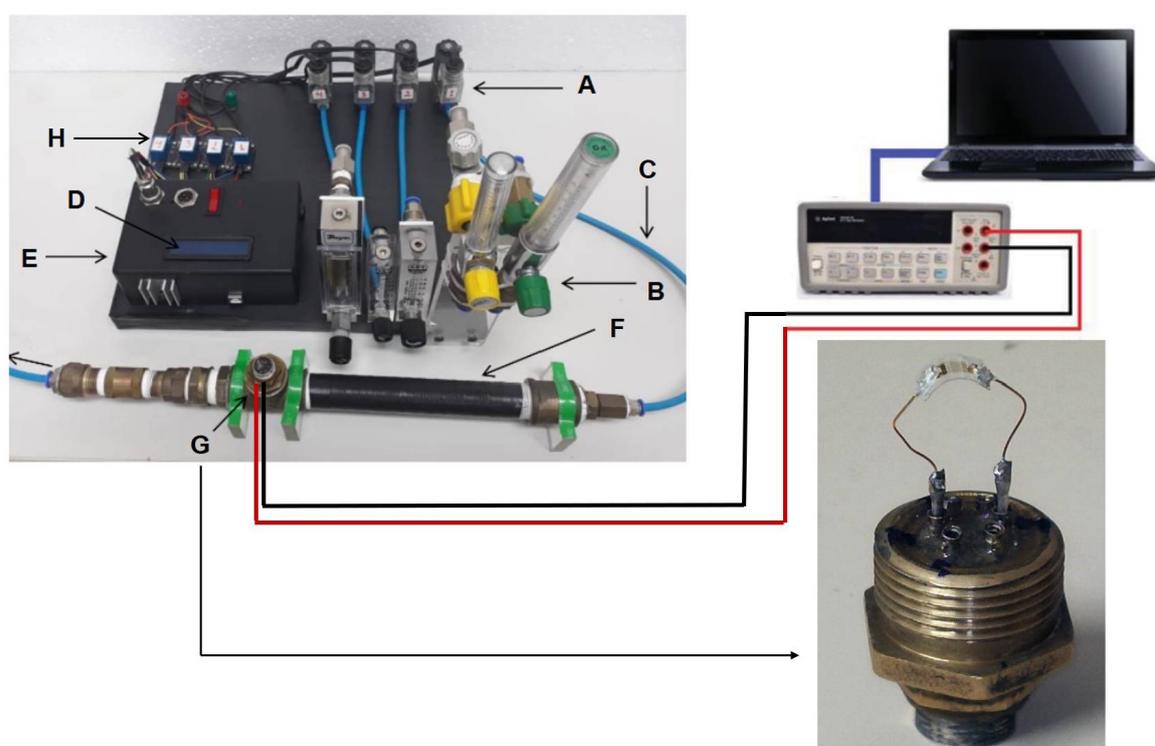


Figura 25 – A figura ilustra o sistema de caracterização de gases com as partes (A) Válvulas 2/2; (B) Rotômetros; (C) Mangueira de pneumática; (D) *Display* LCD; (E) Caixa preta com o Arduino; (F) Tubo de passagem de gases; (G) Sonda na qual o sensor está acoplado e se liga eletricamente com o multímetro; (H) Relés *on/off*. Adaptada de [2, 4].

É possível ver as válvulas solenoides com duas portas na Figura 25 (A), sendo uma de entrada e outra de saída. Essas válvulas também constam com as posições de aberta ou fechada. As válvulas são chamadas de 2/2. Para controlar o fluxo de gás o sistema consta com rotômetros (B) que são ligados a partir de mangueiras pneumáticas de poliuretano (C), placa Arduino para o controle das válvulas, que está abrigada em uma caixa preta (E), e a tela LCD (D) para informações adicionais. A parte (F) da figura é referente ao tubo sob o qual o gás medido

irá passar e entrará em contato com o sensor preso a uma sonda (G). A sonda está conectada ao multímetro Agilent 34401A que por sua vez se liga ao computador. Para a leitura dos dados, o computador tem instalado o programa Labview. Além das conexões elétricas com o multímetro, a sonda ainda consta com um sensor de temperatura LM35, caso o monitoramento seja necessário. A seta sem identificação é referente à parte de saída do gás.

O gás a ser analisado é fornecido a partir de cilindros com uma quantidade conhecida (concentração em ppm). O gás base é fornecido a partir de um compressor de ar com filtro coalescente. A placa Arduíno então controla as válvulas solenoides a partir de relés com a função liga/desliga (H), sendo que seu controle acontece a partir de uma programação que varia com relação aos testes desejados. A placa também proporciona o controle do sensor de temperatura e é responsável pela aquisição dos valores aferidos, sendo que as medidas elétricas (resistência) são obtidas usando o multímetro em sua função de resistência elétrica a duas pontas. Para medidas em que temperatura e umidade serão variadas, o sistema consta com um resistor de 470Ω e potência de 5 W. No caso de inserir umidade ao ar, o sistema pode ser conectado a um borbulhador construído com pisseta. Para o caso dos vapores de etanol e metanol, foi utilizada a pisseta para borbulhar esses alcoóis e gerar o vapor a ser medido. Na figura está inserida também a representação de como a sonda é por dentro, com um sensor flexível conectado às terminações elétricas e ela está referenciada a partir da flecha conectando a letra (G).

O fluxo de ar seco é estabelecido como constante de 1 L/min, controlado a partir do rotâmetro, dentro do tubo em que está a sonda com o dispositivo sensor. Em determinados intervalos de tempo estabelecidos pelo programa instalado na placa Arduíno, uma quantidade conhecida do gás a ser medido é injetada no sistema e não causa alteração do fluxo total interagindo no sensor [2]. O gás é inserido a partir da abertura da válvula solenoide que é conectada à pisseta ou ao cilindro com o gás a ser senseado.

As quantidades dos gases são calculadas pela equação de Van der Waals 3.5, sendo P a pressão em atmosferas (atm), V o volume em litros (L), T a temperatura em kelvin (K), R a constante dos gases, e n o número de mol do gás:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (3.5)$$

As constantes a e b são características do gás medido. No caso do etanol, $a = 12,18 \text{ L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2$ e $b = 0,08497 \text{ L/mol}$, enquanto que para o metanol $a = 9,649 \text{ L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2$ e $b = 0,06702 \text{ L/mol}$ [4]. A pressão para o estudo foi estipulada em 1 atm, sendo que ao final do cálculo o que se obtém é o número de mol, sendo n transformado para a quantidade de partículas a partir da multiplicação pelo número de Avogadro [2].

A constante dos gases R é uma constante universal que depende das unidades específicas usadas. Para as unidades mencionadas (litro-atmosfera por mol-kelvin), o valor de R é aproximadamente $0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

3.8.1 Procedimento de Medidas

O sensoriamento utilizando os materiais PEDOT, PEDOT:PSS e suas misturas com óxido de grafeno como camada ativa foram expostas a vapores de etanol e metanol sob concentrações de aproximadamente 1000 ppm. Os sensores fabricados seja por *drop casting* ou *slot die* foram expostos a ciclos de ar comprimido por 2 minutos e com o ar saturado juntamente com o vapor analisado em um período de 3 minutos, sendo que ambos os ciclos foram feitos a 1 L/min. Os dispositivos sensores foram expostos a pelo menos 60 ciclos de medidas sob os quais a medida ocorreu a partir da verificação simultânea da variação da resistência elétrica.

Um exemplo de programa em Arduíno utilizado no controle das válvulas está mostrado no Apêndice B. para diferentes medidas é somente necessário alterar os parâmetros do código, como o tempo de exposição, *delay* de abertura de válvulas, tempo de gás base, ou se necessário, a utilização de mais válvulas.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo desse capítulo é apresentar os resultados obtidos para a tese durante os 48 meses após o início desse estudo, bem como suas interpretações. A primeira seção será destinada a apresentar a caracterização das tintas de PEDOT-H₂O e GO:PEDOT-H₂O. A segunda parte consiste em apresentar a aplicação das tintas condutoras, tanto comerciais quanto sintetizadas, em sensores para etanol e metanol, objetivando mostrar qual camada ativa é mais sensível para determinado álcool. A seção ainda conta com a apresentação de sensores flexíveis e fabricados por impressão. A última parte consiste na análise teórica dos resultados a partir de DFT e modelagem matemática.

4.1 TINTA CONDUTORA DE NANOPARTÍCULAS DE PEDOT PURO EM ÁGUA

Os polímeros condutores têm sido amplamente estudados nos últimos anos pelo fato de combinarem condutividade elétrica com transparência óptica e flexibilidade, o que amplia sua aplicabilidade na fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos. Poli(3,4-etilenodioxitiofeno), conhecido como PEDOT, é um polímero dessa classe conjugada que apresenta, até então, a maior condutividade elétrica intrínseca [24]. O PEDOT tem estrutura baseada em tiofenos e é um polícatión com átomos de enxofre catiônicos formados pela oxidação durante o processo de polimerização, cuja estrutura é estabilizada por ânions ou poliânions [24]. As interações não covalentes entre as cadeias de PEDOT proporcionam alta mobilidade de buracos. Essa característica, aliada à condutividade elétrica, confere ao PEDOT ampla aplicabilidade na eletrônica orgânica em geral, conforme discutido na subseção 2.1.1.

Na subseção citada também foi discutida a baixa solubilidade do PEDOT em solventes polares, como a água, por conta da sua natureza hidrofóbica. Aliado a isso, uma abordagem comum utilizada na literatura é misturar moléculas solúveis em água com o PEDOT, sendo que a mais utilizadas é o poli(estireno sulfonado), PSS, que é um poliânion hidrofílico adicionado em

excesso para fornecer a solubilidade em água [24], o que resulta na conhecida tinta polimérica PEDOT:PSS.

Muitos estudos reportam estratégias similares para aumentar a solubilidade do PEDOT em solventes polares utilizando diferentes moléculas para produzir menores partículas de PEDOT, o que é importante para se obter filmes mais finos com alta transmitância e maior estabilidade coloidal do que os obtidos utilizando o PSS [98]. Culebras *et al.* [105] obtiveram uma suspensão aquosa de nanopartículas de PEDOT a partir da polimerização por miniemulsão. O processo dura 24 h e utiliza ferro(III)p-toluenosulfonato e peróxido de hidrogênio como oxidantes e um surfactante não iônico baseado em unidades de óxido de etileno. Os autores puderam controlar os tamanhos das nanopartículas, podendo obter, nos melhores casos, partículas com diâmetros em torno de 35 nm. Zhou *et al.* [106] estudaram diferentes sistemas π -conjugados modificados com sulfonatos, como o 2-naftalenosulfonato (NAS), dodecilbenzeno sulfonato (DBS) e N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-perilenodiimida-1,6,7,12-tetraoxifenilsulfonato (PTS) para aumentar a condutividade elétrica e dispersabilidade do PEDOT em soluções aquosas, sendo a melhor utilização observada pelos autores para o PEDOT com PTS.

He *et al.* [107] sintetizaram PEDOT sem água em meio orgânico a partir da homopolimerização utilizando uma mistura de ácido p-toluenossulfônico monohidratado e polivinilpirrolidona (PVP), obtendo uma tinta não aquosa de PEDOT como alternativa para as abordagens baseadas em água. O fato do PSS e os outros agentes passivantes similares, utilizados para aumentar a solubilidade, serem isolantes elétricos, atrapalha a condutividade elétrica do PEDOT. Além disso, a síntese do PEDOT leva em média muitas horas [108] e resulta em materiais com relativamente alta concentração de resíduos metálicos [33, 109–113], o que também contribui para diminuir a condutividade elétrica e a performance geral do PEDOT [24, 33].

O presente estudo então visa superar as limitações relativas ao tempo de reação, resíduos metálicos e a presença de passivantes isolantes para aumentar a solubilidade. O objetivo é reportar a preparação de uma tinta aquosa de PEDOT, sem aditivos como o PSS ou surfactantes, obtida a partir da homopolimerização com cloreto de ferro(III) anidro em solvente orgânico, seguido de etapas de lavagens e dispersão do polímero em água por sonicação, cujos processos foram descritos na seção 3.3. Como adiantamento de resultados, a tinta condutora apresentou níveis de impureza menores do que 0,5% e concentração em massa de 1,145 g/L, o que é alto para dispersões liofóbicas¹ (como é o caso do PEDOT em água sem aditivos hidrofílicos). Essa concentração é alta quando comparada a outros estudos com sistemas hidrofóbicos similares [98].

O resumo gráfico que foi publicado com o artigo [98], também disponível no Apêndice C, é uma maneira de resumir o exposto até aqui e lembrar as etapas de síntese e deposição da tinta PEDOT-H₂O, podendo ser visto na Figura 26.

¹ Os coloides liofóbicos são aqueles em que os materiais não têm afinidade pelo meio de dispersão e não são solvatados.

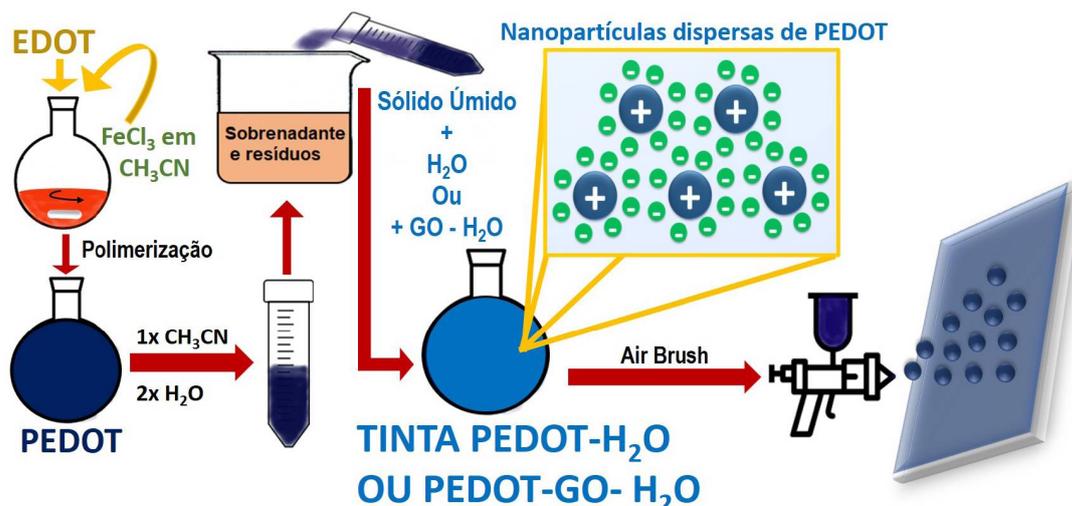


Figura 26 – Resumo gráfico do que foi exposto até o momento no texto sobre a síntese e deposição das tintas PEDOT-H₂O e GO:PEDOT-H₂O. Adaptada de [98].

A possibilidade de formação dessa tinta polimérica se deu pelo fato da dispersão aquosa ser feita com a massa polimérica úmida resultante do último processo de lavagem descrito na seção experimental. Experimentos de controle mostraram que concentrações mais baixas do que 1,145 g/L são atingidas utilizando o mesmo processo de dispersão, mas com o polímero seco. Uma resposta para isso pode ser dada pela probabilidade das cadeias poliméricas começarem a interagir mais fortemente após a secagem, tornando o material ainda mais hidrofóbico. Vale ainda ressaltar que nessa etapa do trabalho os filmes foram depositados pela técnica de aerografia descrita anteriormente, pelo fato da tinta não estar com as propriedades ótimas (em termos de viscosidade e concentração) para ser depositada por *spin coating* ou *slot die* e os filmes depositados por *drop casting* foram feitos como experimentos de controle e serão abordados na sequência.

A Figura 27 mostra o espectro de UV-Vis para o PEDOT-H₂O depositado² em uma lâmina de quartzo, sendo que a imagem inserida no canto superior é a foto da tinta aquosa, mostrando a cor azul escura característica de amostras de PEDOT. O espectro mostra uma banda de absorção começando em aproximadamente 400 nm e aumentando ao longo de toda região do espectro visível, o que explica a cor azul escura da tinta de PEDOT. A ausência da banda definida com máximo próximo de 600 nm é um indicativo de estado dopado [24, 114–116], já que essa banda é típica para cadeias de PEDOT neutras. O estado dopado do PEDOT é desejado para a maioria das aplicações porque o seu estado neutro apresenta menores valores de condutividade elétrica. A larga banda de absorção vista no espectro é outro indicativo de estruturas de PEDOT dopado e também foram observadas em outras amostras de PEDOT [24, 114–116]. Essa banda

² Depositado por *drop casting* 100 µL de PEDOT-H₂O na lâmina de quartzo e deixado secar a temperatura ambiente dentro de uma placa de petri para evitar contaminação e controlar a evaporação de solvente

está associada com estruturas polarônicas e bi-polarônicas [117], que está também associada com maiores condutividades elétricas porque são indicativos de comprimentos de conjugação mais longos e níveis de dopagens mais altos [117, 118]. Assim sendo, a Figura 27 sugere que a tinta de PEDOT-H₂O é majoritariamente composta por cadeias poliméricas dopadas que mantêm a dopagem mesmo após a deposição da tinta.

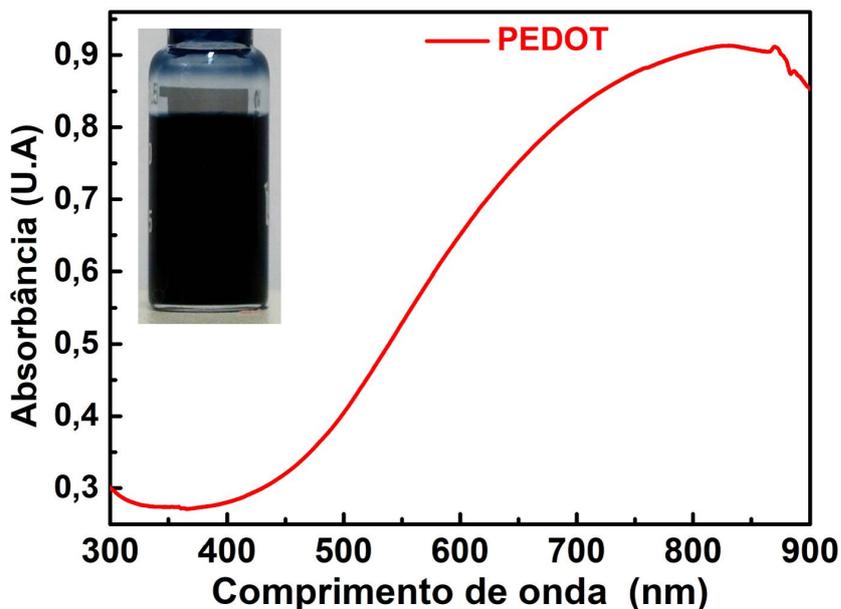


Figura 27 – Espectro de absorção UV-Vis para PEDOT-H₂O depositado em quartzo. A figura inserida é do frasco com a tinta de PEDOT-H₂O mostrando a cor azul escura característica do PEDOT dopado.

A tinta de PEDOT-H₂O é formada por nanopartículas poliméricas dispersas em água, com diâmetro médio entre 50 e 250 nm, e tamanho médio igual a 120 nm, como mostrado pela análise DLS na Figura 28. Pela natureza hidrofóbica do PEDOT sem aditivos, como o PSS, essa tinta polimérica pode ser considerada uma dispersão liofóbica, sendo essa fora do equilíbrio termodinâmico [119, 120] descrito no capítulo 3. No entanto, baseado no tamanho médio das partículas e no potencial zeta medido experimentalmente ser igual a +44,4 mV, a tinta PEDOT-H₂O apresenta estabilidade cinética, também chamada de metaestabilidade³, por meses [119, 120]. As dispersões foram monitoradas depois de guardadas em frascos de vidro e mantidas à baixas temperaturas (4 °C), no abrigo de luz e evitando a evaporação de solvente, e o PEDOT permaneceu disperso por pelo menos quatro meses, o que excede a demanda para aplicações e processabilidade. Após esse período a tinta aquosa começa a coagular se mantida concentrada (1,145 g/L). Porém, amostras diluídas podem ser armazenadas por mais tempo sem precipitar, como esperado para coloides liofóbicos, que são mais estáveis em concentrações mais baixas [119, 120].

³ Metaestabilidade se refere a um estado de energia intermediário (de equilíbrio) em um sistema dinâmico, que é diferente do estado de menor energia do sistema.

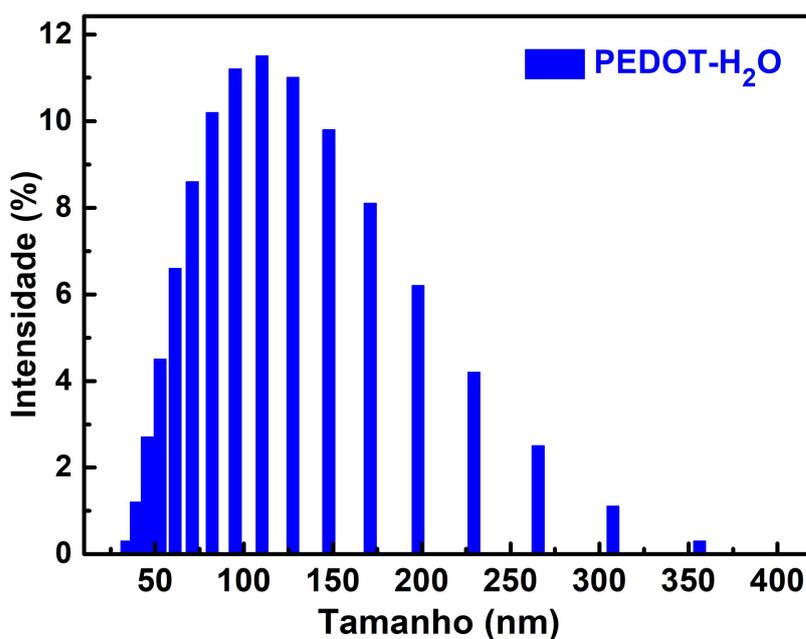


Figura 28 – Resultado da análise de DLS apresentando o número de partículas em função do seu tamanho.

O cloreto de ferro(III) - FeCl_3 - e outros compostos de ferro(III) são muito utilizados como agentes polimerizadores para o EDOT [24, 33, 117, 118, 121] em solventes orgânicos ou soluções aquosas, promovendo a oxidação do monômero e a polimerização. FeCl_3 pode ser solubilizado em alguns solventes orgânicos e polares, como a acetonitrila, ou podem ser suspensos em solventes apolares como hidrocarbonetos [122–125]. O potencial de redução do FeCl_3 depende do solvente em questão e pode variar de 0,771 V em soluções aquosas de Fe^{3+} [126] até mais de 2.0 V em suspensões orgânicas do sólido de FeCl_3 , baseado no potencial de oxidação eletroquímica do tiofeno [127]. Essas suspensões orgânicas de FeCl_3 têm sido utilizadas para polimerizar compostos como o tiofeno e seus derivados [122–125, 128, 129], e o alto poder oxidativo possibilita preparar folhas micrométricas de grafeno em interfaces líquido-líquido baseada em polimerização de benzeno [130, 131] ou hexano [131] em condições ambientais.

Em acetonitrila, o FeCl_3 produz uma solução vermelha e escura com poder oxidante mais alto do que a sua respectiva solução aquosa. Junto com a forte tendência de oxidação de monômeros em relação a compostos aromáticos similares como o tiofeno, essa solução de acetonitrila promove a oxidação e a polimerização do monômero EDOT em poucos segundos imediatamente após o contato. A mistura heterogênea formada após a polimerização do EDOT foi mantida sob agitação magnética por 1 h e então centrifugada com acetonitrila e água, respectivamente, para diminuir a quantidade de resíduos metálicos, como explicado na seção experimental. A Figura 29 apresenta os resultados da análise termogravimétrica feita para o sólido de PEDOT retirado logo após os processos de lavagem e secos a 100 °C.

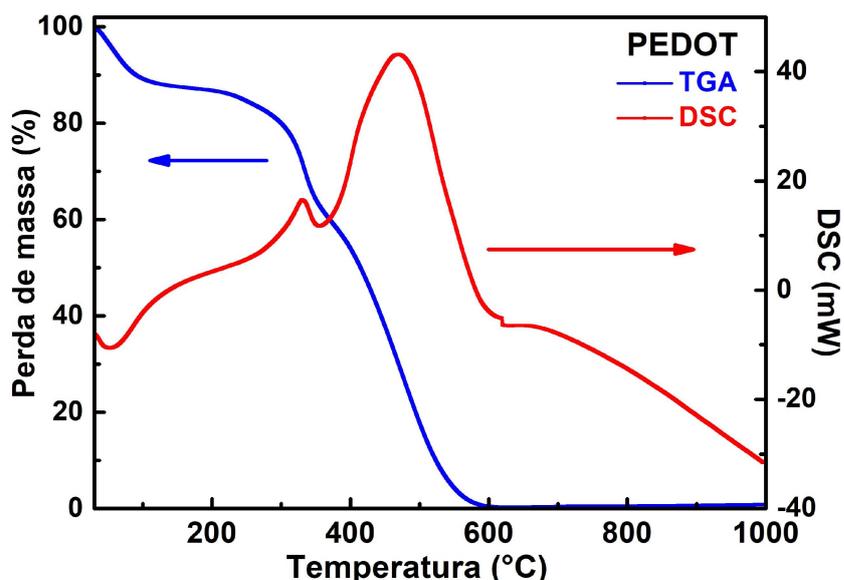


Figura 29 – Resultado da análise termogravimétrica para o sólido de PEDOT retirado após o processo de lavagem e seco a 100 °C mostrando a perda de massa (TGA) e fluxo de calor (DSC) como função da temperatura.

Existem quatro eventos térmicos principais, sendo um endotérmico e os outros três exotérmicos como as curvas de fluxo de calor (DSC) mostram. O primeiro evento é referente à perda de água até 125 °C, um evento endotérmico que também foi observado para outras amostras de PEDOT [109, 110]. Os outros três eventos são referentes à perda de Cl até 285 °C e degradação polimérica que ocorre em duas etapas, sendo a primeira até 370 °C e a segunda até 650 °C, com os máximos de perdas em 330 °C e 470 °C, respectivamente [109].

Considerando a massa da amostra em 150 °C como sendo 100% (de massa seca) é possível estimar porcentagens relativas de 6,7% e 93,3% (massa) para as sub-unidades de Cl e EDOT, respectivamente. Essas porcentagens relativas correspondem a uma estequiometria relativa de $[\text{EDOT}_{3,5}]^+\text{Cl}^-$, ou ainda, 2 unidades de cloreto para cada 7 unidades de EDOT, o que está de acordo com outras estruturas reportadas para o PEDOT dopado [24, 115, 116, 132].

A curva de TGA da Figura 29 ainda revela que a massa remanescente corresponde a menos de 0,5%, indicando que compostos inorgânicos estão em minoria e mostra ainda a importância de seguir os passos de lavagem do sólido pastoso, especialmente o primeiro com acetonitrila. O baixo teor de impurezas metálicas é uma das propriedades ímpares da tinta de PEDOT-H₂O que é reportada nesse estudo em comparação com outras amostras de PEDOT presentes na literatura [33, 109–111]. Compostos metálicos como óxidos de ferro podem vir a diminuir a condutividade elétrica [112, 113], a eficiência em dispositivos eletrônicos orgânicos e vem atrapalhado outras aplicações do PEDOT desde a sua primeira síntese [24, 33].

O baixo teor de conteúdo metálico também foi evidenciado pela espectroscopia Raman mostrada na Figura 30 pela ausência de bandas em baixos deslocamentos, características desses

compostos metálicos. As bandas em 442, 576 e 991 cm^{-1} são referentes à deformação de anéis de oxietileno, e em 699 e 1116 cm^{-1} são atribuídas a deformações do tipo C-S-C e C-O-C [24, 114–117, 133–136]. As bandas com máximos de intensidade em 1260 e 1364 cm^{-1} são referentes ao estiramento entre anéis do tipo $C_\alpha - C_\alpha$ e estiramento do tipo $C_\beta - C_\beta$, respectivamente [24, 114–117, 133–136]. As bandas mais intensas estão em 1441, 1512 e 1562 cm^{-1} e são atribuídas ao estiramento simétrico $C_\alpha - C_\beta$ (1441 cm^{-1}) e aos modos assimétricos de $C_\alpha - C_\beta$ [24, 114–117, 133–136]. Uma maior intensidade de modos de vibração referentes a $C_\alpha - C_\beta$ assim como as posições das bandas em 1260 e 1441 cm^{-1} são indicativos de PEDOT oxidado contendo anéis quinoidais, que estão presentes na sua estrutura dopada e condutora.

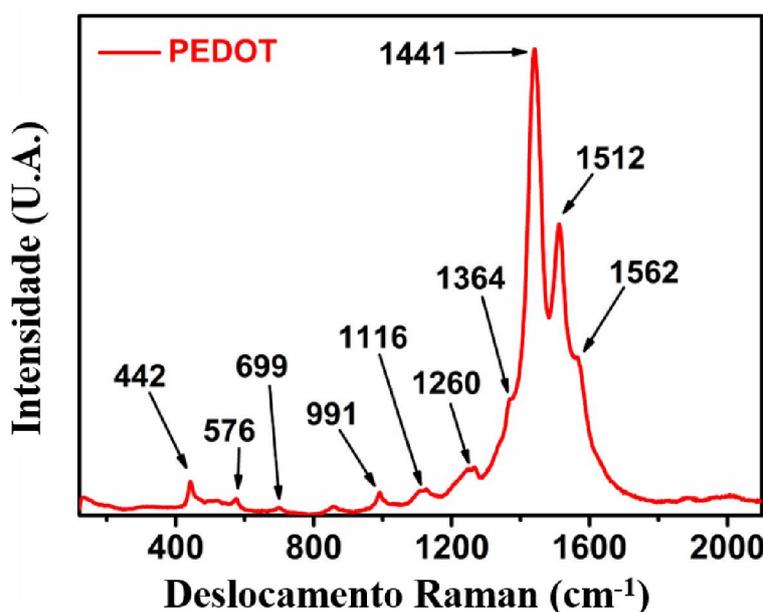


Figura 30 – Espectro de deslocamento Raman para PEDOT depositado em vidro.

Em meios orgânicos sem aditivos aniônicos⁴ como surfactantes ou PSS, complexos como $[\text{FeCl}_4]^-$ vêm sendo reportados como contra-íons para o PEDOT, mas esses compostos são instáveis em água e produzem complexos catiônicos de ferro como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [137]. Por isso os ânions Cl^- são provavelmente os contra-íons na tinta de PEDOT- H_2O . A ausência de bandas Raman em baixas frequências (isto é, abaixo de 400 cm^{-1}), que é a região característica de óxidos de ferro e outros compostos inorgânicos [78, 138], incluindo complexos como $[\text{FeCl}_4]^-$, corrobora com os resultados de termogravimetria de baixo conteúdo de impurezas (sem impurezas metálicas) e a presença de Cl^- como contra-íons para o PEDOT ao invés de complexos de ferro.

As tintas de PEDOT- H_2O apresentam estabilidade similar à tintas aquosas de polianilina (PANI) reportadas por Li e Kaner [32], onde os autores usaram uma solução de ácido clorídrico para estabilizar a PANI por meses sem agentes passivadores ou outros aditivos. Similarmente à essa referência, as nanopartículas de PEDOT na tinta PEDOT- H_2O estão positivamente carregadas como mostrado pela medida do potencial ζ , que está de acordo com a natureza policatiônica

⁴ Substâncias químicas que ao se dissolverem liberam ânions, i.e. partículas com cargas negativas.

reportada para amostras de PEDOT [24], e essas nanopartículas também não têm agentes passivadores ligados em suas superfícies. Contudo, a densidade de carga do PEDOT preparado nesse trabalho é controlada principalmente pelo grau de oxidação das cadeias poliméricas pois nenhum ácido foi utilizado para dispersar as nanopartículas de PEDOT, e essas cargas positivas foram produzidas durante o processo de polimerização, provavelmente pela oxidação das cadeias de PEDOT com o FeCl_3 remanescente.

No seu estado oxidado, o PEDOT apresenta polarons e bipolarons, que são cargas positivas dentro da cadeia polimérica [24, 115–117, 132, 139–141]. Como indicado pelo Raman e UV-Vis, a estrutura polarônica do PEDOT, que está dopado, é dominante na tinta preparada de PEDOT- H_2O em relação a sua estrutura neutra. Além disso, o PEDOT- H_2O não apresenta impurezas metálicas e é composto majoritariamente por PEDOT carregado positivamente, íons negativos (cloreto), e água deionizada (sem ácidos). Dessa maneira, pode-se dizer que o potencial ζ medido é positivo (+44,4 mV) e justificado pela presença de polarons e bipolarons. Considerando que a tinta PEDOT- H_2O é uma dispersão liofóbica estabilizada por repulsão eletrostática entre duplas camadas de nanopartículas dispersas, os polarons e bipolarons podem ser atribuídos como os responsáveis pela estabilidade coloidal da tinta aquosa e condutora de PEDOT.

A tinta PEDOT- H_2O foi depositada em substratos de vidro pela técnica de *air brush*. Os substratos foram aquecidos com diferentes temperaturas de 60 e 120 °C e mantidos afastados a uma distância de 58 cm da saída das gotículas para melhorar a homogeneidade dos filmes. Cada deposição consiste em aplicar a tinta por alguns segundos antes da próxima deposição. A Figura 31 mostra as fotos dos eletrodos obtidos por essa técnica descrita em vidro com cinco (A e C) ou dez (B e D) deposições.

As fotos da Figura 31 mostram a transparência típica de filmes finos de PEDOT, bem como a cor azul escura descrita como característica do estado dopado do PEDOT, que foi previamente confirmado pelas espectroscopias Raman e UV-Vis. Todas as deposições resultaram em eletrodos condutores com polímero recobrindo todo o substrato com distâncias na ordem de centímetros. As deposições realizadas em temperaturas mais altas (C e D) resultaram em eletrodos mais escuros do que aqueles realizados em temperaturas mais baixas (A e B). O espectro de transmissão UV-Vis mostrado na Figura 31 (E) mostra que ambos os eletrodos depositados a 120 °C apresentaram menor valor de transmitância do que os preparados a 60 °C, em todo o espectro avaliado. A absorção observada em comprimentos de onda inferiores a 350 nm são referentes ao substrato de vidro, enquanto a transmitância mínima perto de 850 nm é referente à absorção polarônica discutida na Figura 27.

Apesar do aspecto visual mostrado na Figura 27, o recobrimento do substrato foi avaliado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) visto que está diretamente relacionado com as propriedades do filme fino. A Figura 32 mostra imagens de MEV dos filmes preparados com a tinta PEDOT- H_2O depositada em substratos de vidro a 60 °C.

As imagens de MEV dos filmes preparados com 5 e 10 deposições apresentam aspectos

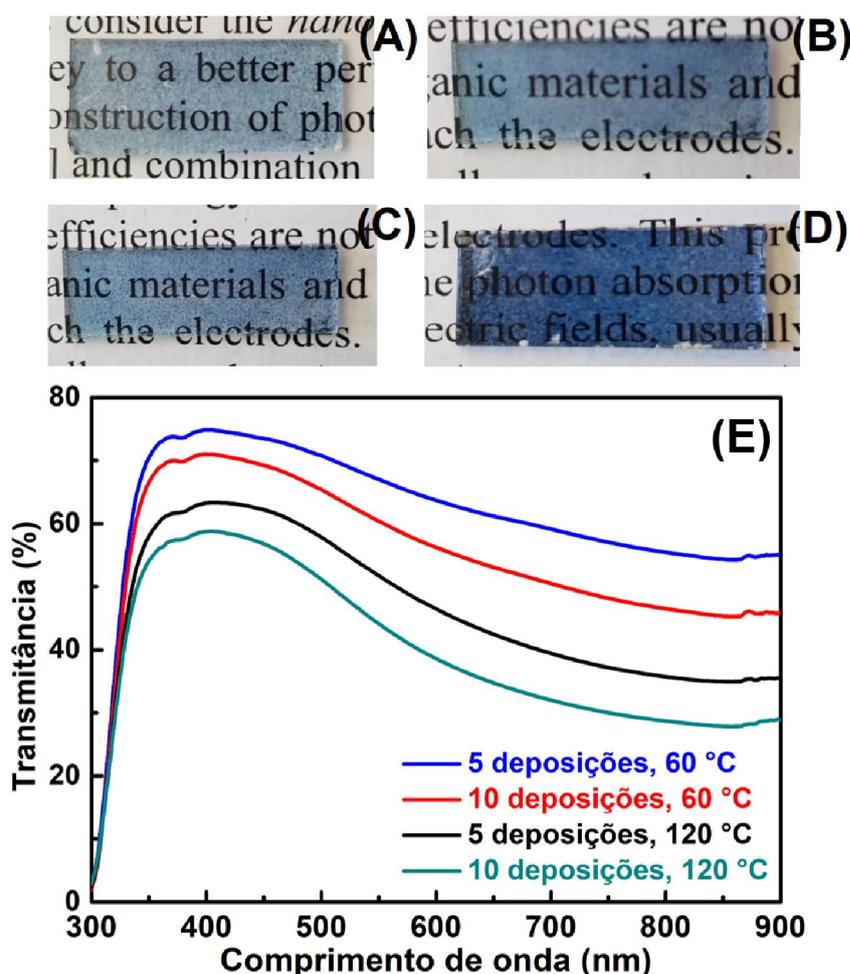


Figura 31 – Fotos dos eletrodos de PEDOT preparados por *air brush* preparado em vidro com a tinta PEDOT-H₂O com: (A) cinco e (B) dez deposições a 60 °C; (C) cinco e (D) dez deposições a 120 °C. (E) Espectro de transmitância UV-Vis para os filmes finos de PEDOT após deposição.

semelhantes, sendo formados por partículas esféricas que formam uma camada polimérica contínua distribuindo e recobrando de maneira uniforme o substrato, o que corrobora o aspecto visual mostrado na Figura 31. Ambos os filmes mostrados na Figura 32 mostram aspectos similares aos depositados em temperaturas menores. As imagens de MEV indicam que as nanopartículas esféricas da tinta PEDOT-H₂O permanecem parcialmente preservadas após a deposição, sendo que o tamanho médio dos objetos esféricos na Figura 32 (A) estão em torno de 160 nm, o que é um valor próximo do tamanho médio das partículas em solução determinado por DLS na Figura 28. O aspecto esférico das partículas de PEDOT está parcialmente preservado e parte do material aparenta estar fundido dentro de uma massa polimérica contínua em ambos os filmes. A imagem de MEV da Figura 32 (B) revela esferas menos separadas entre si em comparação com (A) e o material depositado aparenta ser uma massa polimérica menos rugosa, provavelmente como resultado do maior período de aquecimento durante o processo de deposição (aquecido durante as 10 deposições a 120 °C).

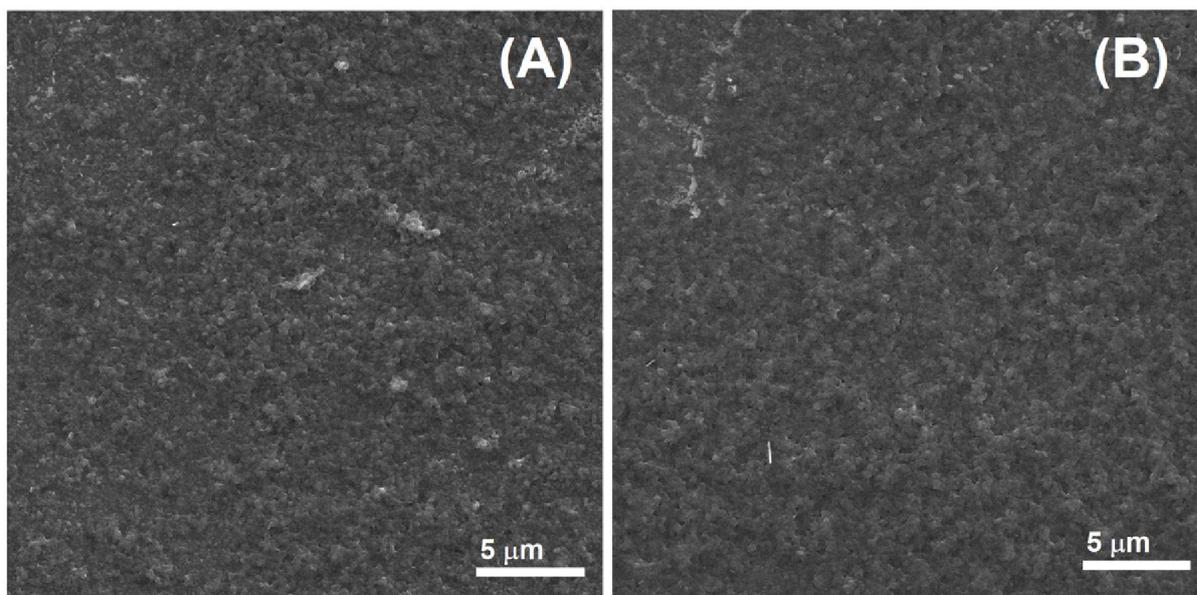


Figura 32 – Imagens de MEV dos filmes de PEDOT com (A) cinco e (B) dez deposições, ambos depositados em vidro a 120 °C.

A preservação parcial das partículas poliméricas mostradas pelas imagens de MEV corroboram dois aspectos importantes: O primeiro é uma confirmação de que a tinta PEDOT-H₂O é composta por nanopartículas esféricas, provavelmente pelo seu caráter hidrofóbico; O segundo é o caráter coloidal da tinta PEDOT-H₂O, formada por nanopartículas dispersas (e não cadeias poliméricas solubilizadas), que está relacionado com a estabilização eletrostática e metaestabilidade da tinta condutora, que coagula após alguns meses.

As imagens de microscopia óptica e AFM dos filmes finos preparados com a tinta PEDOT-H₂O depositada em substrato de vidro com 5 e 10 deposições a 120 °C estão mostradas na Figura 33 e fornecem informações quanto a homogeneidade e cobertura do substrato de maneira a complementar as fotos da Figura 31 (macroescala) e imagens de MEV da figura 32 (microescala). As imagens de microscopia óptica foram adquiridas em um microscópio óptico da Anself, modelo 1000x.

As imagens de AFM da Figura 33 (A e B) indicam que ambos os filmes depositados a 120 °C apresentam aspectos similares, com o polímero formando uma camada rugosa e contínua em todo o substrato. As distribuições de tamanho ao lado de cada imagem de AFM mostram máximos em torno de 197 e 179 nm para cinco (A) e dez (B) deposições respectivamente, mas para o filme formado com cinco deposições os valores variam até 350 nm, indicando uma menor rugosidade em relação ao filme formado com 10 deposições (cujos valores vão até 400 nm). Já as imagens de microscopia óptica da Figura 33 (C e D) revelam que as regiões mais escuras observadas nas fotos da Figura 31 são regiões de material acumulado, que é consequência do procedimento de deposição e é a razão das variações de altura observadas no AFM. Apesar disso, as imagens de microscopia óptica mostram que o PEDOT recobre o substrato por completo, o que

corroborar com a discussão prévia sobre a distribuição do polímero em distâncias macroscópicas e também os resultados observados nas análises de AFM e MEV.

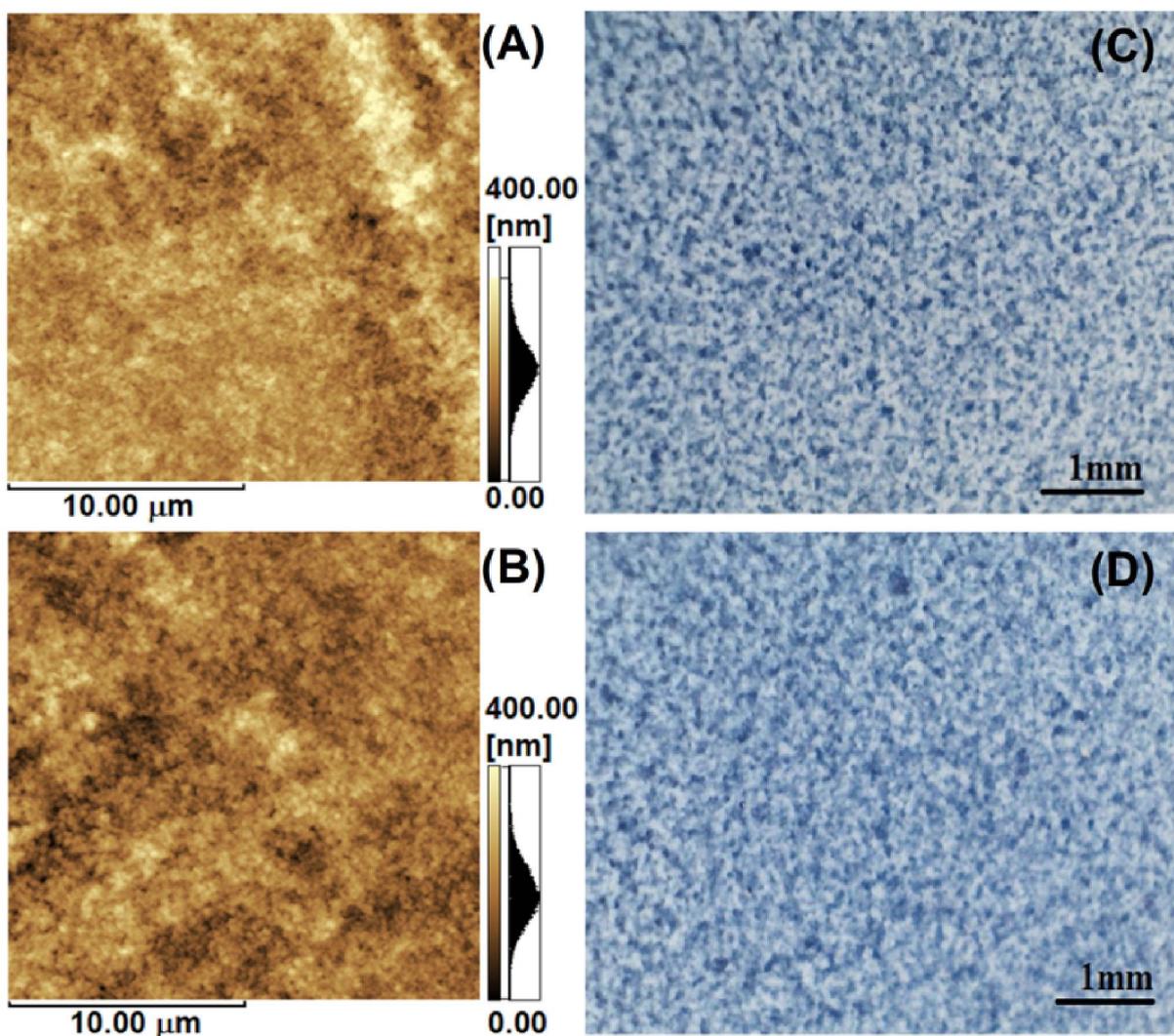


Figura 33 – Imagens topográficas de AFM (A e B) e imagens ópticas (C e D) dos filmes finos de PEDOT com cinco (A e C) e dez (B e D) de deposições, ambos depositados em vidro a 120 °C.

Os valores de espessura (t), resistência de folha (R_s) e condutividade elétrica (σ) dos filmes de PEDOT estão mostrados na Tabela 1. Os valores de (σ) foram calculados multiplicando R_s e t . Os valores de R_s foram obtidos em diferentes pontos dos filmes preparados, mostrando sua uniformidade e completa distribuição pelo substrato de vidro, corroborando com as imagens de MEV da Figura 32. Ao aumentar o número de deposições, a espessura também aumenta e tanto a transmitância óptica quanto a resistência de folha diminuem. Os valores de espessura mostram que apesar da tinta não ser formada por cadeias de PEDOT solubilizadas, como mostrado por Yano *et al.* [111], a tinta condutora PEDOT-H₂O pode resultar em filmes com espessuras similares, mas com muito menos teor de conteúdo metálico em relação ao PEDOT reportado na referência [111]. Além disso, os valores de espessura mostrados na Tabela 1 estão em acordo com a distribuição de altura presente na Figura 33 (A e B).

Tabela 1 – Espessura (t), resistência de folha (Rs) e condutividade elétrica (σ) dos filmes finos de PEDOT depositados em vidro por *air brush*.

Filme Fino	t (nm) \times 10	Rs (k Ω / \square)	σ (S/cm)
5 deposições, 60 °C	17 \pm 2	21,4 \pm 0,2	3 \pm 1
10 deposições, 60 °C	22 \pm 2	5,9 \pm 0,2	8 \pm 1
5 deposições, 120 °C	29 \pm 2	3,1 \pm 0,3	11 \pm 2
10 deposições, 120 °C	35 \pm 2	1,1 \pm 0,2	26 \pm 4

A condutividade elétrica tem o comportamento oposto à da resistência de folha e aumenta com o número de deposições, sendo que ambos os filmes depositados a 120 °C apresentam maior condutividade elétrica do que os depositados a 60 °C. A temperatura de formação dos filmes é um fator importante para a condutividade, já que a espessura da amostra (10 deposições, 60 °C) é similar a da amostra (5 deposições, 120 °C), mas a última tem 1,5 \times o valor da condutividade da primeira. A diferença nos valores de condutividade elétrica para os filmes finos compostos pelo mesmo material (PEDOT) pode ser atribuída ao incremento na conectividade do filme, que é afetada pela quantidade de material depositada e pela temperatura de deposição. Aumentando a quantidade de material (10 deposições) contribui para aumentar o número de caminhos condutivos ou de percolação pelo filme polimérico.

Com relação à influência da temperatura na conectividade, o TGA da Figura 29 mostra que nenhuma degradação do polímero acontece em 120 °C, fazendo com que essa temperatura possa ser utilizada para depositar o PEDOT sem degradar suas cadeias. Além disso, a análise de TGA, mostra que ainda existe água remanescente nas amostras aquecidas a 60 °C e, considerando que a amostra analisada pelo TGA foi seca a 100 °C, os filmes finos depositados à temperaturas mais baixas podem manter parte da água adsorvida, o que contribui para enfraquecer as interações entre as cadeias poliméricas e explica a menor condutividade para os filmes de PEDOT depositados a 60 °C. Os resultados indicam que a temperatura de deposição desempenha um papel crucial nas propriedades dos filmes, influenciando não apenas sua condutividade, mas também resultando em variações na transmitância óptica entre amostras com o mesmo número de camadas depositadas.

Os valores de condutividade elétrica mostrados na Tabela 1 são similares em ordem de grandeza com outros reportados na literatura. Salcedo-Abraira *et al.* [139] prepararam PEDOT utilizando FeCl₃ anidro com acetonitrila em atmosfera inerte, resultando em um sólido azul escuro após um procedimento que levou 18 h. Os autores obtiveram condutividade elétrica próximas a $7,8 \times 10^{-4}$ S/cm, mas o PEDOT obtido apresentou pelo menos 12% de massa residual mesmo após o procedimento de lavagem com acetonitrila e água. Müller *et al.* [142] reportaram membranas flexíveis e condutoras compostas por PEDOT e nanocelulose, preparadas pela polimerização oxidativa do EDOT utilizando ferro(III) p-toluenosulfonato. Os autores obtiveram membranas com condutividade elétrica de 1,5 S/cm e os materiais apresentaram massa residual acima de 40%. Paradee e Sirivat [108] prepararam nanopartículas de PEDOT a partir da

oxidação do monômero EDOT, persulfato de amônio (APS) como agente oxidante e surfactantes sob agitação magnética por aproximadamente 76 h. Os autores obtiveram condutividades elétricas até 153,72 S/cm para o PEDOT sintetizado com 0,3 mol/L de solução de APS, com aproximadamente 20% de massa residual a 800 °C.

Os valores de condutividade elétrica reportados aqui e no artigo [98], que está disponível no Apêndice C, não são os melhores valores encontrados na literatura [108, 111], mas a tinta condutora e aquosa PEDOT-H₂O foi obtida a partir de uma rota rápida e de procedimento simples (ao total a tinta leva cerca de 3 h para ficar pronta), sem a necessidade de utilizar agentes passivantes, que podem vir a diminuir a condutividade elétrica. A ausência de impurezas metálicas também é uma propriedade relevante, já que elas podem vir a diminuir a performance elétrica do PEDOT. Os filmes finos transparentes e condutores produzidos com a tinta PEDOT-H₂O por *air brush* apresentaram polímero recobrindo todo o substrato e por isso a PEDOT-H₂O foi considerada uma tinta promissora para ser utilizada na eletrônica orgânica, visto que é uma dispersão ecológica que não utiliza solventes muito tóxicos e que não usa aditivos. Ainda, a tinta apresenta estabilidade o suficiente para ser estocada e utilizada.

4.1.1 Tintas de GO:PEDOT-H₂O

O objetivo de sintetizar a tinta polimérica e aquosa de PEDOT como foi descrito no presente trabalho está em fazer uma tinta pura sem aditivos que possam atrapalhar a condutividade elétrica do material, como o PSS. É uma maneira, ainda, de diminuir o custo das tintas para utilização dentro do laboratório, já que o frasco de monômero pode ser utilizado algumas vezes para a fabricação em larga escala de PEDOT-H₂O, enquanto que não é muito barato comprar o composto PEDOT:PSS.

O fator limitante, no entanto, é a concentração de PEDOT na dispersão. Empresas como a Sigma-Aldrich comercializam o PEDOT:PSS com diferentes concentrações de PEDOT, o que resulta em tintas com diferentes valores de condutividade, com maior ou menor viscosidade e assim por diante. Isso é possível por conta dos estabilizadores adicionados, bem como na variação percentual também do PSS. Uma maneira de estabilizar determinada dispersão sem o uso de surfactantes ou de moléculas descritas anteriormente, é adicionar contra-íons dispersíveis em água, tal qual o óxido de grafeno. Com o GO adicionado à tinta polimérica, espera-se que a concentração de PEDOT possa ser aumentada, resultando em uma tinta que produza filmes finos mais condutores. O importante de se notar é que tanto o GO quanto o PEDOT são moléculas fabricadas por meios mais ecológicos e resultam em tintas em água, fabricadas inteiramente em laboratório e que têm potencial para serem sintetizadas em larga escala.

Para isso, como descrito na seção experimental, buscou-se dispersar o sólido úmido de PEDOT em uma dispersão aquosa de GO, ao invés de utilizar apenas água. Isso resultou na tinta polimérica chamada GO:PEDOT-H₂O. Para avaliar essa possibilidade de troca de PSS por

GO como estabilizador da dispersão e proporcionar maiores adições de PEDOT, é necessário avaliar diferentes concentrações adicionadas no momento de dispersar o polímero. Algumas das formulações avaliadas foram adicionar 3 mL de GO com 195 μL , 979 μL e 1,958 mL de PEDOT para manter a mesma razão mássica de trabalhos anteriores [14, 50, 53], que correspondem, respectivamente, ao GO:PEDOT:PSS 40, 78 e 88%. No entanto, essas formulações coagularam muito rapidamente e inviabilizou a utilização da tinta.

A formulação que deu certo para a continuidade do trabalho é a de misturar, em um balão de fundo redondo de 100 mL, 1,25 g de polímero úmido (sólido pastoso), 37 mL de dispersão de GO de concentração 0,05 mg/mL (sem diluição) e 13 mL de água deionizada, resultando em uma tinta GO:PEDOT-H₂O com concentração de 1,182 g/L (massa de polímero e GO). As partículas em GO:PEDOT-H₂O apresentam potencial ζ de +45,8 mV e o tamanho médio de 480 nm, aproximadamente 300 nm maior do que a da tinta PEDOT-H₂O, como mostrado no gráfico de DLS da Figura 34.

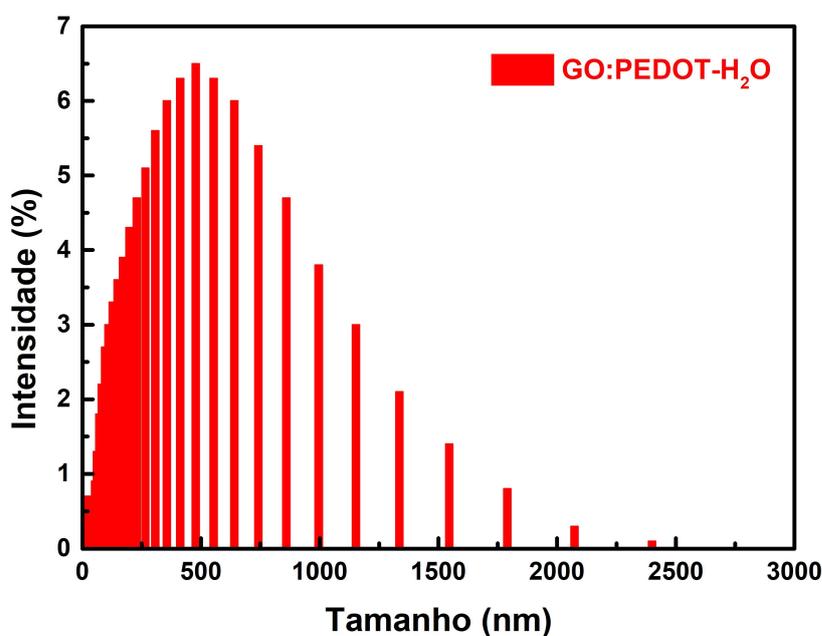


Figura 34 – Resultado da análise de DLS para as amostras de GO:PEDOT-H₂O apresentando o número de partículas em função do seu tamanho.

Os filmes finos formados pela tinta GO:PEDOT-H₂O não se mostraram reprodutíveis ao serem depositados por *air brush* e apresentaram rachaduras, o que impossibilita a correta caracterização óptica, elétrica e morfológica e os resultados foram descartados. Dessa maneira, a partir desse momento, as tintas de GO:PEDOT-H₂O e PEDOT-H₂O foram depositadas em vidro por *drop casting* para que suas propriedades pudessem ser comparadas.

A transmitância óptica em 550 nm em função do volume de tinta depositada podem ser vistos na Figura 35 (A). Os valores são bem próximos até 100 μL , mas divergem em aproximadamente 10% em 200 μL . Mas em termos comparativos, os filmes depositados com

50 e 75 μL são equivalentes, em termos de valores de transmitância em 550 nm, aos filmes de PEDOT depositados a 120 $^{\circ}\text{C}$ por *air brush*, como pode ser visto na Figura 31 .

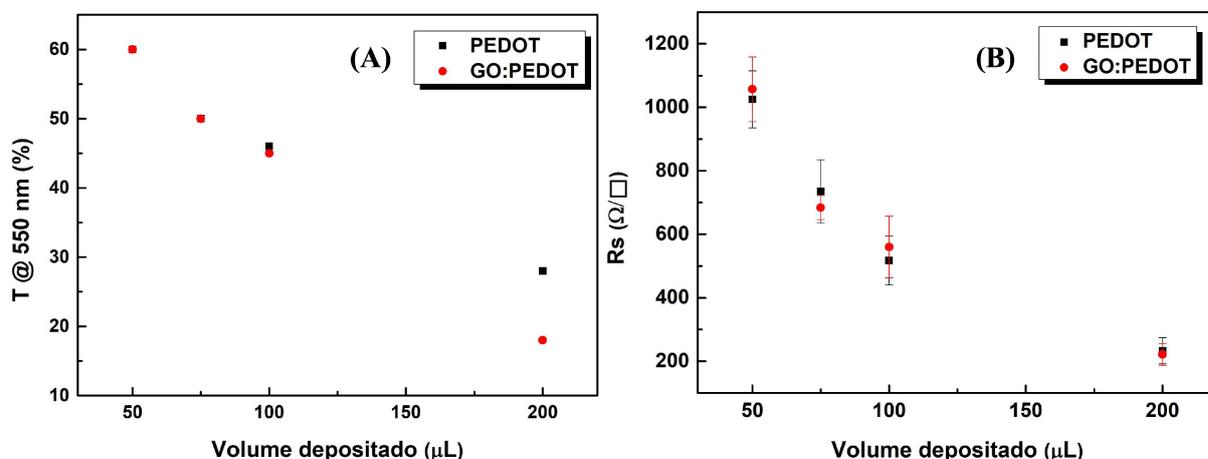


Figura 35 – (A) Valores de transmitância em 550 nm e (B) Valores de resistência de folha R_s para os filmes de PEDOT e GO:PEDOT em função do volume de tinta depositada.

As propriedades elétricas dos filmes de PEDOT e GO:PEDOT foram monitoradas por medidas de resistência de folha a 4 pontas em função do volume de tintas depositadas, que podem ser vistas na Figura 35 (B). Nota-se que os valores de ambas as tintas são próximos entre si e novamente até 75 μL são similares, em termos de resistência de folha, aos filmes depositados pela técnica de *air brush*. No entanto, ambos os filmes apresentam menores valores de resistência, de maneira geral, pela deposição por *drop casting*. O motivo disso se justifica pela quantidade de material que recobre o substrato, o que também explica os valores de transmitância óptica decaírem bruscamente conforme aumenta a quantidade volumétrica de tinta depositada. Quanto mais material, menor a resistência de folha e o valor da transmitância, mas em contra partida o filme se torna muito mais espesso. A condutividade elétrica foi calculada utilizando o filme de 75 μL depositado, o que corresponde a uma espessura de 350 ± 30 nm, obtida por perfilometria, e um valor de $\sigma = 40 \pm 4$ S/cm.

Os espectros Raman do GO puro e do material compósito GO:PEDOT (75 μL) podem ser vistos na Figura 36. O GO apresenta as bandas D e G características na região de 1330 e 1600 cm^{-1} , estando de acordo com a literatura [14, 50]. A banda D é o modo normal ativado pelos defeitos em folhas de grafeno, enquanto a G corresponde aos modos de estiramento de ligações entre carbonos sp^2 . Já o espectro para o GO:PEDOT mostra que as bandas do GO foram suprimidas, mas as bandas características do PEDOT estão presentes como as demonstradas na Figura 30. A diferença, no entanto, é o aumento da intensidade em deslocamentos menores, o que podemos associar com o aparecimento de defeitos estruturais provenientes, provavelmente, da dispersão juntamente com o GO.

Os resultados obtidos até o momento sugerem que adicionar GO na dispersão de PEDOT não contribuiu significativamente para aumentar os valores de transmitância óptica ou de diminuir

a resistência de folha dos filmes finos, como era esperado em detrimento de estudos prévios [50, 53, 97]. No entanto, será necessário investigar o comportamento dessas propriedades conforme a quantidade entre GO e PEDOT é alterada, de maneira a conseguir, se possível, adicionar mais PEDOT na dispersão sem que o coloide coagule.

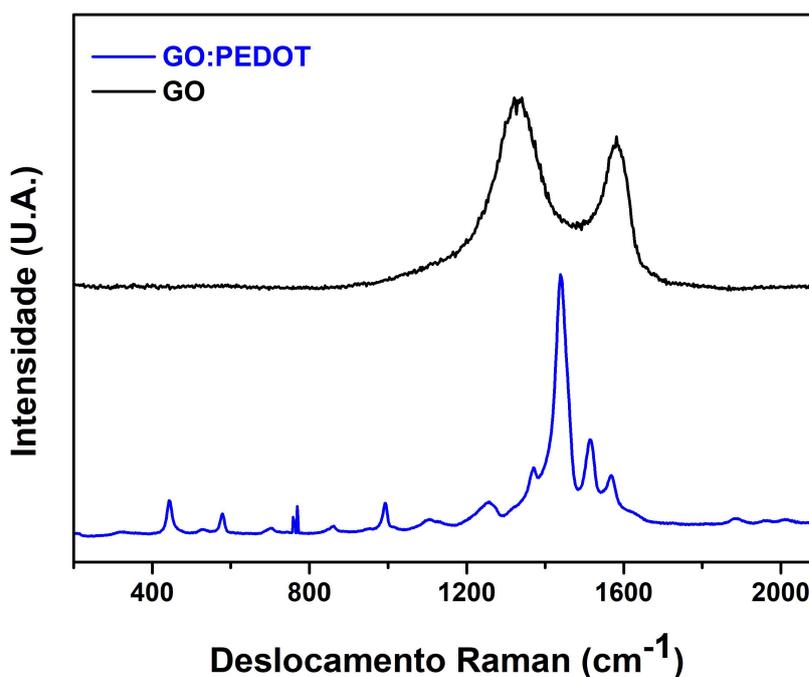


Figura 36 – Espectro de deslocamento Raman para GO puro e GO:PEDOT depositados em vidro.

As propriedades morfológicas dos filmes foram monitoradas por microscopia eletrônica de varredura e as imagens são mostradas na Figura 37, sendo (A) e (B) as imagens do PEDOT e (C) e (D) as imagens de GO:PEDOT. Como o PEDOT também foi depositado por *air brush*, nota-se que, apesar das metodologias de deposição serem diferentes, ambas as técnicas produzem filmes contínuos e que recobrem o substrato, como pode ser visto nas figuras 37 (A) e (B) e 32. No entanto, os filmes depositados por *air brush* apresentaram um controle morfológico mais adequado, proporcionado pelo melhor recobrimento superficial.

Os filmes finos de GO:PEDOT foram produzidos utilizando apenas a deposição de 75 μL por *drop casting* e apresentaram uma morfologia bem distinta dos filmes de PEDOT. Na Figura 37 (C) é possível notar que existem aglomerados pronunciados que se sobressaem à massa polimérica mais abaixo. Essa imagem sugere que esses aglomerados são de GO, cuja estrutura foi recoberta com a massa polimérica de PEDOT vista na Figura 37 (D). O aglomerado pode ter sido formado já na dispersão polimérica que foi feita por ultrassom de banho, ou até mesmo durante o processo de deposição por gotejamento. Não se sabe, por enquanto, qual o impacto da presença dessas estruturas. No entanto, os resultados ópticos e elétricos sugerem que

elas não atrapalham essas propriedades, mas também não apresentaram as melhoras esperadas ao se adicionar o óxido na dispersão polimérica. Como trabalho futuro, além de investigar as melhores concentrações, existe a necessidade de avaliar uma melhor técnica de dispersar ambos os materiais para que os filmes se tornem mais homogêneos e proporcionem melhorias nas propriedades do material compósito.

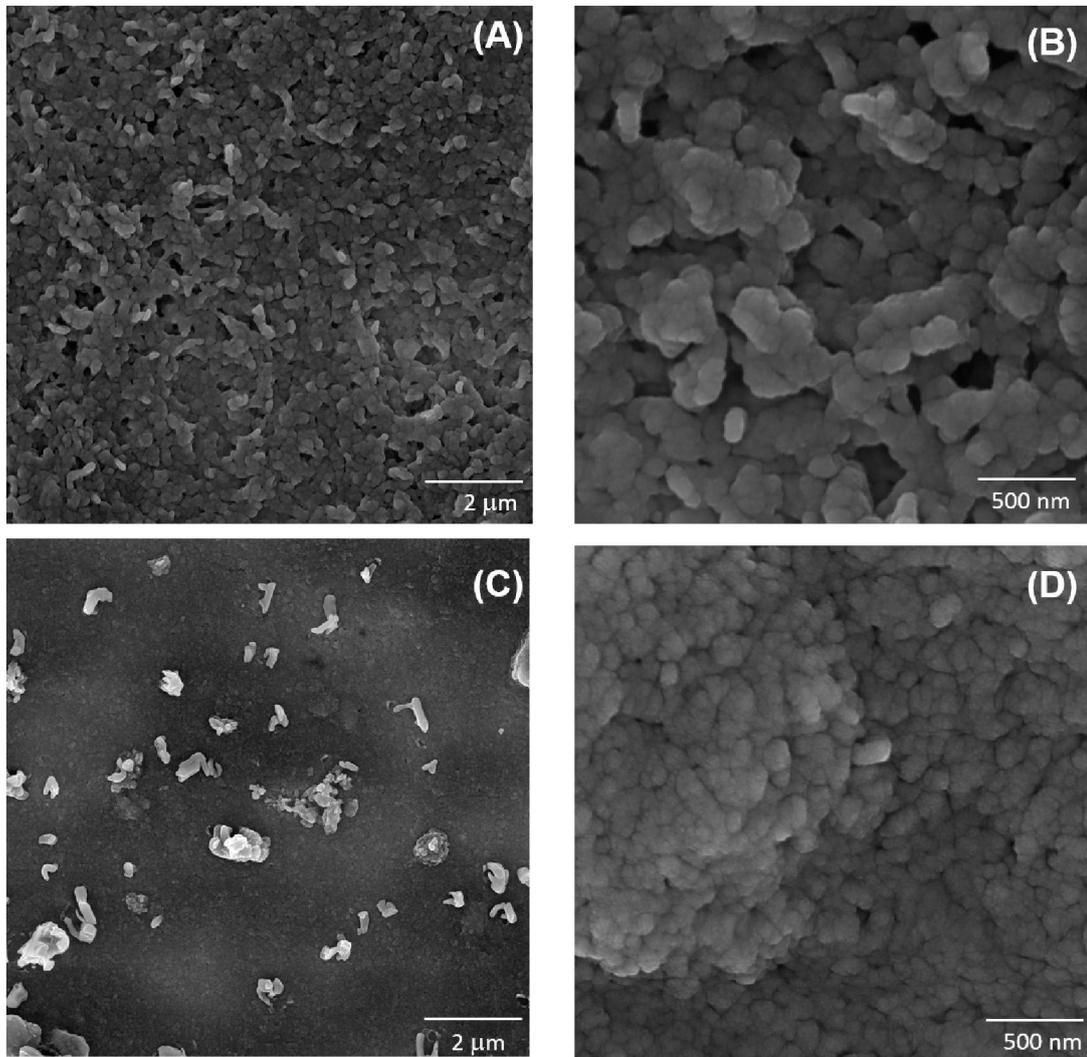


Figura 37 – Imagens de MEV para os filmes de PEDOT (A) e (B) E GO:PEDOT (C) e (D) das tintas depositadas pela técnica de *drop casting*.

4.2 SENSORES DE ETANOL E METANOL

4.2.1 Sensores em Vidro

Os dispositivos sensores expostos nessa seção foram preparados a partir de eletrodos interdigitados produzidos por fotolitografia em vidro, como descrito na seção experimental, cuja superfície foi recoberta pelo gotejamento de 10 μL de uma das tintas condutoras exploradas

anteriormente (PEDOT-H₂O, GO:PEDOT-H₂O, PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS) de modo a evitar as bordas de contato elétrico. Os filmes foram secos a temperatura ambiente abrigados de possíveis contaminações, sendo que a cola prata foi aplicada nos contatos elétricos antes da deposição da tinta. A dispersão de GO:PEDOT:PSS utilizada nesses sensores é a 68%, visto que essa melhor razão mássica já foi estabelecida no trabalho de Alves *et al.* [143] em que os autores estudaram os diferentes materiais compósitos para detecção de vapor de metanol. A fabricação dos sensores em vidro sem variação de concentração servem para determinar o vapor alcoólico que apresenta maior resposta para futuras caracterizações, bem como verificar a estabilidade das camadas ativas durante os ciclos. Também servem como comparação inicial com as tintas de PEDOT sem PSS, já que os protocolos para as técnicas de deposição e caracterizações em vidro já foram reportados como descrito anteriormente.

Brevemente, o monitoramento da atividade de sensoriamento é feito após a secagem da tinta na superfície do dispositivo sensor. O dispositivo é então submetido a uma baixa tensão contínua, com corrente elétrica constante de 1,00 mA, sendo a resposta medida a partir da variação do valor da resistência elétrica da camada ativa, que varia pela presença dos vapores de etanol e metanol, monitorada em função do tempo. A Figura 38 traz os gráficos das respostas das camadas ativas monitorando o vapor de etanol, sendo (A) e (B) referentes às tintas de PEDOT-H₂O e GO:PEDOT-H₂O, respectivamente. (C) e (D) são referentes às tintas PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS, respectivamente.

Para os vapores de etanol, todas as camadas ativas apresentaram atividade de sensoriamento sendo que as tintas de PEDOT-H₂O e GO:PEDOT-H₂O apresentaram respostas médias em torno de 1,5%. A tinta GO:PEDOT:PSS apresentou a resposta percentual mais alta entre as camadas ativas, com valores próximos a 14%, enquanto a camada ativa de PEDOT:PSS apresentou curva sem atingir o platô e com respostas em torno de 0,1%, a menor entre as camadas ativas testadas. O aspecto de não atingir a saturação para a amostra de PEDOT:PSS pode ser resolvido alterando alguns parâmetros de medida, como o tempo de exposição do sensor ao vapor. Esse resultado revela que a adição de GO no compósito PEDOT:PSS auxilia na atividade de sensoriamento, como esperado a partir das melhoras das propriedades elétricas e morfológicas avaliadas por trabalhos anteriores [14, 50, 53, 97]. No entanto, apenas a camada ativa de PEDOT mostrou maior estabilidade na recuperação após cessar o vapor de etanol, visto a partir dos valores de recuperação de resistência. No caso do GO:PEDOT, a cada ciclo a resposta média sofreu um pequeno decréscimo sucessivo, podendo estar associado, entre outros fatores, à não totalidade de dessorção das moléculas de metanol após cessar a exposição (causado pelo entumescimento do filme). O mesmo foi observado para os filmes de PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS.

A Figura 39 mostra os gráficos de resposta para as tintas de (A) PEDOT-H₂O, (B) GO:PEDOT-H₂O, (C) PEDOT:PSS e (D) GO:PEDOT:PSS para a exposição ao vapor de metanol. Novamente, todas as camadas ativas apresentaram atividade de sensoriamento. A camada ativa de PEDOT se mostrou mais estável do que a de GO:PEDOT por apresentar valores próximos entre si

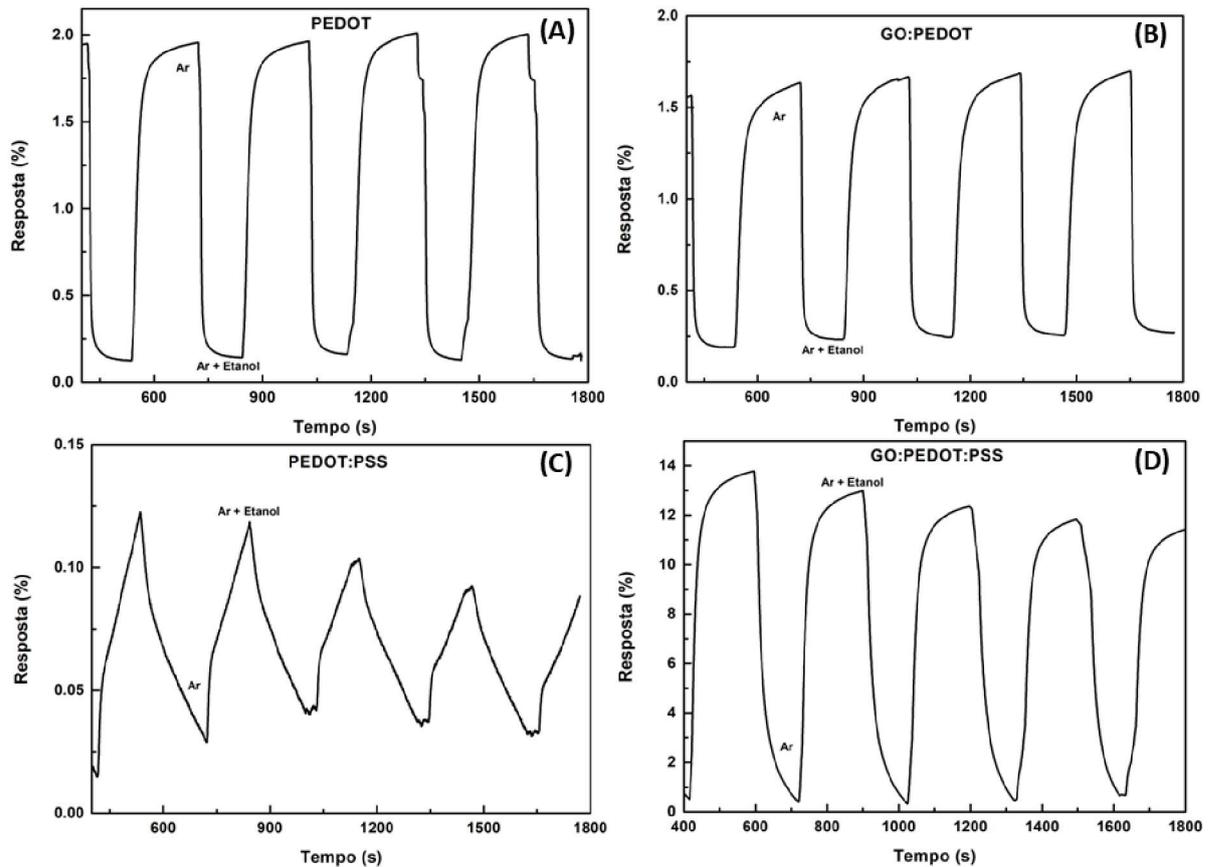


Figura 38 – Resposta dos sensores de etanol em função do tempo de exposição para as camadas ativas fabricadas com as tintas (A) PEDOT-H₂O; (B) GO:PEDOT-H₂O; (C) PEDOT:PSS; (D) GO:PEDOT:PSS.

durante a exposição aos vapores. De maneira equivalente ao caso anterior, apenas a camada ativa de PEDOT mostrou a melhor estabilidade em função do número de ciclos de exposição. Além da não dessorção completa, o decréscimo sucessivo dos valores de resposta pode estar associado à degradação dos filmes da camada ativa, que pode estar relacionado a diversos fatores externos, como mostrado por Eising *et al.* [144] na qual os resultados sugerem que a polianilina degrada com a corrente elétrica por conta de mudanças conformacionais induzidas no filme por efeito Joule, mas essa degradação era reversível em um período de 24 h. O tempo de reversibilidade da possível degradação ainda não foi estimado para o presente estudo. No que se refere à resposta percentual ao expor o filme ao vapor de metanol, o GO:PEDOT:PSS novamente apresentou maiores respostas, em torno de 20%, enquanto o PEDOT:PSS e GO:PEDOT-H₂O ficaram em torno de 1,5% e o PEDOT-H₂O em torno de 2,0%.

Todos os materiais apresentaram tempo de resposta e de recuperação relativamente baixos durante a exposição ao metanol, como mostrado na Tabela 2, sendo que sem PSS o tempo é menor do que para as tintas comerciais. Isso é importante para o sensoriamento do ambiente, já que respostas rápidas aumentam as chances de atuar com medidas protetivas, e a reversibilidade faz com que o sensor possa ser utilizado novamente em um curto período de

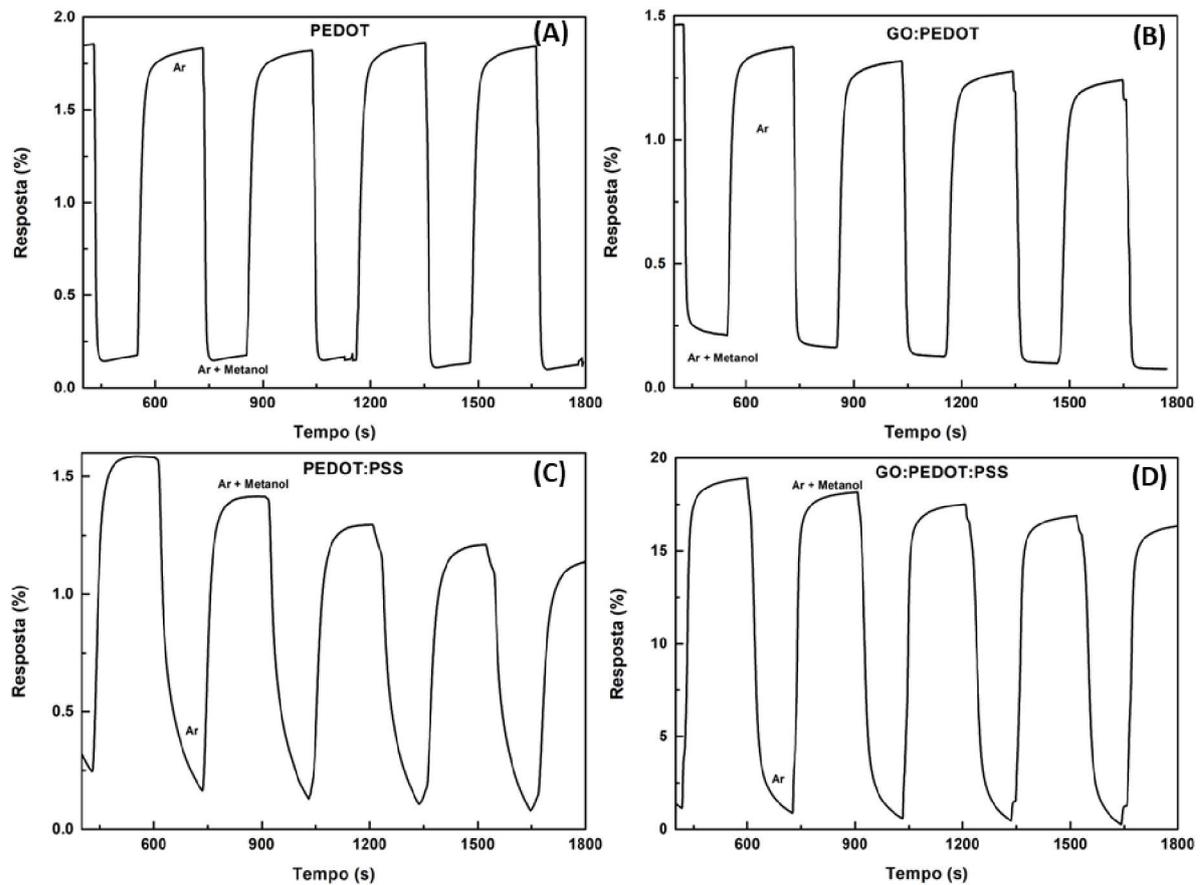


Figura 39 – Resposta dos sensores de metanol em função do tempo de exposição para as camadas ativas fabricadas com as tintas (A) PEDOT-H₂O; (B) GO:PEDOT-H₂O; (C) PEDOT:PSS; (D) GO:PEDOT:PSS.

tempo. O GO ajudou a diminuir os tempos de resposta e recuperação para o caso das tintas sem PSS. Para o caso das camadas ativas com o polímero comercial os tempos foram considerados os mesmos tanto para com GO quanto na sua ausência. A tinta condutora de PEDOT-H₂O, desenvolvida em laboratório, atingiu resultados superiores à tinta comercial (PEDOT:PSS) para o sensoriamento de etanol, podendo estar associado com a ausência de um componente que atrapalha a condutividade do compósito, o PSS. Já a presença do óxido de grafeno na tinta GO:PEDOT-H₂O, como discutido anteriormente, também não apresentou a melhora esperada como no caso das tintas de GO:PEDOT:PSS, na qual o GO aumentou em aproximadamente 5 vezes a resposta. Esse efeito pode estar associado ao fato da razão entre os constituintes não estar bem estabelecida no momento, o que reforça a proposta de trabalho futuro de investigação das diferentes proporções entre PEDOT e GO.

A variação dos valores de resistência elétrica acontece por conta da adsorção física das moléculas de etanol e metanol. Já o retorno para valores próximos da resistência inicial após supressão da presença dos alcoóis, para todas as camadas ativas testadas, é justificada pela dessorção das moléculas do vapor alcoólico, de maneira que a camada ativa fique livre da interação com as moléculas do vapor.

Tabela 2 – Tempos (T) de resposta e recuperação para os sensores com camadas ativas de PEDOT, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e GO:PEDOT:PSS para a exposição ao metanol.

Camada Ativa	T de resposta (s)	T de recuperação (s)
PEDOT	28	95
PEDOT:PSS	105	189
GO:PEDOT	14	50
GO:PEDOT:PSS	107	181

Os resultados dessa seção mostram a resposta percentual dos sensores e revela o efeito da interação dos vapores com a camada ativa. Os materiais com PSS apresentam comportamento antagônico (com relação à variação da resistência elétrica) quando comparadas às camadas ativas sem PSS: As tintas de PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS têm um aumento da resistência elétrica, enquanto as de PEDOT-H₂O E GO:PEDOT-H₂O sofrem diminuição desses valores, cuja proposta de funcionamento será discutida na sequência. Como as camadas ativas são mais sensíveis ao metanol, os sensores flexíveis desse ponto para frente da tese serão caracterizados apenas utilizando esse álcool.

4.2.1.1 Sensores Impressos por *Slot Die* - Vidro VS Acetato

O objetivo dessa seção é dar início aos estudos referentes à substituição da técnica de deposição de filmes finos por gotejamento para a técnica de impressão por *Slot Die*, que é a mais próxima em interligar escalas laboratoriais às técnicas industriais. Para isso, os filmes finos de GO:PEDOT:PSS foram impressos em vidro e em acetato, conforme descrito na seção experimental. Foi escolhida essa tinta para fabricação dos sensores de metanol já que foi a que apresentou maior resposta à exposição ao vapor alcoólico.

Para a caracterização elétrica os filmes foram impressos no substrato de geometria FTO_vidro_FTO descrito na seção experimental. Para a caracterização morfológica as dispersões foram depositadas em substratos de vidro e acetato. O mesmo para a caracterização como sensor, sendo a deposição impressa nos eletrodos interdigitados produzidos por fotolitografia em ambos os substratos. As fotos dos filmes impressos em acetato para as demais caracterizações estão mostradas na Figura 40, na qual as diversas fileiras do acetato correspondem a diferentes receitas de impressão, mas o quadrado vermelho indica as impressões que melhor formaram o filme e inclusive apresentam medida elétrica de resistência aferida pelo multímetro, cujo valor está na ordem de 10 k Ω . Os filmes finos formados são transparentes como podem ser vistos também nas fotos, cuja característica pode interessar em aplicação como eletrodo transparente em células solares orgânicas.

A técnica de deposição por *slot die* é muito sensível à mudanças de parâmetros, desde o tratamento inicial do substrato até aos selecionados para efetuar a deposição. A dificuldade é atingir uma receita em que o filme apresente a mesma largura em todos os pontos do substrato e

que não fique aglomerado, como é possível ver na foto da Figura 40. O tratamento com álcool isopropílico, descrito na seção de procedimentos experimentais, aumenta a molhabilidade do acetato e proporciona uma melhor deposição. A aliança entre os parâmetros escolhidos e o tratamento do substrato pré-deposição ajudou a obter os filmes reportados nesse estudo.

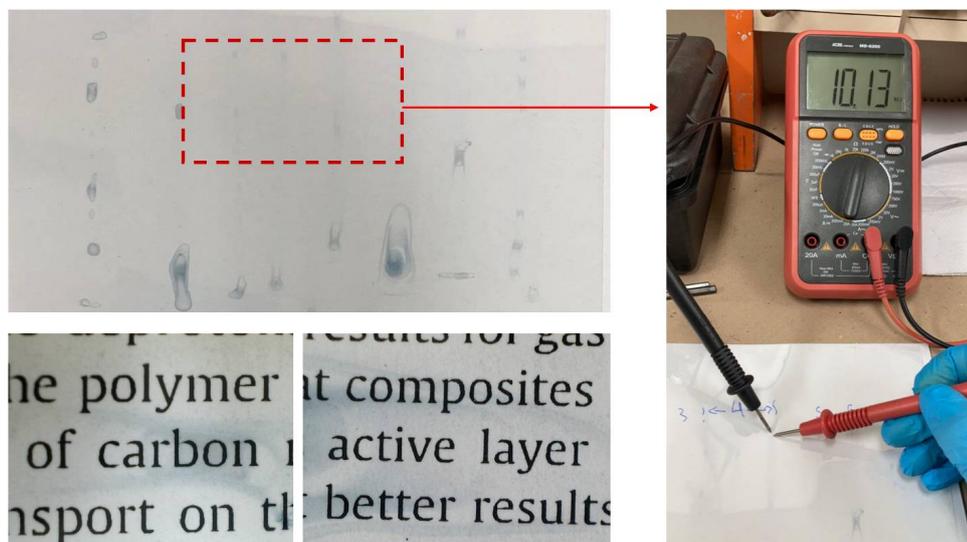


Figura 40 – Filmes de GO:PEDOT:PSS impressos por *slot die* em substrato flexível de acetato, cuja deposição resulta em filmes transparentes que apresentam medida de resistência pelo multímetro.

A Figura 41 mostra uma curva de corrente por tensão, de caráter ôhmico, medida para os filmes finos do material composto GO:PEDOT:PSS impressos por *slot die*. Pela regressão linear a resistência do filme está em torno de $8,4 \text{ k}\Omega$, mesma ordem de grandeza obtida pela análise preliminar com o multímetro visto na imagem 40. A espessura do filme impresso, medida por perfilometria, ficou em torno de $(10 \pm 1) \times 10 \text{ nm}$, o que resulta na condutividade elétrica de $11,8 \text{ S/cm}$. Os filmes de GO:PEDOT:PSS depositados por *drop casting* foram caracterizados em trabalhos anteriores, sendo que a espessura obtida foi cerca de $(17 \pm 5) \times 10 \text{ nm}$ e condutividade elétrica de $28,57 \text{ S/cm}$ [14, 50, 53], que revelam valores similares para filmes do mesmo material depositados por técnicas distintas.

Apesar da condutividade elétrica ser uma grandeza intrínseca do material, as diferentes técnicas de deposição resultam em diferentes propriedades elétricas por conta das morfologias dos filmes finos resultantes não serem as mesmas. As imagens de MEV das amostras depositadas tanto em vidro quanto em acetato estão dispostas na Figura 42. (A) e (B) são referentes à deposição em vidro, enquanto (C) e (D) em acetato. Os filmes depositados por impressão em vidro apresentaram um caráter morfológico uniforme, com as folhas de GO em escalas micrométricas não tão evidentes. Em escalas nanométricas a figura (B) mostra que as folhas estão visíveis sobre a massa polimérica de PEDOT:PSS em vidro. Os resultados corroboram com os obtidos em trabalhos anteriores [14, 50, 53].

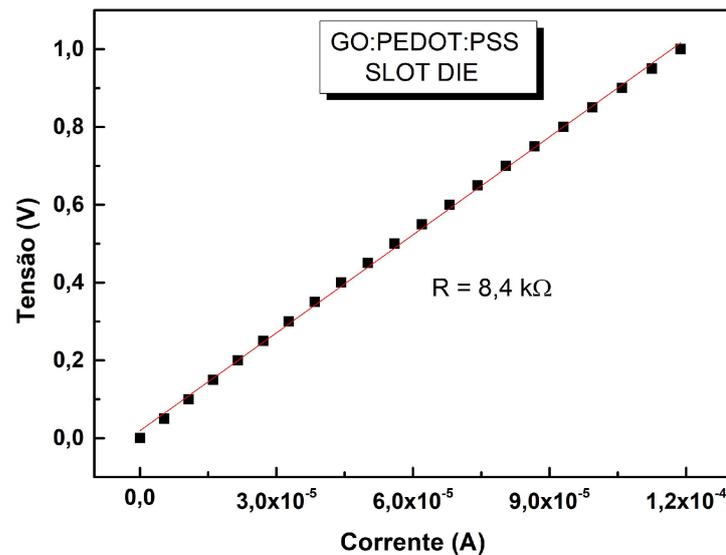


Figura 41 – Gráfico de corrente e tensão dos filmes finos de GO:PEDOT:PSS impressos por *slot die*.

Já para as imagens de MEV para a tinta de GO:PEDOT:PSS depositada em acetato, a diferença de morfologia pela técnica de impressão nesse substrato flexível é notória pelas imagens obtidas. A qualidade morfológica do filme impresso no substrato flexível é relativamente menor do que o depositado em vidro, já que são observados aglomerados possivelmente poliméricos e um caráter "arrastado", podendo ser um resultado da própria impressão do polímero como resultado da interação do substrato com a tinta. Nos filmes impressos em acetato as folhas de GO não ficaram evidentes, o que pode vir a interferir em algumas aplicações, como na de sensores de gases que será discutida na sequência. A molhabilidade da tinta em vidro é maior do que em acetato, o que se torna favorável para a deposição por impressão no vidro, e é essa a razão para a proposta de trabalho futuro da investigação de melhores tratamentos para que os filmes por impressão se tornem mais uniformes e com propriedades morfológicas mais adequadas. Os parâmetros de impressão escolhidos até o momento são capazes de formar um filme fino transparente e condutor de GO:PEDOT:PSS, no entanto, a qualidade morfológica fica comprometida. Eventualmente a altura do cabeçote de impressão possa ter influenciado para esse aspecto de arraste do material polimérico, bem como a velocidade de bombeamento de solução pela seringa.

Imprimir a camada ativa do dispositivo sensor, bem como outras camadas de dispositivos orgânicos, é uma maneira de aproximar o desenvolvimento laboratorial do de larga escala. A técnica de *slot die* se aproxima da de rolo para rolo utilizada na indústria de OPV's e possibilita a fabricação de muitos dispositivos simultaneamente. O mesmo poderia ser aplicado a sensores de gases, cujo esquema e justificativa encontram-se na Figura 22. Por isso, foram fabricados dispositivos sensores que resultaram nas curvas de resposta à interação com metanol para as tintas de GO:PEDOT:PSS mostradas na Figura 43, depositadas por *Slot Die* em vidro (A) e acetato

(B), ambos com os eletrodos interdigitados.

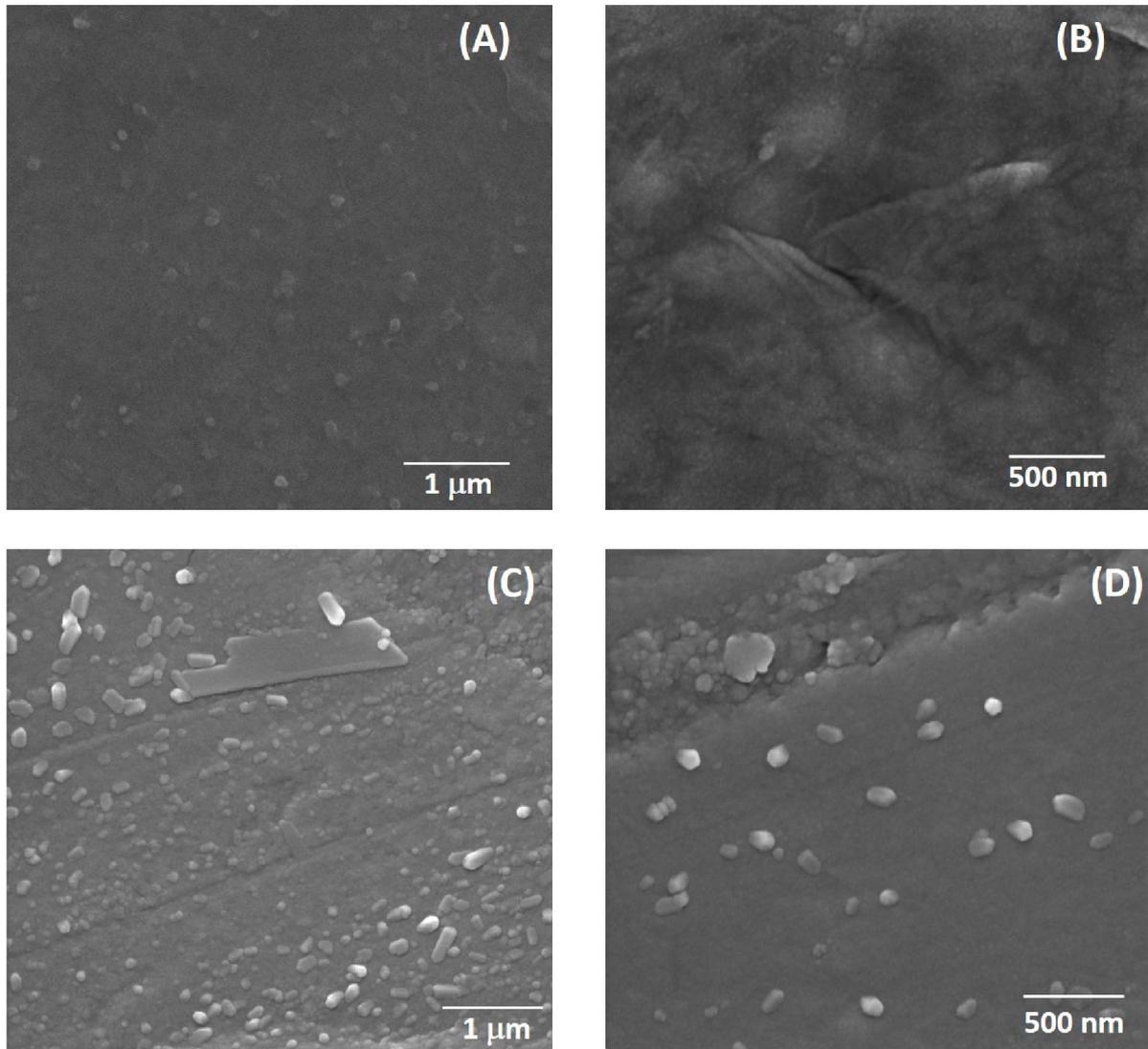


Figura 42 – Imagens de MEV dos filmes finos de GO:PEDOT:PSS impressos por *slot die* em vidro (A) e (B), e em acetato (C) e (D).

Os dois tipos de sensores apresentaram resposta ao serem expostos ao vapor de metanol, mas o depositado em vidro se mostrou mais estável e corrobora qualitativamente com os resultados obtidos previamente mostrados na Figura 39 (D). Já o sensor flexível fabricado pela técnica de impressão não apresentou estabilidade e, adicionalmente, exibiu possível degradação após o tempo de 1500 s. Além de não atingir o platô (como no caso do PEDOT:PSS, mas que pode ser acertado de maneira análoga), a resposta foi muito baixa, com valores próximos a 0,1 %. A notória discordância pode ser atribuída à diferença de morfologia entre os filmes, avaliada pela técnica de MEV. A falta do platô de saturação também pode ser justificada pela ausência da exposição das folhas de GO na superfície do filme polimérico, já que o óxido apresenta uma grande área superficial de maneira a aumentar o sítio de adsorção do material [75]. O mesmo acontece para explicar a diferença de resposta para os sensores com camada ativa composta por

GO:PEDOT:PSS fabricados por *drop casting*, já que o último tem a folha de GO exposta na superfície em escala micrométrica [14].

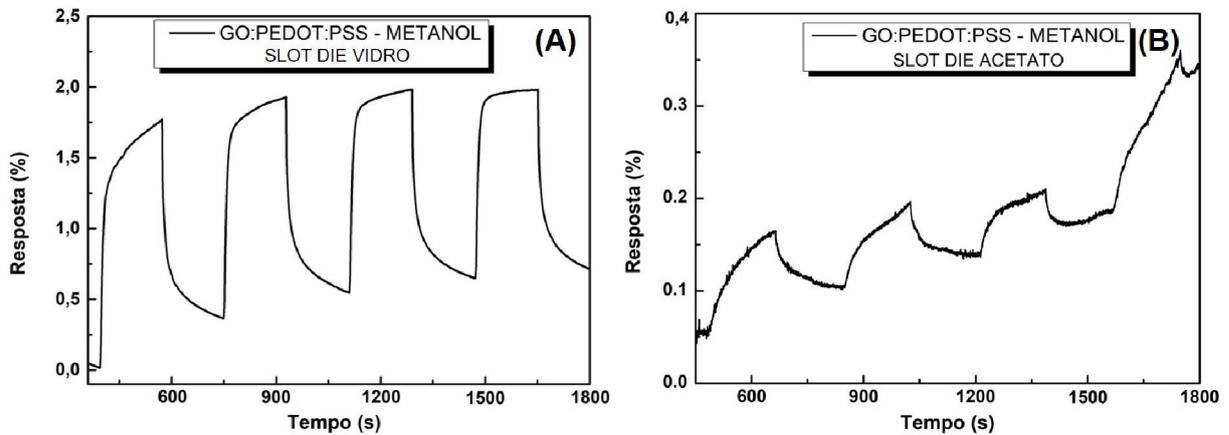


Figura 43 – Gráficos de resposta de sensor em função do tempo de exposição ao metanol para os filmes de GO:PEDOT:PSS depositados em eletrodos interdigitados por *slot die* em (A) vidro e (B) acetato.

Dessa maneira, avaliar a qualidade de impressão de modo a obter filmes mais contínuos e com propriedades morfológicas melhoradas pode tornar o dispositivo sensor flexível em acetato um candidato a dispositivo piloto em face a sua propriedade de sensoriamento observada até o momento.

4.2.2 Sensores Flexíveis - *Drop Casting* em acetato

Essa seção traz a caracterização morfológica e elétrica das tintas de PEDOT, GO:PEDOT, PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS. As amostras de GO:PEDOT:PSS constam com todas as concentrações descritas na seção de preparação de amostras. Todas elas foram depositadas nos substratos de acetato pela técnica de *drop casting*. O objetivo de avaliar as propriedades em função da concentração nas amostras de GO:PEDOT:PSS é de verificar se os mesmos padrões qualitativos se mantêm (comparados ao vidro). Isto é, verificar se o mínimo de resistividade elétrica e o máximo de resposta ao metanol são para as mesmas concentrações expostas anteriormente. Além disso são apresentadas as curvas dos sensores para monitorar o metanol, já que apresentou a melhor resposta nos substratos rígidos. O protocolo de medida é o mesmo dos sensores fabricados em vidro. Inicialmente, retomo os resultados descritos anteriormente para lembrar os motivos da avaliação da resistividade elétrica e da morfologia, agora em substratos de acetato.

Estudos anteriores estabeleceram que a razão mássica específica de $5,8 \times 10^{-2}$ entre GO e PEDOT:PSS resulta em um mínimo de resistividade elétrica. Embora esse material tenha sido usado em fotovoltaicos orgânicos [100], o comportamento foi inicialmente explorado por Borges *et al.* [50]. Os autores mostraram que a amostra com essa proporção específica

apresentava orientação aprimorada dos grupos tiofeno na estrutura do PEDOT em comparação com concentrações mais baixas e mais altas de PEDOT:PSS. Essa observação parcialmente elucidada porque a adição de pequenas quantidades de PEDOT:PSS à dispersão aquosa de GO, que possui intrinsecamente propriedades isolantes, leva a um composto mais condutor do que o próprio condutor sozinho.

A Figura 44 mostra os valores normalizados de resistividade elétrica, representados pela linha preta tracejada, calculados usando a resistência de folha obtida a partir de medições de quatro pontas e com as espessuras dos filmes, que estão em torno de 250 nm. Os resultados indicam que o mínimo de resistividade elétrica é alcançado com a amostra de GO:PEDOT:PSS a 78%. Essa concentração corresponde à amostra mencionada anteriormente na literatura e está de acordo com a razão mássica que apresenta o mínimo em substratos de vidro.

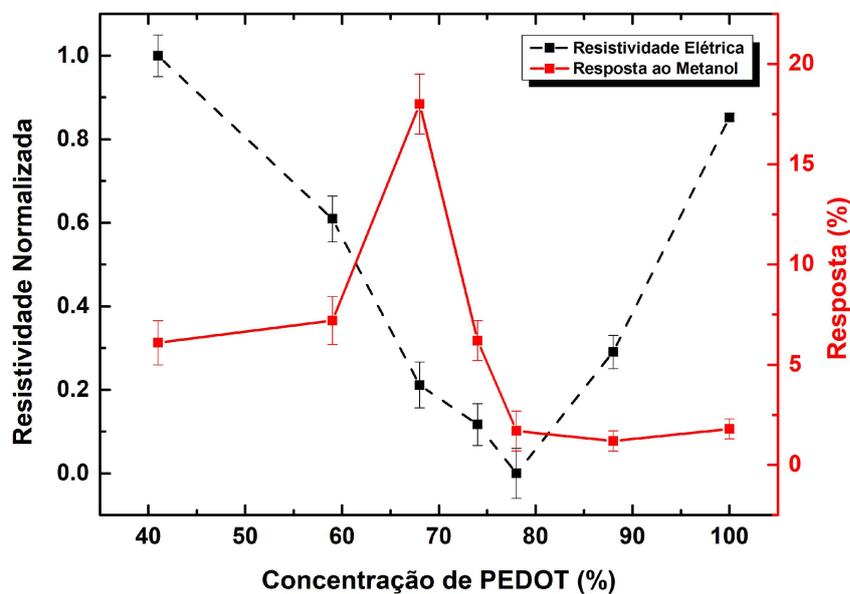


Figura 44 – A linha preta e tracejada mostra os valores normalizados de resistividade, e a linha vermelha e contínua mostra a resposta do sensor, ambos para GO:PEDOT:PSS a 40, 59, 68, 74, 78 e 88%, além do PEDOT:PSS puro. Os valores de resposta correspondem a dispositivos de sensores flexíveis fabricados em eletrodos interdigitados em cima de substratos de acetato.

Das Neves *et al.* [53] conduziram um estudo caracterizando esse composto otimizado, investigando suas propriedades morfológicas, ópticas e elétricas. Em sua pesquisa, os autores elaboraram determinado tratamento com solvente polar com o intuito de remover uma quantidade controlada de PSS, resultando em filmes finos mais condutores. Além disso, ambos os estudos exploraram os tempos de transferência de carga, utilizando a Espectroscopia de Auger Ressonante para tanto. Notavelmente, a mesma amostra que exibiu a resistividade elétrica mínima também apresentou um tempo de transferência de carga significativamente reduzido e na mesma concentração ótima, determinado usando o método *Core Hole Clock*. Esses resultados estão de acordo com as medidas elétricas, reforçando o padrão observado na amostra otimizada de

GO:PEDOT:PSS.

O presente estudo inclui uma caracterização adicional replicando o tratamento com etilenoglicol desenvolvido por das Neves e coautores [14, 53]. O tratamento consiste no mergulho dos filmes finos secos em etilenoglicol, seguido por água, removendo efetivamente o PSS da superfície. Interessantemente, o tratamento reafirmou que a concentração mínima permanece consistente em GO:PEDOT:PSS a 78%, conforme ilustrado na Figura 45. A ocorrência persistente da concentração mínima é um tópico de investigação no presente estudo e será discutida mais detalhadamente usando a abordagem teórica.

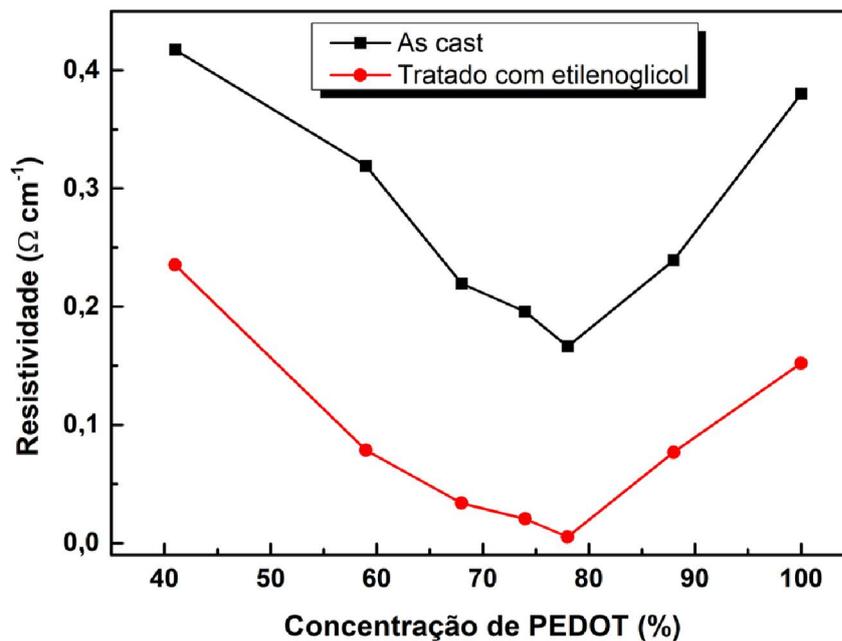


Figura 45 – Valores de resistividade dos filmes de GO:PEDOT:PSS tratados e não tratados com etilenoglicol, indicando o mínimo de resistividade permanecendo em 78%.

Os dispositivos para sensorear metanol foram fabricados usando os eletrodos interdigitados em acetato como descritos na seção experimental. As superfícies dos eletrodos foram revestidas depositando 10 μL de cada dispersão aquosa condutora pela técnica de gotejamento.

No estudo realizado por Alves *et al.* [143], foi relatado que a resposta mais favorável ao vapor de metanol ocorre para a amostra equivalente a GO:PEDOT:PSS 68%, mesmo que a maior condutividade elétrica tenha sido observada em 78%. Essa foi a razão para utilizar a respectiva camada ativa para a caracterização dos sensores fabricados em substratos rígidos de vidro. As análises descritas no estudo citado tinham como objetivo explorar um procedimento de nanoestruturação para melhorar a atividade de detecção dos vapores alcoólicos. Na investigação atual, são apresentados sensores flexíveis de metanol, empregando o mesmo método para produzir as tintas GO:PEDOT:PSS, incluindo as mesmas proporções de massa anteriormente publicadas. Os resultados de sensibilidade alcançados com dispositivos flexíveis, representados pela linha vermelha contínua na Figura 44, estão de acordo com os publicados por Alves e coautores [143].

Embora existam ligeiras variações nos valores de resposta em comparação com o estudo anteriormente citado que usou as mesmas tintas, essas diferenças, mesmo que menos eficientes, estão dentro da mesma ordem de grandeza. Essas variações podem ser atribuídas à natureza flexível dos dispositivos, onde interações superficiais entre as tintas e os substratos contribuem para diferenças na morfologia do filme fino, incluindo espessura e área ativa exposta para o sensor. Esses fatores influenciam diretamente na interação entre o metanol e as camadas ativas. No entanto, é crucial observar que o comportamento qualitativo permanece consistente.

O composto GO:PEDOT:PSS com uma proporção em massa de 68% é tido novamente como mais eficiente, correspondendo a uma resposta de aproximadamente 18%. Devido a esse valor superior, os resultados experimentais subsequentes envolvendo GO e PEDOT:PSS farão referência a essa porcentagem específica, e o valor numérico no nome da amostra será omitido. Ao comparar as duas curvas, ainda, torna-se evidente que a resposta permanece independente da resistividade para concentrações acima de 80%.

Como descrito previamente na tese, o PEDOT:PSS é um composto já estabelecido na literatura como tinta condutora para uso na eletrônica orgânica em geral. O PEDOT, sendo hidrofóbico, requer aditivos como estabilizadores, surfactantes ou polieletrólitos carregados negativamente, como o PSS, para permitir sua dispersão em água. No entanto, as propriedades isolantes elétricas do PSS podem limitar o pleno potencial do PEDOT. Nos estudos apresentados no capítulo 4.1, foi mostrado o impacto do PSS em amostras à base de PEDOT, destacando seu efeito de dopagem nas cadeias poliméricas de PEDOT. A rota de síntese apresentada resulta em amostras puras de PEDOT em água que utiliza a repulsão eletrostática para estabilizar a dispersão. Esse processo resulta em valores de condutividade elétrica próximos aos do PEDOT:PSS comercial. Além disso, a adição de GO serve para avaliar os efeitos da dopagem adicional que essa estrutura de carbono pode exercer no polímero. O objetivo não é apenas comparar a morfologia e as propriedades elétricas, mas também investigar o mecanismo de detecção dos sensores. Essa comparação abrange o PEDOT:PSS comercial e a tinta condutora aquosa de PEDOT polimerizado, ambos incluindo GO em sua composição.

A resistividade elétrica foi recalculada para as amostras depositadas em acetato, sendo para GO:PEDOT de aproximadamente 0,35 Ω/cm , enquanto para as amostras de PEDOT, é de 0,45 Ω/cm . Esses valores de resistividade foram calculados para amostras com espessuras de 290 nm e 230 nm, respectivamente. Os resultados estão de acordo e na mesma ordem de grandeza dos filmes depositados em vidro. Os filmes de GO:PEDOT:PSS em PET publicados por das Neves *et al.* [53] apresentam resistividade em torno de 0,07 Ω/cm , uma ordem de grandeza abaixo dos filmes de PEDOT, mas o de PEDOT:PSS comerciais ficam em torno de 0,30 Ω/cm . É importante notar que nesse estudo os filmes finos são depositados por meio de *drop casting* em substratos flexíveis de acetato. Essas medidas elétricas indicam que a resistividade dos compostos polimerizados permanece competitiva com o PEDOT:PSS comercial.

As imagens de MEV são exibidas na Figura 46. Os filmes finos de PEDOT (A) e

GO:PEDOT:PSS 68% (C) aparentam certa homogeneidade e distribuição uniforme nos substratos. Em contraste, a Figura 46 (B) apresenta a amostra de GO:PEDOT, caracterizada por numerosos aglomerados que podem ter se formado durante o processo de polimerização. Esses aglomerados parecem ser compostos por folhas de GO cobertas por uma massa polimérica de PEDOT. Esses resultados estão em concordância com descobertas previamente publicadas [50, 53, 98, 143]. A Figura 46 (A) ilustra a massa polimérica de nanopartículas de PEDOT, enquanto a Figura 46 (C) destaca a aparência polimérica da amostra com folhas de GO expostas ao longo do substrato.

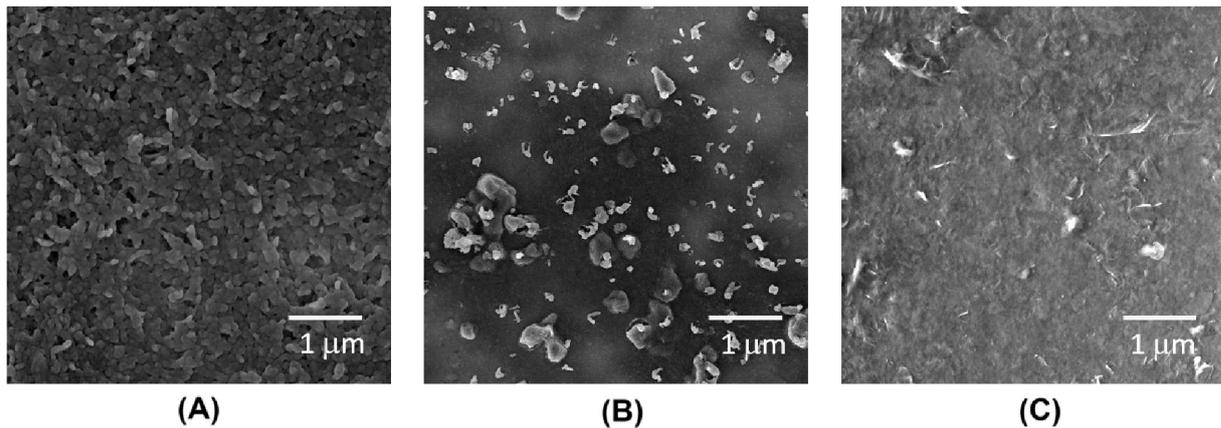


Figura 46 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para (A) PEDOT, (B) GO:PEDOT e (C) GO:PEDOT:PSS 68% depositadas em substratos de acetato por *drop casting*.

A Figura 47 apresenta valores de resposta a partir da variação da resistência ao longo do tempo, comparando tintas com e sem PSS. Os ciclos denotam exposição ao metanol seguida de ar seco, cada um sob concentração de 1000 ppm, seguidos por ciclos adicionais com o mesmo padrão.

A resposta percentual calculada varia entre os materiais testados, com o GO:PEDOT:PSS exibindo a eficiência mais alta de 18%, seguido pela amostra de PEDOT:PSS em torno de 4%, e então PEDOT e GO:PEDOT de aproximadamente 2% e 1,5% respectivamente. Esses resultados destacam o aumento na eficiência alcançado pela incorporação de GO somente em amostras contendo PSS, como anteriormente previsto e reafirmando a necessidade desse componente isolante para aprimorar o efeito de dopagem pelo GO. Essa melhoria significativa ainda pode ser atribuída à maior área superficial oferecida pelas folhas de GO, facilitando a adsorção aprimorada de moléculas de metanol e, conseqüentemente, resultando em uma maior eficiência em comparação com camadas ativas compostas apenas de PEDOT:PSS ou PEDOT. Apesar da presença de grupos funcionais no GO, que podem dificultar sua condutividade elétrica, diversos estudos [50, 53, 97, 143] demonstraram a interação entre PEDOT e GO, resultando no alinhamento das cadeias poliméricas e melhoria na condutividade elétrica. Além disso, esses estudos revelaram que o GO separa efetivamente os componentes PEDOT e PSS, expondo o PEDOT na superfície do filme fino. Essa exposição promove uma interação mais intensa com o metanol, conseqüentemente aumentando a atividade do sensor.

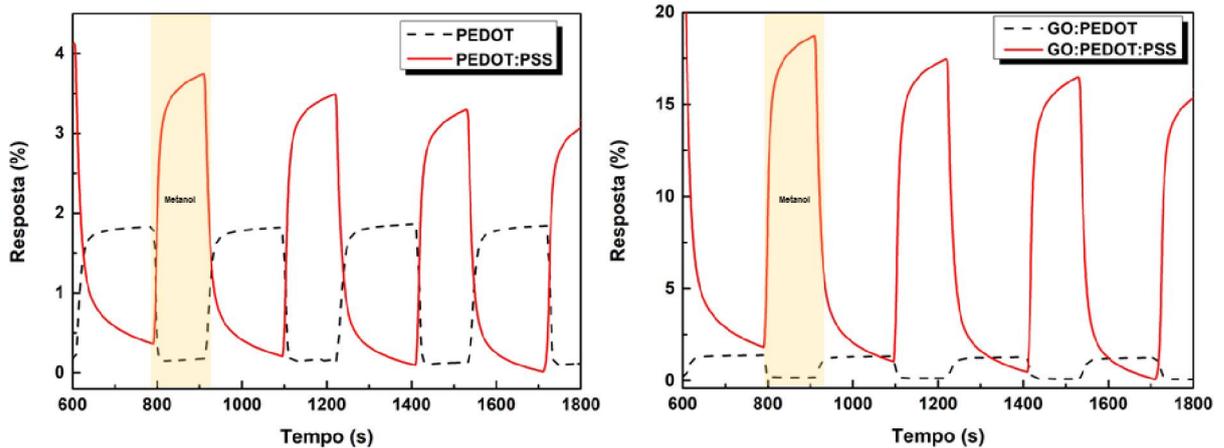


Figura 47 – Resposta dos sensores flexíveis de metanol em função do tempo de exposição para as camadas ativas fabricadas com as tintas PEDOT-H₂O, GO:PEDOT-H₂O, PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS. A figura ainda mostra a inversão de sinal de resposta durante a iteração do vapor com a camada ativa.

Além disso, Alves *et al.* [143] elucidaram um efeito adicional de dopagem gerado pela interação entre GO e PEDOT, facilitando o movimento de mais cargas livres que podem interagir com o gás ou vapor monitorado. Uma análise das imagens de MEV revela que a amostra de GO:PEDOT:PSS expõe folhas de GO na superfície do filme fino, correlacionando o aumento de eficiência frente ao aumento da área superficial promovida pelo GO [75]. Por outro lado, nas amostras de GO:PEDOT, são observados aglomerados de GO revestidos com PEDOT. Embora o GO:PEDOT exiba uma resposta percentual semelhante às amostras de PEDOT puro, a interferência negativa na resposta pode ser atribuída à presença de aglomerados, mesmo com a inclusão de cargas pela dopagem. No entanto, o valor de resposta não se aproxima da amostra de GO:PEDOT:PSS devido à baixa conectividade dos aglomerados.

Eising *et al.* [144] demonstraram que o tamanho e a conectividade dos aglomerados afetam a resposta ao gás/vapor monitorado. Nos casos em que os aglomerados são grandes e bem conectados, a resistência elétrica interna aumenta, enquanto a de contato diminui, já que a área de contato entre os aglomerados é maior. Os tamanhos dos aglomerados neste estudo são comparáveis com o artigo citado; no entanto, a distribuição não permite uma interconexão adequada, resultando em um mecanismo de transdução dependente da massa polimérica presente no *bulk* do filme. Conseqüentemente, a eficiência permanece semelhante à do sensor de PEDOT puro, apesar do efeito de dopagem adicional nas cadeias poliméricas proporcionado pelo GO.

Apesar do desempenho superior da tinta comercial contendo GO, nota-se que na ausência do alótropo de carbono, a tinta de PEDOT polimerizado exibe um nível comparável de eficiência ao do PEDOT:PSS comercial. A produção da tinta aquosa de PEDOT puro usa apenas água como solvente, não sendo necessário o uso de estabilizadores e surfactantes. Além disso, os sensores fabricados usando a dispersão aquosa de PEDOT apresentam maior estabilidade em comparação com seus equivalentes comerciais. Essa estabilidade é notada pela ausência de inclinação nas

curvas de resistência, conhecida como *drift*. Além disso, o tempo para resposta e recuperação são menores, como pode ser visto na Tabela 3, o que representa uma vantagem quando comparado com o produzido utilizando a tinta comercial. Os tempos são comparáveis com os apresentados na Tabela 2 para sensores fabricados em vidro.

Tabela 3 – Tempos (T) de resposta e recuperação para os sensores flexíveis com camadas ativas de PEDOT, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e GO:PEDOT:PSS durante exposição ao metanol.

Camada Ativa	T de resposta (s)	T de recuperação (s)
PEDOT	32	110
PEDOT:PSS	86	161
GO:PEDOT	60	98
GO:PEDOT:PSS	85	144

Além disso, como mencionado anteriormente para os sensores fabricados em vidro, no caso das amostras com camada ativa utilizando o polímero comercial contendo PSS, sua resistência elétrica aumenta ao serem expostas ao metanol. Por outro lado, nas amostras polimerizadas sem PSS, a resistência diminui durante a exposição. Isso é válido tanto para com ou sem óxido de grafeno. Esse comportamento antagônico que é visto claramente na Figura 47 é uma das motivações para as próximas seções de modelagem matemática e análise por teoria do funcional da densidade.

4.3 ANÁLISES TEÓRICAS DOS SISTEMAS

A simulação computacional dos sistemas, tanto por DFT quanto por modelagem utilizando análise nodal, tem como finalidade auxiliar no entendimento de como funcionam os sensores com camadas ativas de tintas à base de GO, PEDOT e PEDOT:PSS. Não somente o funcionamento, a análise nodal trará um entendimento da razão pela qual exita um mínimo de resistência para os materiais compósitos de GO:PEDOT:PSS e também um máximo para a resposta ao metanol. Além disso, essa abordagem auxilia na compreensão do motivo pelo qual a exposição aos vapores alcoólicos resulta em um aumento da resistência elétrica para sensores com PSS e uma diminuição para aqueles sem esse polímero isolante. A segunda parte, correspondente à discussão por DFT, representa uma continuação do trabalho previamente desenvolvido na tese de doutorado de Alves [4].

4.3.1 Modelagem Matemática

A modelagem matemática utilizando a análise nodal visa esclarecer alguns dos fenômenos observados ao longo do estudo. Apesar da vasta caracterização das tintas de GO:PEDOT:PSS, ainda não está clara a razão do mínimo de resistividade. Da mesma maneira para o máximo de resposta obtido, ambos para concentrações fixas e distintas entre si. Além disso, ainda é

necessário elucidar possíveis causas para se observar o comportamento antagônico entre amostras com e sem PSS durante a exposição ao metanol. Os resultados aqui apresentados são frutos da colaboração da minha orientadora Professora Lucimara S. Roman, da Universidade Federal do Paraná (Brasil), com o professor Mauro Ferreira, da Trinity College Dublin (Irlanda). Esse estudo foi desenvolvido durante o período de doutorado sanduíche pelo programa da CAPES - PRINT em que a modelagem matemática se deu a partir da análise nodal e matriz de Kirchoff para buscar explicações fidedígnas com os resultados experimentais obtidos até aqui. Informações adicionais podem ser consultadas no artigo publicado [145] e disponível no Apêndice E.

Os sistemas que incorporam a rede de GO, juntamente com PEDOT e PSS, podem ser analisados usando o quadro de modelagem teórica descrito no capítulo 2 para elucidar os resultados observados. Nesta investigação, uma rede de óxido de grafeno foi utilizada para calcular a resistência ou resistividade das amostras por meio da utilização da matriz de Kirchoff. A rede está demonstrada na Figura 17. O número de entidades de PEDOT e PSS foi sistematicamente alterado em nós posicionados aleatoriamente para estudar sua influência nas propriedades elétricas da rede. É importante observar que o número de componentes de PEDOT e PSS foi mantido nos níveis especificados pelo fabricante, correspondendo a 0,5% para PEDOT e 0,8% para PSS, exceto quando se considera o PEDOT isolado.

Apesar da descrição matemática ser simples, os resultados referentes à matriz quadrada se aproximam muito da situação real e da modelagem de sistemas maiores e aleatórios. Os resultados revelam a existência de uma concentração ideal de PEDOT e GO, levando ao valor mínimo de resistividade elétrica. O gráfico na Figura 48 (A) mostra o resultado obtido a partir da representação para redes quadradas.

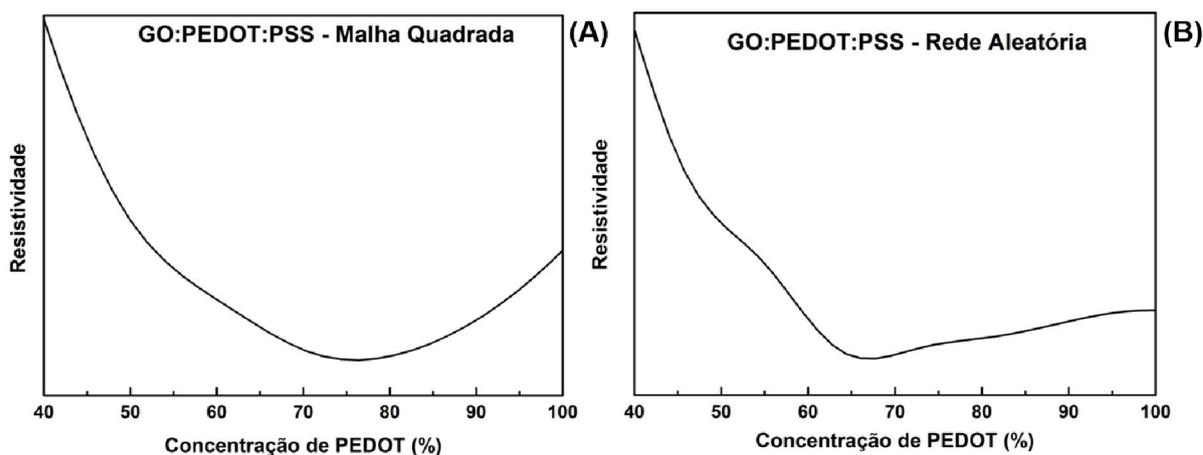


Figura 48 – Tendência dos valores de resistividade para a representação dos sistemas de GO:PEDOT:PSS, indicando o mínimo em uma concentração determinada de PEDOT para: (A) a Rede Quadrada e (B) a Rede Aleatória.

Esse resultado está em conformidade com os dados experimentais relatados neste estudo, mais especificamente na Figura 44, e na literatura [50, 53]. Apesar da adição de PEDOT:PSS à dispersão aquosa de GO e da correspondente menor fração volumétrica na mistura, as razões

calculadas entre os componentes, em termos de concentração molar, sugerem que a proporção ideal é aproximadamente 78% de PEDOT, um valor notavelmente próximo do valor mínimo obtido pelo modelo teórico.

O gráfico da Figura 48 (B) indica um resultado levemente diferente para uma rede aleatória. Como era de se esperar, o ponto mínimo mudou para um valor mais baixo, aproximadamente 65%, devido à maior conectividade entre os componentes em comparação com a rede quadrada. No entanto, esses resultados são promissores, considerando a simplicidade deste modelo e a proximidade dos resultados com aqueles obtidos com a representação de rede quadrada, onde a conectividade é limitada a um máximo de 4.

Esses resultados sugerem uma competição entre as resistividades dos componentes dentro da rede. Tanto o GO quanto o PSS são isolantes elétricos, sendo o PEDOT o constituinte condutor nesta mistura. Essa competição nas resistividades resulta em um mínimo global. Antes dessa concentração ideal, não há PEDOT suficiente para melhorar significativamente a condutividade elétrica, e tanto o GO quanto o PSS atuam como vias isolantes para os portadores de carga. Para concentrações mais altas, a condutividade elétrica da amostra se aproxima da do PEDOT puro. Essa conclusão concorda com os resultados de Alves *et al.* [143] e das Neves *et al.* [53], onde é demonstrado explicitamente que o GO dopa o PEDOT, aumentando o número de cargas livres e, conseqüentemente, a condutividade elétrica para essa proporção de massa específica. Além disso, ambos os autores discutem as mudanças morfológicas induzidas pelo GO nas cadeias poliméricas, contribuindo para a melhoria da condutividade elétrica devido aos efeitos sinérgicos de carga induzida, orientação do polímero e melhoramento da morfologia dos filmes.

A mesma representação de rede pode ser utilizada para estudar a resposta do material na presença de moléculas de metanol, configurando a atividade de sensoriamento. A figura 49 mostra a resposta dos sensores modelados. Para atribuir a ligação entre o metanol e os constituintes do sistema (GO, PEDOT e PSS) os valores das arestas que correspondem à resistência entre os nós são todas alteradas para garantir que o álcool entre em contato com todos os componentes e constituindo uma atmosfera saturada como explicado durante as medidas experimentais. A figura ainda mostra a curva de resposta à exposição ao metanol para a rede quadrada. O valor máximo aparece para uma concentração de aproximadamente 65%, o que está bem próximo do resultado experimental para a amostra GO:PEDOT:PSS de 68%, resultados consistentes também com a pesquisa realizada por Alves *et al.* [143]. Vale salientar que para maiores conectividades, como no caso da rede aleatória, o valor do máximo se desloca ligeiramente para a esquerda. Então apesar dessa concentração coincidir com a do mínimo de resistividade da rede aleatória, elas não se comparam pelo fato da conectividade ser diferente.

Esse comportamento apresenta uma explicação muito parecida com o padrão observado para o valor mínimo de resistividade. Apesar de tanto o GO quanto o PSS interagirem com o metanol, a camada ativa do sensor deve conduzir o sinal para o circuito externo, e tanto o GO quanto o PSS são considerados isolantes elétricos. O PEDOT, sendo o polímero condutor,

também interage com o vapor alcoólico e transporta de maneira efetiva os sinais para o circuito externo indicar o monitoramento. Alves *et al.* [143] demonstraram que o GO, ao aumentar o número de cargas livres através do processo de dopagem, melhora a atividade de detecção, especialmente em concentrações específicas. Com uma quantidade maior de cargas disponíveis, as moléculas de metanol podem consumir esses polarons, levando ao aumento da resistência elétrica do dispositivo e, conseqüentemente, aprimorando a atividade de detecção. Isso será melhor entendido na próxima subseção.

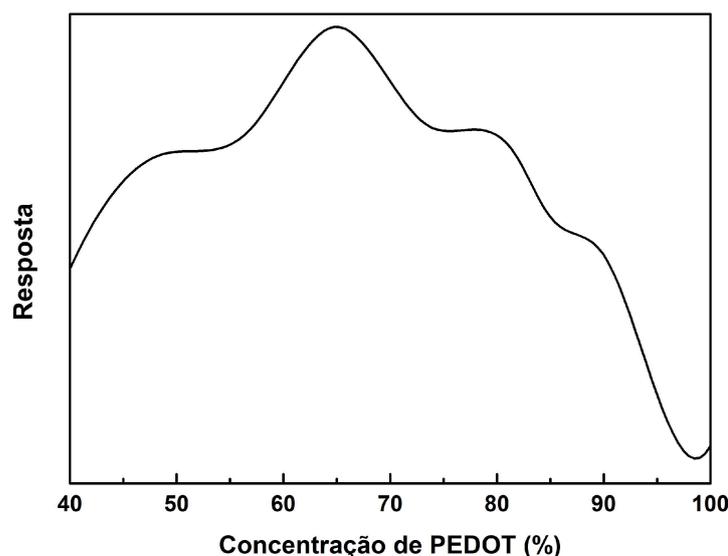


Figura 49 – Comportamento da resposta à exposição ao metanol para diferentes concentrações de PEDOT na rede de GO.

A comparação entre os resultados teóricos, para a rede quadrada, e experimentais tanto para a resposta ao metanol quanto para a caracterização elétrica, é exposta na Figura 50, mostrando a tendência das curvas e a concordância tanto qualitativa quanto quantitativa entre os modelos e resultados apresentados.

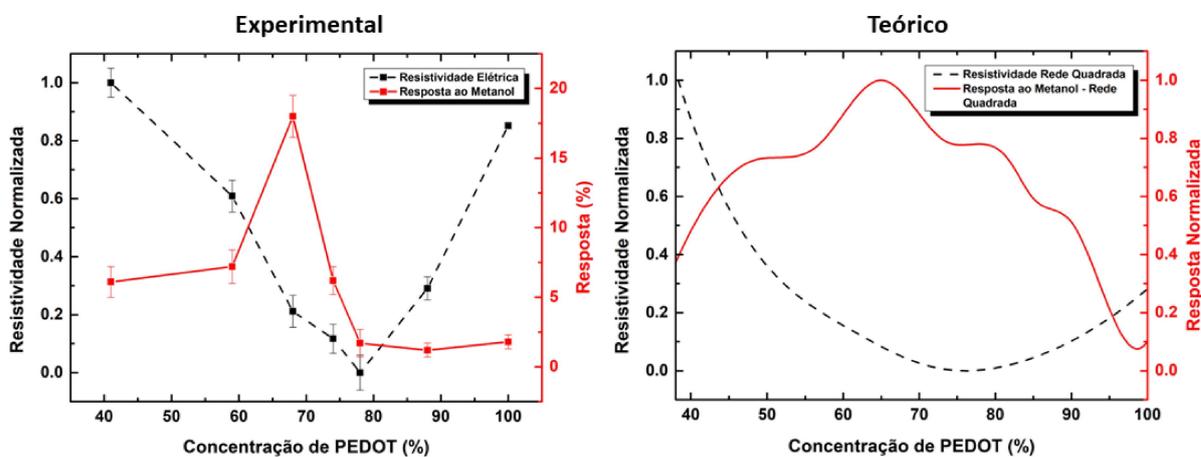


Figura 50 – Compilação dos resultados experimentais e teóricos para a rede quadrada. Os gráficos mostram que os resultados convergem entre si.

O mecanismo de interação entre o álcool e a camada ativa dos sensores é diferente na ausência do PSS, já que os sinais são opostos entre si. Para exemplificar o fenômeno, considere o gráfico da Figura 51 em que são mostrados os padrões das curvas. Esses gráficos são experimentais e foram colocados em conjunto de maneira ilustrativa.

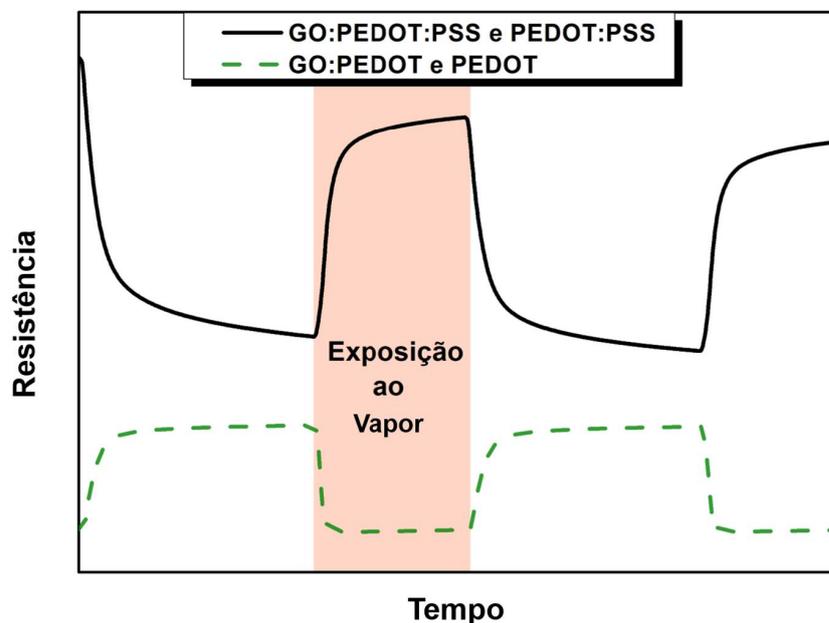


Figura 51 – Exemplos de gráficos plotados em conjunto para mostrar o comportamento de inversão de sinal entre os materiais a base de PEDOT:PSS e de PEDOT.

No caso de amostras comerciais contendo PSS, sua resistência aumenta ao serem expostas ao metanol. Por outro lado, para as amostras sintetizadas sem PSS, a resistência diminui durante a exposição. Esse comportamento antagônico pode ser atribuído a diversos fatores, incluindo o efeito de entumescimento observado nas amostras contendo PSS. Solventes polares como o metanol e a água podem infiltrar na camada ativa devido às interações com o PSS, que é um material higroscópico. Essa infiltração leva à separação das cadeias poliméricas, resultando em redução da conectividade do filme e da condutividade elétrica [146, 147]. Além disso, o consumo de cargas desempenha um papel crucial devido à redução pelas moléculas de metanol, o que aumenta a resistência elétrica dos dispositivos [143]. No entanto, a ausência de PSS pode atenuar o efeito de entumescimento, e a diminuição da resistência pode estar associada à reorganização de cargas, facilitada pelo fato do PEDOT estar em um estado dopado e condutor [98]. Esses fenômenos serão examinados mais detalhadamente por meio de modelagem matemática.

Para avaliar o efeito do metanol nas camadas ativas com e sem PSS, é proposta a aplicação do mesmo modelo apresentado nos resultados discutidos anteriormente e a Figura 52 mostra os gráficos obtidos a partir da simulação para ambos os sistemas. É visto que a resistência na ausência de PSS diminui, enquanto que na sua presença a resistência elétrica do sistema aumenta. Para chegar nesses resultados é assumida uma atmosfera saturada em que o metanol interage com todos os componentes do sistema, no sentido de que durante a interação todas as conexões da

rede têm seus valores alterados. Essa análise demonstra o alinhamento qualitativo entre os dados experimentais e a abordagem teórica para esse efeito. Embora uma explicação abrangente para esses resultados permaneça elusiva e exija investigações adicionais, algumas observações podem ser feitas. Notavelmente, a presença de PSS influencia a resistência da rede. Tanto o GO quanto o PSS apresentam altas resistências elétricas, mas o PSS é um polímero isolante, enquanto o GO contém grupos funcionais específicos com propriedades isolantes. Conseqüentemente, o GO representa um componente com alta resistência elétrica, mas também possui regiões que podem conduzir eletricidade, criando assim a interação competitiva desejada entre as resistências dentro da rede, resultando no comportamento antagônico observado. Além disso, o modelo pressupõe que todos os componentes interagem com as moléculas de metanol, dando origem às respostas semelhantes à função degrau para a exposição ao vapor alcoólico.

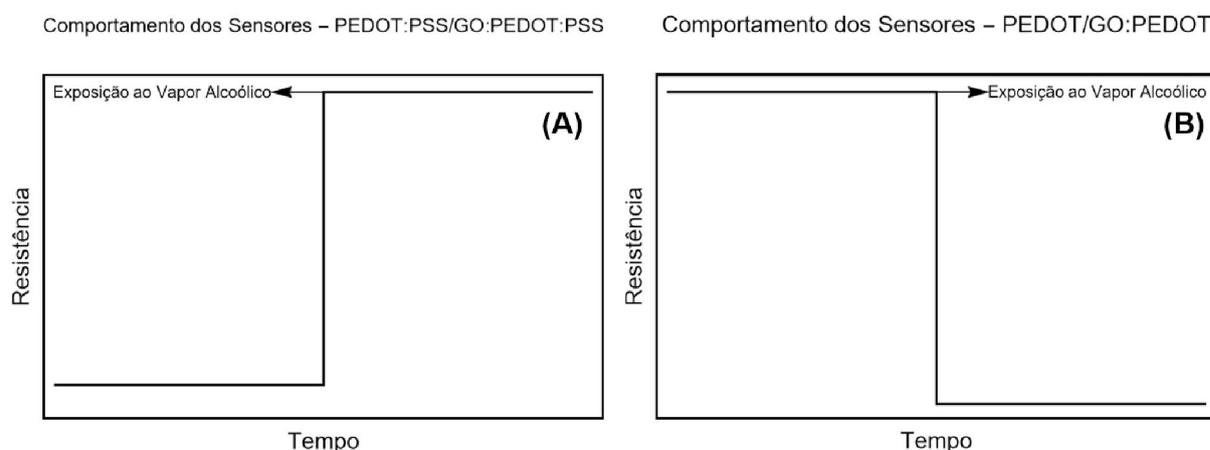


Figura 52 – Resultado da modelagem para os sensores com e sem PSS durante exposição ao Metanol.

O metanol é reconhecido como um agente redutor, e as mudanças na resistência em dispositivos de detecção de gases frequentemente estão associadas a processos de dopagem ou desdopagem. Tipicamente, o aumento na resistência corresponde ao processo de desdopagem, enquanto a diminuição implica na dopagem. Nesse contexto, para que o metanol reduza a resistência elétrica, ele deve contribuir com portadores de carga para o PEDOT, atuando efetivamente como agente oxidante. No entanto, este cenário é incomum, pois normalmente exige uma quantidade substancial de energia para facilitar tal processo. Além disso, reações catalíticas que envolvem agentes oxidantes para álcoois não se aplicam a este caso. Lin e Fan [148] discutiram um comportamento análogo, onde a diminuição na resistência ocorre em sensores de gás de dióxido de carbono (CO_2) quimiorresistivos, que também não é o caso da presente tese. No entanto, em seu estudo, o CO_2 doa elétrons livres para o dispositivo, aumentando assim o número de cargas livres e, conseqüentemente, melhorando a condutividade elétrica.

Outro aspecto relevante para este caso específico de fluxo de carga em amostras de PEDOT relaciona-se com a redistribuição de cargas na superfície do filme fino. O PEDOT polimerizado em questão existe em um estado dopado com estruturas de polaron e bipolaron,

conforme observado por das Neves *et al.* [53]. Então no caso dos resultados discutidos nessa tese, é sugerido que essa reorganização superficial pode deslocalizar portadores de carga e criar novos caminhos, aumentando temporariamente a condutividade elétrica das amostras de PEDOT, resultando assim na diminuição da resistência elétrica observada no caso das amostras sem PSS. A próxima subseção visa estudar esses sistemas a partir da técnica de teoria do funcional da densidade para trazer um escopo da interação propriamente dita entre os materiais.

4.3.2 Análise por DFT

A motivação desse estudo, além da inversão de sinal observada e analisada a partir dos resultados mostrados na subseção anterior utilizando propriedades de junção de redes, vem do conhecimento do artigo de das Neves *et al.* [53]. Nesse estudo foi demonstrado que apesar do GO estar em maior quantidade volumétrica na dispersão de GO:PEDOT:PSS, a condutividade elétrica se dá pelo polímero e não pelo óxido, demonstrado por medidas de condutividade com variação de temperatura e pela aplicação do modelo teórico de Mott-VRH. Além disso, é sabido que o PSS e o GO são materiais com baixa condutividade elétrica, fazendo com o que o transporte de cargas ocorra pelo PEDOT. No caso do PEDOT:PSS, os grupos SO_3 são eletronegativos, de maneira a atrair os elétrons do PEDOT, fazendo com que ele fique carregado positivamente e facilitando o transporte de buracos [24]. Dessa maneira, o melhor entendimento da mudança na resistência elétrica na camada ativa do sensor durante a exposição ao metanol motiva a simulação entre os materiais.

O primeiro passo foi otimizar a geometria de estado fundamental dos materiais estudados utilizando a teoria do funcional da densidade [149]. Considera-se a cadeia reduzida dos polímeros PEDOT e PSS [150, 151] e a estrutura do GO foi construída com os grupos funcionais posicionados em pares, sendo eles: Carbonila, epoxila, hidroxila e carboxila colocados em posições aleatórias, com base nos estudos de Lima *et al.* [152] e Jain [153] e as estruturas desses grupos funcionais podem ser vistas na Figura 9. Essas simplificações reduzem o custo computacional e permitem simular a interação com as moléculas do gás. O funcional híbrido utilizado para os cálculos é o ωB97XD [154] e as funções da base 6-31G(d,p). Esse funcional inclui correções de longo alcance para melhorar a descrição das forças de dispersão, que é conveniente ao se lidar com interações intermoleculares, bem como correções empíricas [155–158]. Todos os cálculos envolvendo DFT foram feitos utilizando o pacote Gaussian 16, sendo que o desenho das moléculas foi feito utilizando o software Molden. A força de dispersão é um tipo de força de van der Waals que atua entre átomos e moléculas que são eletricamente simétricos, ou seja, os elétrons são simetricamente distribuídos em relação ao núcleo. Essas forças aparecem por conta das flutuações locais na zona de polarização dentro da partícula induzirem (através de ondas eletromagnéticas) uma resposta correlacionada em outra partícula. Para duas partículas feitas do mesmo material isotrópico a interação é sempre atrativa, sendo que o alcance dessa força de dispersão entre as partículas é maior do que o de dipolos individuais [159]. Na Figura 53 são

apresentadas as geometrias otimizadas dos materiais estudados isoladamente.

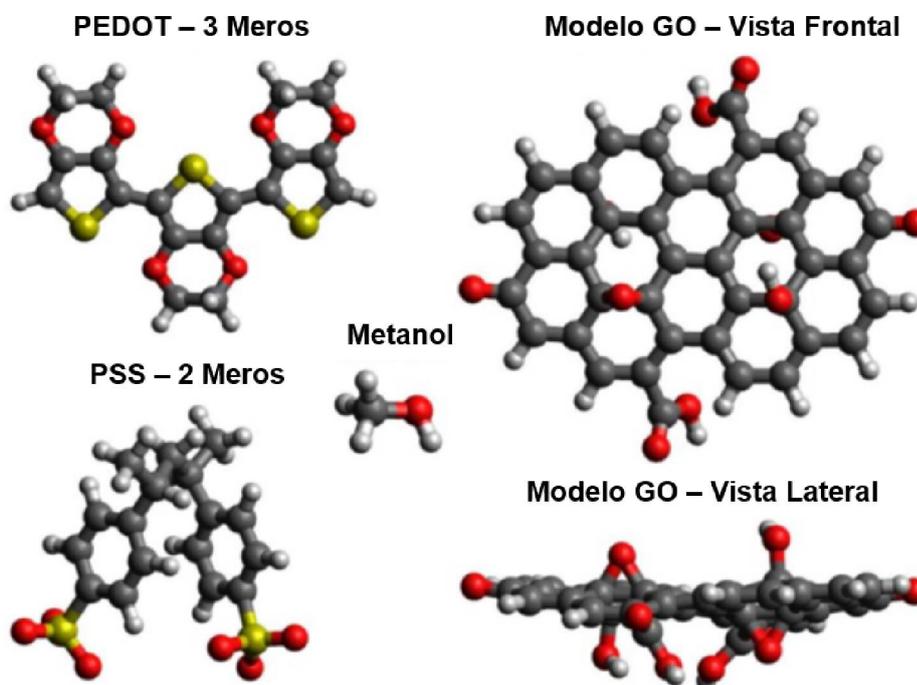


Figura 53 – Estruturas com geometria otimizada de PEDOT, PSS, GO e Metanol.

Após determinar a geometria de estado fundamental dos materiais isolados, foi otimizada a estrutura de PEDOT:PSS, GO:PEDOT:PSS e GO:PEDOT. No caso da presença do óxido de grafeno, o GO foi inicialmente posicionado próximo do PEDOT tendo em vista a forte atração entre os dois em comparação com a atração entre GO e PSS como já discutido em trabalhos anteriores [50, 53]. Dessas estruturas otimizadas foi simulada a interação entre elas e moléculas de metanol, já que o efeito de sensoriamento foi melhor observado com essa molécula em específico. O cálculo foi feito a partir de sucessivas otimizações geométricas conforme novas moléculas de metanol eram adicionadas às estruturas em posições aleatórias. O máximo de moléculas de metanol consideradas na simulação foram 6, devido ao alto custo computacional envolvido. As estruturas dos materiais PEDOT, PSS, GO e metanol interagindo podem ser vistas na Figura 54, cuja estrutura isolada de metanol foi envolvida em azul para melhorar a visualização por conta da quantidade de estruturas na figura.

Após a otimização da geometria dos materiais interagentes, a carga atômica parcial do PEDOT foi calculada pelo método de potencial eletrostático (ESP), conforme referências [160–162]. Para obter a energia de adsorção foram calculadas as energias totais dos sistemas, que é definida como a diferença entre a energia total do sistema (incluindo moléculas adsorvidas) e a soma das energias dos sistemas correspondentes isolados [163, 164]. Assim, uma energia de adsorção negativa demonstra que as moléculas de adsorbato são energeticamente favorecidas para a adsorção no PEDOT, PEDOT:PSS, GO:PEDOT e GO:PEDOT:PSS [165].

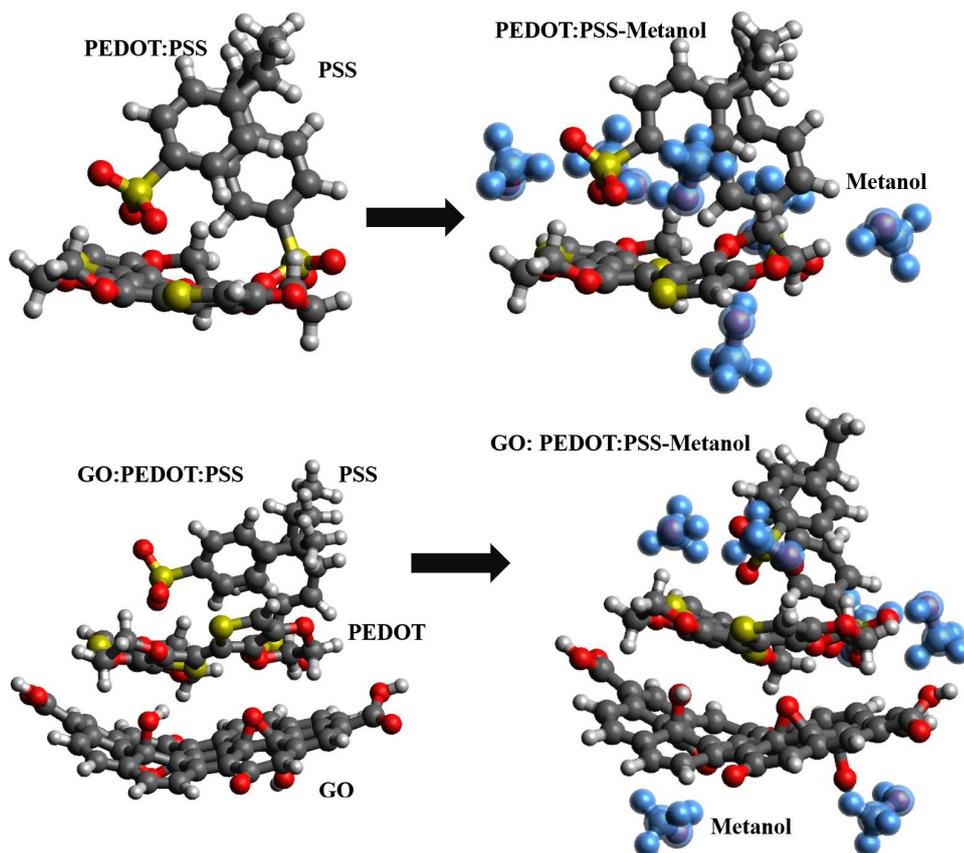


Figura 54 – Estruturas com geometria otimizada das moléculas de PEDOT, PSS, GO e Metanol durante interação entre si. Adaptada de [143].

Da simulação, cujas estruturas com geometria otimizada para as moléculas de PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS estão mostradas na Figura 54, é possível notar a interação preferencial do metanol com os oxigênios presentes no PSS, PEDOT e GO. Especificamente, é visto que o hidrogênio ligado ao oxigênio na molécula de metanol é atraído pelos átomos de oxigênio das estruturas.

As energias de adsorção média mostradas no gráfico da Figura 55 (A) para as interações PEDOT:PSS-Metanol e GO:PEDOT:PSS-Metanol são similares, com pequenas flutuações dependendo da quantidade de moléculas envolvidas. Como é possível ver, a energia média obtida para ambos os sistemas fica em torno de $-0,8$ eV, que pode ser considerado favorável para adsorção [166]. Esse resultado é interessante para demonstrar o potencial dessas moléculas para a adsorção mais eficiente de metanol, e consequentemente, sensores mais eficientes. Vale salientar que o que importa nessa seção é a observação do comportamento da simulação, e não os valores absolutos obtidos, já que os cálculos foram feitos para uma geometria previamente otimizada com determinada configuração, mas se essa geometria inicial variar ligeiramente (pois não é exclusiva) os valores obtidos poderão sofrer pequenas variações.

É sabido ainda que o efeito de dopagem exercido pelo PSS sobre o PEDOT faz com que o número de estados vazios aumente, resultando na facilitação de movimento dos buracos

quando a molécula é submetida a um campo elétrico [25]. Mas com isso, recentemente foi proposto que a presença de moléculas de água na atmosfera próxima do polímero faz com que o efeito de dopagem do PSS no PEDOT seja passivado, resultando na diminuição do número de estados vazios e consequentemente diminuindo a condutividade ao longo da cadeia polimérica do PEDOT [167]. É possível, portanto, que o mesmo esteja acontecendo com esse estudo avaliando as moléculas de metanol. Para tal, foi avaliada a carga do PEDOT em função da adição de moléculas de metanol, cujo gráfico é mostrado na Figura 55 (B).

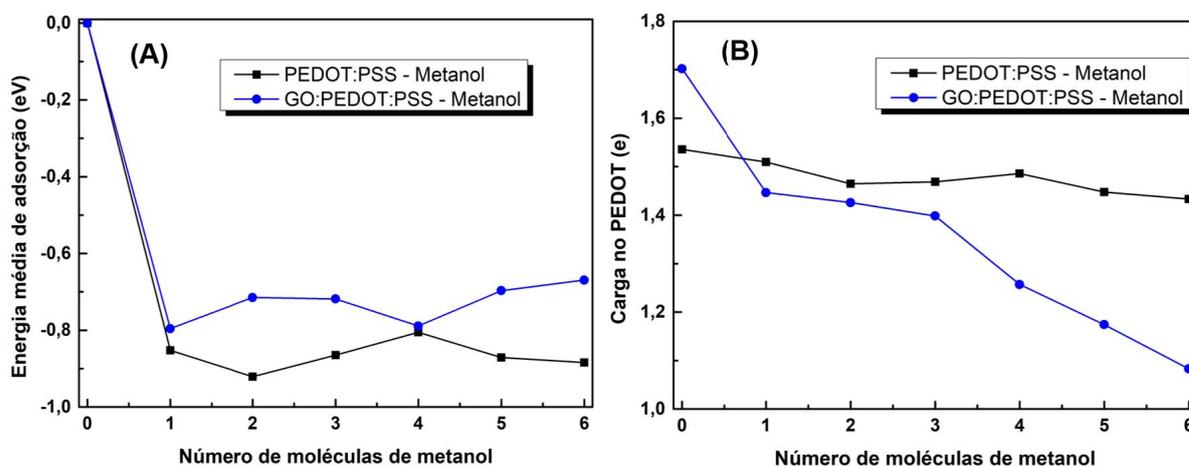


Figura 55 – Resultado da simulação computacional via DFT para o PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS. (A) refere-se à energia de adsorção média e (B) refere-se à carga no PEDOT.

É possível notar na simulação que, na ausência de moléculas de metanol, o GO causa um pequeno efeito de dopagem adicional no PEDOT, situação observada em resultados experimentais anteriores [50, 53]. Isso, portanto, indica que a inclusão do GO junto com o PEDOT:PSS pode aumentar a concentração de estados vazios no PEDOT e a presença de polarons nos materiais compósitos. Na questão da presença de moléculas de metanol, é observado que o efeito de passivação existe e é mais acentuado no compósito GO:PEDOT:PSS quando comparado ao PEDOT:PSS, indicando que as moléculas de metanol podem inibir mais facilmente o efeito de dopagem do PEDOT na presença do GO. Consequentemente, a presença do metanol na atmosfera pode causar o aumento na resistência elétrica, sendo que no GO:PEDOT:PSS esse aumento também é mais pronunciado, corroborando as medidas experimentais.

O efeito do solvente polar nas amostras de GO:PEDOT:PSS já foi estudado também em trabalhos anteriores [14, 53], nos quais o etilenoglicol (solvente polar tal qual o metanol) solvata a molécula de PSS e enfraquece a ligação com o PEDOT. Ao mergulhar os filmes nesses solventes, a ligação com o PSS é afetada, mas a interação dos materiais com o líquido é diferente do que com o vapor. Nos trabalhos citados a condutividade elétrica do material GO:PEDOT:PSS aumenta em detrimento da remoção do PSS ao mergulha-lo no solvente e posteriormente em água, sendo que nesses procedimentos uma parcela de PSS é removida e a condutividade elétrica é medida no filme seco antes e depois dos tratamentos. Portanto, como o

GO diminui a interação entre o PEDOT e PSS, o aumento de resistência elétrica na presença do vapor pode ser justificado pelo consumo dos polarons, cuja interação momentânea não resulta na remoção de uma parcela de PSS, mas atua apenas como um processo de desdopagem. Dessa maneira, no caso do tratamento com etilenoglicol reportado [53], a interação não é de adsorção física, mas sim um processo químico que resulta em mudanças estruturais e de ligações entre os constituintes poliméricos e do material compósito. Já no caso do sensor, a interação é do tipo adsorção física de metanol, sendo que essa interação não altera as características de ligações químicas e estruturais do polímero. O resultado de carga no PEDOT sugere que o aumento da resistência durante a interação ocorre a partir da diminuição da carga positiva do polímero.

A Figura 56 mostra em (A) as cargas dos constituintes da simulação sem GO e (B) com GO. Esse resultado auxilia no entendimento do mecanismo de sensoriamento do dispositivo, já que ele mostra que em ambas as situações a carga do PEDOT diminui, enquanto que a do PSS e do metanol apresentam tendência de aumento, mas na presença do GO essa variação é ligeiramente mais acentuada, sendo que a carga do GO também aumenta da mesma maneira que o PSS. Esse resultado sugere que enquanto o PEDOT perde sua dopagem pelo consumo dos polarons durante a interação, tanto o GO quanto o PSS cedem elétrons ao metanol, de maneira que tenham sua carga reduzida.

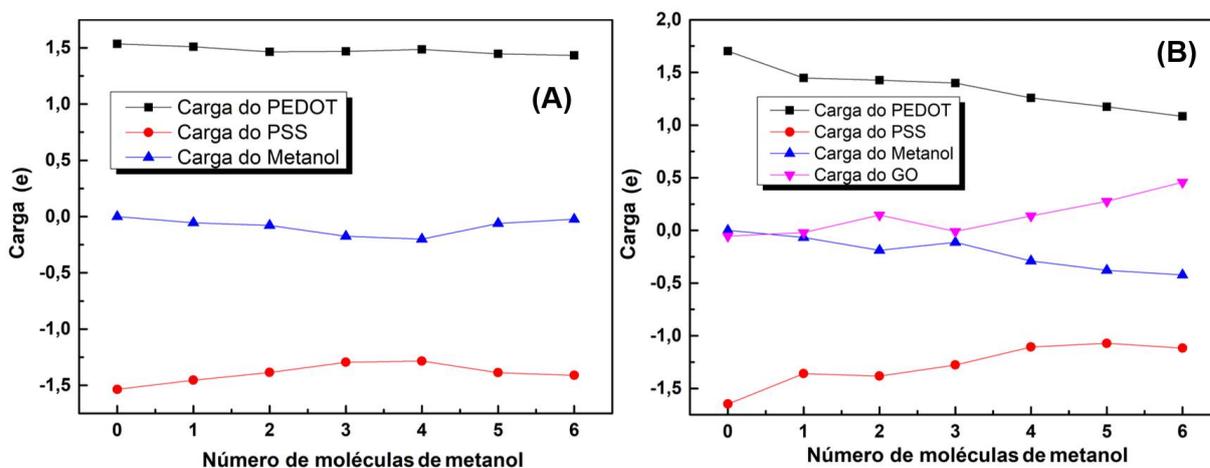


Figura 56 – Resultado da simulação computacional via DFT para o PEDOT:PSS, GO:PEDOT:PSS e Metanol. (A) refere-se à carga dos constituintes sem GO e (B) refere-se à carga dos constituintes com GO.

De maneira a sintetizar os resultados obtidos até aqui com o DFT pode-se dizer que: O PSS é um polímero isolante frequentemente adicionado para melhorar a dispersibilidade do PEDOT em água, ao mesmo tempo em que dopa o PEDOT, aumentando o número de estados vazios e facilitando a mobilidade dos buracos. No entanto, moléculas polares presentes na atmosfera circundante têm a capacidade de diminuir esse efeito de dopagem e, conseqüentemente, a condutividade elétrica da cadeia de PEDOT. Além dessa análise, os dados da DFT indicaram um efeito de dopagem mais pronunciado quando o GO é introduzido no sistema, contribuindo para o aumento de eficiência com uma energia média de adsorção favorável. Isso mostra que o

GO aumenta a disponibilidade de polarons. Consequentemente, a maior eficiência é atribuída às amostras GO:PEDOT:PSS devido à presença do GO, que aumenta a dopagem do PEDOT causada pelas moléculas de metanol. Além disso, os resultados do DFT também revelaram interações entre o GO, o PEDOT e o PSS com as moléculas de metanol por meio de grupos oxigenados. O mecanismo, portanto, envolve um processo de desdopagem do PEDOT como resultado do consumo de polarons disponíveis pelas moléculas de metanol. Neste caso, o metanol funciona como um agente redutor, o que é consistente com sua estrutura química [168, 169].

Uma análise inicial por DFT também foi utilizada para avaliar o efeito nas camadas ativas dos sensores fabricados com a tinta PEDOT-H₂O e GO:PEDOT-H₂O. No entanto, os resultados ainda serão avaliados com cautela. O contra-íon das tintas de PEDOT e GO:PEDOT é o cloreto (Cl⁻) que possui um elétron desemparelhado. Dessa forma, para a simulação do sistema como um todo foi utilizada a multiplicidade de spin (MS) igual a 2, uma vez que $MS = 2S + 1$, sendo $S = 1/2$.

Ao executar o programa com essa configuração de $SM = 2$ e carga neutra os resultados mostraram que a carga no PEDOT aumenta com a adição de moléculas de metanol tanto para a camada ativa apenas com o polímero quanto para a que contém GO. Isso configura um processo de dopagem do polímero pela presença do metanol, o que aumenta a condutividade elétrica de maneira a diminuir a resistência durante a interação com o material, como observado experimentalmente. Além disso, como também observado para o caso do PEDOT:PSS, a presença do GO fez com que a variação de carga do PEDOT fosse maior do que em sua ausência.

Além disso, os resultados também mostram que enquanto a carga do PEDOT aumenta, a do metanol diminui. Da mesma maneira, para o compósito GO:PEDOT, enquanto a carga do PEDOT aumenta, a do GO diminui, processo esse antagônico ao observado para as tintas de PEDOT:PSS. Nesse caso, o resultado da simulação sugere o GO e o metanol, quando presente, auxiliam na dopagem do PEDOT, o que aumenta a densidade de polarons e consequentemente a condutividade elétrica, tornando os resultados convergentes entre si.

Esse resultado certamente ajudaria a responder a pergunta do processo de interação entre as camadas ativas e os vapores alcoólicos. No entanto, o metanol é uma molécula de característica redutora e para ocasionar esse processo de oxidação deveria despende uma energia muito alta, o que desconfigura um sentido físico no presente sistema. O metanol, como explicado na subseção anterior, não seria capaz de doar portadores de carga para a camada ativa de maneira a contribuir com a diminuição da resistência elétrica dos sensores.

A ausência de explicação total utilizando a técnica de DFT mostra que o estudo ainda precisa ser otimizado para avaliar essa inversão de sinais entre as camadas ativas com e sem PSS, de maneira que será sugerida a continuação como trabalho futuro.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

O estudo de desenvolvimento da tinta aquosa e condutora de PEDOT demonstra uma rota simples e rápida de preparo de grandes quantidades da dispersão, que é formada por nanopartículas poliméricas dispersas em água, a qual apresenta estabilidade por meses gerada por repulsão eletrostática. A tinta reportada no estudo permanece estável sem a presença de materiais isolantes, como o PSS ou surfactantes e não apresenta resíduos metálicos provenientes da síntese que possam atrapalhar as propriedades elétricas do composto. Ambas são características notáveis considerando a literatura presente acerca da síntese e processamento do PEDOT. Os filmes finos produzidos com PEDOT-H₂O depositada por *air brush* são uniformes e apresentam uma distribuição polimérica que recobre o substrato em distâncias macroscópicas. A relativamente alta condutividade elétrica e transmitância óptica são comparáveis com outros trabalhos presentes na literatura, o que realça o potencial dessa tinta aquosa e condutora e abre caminhos para sua utilização na eletrônica orgânica flexível e sustentável.

Além da tinta de PEDOT, foi testada a incorporação de óxido de grafeno (GO) na dispersão, resultando na tinta GO:PEDOT-H₂O. O objetivo é avaliar uma metodologia para aumentar a concentração de PEDOT sem que o aspecto condutor e ecológico se perca, sendo a substituição do PSS pelo GO como contra-íon e estabilizador da dispersão uma alternativa viável. Até o presente momento do estudo ainda não foi possível avaliar outras concentrações entre o PEDOT e o GO, mas sim que a dispersão se manteve estável tanto quanto a PEDOT-H₂O. No entanto, era esperado que as propriedades elétricas e ópticas da tinta fossem melhoradas, o que não foi observado até então. Tanto a transmitância óptica quanto a resistência de folha dos filmes com e sem GO apresentaram valores similares.

Para comparar com as tintas comercializadas de PEDOT:PSS e a já caracterizada em trabalhos anteriores, GO:PEDOT:PSS, foram fabricados sensores para vapores de etanol e metanol, sendo que todos eles funcionaram para as camadas ativas testadas. Os sensores foram montados em vidros a partir da técnica de fotolitografia, formando eletrodos interdigitados. Tanto para o metanol quanto para o etanol o mais eficiente foi o sensor de GO:PEDOT:PSS,

mas o sensor de camada ativa de PEDOT apresentou maior estabilidade da medida sem indicar degradação ou entumescimento. Foi observada ainda uma diferença sutil entre os sensores formados pelas tintas com e sem PSS, onde as camadas ativas baseadas em PEDOT apresentaram diminuição da resistência elétrica quando expostos aos vapores alcoólicos, enquanto as camadas ativas baseadas em PEDOT:PSS apresentaram aumento. Esse resultado sugere que o PSS além de atuar como um estabilizador de dispersão e contra-íon para o PEDOT, também desempenha um papel adicional no mecanismo de funcionamento do sensor ao interagir com outras moléculas.

Ainda foi estudada a comparação entre as metodologias de deposição da tinta de GO:PEDOT:PSS (pelo fato de ser a que resulta uma maior eficiência) a partir da avaliação do método de impressão *slot die* e a técnica de deposição por *drop casting*. Foi possível estabelecer uma metodologia de impressão onde o filme fino de GO:PEDOT:PSS formado em acetato é transparente e condutor. A melhor condutividade elétrica atingida foi de 11,8 S/cm, mas a morfologia dos filmes não se mostrou contínua e adequada para a utilização como camada ativa em sensores, se tornando um indicativo que a metodologia de impressão precisa ser adequada. Mas essa técnica possibilitou a fabricação de sensores de gases flexíveis em eletrodos interdigitados produzidos por fotolitografia em acetato. As tintas de GO:PEDOT:PSS foram então depositadas por impressão afim de comparar a resposta do sensor pelo método de deposição em diferentes substratos. Pelo fato da morfologia ser um aspecto determinante na adsorção e dessorção de moléculas, o sensor de metanol que apresentou maior eficiência foi o depositado em vidro, mas ambos mostraram resposta significativa. Sendo assim, sensores em acetato produzidos por impressão também se mostraram funcionais quando comparados com os produzidos em vidro. Além disso, foi avaliada a variação da concentração de GO:PEDOT:PSS em sensores fabricados por gotejamento em acetato. As propriedades morfológicas e ópticas seguiram os mesmos padrões, sendo que o mínimo de resistividade e o máximo de resposta permaneceram para as mesmas concentrações de PEDOT, sendo 78% e 68%, respectivamente. A eficiência de resposta dos sensores teve um valor máximo de 18% para GO:PEDOT:PSS em acetato e 20% em vidro.

As diferenças entre as tintas com e sem PSS motivou o estudo teórico. A modelagem de grafos, a partir das propriedades de nós de rede, empregou a matriz de Kirchhoff dentro de uma representação configuracional de rede aleatória que ofereceu interpretações qualitativas e quantitativas consistentes com os dados experimentais. O modelo demonstrou que essas respostas vêm em função da competição entre as resistências de PEDOT, PSS e GO, uma vez que o PEDOT é condutor enquanto os dois últimos são isolantes. Além disso, o modelo representou qualitativamente o comportamento de sensores com e sem PSS, levando em consideração o aumento e a diminuição da resistência, respectivamente. Esse modelo simples abordou satisfatoriamente três questões de pesquisa levantadas durante esse estudo, com a representação de rede quadrada servindo como um método simplificado, porém poderoso, para estudar tais sistemas, produzindo resultados consistentes com sistemas maiores e representações de redes aleatórias, próximas do que se espera em redes reais. Já por DFT, onde a partir de otimização de

geometria entre os constituintes PEDOT, PSS, GO e moléculas de metanol foi possível estimar a energia média de adsorção e a carga nos constituintes. Foi observado que para os materiais PEDOT:PSS e GO:PEDOT:PSS, a carga no PEDOT diminui conforme o número de moléculas de metanol aumenta, mostrando que está havendo um processo de passivação, o que inibe a dopagem do PEDOT e resulta na diminuição da resistência observada experimentalmente. No caso das camadas ativas de PEDOT e GO:PEDOT o DFT não mostrou resultados conclusivos para o completo entendimento dos fenômenos observados até então.

Pode-se dizer, com isso, que os objetivos propostos no início do desenvolvimento dessa tese foram satisfeitos. Além disso, algumas questões que ficaram em abertas poderão ser solucionadas em estudos futuros, já que as caracterizações, desenvolvimentos e modelagem pavimentam as próximas aplicações.

Capítulo 6

TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- Acertar as propriedades de viscosidade e concentração para poder imprimir as tintas de PEDOT-H₂O e GO:PEDOT-H₂O por impressão via *slot die*;
- Estimar a estequiometria da tinta PEDOT-H₂O a partir de medidas de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*).
- Estudar o efeito da concentração de óxido de grafeno na tinta de GO:PEDOT-H₂O e com isso avaliar a possível substituição do PSS como dopante e estabilizador de dispersão a fim de aumentar a concentração de PEDOT na tinta;
- Melhorar a técnica de deposição das tintas por *slot die* a fim de obter filmes mais contínuos e com propriedades morfológicas mais uniformes a partir da investigação de novos parâmetros de impressão;
- Aprimorar a aplicação desses materiais em sensores de gases e vapores, como o etanol, o metanol, NO_x, Amônia, entre outros, a fim de garantir seletividade;
- Avaliar a utilização dessa metodologia para aplicar as tintas condutoras como eletrodo transparente em OPV's;
- Relacionar o transporte de cargas estudado no mestrado com a interação entre os materiais do sensor a partir das modelagens matemáticas discutidas no presente estudo.
- Aprimorar a modelagem dos sistemas para obter resultados quantitativos das amostras com e sem PSS sob exposição aos vapores alcoólicos. Isso poderá ser feito a partir da consideração de circuitos RLC ao invés de apenas resistores;
- Aplicar modelagem a outros materiais bidimensionais combinados com polímeros condutores, já que o processo de análise é genérico e requer apenas as propriedades da rede e dos contatos entre os constituintes.

- Aplicar as tintas condutoras aqui desenvolvidas a sensores monitorados a partir da impedância. Com isso as propriedades de junções podem ser aferidas e utilizadas no modelo proposto com circuito RLC.

REFERÊNCIAS

- [1] D. M. Elson. *Atmospheric Pollution : A Global Problem*. 2nd ed. 436 p. Wiley & Sons, Incorporated, John, 1992.
- [2] M. Eising, Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais: Modelo de Interação em Dispositivos Sensores de Gases Baseados em Carbono e Polianilina. 2019. Universidade Federal do Paraná. .
- [3] Paraná, Lei Ordinária N° 13806, 2002, Art. 1. <https://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/pesquisarAto.do?action=exibir&codAto=6422&indice=1&totalRegistros=1>. Acesso em: 15/01/2022.
- [4] L. S. M. Alves, Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais: Sensores de GO:PEDOT:PSS com Possível Aplicação no Trabalho em Espaço Confinado. 2021. Universidade Federal do Paraná. .
- [5] J. Selman *et al.* Work-related traumatic fatal injuries involving confined spaces in australia. *Journal of Health, Safety and Environment*, 33:2000–2012, 02 2017.
- [6] M. C. B. Brum. What conditions should be assessed in evaluating individuals who work in confined spaces? *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 58:e152–3, 04 2016.
- [7] Brasil, M. D. T. E. E., Dados estatísticos – Saúde e segurança do trabalhador, Anuário Estatístico de Acidentes do Trabalho – AEAT 2019 . <https://www.gov.br/trabalho-e-previdencia/pt-br/assuntos/previdencia-social/saude-e-seguranca-do-trabalhador/dados-de-acidentes-do-trabalho>. Acesso em: 29/05/2020.
- [8] S. B. Mortazavi e E. Hajizadeh Z. Naghavi. Exploring the contributory factors of confined space accidents using accident investigation reports and semistructured interviews. *Safety and Health at Work*, 10:305–313, 06 2019.

- [9] Homem morre e outros dois ficam feridos após queda em tanque de frigorífico, na região de Curitiba. <https://g1.globo.com/pr/parana/noticia/2021/07/03/homem-morre-e-outros-dois-ficam-feridos-apos-queda-em-tanque-de-frigorifico-na-regiao-de-curitiba.ghtml>. Acesso em: 15/11/2021.
- [10] Brasil, M. D. T., Limite de Tolerância. Portaria 3214 de 08 de junho de 1978 - NR 15 - Anexo 11 . http://www.ccb.usp.br/arquivos/arq pessoal/1360237303_nr15atualizada2011ii.pdf. Acesso em: 09/01/2022.
- [11] A. G. Tempesta e L. C. Mariano *et. al.* Organic photovoltaic solar panels (opv) applied to a tubelike bus station. *Braz. J. Phys.*, 52:16, 12 2022.
- [12] D. Zhao e Y. Zhu *et. al.* Cellulose-based flexible functional materials for emerging intelligent electronics. *Advanced Materials*, 33(28):2000619, 2021.
- [13] M. Cinquino e C. Prontera *et. al.* Light-emitting textiles: Device architectures, working principles, and applications. *Micromachines*, 12:652, 06 2021.
- [14] M. F. F. das Neves, Dissertação de Mestrado em Física: Melhoria da Condutividade e Transmitância de Eletrodos de PEDOT:PSS Usando Óxido de Grafeno e Solvente Polar. 2020. Universidade Federal do Paraná.
- [15] Michaelis, Dicionário Brasileiro da Língua Portuguesa. <http://michaelis.uol.com.br/busca?r=0&f=0&t=0&palavra=pol%C3%ADmero>. Acesso em: 05/12/2018.
- [16] T. Kietzeke e D. Neher *et. al.* Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles. *Nature materials*, 2:408–412, 07 2003.
- [17] Nobel, The Nobel Prize in Chemistry 2000. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>. Acesso em: 15/05/2019.
- [18] N. D. Yamamoto, Tese de Doutorado em Física: Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume. 2014. Universidade Federal do Paraná.
- [19] T. Kietzeke, Master Degree Dissertation in Physics: Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers. 2005. Institut für Physik. Universität Potsdam.
- [20] J. B. Russel. *Química geral*. Volume 2, Química geral. Makron Books, 1994.
- [21] Ligação de valência. <https://blogdorafaalmori.wordpress.com/2022/11/11/estrutura-da-materia-12-ligacao-de-valencia/>. Acesso em: 10/08/2023.
- [22] P. Becher. *Emulsions: theory and practice*. Volume 2, American chemical society monograph series. Reinhold, 1977.

- [23] D. Qian, PHD. Thesis: Studies of Voltage Losses in Organic Solar Cells . 2017. Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM). Linköping University.
- [24] A. Elshchneer e S. Kirchmeyer *et al.* *PEDOT. Principles And Applications Of An Intrinsically Conductive Polymer*. Boca Raton (FL). CRC Press. Taylor and Francis Group, 2011.
- [25] M.N. Gueye e A. Carella *et. al.* Progress in understanding structure and transport properties of pedot-based materials: A critical review. *Progress in Materials Science*, 108:100616, 2020.
- [26] B. Park e L. Yang *et al.* Neutral, polaron, and bipolaron states in pedot prepared by photoelectrochemical polymerization and the effect on charge generation mechanism in the solid-state dye-sensitized solar cell. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44):22484–22491, 2013.
- [27] F. Tintori e G. C. Welch. Ambient condition, three-layer slot-die coated organic photovoltaics with pce of 10%. *Advanced Materials Interfaces*, 9(2):2101418, 2022.
- [28] H. Xu e X. Zhao *et al.* Modification of pedot: Pss towards high-efficiency oled electrode via synergistic effect of carboxy and phenol groups from biomass derivatives. *Chemical Engineering Journal*, 430:133014, 2022.
- [29] K. S. Pasupuleti e N. H. Bak *et al.* Enhanced sensitivity of langasite-based surface acoustic wave co gas sensor using highly porous ppy@ pedot: Pss hybrid nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 363:131786, 2022.
- [30] Y. Seekaew e S. Lokavee *et al.* Low-cost and flexible printed graphene–pedot:pss gas sensor for ammonia detection. *Organic Electronics*, 15:2971–2981, 11 2014.
- [31] H. Fujita e M. Hao *et al.* Paper-based wearable ammonia gas sensor using organic–inorganic composite pedot: Pss with iron (iii) compounds. *Advanced Materials Technologies*, 7(8):2101486, 2022.
- [32] D. Li e R. B. Kaner. Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids. *Chem. Commun.*, pages 3286–3288, 2005.
- [33] R. Corradi e S.P. Armes. Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Synthetic Metals*, 84(1):453–454, 1997.
- [34] G. Odian. *Principles of Polymerization, 4th. Ed.* John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [35] B. C. Thompson e T. A. Skotheim J. R. Reynolds. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications, 4th. Ed.* CRC Press, Boca Raton, USA., 2019.

- [36] C. F. de Matos, Tese de Doutorado em Química: Materiais nanocompósitos multifuncionais por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades. 2015. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [37] M. Orchin e R. S. Macomber *et al.* Atomic Orbital Theory. http://media.wiley.com/product_data/excerpt/81/04716802/0471680281.pdf. Acesso em: 29/06/2019.
- [38] Nobel, The Nobel Prize in Chemistry 1996. www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/. Acesso em: 29/06/2019.
- [39] C. F. de Matos e F. Galembeck *et al.* Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. *Carbon*, 78:469–479, 11 2014.
- [40] M. Eising, Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais: Dispositivos Sensores de Gases Baseados no Compósito Nanotubos de Carbono/polianilina. 2014. Universidade Federal do Paraná. .
- [41] Nobel, The Nobel Prize in Physics 2010. www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em: 29/06/2019.
- [42] M. J. Allen e V. C. Tung *et al.* Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical reviews*, 110:132–45, 08 2009.
- [43] A. K. N. Geim e K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6:183–191, 04 2007.
- [44] C. Lee e X. Wei *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 321:385–8, 07 2008.
- [45] R. Raveendran-Nair e P. A. Blake *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 320:1308, 07 2008.
- [46] S. H. Domingues, Tese de Doutorado em Química: Filmes Finos, Transparentes e Condutores Baseados em Grafeno. 2013. Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba .
- [47] S. Khasim e A. Pasha *et al.* Post treated pedot-pss films with excellent conductivity and optical properties as multifunctional flexible electrodes for possible optoelectronic and energy storage applications. *Optical Materials*, 125:112109, 2022.
- [48] D. A. Mengistie e H. Y. Wei *et al.* Highly conductive pedot:pss electrode by simple film treatment with methanol for ito-free polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5:9662–9671, 10 2012.

- [49] Y. H. Kim e C. Sachese *et al.* Highly conductive pedot:pss electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ito-free organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21:1076 – 1081, 03 2011.
- [50] S. Holakoei e M. F. F. das Neves *et. al* B. G. A. L. Borges. Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and pedot:pss composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:736–743, 2019.
- [51] W. Anindya e W. Wahyuni *et al.* Electrochemical sensor based on graphene oxide/pedot: Pss composite modified glassy carbon electrode for environmental nitrite detection. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(3):100034, 2023.
- [52] D. C. T. Nguyen e V. D. Mai *et al.* Use of modified pedot: Pss/graphene oxide dispersions as a hole transport layer for inverted bulk-heterojunction organic solar cells. *Organic Electronics*, 100:106388, 2022.
- [53] M. F. F. das Neves e J. P. Damasceno *et. al.* Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/pedot:pss electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics. *Journal of Applied Physics*, 126(21):215107, 2019.
- [54] F. C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):394–412, 2009.
- [55] Air Brush, a painting technique with endless options. <https://craftsandco.eu/en/tools-materials/airbrush-a-painting-technique-with-endless-options/>. Acesso em: 25/10/2021.
- [56] B. Bissani, Dissertação de Mestrado em Química: Estudo da Organização Molecular em Filmes de Ftalocianina e Bisftalocianina de Gadolínio Antes e Após Annealing. 2021. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- [57] M. J. Bassi, Tese de Doutorado em Física: Propriedades Optoeletrônicas de Materiais Orgânicos Aplicadas em Célula Solar e Biossensor. 2021. Universidade Federal do Paraná.
- [58] R. Patidar e D. Burkitt *et. al.* Slot-die coating of perovskite solar cells: An overview. *Materials Today Communications*, 22:100808, 2020.
- [59] Slot-Die Coating: Theory, Design, & Applications . <https://www.ossila.com/pages/slot-die-coating-theory#Inlet-And-Manifold>. Acesso em: 19/01/2022.
- [60] M. S. Carvalho e H. S. Khashgi. Low-flow limit in slot coating: Theory and experiments. *AIChE Journal*, 46(10):1907–1917, 2000.
- [61] Advanced Development of Flexible Substrates for PV . <https://www.renewableenergyworld.com/solar/advanced-development-of-flexible-substrates-for-pv/#gref>. Acesso em: 19/01/2022.

- [62] R.C. Dorf. *Sensors, Nanoscience, Biomedical Engineering, and Instruments: Sensors Nanoscience Biomedical Engineering*. The Electrical Engineering Handbook. CRC Press, 2018.
- [63] H. Lee e Y. Hong *et. al.* Enzyme-based glucose sensor: From invasive to wearable device. *Advanced Healthcare Materials*, 7(8):1701150, 2018.
- [64] H. Zhao e F. Liu *et. al.* Ultrasensitive supersandwich-type electrochemical sensor for sars-cov-2 from the infected covid-19 patients using a smartphone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 327:128899, 2021.
- [65] M. J. Bassi e M. A. Todo Bom *et. al.* Optical biosensor for the detection of infectious diseases using the copolymer f8t2 with application to covid-19. *Sensors*, 22(15):5673, 2022.
- [66] Amônia gás e solução e suas aplicações industriais . <https://usiquimica.com.br/blog/amonia-gas-e-solucao-e-suas-aplicacoes-industriais/>. Acesso em: 28/09/2021.
- [67] Implicações da Amônia na Produção de Frangos. <https://www.eaware.com.br/amonia-na-producao-de-frangos/>. Acesso em: 28/09/2021.
- [68] C. K. I. Ho e T. Michael *et. al.* Review of chemical sensors for in-situ monitoring of volatile contaminants. *Sandia National Laboratories*, 1(780299), 3 2001, Albuquerque, New Mexico. p. 33.
- [69] Kourosch Kalantar-Zadeh. *Sensors: an introductory course*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [70] J. Janata. *Principles of Chemical Sensors 2nd. ed. xv, 373p*. Springer, Boston, MA, 2009.
- [71] M. Eising e C. E. Cava *et. al.* Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245:25–33, 2017.
- [72] M. A. L. dos Reis. Elemento sensor orgânico nano e micro-estruturado para detecção de vapor combustível, PI0817953-0. 2008.
- [73] L. Dawu e T. Ruiqin *et. al.* A kind of preparation method of pedot:pss base flexibility ammonia gas sensor., CN109470752A. 2018.
- [74] L. Vigna e A. Verna *et. al.* The effects of secondary doping on ink-jet printed pedot:pss gas sensors for vocs and no₂ detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 345:130381, 2021.

- [75] A. Hassani e H. S. Dehsari *et. al.* Sensor for volatile organic compounds using an interdigitated gold electrode modified with a nanocomposite made from poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) and ultra-large graphene oxide. *Microchim. Acta.*, 182:1551–1559, 2015.
- [76] A. Pasha e S. Khasim *et. al.* Fabrication of gas sensor device using poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate)-doped reduced graphene oxide organic thin films for detection of ammonia gas at room temperature. *Iran Polym. J.*, 28:183–192, 2019.
- [77] A. Beniwal e P. Ganguly *et al.* Room temperature operated pedot: Pss based flexible and disposable no2 gas sensor. *IEEE Sensors Letters*, 2023.
- [78] D. L. A. de Faria e S. V. Silva e M. T. de Oliveira. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28(11):873–878, 1997.
- [79] Nobel, The Nobel Prize in Chemistry 1998. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>. Acesso em: 15/02/2022.
- [80] P. Hohenberg e W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [81] W. Kohn e L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [82] L. Benatto, Tese de Doutorado em Física: Simulação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Semicondutores Orgânicos com Aplicação em Células Solares. 2019. Universidade Federal do Paraná.
- [83] J.D.M. Vianna. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [84] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Modern quantum mechanics; 2nd ed.* Addison-Wesley, San Francisco, CA, 2011.
- [85] Nobel, The Nobel Prize in Chemistry 1966. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1966/summary/>. Acesso em: 08/11/2021.
- [86] N.H. Morgon e K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, 2007.
- [87] S. S. Mukim, Tese de Doutorado em Física: *Inverse Problems in Disordered Systems*. 2023. Trinity College Dublin.
- [88] A. Ponzoni. The contributions of junctions and nanowires/nanotubes in conductive networks. *Applied Physics Letters*, 114(15), 2019.

- [89] R. Aitchison. Resistance between adjacent points of liebman mesh. *American Journal of Physics*, 32(7):566–566, 1964.
- [90] M. Jevons. Square lattice resistance networks with diagonal elements. *Journal of Scientific Instruments*, 44(7):514, 1967.
- [91] P. E. Lyons e S. De *et al.* The relationship between network morphology and conductivity in nanotube films. *Journal of Applied Physics*, 104(4), 2008.
- [92] J. Cserti e G. Dávid e A. Piróth. Perturbation of infinite networks of resistors. *American Journal of Physics*, 70(2):153–159, 2002.
- [93] J. Cserti. Application of the lattice green’s function for calculating the resistance of an infinite network of resistors. *American Journal of Physics*, 68(10):896–906, 2000.
- [94] G. Venezian. On the resistance between two points on a grid. *American Journal of Physics*, 62(11):1000–1004, 1994.
- [95] C. O’Callaghan e C. G. da Rocha *et al.* Effective medium theory for the conductivity of disordered metallic nanowire networks. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(39):27564–27571, 2016.
- [96] G. Strang e L. B. Freund. Introduction to Applied Mathematics. *Journal of Applied Mechanics*, 53(2):480–480, 06 1986.
- [97] S. Holakoei e A. G. Veiga *et al.* Conformational and electron dynamics changes induced by cooling treatment on go:pedot:pss transparent electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(49):26640–26647, 2020.
- [98] M. F. F. das Neves e J. P. Damasceno *et al.* Conductive ink based on pedot nanoparticles dispersed in water without organic solvents, passivant agents or metallic residues. *Synthetic Metals*, 272:116657, 2021.
- [99] R. M. Eisberg e R. Resnick. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. Wiley, 1985.
- [100] L. F. Lima, Dissertação de Mestrado em Física: Eletrodos Transparentes e Flexíveis Baseados em Compósito de Grafeno Oxidado: Preparação, Caracterização e Aplicação em Células Solares Orgânicas. 2016. Programa de Pós-Graduação em Física. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba .
- [101] C. L. S. Risi, Tese de Doutorado em Ciências: Espalhamento de Luz Dinâmico em Cristais Líquidos Liotrópicos Nemáticos Uniaxiais. 2015. Universidade de São Paulo.

- [102] S. G. Patel e M. D. Patel *et. al.* Chapter 8 - solid lipid nanoparticles for targeted brain drug delivery. In P. Kesharwani and U. Gupta, editors, *Nanotechnology-Based Targeted Drug Delivery Systems for Brain Tumors*, pages 191–244. Academic Press, 2018.
- [103] K. Pate e P. Safier. 13 - chemical metrology methods for cmp quality. In S. Babu, editor, *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 355–383. Woodhead Publishing, 2nd edition edition, 2022.
- [104] A. Kumar e C. K. Dixit. 3 - methods for characterization of nanoparticles. In Surendra Nimesh, Ramesh Chandra, and Nidhi Gupta, editors, *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, pages 43–58. Woodhead Publishing, 2017.
- [105] M. Culebras e J. F. Serrano-Claumarchirant *et. al.* Conducting pedot nanoparticles: Controlling colloidal stability and electrical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(33):19197–19203, 2018.
- [106] H. Zhou e G. Liu *et. al.* Effective network formation of pedot by in-situ polymerization using novel organic template and nanocomposite supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 247:871–879, 2017.
- [107] J. He e J. Su *et. al.* Synthesis of water-free pedot with polyvinylpyrrolidone stabilizer in organic dispersant system. *Organic Electronics*, 53:117–126, 2018.
- [108] N. Paradee e A. Sirivat. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidation polymerization. *Polymer International*, 63(1):106–113, 2014.
- [109] H. Inoue e N. Shimogama *et. al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grains synthesized by solvent-free chemical oxidative polymerization. *Chemistry Letters*, 48(8):968–970, 2019.
- [110] J. W. Choi e M. G. Han *et. al.* Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous dba solutions. *Synthetic Metals*, 141(3):293–299, 2004.
- [111] H. Yano e K. Kudo *et. al.* Fully soluble self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 s cm^{-1} . *Science Advances*, 5(4):eaav9492, 2019.
- [112] J. Ouyang. “secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of pedot:pss for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*, 34(5):423–436, 2013.
- [113] M. A. Khan e S. P. Armes. Synthesis and characterization of micrometer-sized poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated polystyrene latexes. *Langmuir*, 15(10):3469–3475, 1999.

- [114] M. Lapkowski e A. Proń. Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — “in situ” conductivity and spectroscopic investigations. *Synthetic Metals*, 110(1):79–83, 2000.
- [115] S. Garreau e G. Louarn *et. al.* In situ spectroelectrochemical raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (pedt). *Macromolecules*, 32(20):6807–6812, 1999.
- [116] S. Garreau e J.L. Duvail e G. Louarn. Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium. *Synthetic Metals*, 125(3):325–329, 2001.
- [117] Q. Zhao e R. Jamal *et. al.* The structure and properties of pedot synthesized by template-free solution method. *method, Nanoscale Res. Lett.*, 9:1–9, 2014.
- [118] C. M. Madl e P. N. Kariuki *et. al.* Vapor phase polymerization of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible substrates for enhanced transparent electrodes. *Synthetic Metals*, 161(13):1159–1165, 2011.
- [119] D. J. Shaw. *Introduction to colloid and surface chemistry*. Butterworths, 1980.
- [120] R. J. Hunter. *Foundations of colloid science*. Oxford university press, 2001.
- [121] M. G. Han e S. H. Foulger. 1-dimensional structures of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (pedot): a chemical route to tubes, rods, thimbles, and belts. *Chem. Commun.*, pages 3092–3094, 2005.
- [122] V.M. Niemi e P. Knuutila *et. al.* Polymerization of 3-alkylthiophenes with fecl₃. *Polymer*, 33(7):1559–1562, 1992.
- [123] Y. Liu e N. Nishiwaki *et. al.* Polymerization of 3-hexylthiophene with fecl₃ in aromatic solvents. *Polym. Bull.*, 72:1817–1826, 2015.
- [124] T. Hirai e M. Sato *et. al.* X-ray absorption fine structure study on the role of solvent on polymerization of 3-hexylthiophene with solid fecl₃ particles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(18):2075–2078, 2015.
- [125] T. Hirai e Y. Nagae *et. al.* Solvent free oxidative coupling polymerization of 3-hexylthiophene (3ht) in the presence of fecl₃ particles. *RSC Adv.*, 6:111993–111996, 2016.
- [126] D. C. Harris. *Quantitative chemical analysis*. Macmillan, 2010.
- [127] Y. Wei e C. Chan *et. al.* Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization. *Chemistry of Materials*, 3(5):888–897, 1991.

- [128] K. Yoshino e K. Nakao e R. Sugimoto. Poly(3-alkylthiophene) gel and its properties. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(Part 2, No. 3):L490–L492, 03 1989.
- [129] K. Yoshino e S. Nakajima *et. al.* Absorption and emission spectral changes in a poly(3-alkylthiophene) solution with solvent and temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 26(Part 2, No. 12):L2046–L2048, 12 1987.
- [130] R. V. Salvatierra e V. H. R. Souza *et. al.* Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. *Carbon*, 93:924–932, 2015.
- [131] L. C. Lopes e L. C. da Silva *et. al.* Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. *Chem. Sci.*, 9:7297–7303, 2018.
- [132] M. M. de Kok e M. Buechel *et. al.* Modification of pedot:pss as hole injection layer in polymer leds. *physica status solidi (a)*, 201(6):1342–1359, 2004.
- [133] A. Zhao e Z. Chen *et. al.* Recent advances in bioapplications of c-dots. *Carbon*, 85:309–327, 2015.
- [134] H. Cho e W. Cho *et. al.* Influence of residual sodium ions on the structure and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate). *RSC Adv.*, 8:29044–29050, 2018.
- [135] T. Lindfors e A. Z. Boeva *et. al.* Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide. *RSC Adv.*, 4:25279–25286, 2014.
- [136] W. Si e W. Lei *et. al.* Electrochemical sensing of acetaminophen based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193:823–829, 2014.
- [137] N. N. Greenwood e A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.
- [138] K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. John Wiley & Sons, 2009.
- [139] P. Salcedo-Abraira e A. Santiago-Portillo *et. al.* A highly conductive nanostructured pedot polymer confined into the mesoporous mil-100(fe). *Dalton Trans.*, 48:9807–9817, 2019.
- [140] C.H. Wu e T.M. Don e W.Y. Chiu. Characterization and conversion determination of stable pedot latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization. *Polymer*, 52(6):1375–1384, 2011.

- [141] R. Chen e K. Sun e W.Y. Chiu *et al.* Sequential solution polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using v2o5 as oxidant for flexible touch sensors. *iScience*, 12:66–75, 2019.
- [142] D. Müller e R. Cercena *et al.* Flexible pedot-nanocellulose composites produced by in situ oxidative polymerization for passive components in frequency filters. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 27:8062–8067, 2016.
- [143] L. S. M. Alves e M. F. F. das Neves *et al.* Influence of nanostructuring sensors based on graphene oxide and pedot: Pss for methanol detection. *IEEE Sensors Journal*, 23(3):1845–1853, 2022.
- [144] M. Eising e C. O’Callaghan *et al.* The role of carbon nanotubes on the sensitivity of composites with polyaniline for ammonia sensors. *Carbon Trends*, 3:100026, 2021.
- [145] M. F. F. das Neves e S. Mukim *et al.* Mechanisms of methanol detection in graphene oxide and conductive polymer active layers for gas sensing devices. *Frontiers in Carbon*, 3:1352122.
- [146] F. W. Zeng e X. X. Liu *et al.* Humidity sensors based on polyaniline nanofibres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2):530–534, 2010.
- [147] S. S. Yoon e D. Y. Khang. Roles of nonionic surfactant additives in pedot: Pss thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(51):29525–29532, 2016.
- [148] Y. Lin e Z. Fan. Compositing strategies to enhance the performance of chemiresistive co2 gas sensors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107:104820, 2020.
- [149] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [150] J.K. Saha e M.S. Hossain e M.K. Ghosh. Dft study of response mechanism and selectivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) towards co2 and so2 as gas sensor. *Struct Chem*, 30:1427–1436, 2019.
- [151] R. Gangopadhyay e B. Das e M. R. Molla. How does pedot combine with pss? insights from structural studies. *RSC Adv.*, 4:43912–43920, 2014.
- [152] A.H. de Lima e C.T. Tavares *et al.* Origin of optical bandgap fluctuations in graphene oxide. *Eur. Phys. J. B*, 93:105, 2020.
- [153] V. Jain e B. Kandasubramanian. Functionalized graphene materials for hydrogen storage. *Mater Sci*, 55:1865–1903, 2020.

- [154] J.D. Chai e M. Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6615–6620, 2008.
- [155] G. Sini e M. Schubert *et. al.* On the molecular origin of charge separation at the donor–acceptor interface. *Advanced Energy Materials*, 8(12):1702232, 2018.
- [156] L. Benatto e M.J. Bassi *et. al.* Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of d/a blends: implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. C*, 8:8755–8769, 2020.
- [157] L. Benatto e M. Koehler. Effects of fluorination on exciton binding energy and charge transport of π -conjugated donor polymers and the itic molecular acceptor: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(11):6395–6406, 2019.
- [158] M. J. Bassi e L. Benatto *et. al.* Correlation between structural and optical characteristics of conjugated copolymers differing by a si bridge atom. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:19923–19931, 2020.
- [159] P.C. Aïtcin e R. J. Flatt. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier Science, 2015.
- [160] S.R. Cox e D.E. Williams. Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model. *Journal of Computational Chemistry*, 2(3):304–323, 1981.
- [161] U.C. Singh e P.A Kollman. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 5(2):129–145, 1984.
- [162] G. Londi e R. Dilmurat *et. al.* Comprehensive modelling study of singlet exciton diffusion in donor–acceptor dyads: when small changes in chemical structure matter. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:25023–25034, 2019.
- [163] H. Zong e X. Wang *et. al.* Photoinduced charge transfer by one and two-photon absorptions: physical mechanisms and applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:19720–19743, 2018.
- [164] S.K Singh e X. Crispin e I.V. Zozoulenko. Oxygen reduction reaction in conducting polymer pedot: Density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(22):12270–12277, 2017.
- [165] M. Ebadi e C. Marchiori *et. al.* Assessing structure and stability of polymer/lithium-metal interfaces from first-principles calculations. *J. Mater. Chem. A*, 7:8394–8404, 2019.
- [166] Y. Zhao e Y. Chen *et. al.* Methane adsorption properties of mn-modified graphene: A first-principles study. *Advanced Theory and Simulations*, 3(6):2000035, 2020.

- [167] F. Hossein-Babaei e T. Akbari e B. Harkinezhad. Dopant passivation by adsorbed water monomers causes high humidity sensitivity in PEDOT:PSS thin films at ppm-level humidity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 293:329–335, 2019.
- [168] A. Saaedi e P. Shabani e R. Yousefi. High performance of methanol gas sensing of ZnO/PANI nanocomposites synthesized under different magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds*, 802:335–344, 2019.
- [169] S. Singh e S. Sharma. Temperature dependent selective detection of ethanol and methanol using MoS₂/TiO₂ composite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 350:130798, 2022.

APÊNDICES

Apêndice **A**

Código em Mathematica para a Modelagem dos Sistemas

A seguir é apresentado o código principal para a modelagem dos sistemas descritos na tese.

Programa em Mathematica - Modelagem para GO e PEDOT

Esse código é o inicial para desenvolvimento da modelagem dos sistemas considerados nessa tese. Caso haja a necessidade de incluir PSS, as modificações são diretas nas linhas desse código. Para o estudo dos sensores para avaliar a sua resposta também, mas nesse caso a simulação é feita mudando os valores das resistências de todos os constituintes para atribuir a interação entre o gás com todo o filme. Além disso, o cálculo percentual também é diretamente incluído nesse código.

```
matrixsize[nmax_] := Range[1, nmax^2, 1]
                        [intervalo de valores]

(*Tamanho do Sistema*)

list[nmax_, numberpedot_] :=
list[nmax, numberpedot] =
  Table[RandomSample[matrixsize[nmax], numberpedot], 1000]
  [tabela [amostragem aleatória]

(*Cria uma lista com  $\varnothing$  número de PEDOT variando
de 1 até nmax, que será atribuído como sendo
PEDOT. Foram criadas 1000 listas nesse caso.*)

myIdentityMatrix[n_] := IdentityMatrix[n^2]
                        [matriz identidade]

(*Cria uma Matriz Identidade*);
```

```
M1[nmax_] := myIdentityMatrix[nmax]
(*Gera uma matriz nomeada M1 com Q mesmo tamanho
nmax. M1 também é uma matriz identidade,
é feito pelo jeito que Q Mathematica opera em
matrizes • suas atribuições como variáveis.*)

M2[nmax_, numberpedot_, number_] :=
M2[nmax, numberpedot, number] =
ReplacePart[M1[nmax],
  _substitui uma parte
  Table[{{i, i}} → 2,
    _tabela
    {i, list[nmax, numberpedot][number]}]]
(*M2 é uma matriz de mesmo tamanho que M1,
onde os números 1 são trocados por 2 caso os
números estejam na lista criada na segunda linha
do programa. O número 2 se refere ao PEDOT. A
variável number seleciona uma configuração
específica das 1000 geradas na lista. Caso queira
fazer com PSS, aqui seria atribuído mais um valor,
por exemplo 3, • as modificações no sistema seriam
apenas pela inclusão de uma nova entidade na matriz.*)
```

```

M3[nmax_, numberpedot_, number_] :=
M3[nmax, numberpedot, number] =
  Module[{newM2 = M2[nmax, numberpedot, number]},
    [módulo de código
      Table[Which[newM2[[i, i]] == newM2[[', ']] == 2,
        [tabela [retorna o primeiro valor verdadeiro
          newM2 = ReplacePart[newM2, {{i, '}, {', i}} → -1/100],
            [substitui uma parte
          newM2[[i, i]] == newM2[[', ']] == 1,
          newM2 = ReplacePart[newM2, {{i, '}, {', i}} → -1/1000],
            [substitui uma parte
          newM2[[i, i]] ≠ newM2[[', ']],
          newM2 = ReplacePart[newM2, {{i, '}, {', i}} → -1/0.1],
            [substitui uma parte
          True, newM2 = ReplacePart[newM2, {{i, '}, {', i}} → 1]],
            [verdadeiro [substitui uma parte
          {i, 1, nmax2}, {', 1, i - 1}
          (*Itera entre pares de diferentes índices*)];
          newM2] (*M3 é Γ matriz que troca os valores de
fora da diagonal principal de 0 para 0 valor
correspondente atribuído no programa. Nesse caso
são 100 • 1000,
• eles correspondem aos valores de resistência. Os
valores aqui também podem ser referentes Γ
resistividade. Os valores correspondem à interação. Se
1 interage com 2,
essa interação apresenta um determinado valor. O
mesmo ocorre para 1-1 • 2-2.*)
(*Esse passo não é necessário • foi incluído por
termos didáticos. Para evitá-
lo Γ matriz de interações abaixo (matrixinteractions)
utilizando M2 já seria suficiente.*)

```

```

matrixinteractions[nmax_, numberpedot_, number_] :=

```

```

matrixinteractions [nmax, numberpedot, number] =
Module [{grid, adjM, defaultWeight, M4, weight},
  |módulo de código
  grid = GridGraph [{nmax, nmax}] ;
  |grafo grade
  adjM = AdjacencyMatrix [grid] ;
  |matriz de adjacência
  defaultWeight = 1;
  M4 = M3 [nmax, numberpedot, number] ;
  Do [If [i ≠ ` && adjM [i, `] == 1,
  |r... |se
    weight = Which [M4 [i, i] == M4 [, `] == 2, -1 / 100,
    |retorna o primeiro valor verdadeiro
      M4 [i, i] == M4 [, `] == 1, -1 / 1000, M4 [i, i] ≠ M4 [, `],
      -1 / 0.1, True, defaultWeight] ;
    |verdadeiro
    adjM [i, `] = weight;
    adjM [, i] = weight], {i, VertexCount [grid]},
    |número de vértices
    {`, i + 1, VertexCount [grid]}}] ;
    |número de vértices

```

adjM] (*Essa é Γ matriz de adjacência ponderada que considera as intrações de um determinado grafo. Nesse caso foi um grafo representado por uma grid quadrada, mas poderia ser também com Γ rede aleatória. Por exemplo, se pegarmos \mathcal{Q} nó 3, ele irá interagir com os nós $2 \cdot 6$ (por exemplo, pois pode mudar dependendo da definição do grafo). Isso irá corresponder à interação do PEDOT com GO, ou outra combinação. Então os elementos da diagonal principal serão atribuídos Γ zero. O mesmo para os elementos que interagem entre si. Por exemplo, se \mathcal{Q} nó 3 não interage com \mathcal{Q} 5 os elementos {3,5}

```

Zeq[nmax_, numberpedot_, number_, i_, y_] :=
  Module [{eta = 0.000001, Minput, Q, Q2},
    [módulo de código
      Minput := matrixinteractions [nmax, numberpedot, number];
      Q := Module [{X = Minput},
        [módulo de código
          Do [X[[i, i] = -Sum[X[[i, jp], {jp, 1, nmax * nmax}] - eta,
            [repete          [soma
              {i, 1, nmax * nmax}]];
          X];
        (*Matriz de Kirchoff*)
      Q2 := Module [{MI = PseudoInverse[Q]},
        [módulo de cód... [pseudo inversa
          MI[[i, i] + MI[[y, y] - MI[[i, y] - MI[[y, i]];
        (*Resistência equivalente entre dois pontos*)
      Q2]

```

Apêndice **B**

Comandos Arduino

A seguir é apresentado um modelo do programa em Arduino escrito para controlar a abertura das válvulas no sistema de caracterização de gases.

```

#include <LiquidCrystal_I2C.h>

//Programa : - comando das valvulas pelos reles com
LCD

#include <Wire.h> //Carrega biblioteca Wire
#include <LiquidCrystal_I2C.h> //Carrega a biblioteca
LiquidCrystal_I2C

//Porta ligada ao pino S do rele
int porta_rele1 = 7;
int porta_rele2 = 6;
int porta_rele3 = 5;
int porta_rele4 = 4;
int i = 0;
const int LM35 = A0; // Define o pino que lê a saída
do LM35
float temperatura; // Variável que armazena a
temperatura medida
LiquidCrystal_I2C lcd(0x27,16,2); // Inicializa o
display no endereço 0x27

void setup()
{
  //Define pinos para os reles como saída
  pinMode(porta_rele1, OUTPUT);
  pinMode(porta_rele2, OUTPUT);
  pinMode(porta_rele3, OUTPUT);
  pinMode(porta_rele4, OUTPUT);

  Serial.begin(9600); // inicializa a comunicação
serial sensor LM35

```

```
    //lcd.begin (); //Define o número de colunas e
linhas do LCD

}

void loop ()

{

delay (2000); // 2 segundos tempo antes de iniciar gás
base

    //digitalWrite(porta_rele1, HIGH); //liga rele 1
inicia medida com gás base

    while ( i<2) { //numero de ciclos

        // temperatura = (float(analogRead(LM35))*5/(1023))/0
01; //Equação temperatura LM35 arduino

        // Informações no display

        lcd.setBacklight(HIGH); //liga luz do display
        lcd.setCursor(0,0); // inicia a palavra na posição
coluna 0 e linha 0
        lcd.print("Medida ON");

        // lcd.setCursor(10,0);
// lcd.print("T=");
// lcd.print(temperatura); //informa o valor atual da
Temperatura na câmara

        lcd.setCursor(0,1); // inicia a palavra na coluna 0
```

```
linha 1
  lcd.print("Ciclo atual:");
  lcd.setCursor(13,1);
  lcd.print(i+1); // Mostra o ciclo atual, sendo que i
começa em zero (adota o primeiro ciclo sendo 1)

digitalWrite(porta_rele1, HIGH); //liga rele 1 inicia
medida com gás base

  delay (600000); // tempo de gás base milisegundos

  digitalWrite (porta_rele2, HIGH); //Liga rele 2
valvula gas a ser medido

  digitalWrite (porta_rele3, HIGH); //liga rele 3
entrada gas a ser medido

  delay (500); //tempo de simultaneidade entre valvula
de escape e valvula de gas base

  digitalWrite (porta_rele1, LOW); //desliga rele 2
fecha valvula de escape

  delay (600000); // gas medido milisegundos

  // digitalWrite (porta_rele4, HIGH); //liga rele 4
entrada gas a ser medido

  digitalWrite (porta_rele2, LOW); //desliga rele 2
fecha valvula de escape

  digitalWrite (porta_rele3, LOW); //desliga rele 3
fecha valvula gas medido
```

```
// digitalWrite (porta_rele4, LOW); //desliga rele 4
fecha valvula gas medido

    i = i+1; // contagem dos ciclos

    delay (2000); // tempo em que fica aberta a valvula
de gás base após o ultimo ciclo ser concluído

}

digitalWrite (porta_rele1, LOW); //desliga rele 1 e
fim da medida

lcd.clear(); //Limpa a tela
lcd.setCursor(1,0);
lcd.print("Fim da Medida!");
}
```

Apêndice	C
----------	----------

Artigo Publicado

O apêndice a seguir se refere ao artigo escrito com partes dos resultados demonstrados na tese. O artigo foi publicado no periódico *Synthetic Metals* - ISSN 0379-6779.



Research paper

Conductive ink based on PEDOT nanoparticles dispersed in water without organic solvents, passivant agents or metallic residues

Matheus F.F. das Neves^{a,*}, João Paulo V. Damasceno^b, Osvaldo D.L. Junior^{c,1}, Aldo J. G. Zarbin^b, Lucimara S. Roman^{a,c,*}

^a Department of Physics, Federal University of Paraná, Curitiba (81531-990), Paraná, Brazil

^b Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Curitiba (81531-900), Paraná, Brazil

^c Graduate Program in Materials Science and Engineering (PIPE), Federal University of Paraná, Curitiba (81531-990), Paraná, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Conductive polymers
PEDOT
Conductive inks
Aqueous dispersions
Conductive thin films

ABSTRACT

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), or PEDOT, is a well-known polymer used in organic electronics due to its high electrical conductivity, flexibility and optical transparency. This study proposes a simple and fast method to obtain a conductive ink based on PEDOT aqueous dispersion, stable for months without surfactants, polymers, or additives, formed by polymer nanoparticles with low metallic content. PEDOT was obtained by oxidative polymerization of the monomer with anhydrous iron(III) chloride in acetonitrile. The obtained solid was washed and the residue content is decreased to lower than 0.5%. Fresh polymerized and wet PEDOT was sonicated in water and resulted in aqueous ink with concentration up to 1.145 g L^{-1} , stabilized by electrostatic repulsion. This conductive ink was deposited via air-brush technique on glass substrates and has formed conductive and transparent thin films with sheet resistances of 1 and $20 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ and transmittances at 550 nm of 50% and 80% respectively. Those electrodes have PEDOT distributed over macroscopic distances and recovering the entire substrates, which shows the great potential of the aqueous PEDOT ink as well as the deposition technique to be used in organic electronic devices.

1. Introduction

Conducting polymers have been extensively studied during the past decades because they combine electrical conductivity with optical transparency and flexibility, and have been used to develop the organic electronics. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) known as PEDOT [1], has the highest intrinsic electrical conductivity among those polymers. PEDOT is a thiophene derivative and it is a polycation, with cationic sulphur atoms formed by oxidation during the polymerization process, and this cationic structure is stabilized by anions or polyanions [1]. Non-covalent interactions between PEDOT chains provides high hole mobility, and due to this high mobility as well as high electrical conductivity, PEDOT has been largely used as electrode in flexible solid supercapacitors [2,3], and as hole-transporting layers in organic light emitting diodes [4] or in solar cells [4–6].

Due to its hydrophobic nature, PEDOT has poor solubility in many polar solvents including water. A common approach is using water-

soluble molecules together with PEDOT, and the most used is polystyrene sulfonate known as PSS, which is a hydrophilic polyanion added in excess to provide aqueous solubility [1]. Polymeric mixture resultant is named as PEDOT:PSS and many works from the literature have reported variable applications for such conductive blend [7–10].

There are many studies reporting similar strategies to increase PEDOT solubility in polar solvents using different molecules to produce smaller PEDOT particles, which is important to achieve thinner films with higher transmittance, and higher colloidal stability than those obtained with PSS. Culebras et al. [11] obtained aqueous suspension of PEDOT nanoparticles by miniemulsion polymerization during 24 h using iron(III) p-toluenesulfonate and hydrogen peroxide as oxidizers and a non-ionic surfactant based on ethylene oxide units. They were able to control nanoparticle sizes obtaining in some procedures small nanoparticles with diameters about 35 nm. Zhou et al. [12] studied different π -conjugated systems modified with sulfonates such as 2-naphthalenesulfonate (NAS), dodecylbenzenesulfonate (DBS) and N,N'-bis(2,

* Corresponding author.

** Corresponding authors at: Department of Physics, Federal University of Paraná, Curitiba (81531-990), Paraná, Brazil

E-mail addresses: mneves@fisica.ufpr.br (M.F.F. das Neves), lsroman@fisica.ufpr.br (L.S. Roman).

¹ In memoriam.

6-diisopropylphenyl)-perylene-1,6,7,12-tetraoxyphenylsulfonate (PTS) to enhance the conductivity and dispersibility of PEDOT in aqueous solution and observed higher electrical conductivities for PEDOT with PTS. He et al. [13] synthesized a water-free PEDOT in organic medium by homopolymerization with a mixture of *p*-toluenesulfonic acid monohydrate and polyvinylpyrrolidone (PVP), and they obtained nonaqueous PEDOT inks as an alternative to the usual aqueous-based approaches. Since PSS and the other similar passivant agents used to increase solubility are electrical insulators, PEDOT electrical conductivity became hindered. Moreover, PEDOT synthesis usually takes many hours [14] and results in materials with relatively high metallic residues [15–20], which also contribute to decrease conductivity and the overall performance of PEDOT [1,16].

In order to overcome the limitations concerning reaction time, metallic residues and the presence of insulator passivants to increase solubility, we report in this work the preparation of a PEDOT aqueous ink without additives as PSS or surfactants, obtained by homopolymerization with anhydrous iron(III) chloride in organic solvent, followed by washing steps and dispersion of wet polymer in deionized water by sonication. This conductive ink has impurity level as low as 0.5% due to washing steps. Mass concentration up to 1.145 g L⁻¹ was achieved, which is high for lyophobic dispersions such as PEDOT in water without any hydrophilic additives. PEDOT aqueous ink was deposited by airbrush on glass substrates resulting in transparent, conductive and thin electrodes, with polymer distributed over large distances.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

Anhydrous iron(III) chloride (FeCl₃, 97%), acetonitrile (HPLC, 99%), and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) (99%) were acquired from Sigma-Aldrich. Deionized water (18.2 MΩ) was obtained in an Elga Purelab Flex equipment. Bath sonicator is from Unique-USC, model 1880, with frequency and potency of 37 kHz and 154 W respectively.

2.2. Preparation of PEDOT

PEDOT was synthesized by oxidative polymerization of EDOT by FeCl₃. Briefly, 50 mL of iron(III) chloride solution in acetonitrile (8.742 mol L⁻¹) was added in a 100 mL round-bottom glass flask and stirred at 1000 rpm. Then, 200 μL of EDOT was added and a dark blue solid was immediately formed. The mixture was stirred for 1 h and after that it was transferred to 50 mL propylene tubes and centrifuged at 3500 rpm for 30 min. Supernatant was discarded and the mixture was washed one time with 40 mL of acetonitrile and two times with 40 mL of deionized water, each washing was followed by centrifugation at 3500 rpm for 10 min and supernatants were discarded. The solid sample was named as PEDOT. For solid characterizations, PEDOT was dried in oven at 100 °C for about 1 h.

2.3. Preparation of aqueous ink of PEDOT

Aqueous ink of PEDOT was prepared with wet solid recovered just after the second washing process with water described before. Wet PEDOT (1.25 g) was added in a 100 mL round-bottom glass flask together with 50 mL of deionized water (this proportion was kept constant). This mixture was sonicated for 1 h in bath sonicator cooled with small ice portions added each 10 min. After ultrasound treatment, aqueous PEDOT ink is ready to deposit and was named as PEDOT-H₂O. The ink was stored in a glass vial.

2.4. Deposition of PEDOT-H₂O

PEDOT-H₂O was deposited by airbrush technique on glass substrates using Hobby V8-AE04 equipment, with nozzle aperture variation from

0.3 to 0.8 mm, pressure from 15 to 50 Psi and a 20 mL glass reservoir. The air pressure was controlled with an air regulation and filtration set with a manometer. During the deposition, the glass substrate was in contact with a heating plate from Fisaton, model 503-1, together with a digital thermometer. The airbrush deposition was carried with compressed air at 15 Psi, and glass substrates of 1.8 cm² were fixed in the hot plate perpendicular to the equipment nozzle, distanced by 58.5 cm. The glass substrates were kept in thermal equilibrium with the hot plate at 60–65 °C or 120–125 °C. It was performed 5 or 10 depositions, each one consists of a deposition performed during 3 or 6 s for films deposited at 60 and 120 °C respectively, and 10–15 s of interval between each deposition, enough to dry the remaining solvent from the previous deposition.

2.5. Samples characterization

Thermogravimetric analyses were performed in an equipment from TA Instrument, model SDT Q600, from 30 to 1000 °C, with synthetic air atmosphere (100 mL min⁻¹). Raman spectra were acquired in a Renishaw equipment, coupled with Imaging Microscope System 3000, using He-Ne laser (632.8 nm), from 130 to 2100 cm⁻¹, and collecting 5 spectra on different points of the sample deposited on glass. Particle size was analysed by dynamic light scattering (DLS) in a Malvern Zetasizer Nano ZS equipment (ZEN3600), operating at 25 °C, with 633 nm laser, performing 20 measurements per sample of 10 s each, and equilibrium time of 30 s before the measurements for each sample. The size was calculated using Mark-Houwink model. Zeta potential was determined using Malvern Zetasizer Nano S equipment at 25 °C, performing three measurements per sample with 20 acquisitions each, and equilibration time of 30 s. UV-Vis-NIR spectroscopy was conducted in a Shimadzu equipment, model UV-2450, from 200 to 900 nm, using air as absorbance blank. One sample was prepared by drop casting 100 μL of aqueous PEDOT ink on quartz substrate and drying at ambient temperature (inside Petri dish to avoid dusty and control evaporation). For thin films deposited on glass substrates by airbrush, the absorption of the glass substrate was subtracted. Four-probe measurements were conducted in a Jandel Universal probe equipment, performing 10 measurements for each sample and sheet resistance values (R_s) were obtained by the forward and reverse electrical currents for each measurement. Electrical conductivity values (σ) were determined using the relation $\sigma = \frac{1}{R_s t}$, where *t* is the thickness of the thin films. The thickness of one film was obtained by profilometry using Veeco Dektak 150 equipment, which was related to the transmittance values. For other thin films, thickness values were inferred using UV-Vis results, absorbance values at 550 nm were related with a constant multiplied by the experimental thickness, and other values were then inferred using this constant and the experimental absorbances at 550 nm. These thickness values calculated were correlated with sheet resistances and conductivities were evaluated using the previous relation. Scanning Electronic Microscopy (SEM) was conducted in a Tescan microscope, model VEGA3 LMU, at 10 kV and work distance of 5 mm. Thin films deposited on glass substrates were fixed on the stub with carbon conductive tape and electrical contact was made with copper adhesive between substrate and stub. Atomic Force Microscopy (AFM) images were acquired on a Shimadzu microscope, model SPM 9700, using tapping mode, and the analysed thin films were prepared by airbrush deposition on glass substrates as described. Optical microscopy images were acquired in a Anself 1000x microscope.

3. Results and discussion

Aqueous conductive ink reported here is obtained by polymerization of EDOT with solution of anhydrous iron(III) chloride (FeCl₃) in acetonitrile, washing with acetonitrile and water respectively, followed by dispersing wet polymer in water by sonication (see Experimental for

details). Conductive inks of PEDOT in water with mass concentration up to 1.145 g L^{-1} were achieved by dispersing wet solid recovery just after washing steps. Since PEDOT-H₂O ink was prepared without any additive to increase water solubility, concentrations reported for pure PEDOT in water are relatively high compared with similar hydrophobic systems. Control experiments showed that much lower concentrations are achieved by the same sonication treatment using dried polymer, probably polymer chains start to interact strongly after drying and material became more hydrophobic.

Fig. 1 (A) shows UV-Vis-NIR spectrum of PEDOT-H₂O deposited on quartz and the picture inserted is referent to the aqueous ink showing the dark blue color characteristic of PEDOT samples. UV-Vis-NIR spectrum shows an absorption band starting at approximately 400 nm and increasing over the entire visible region, which explains the dark-blue color of the PEDOT ink. The absence of a defined band with maximum next to 600 nm is an indicative of doped state [1,21–23], since this absorption is typical for neutral PEDOT chain. Doped PEDOT is desired for most applications because this non-neutral state has greater electrical conductivity than neutral one. The broad band in the UV-Vis-NIR spectrum is another indicative of doped PEDOT structures and has been observed in other PEDOT samples [1,21–23]. This band is associated with polaron and bipolaron structures [24], which have been related with higher electrical conductivity because it indicates longer conjugation lengths and higher doping levels [24,25], therefore spectrum from Fig. 1 (A) suggests that PEDOT-H₂O ink is mainly composed by doped

polymeric chains that remain doped after deposition.

PEDOT-H₂O ink is formed by polymeric nanoparticles dispersed in water with diameter between 50 and 250 nm, and mean size equal to 120 nm as shown by DLS analysis presents in Fig. 1 (B). Due to the hydrophobic nature of PEDOT without additives such as PSS, this aqueous ink can be considered as a lyophobic dispersion, which means that is out of thermodynamic equilibrium [26,27]. However, based on the mean size of dispersed particles and on experimental zeta potential equal to +44.4 mV, PEDOT-H₂O ink has kinetical stability or metastability of months [26,27]. We have tracked PEDOT-H₂O stored in glass flasks, at low temperature ($\sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$), avoiding light and solvent evaporation, and PEDOT remains dispersed for at least four months, which exceeds by far the demand for applications and processability. After about four months, the aqueous ink usually starts to coagulate if maintained concentrated (1.145 g L^{-1}), however diluted samples can be stored without precipitation for longer periods as expected for lyophobic colloids, which are more stable at lower concentrations [26,27].

Iron(III) chloride and other iron(III) compounds have been extensively used as polymerizing agent for EDOT [1,16,24,25,28] in organic solvents or aqueous solutions, promoting monomer oxidation and polymerization. FeCl₃ can be solubilized in some organic and polar solvents like acetonitrile or can be suspended in nonpolar solvents like hydrocarbons [29–32]. Reduction potential of FeCl₃ is solvent-dependent varying from 0.771 V in aqueous solutions [33] of Fe³⁺ to more than 2.0 V in organic suspensions of solid FeCl₃, based on the potential of thiophene electrochemical oxidation [34]. These FeCl₃ organic suspensions have been used to polymerize compounds like thiophene and its derivatives [29–32,35,36], and the high oxidation power was used more recently to prepare micrometric graphene sheets in liquid-liquid interfaces based on benzene [37,38] or hexane [38] polymerization at environmental conditions.

In acetonitrile, FeCl₃ produces a red-dark solution with oxidizing power higher than the respective aqueous solution. Along with the higher tendency for monomer oxidation in relation to similar aromatic compounds as thiophene, this acetonitrile solution promotes EDOT oxidation and polymerization in few seconds immediately upon contact. Heterogeneous mixture formed after EDOT polymerization was stirred for 1 h, and then centrifuged and washed with fresh acetonitrile and water respectively to decrease metallic residues (see Experimental for details). Fig. 2 (A) presents results of thermogravimetric analysis obtained for solid PEDOT recovery after washing steps and dried at 100 °C.

There are four main thermal events, one endothermic and three exothermic as DSC curve shows. The first is water loss up to 125 °C observed for other PEDOT samples (endothermic) [15,17]. The other three events are referent to Cl loss up to 285 °C, and polymer degradation that occurs in two steps, one up to 370 °C and the second up to 650 °C, with maximum losses at 330 °C and 470 °C respectively [15]. Considering sample mass at 150 °C as 100% (dry mass), it is possible to estimate relative percentages of 6.7% and 93.3% (mass) for Cl and EDOT sub-units (considering EDOT without two hydrogens, abstracted after polymerization) respectively, corresponding to an approximate stoichiometry of [EDOT_{3.5}]⁺Cl⁻, or two chlorides for each seven EDOT units, which agrees with the structures reported for doped PEDOT samples [1, 22,23,39].

Remaining mass represents less than 0.5% as TGA curve shows, which indicates that inorganic components are minority and highlights the importance of the washing steps, especially the first one with acetonitrile. Such low content of metallic impurities is one distinct aspect of the ink PEDOT-H₂O reported in this work in comparison with most PEDOT samples from literature [15–18], since metallic compounds, like iron oxides, decrease electrical conductivity [19,20], efficiency in organic electronic devices and have been hindered other PEDOT applications since its discovery [1,16].

Low metallic content was also probed by Raman spectroscopy shown in Fig. 2 (B). Raman bands at 442, 576 and 991 cm⁻¹ are referent to oxyethylene ring deformation, and at 699 and 1116 cm⁻¹ are attributed

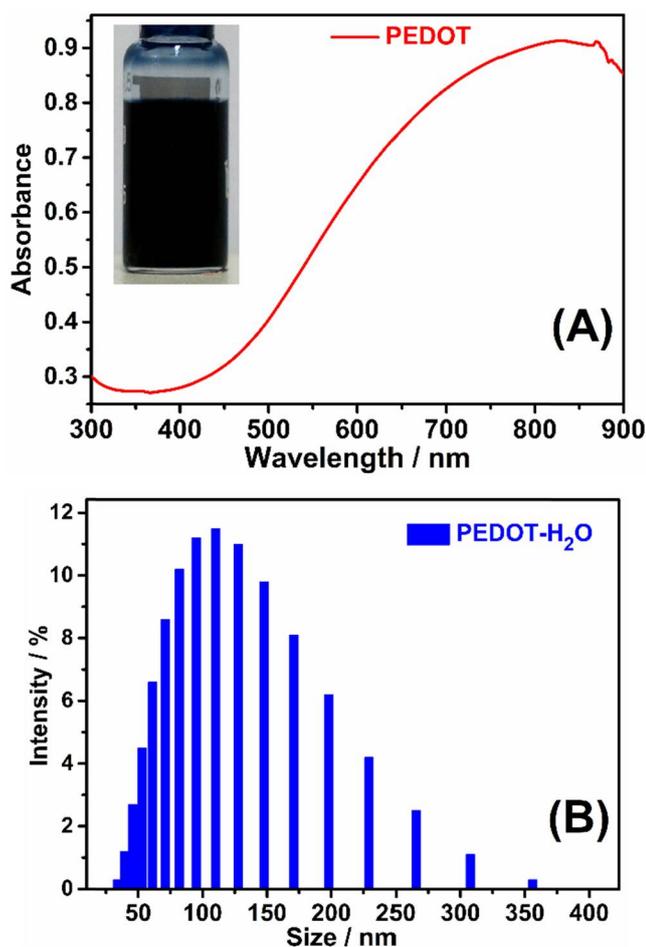


Fig. 1. UV-Vis-NIR spectrum of PEDOT-H₂O deposited on quartz substrate (A); Inserted: picture of PEDOT-H₂O inside a glass vial, showing the characteristic dark blue color of doped PEDOT; Result of DLS analysis presenting number of particles as a function of size (B). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

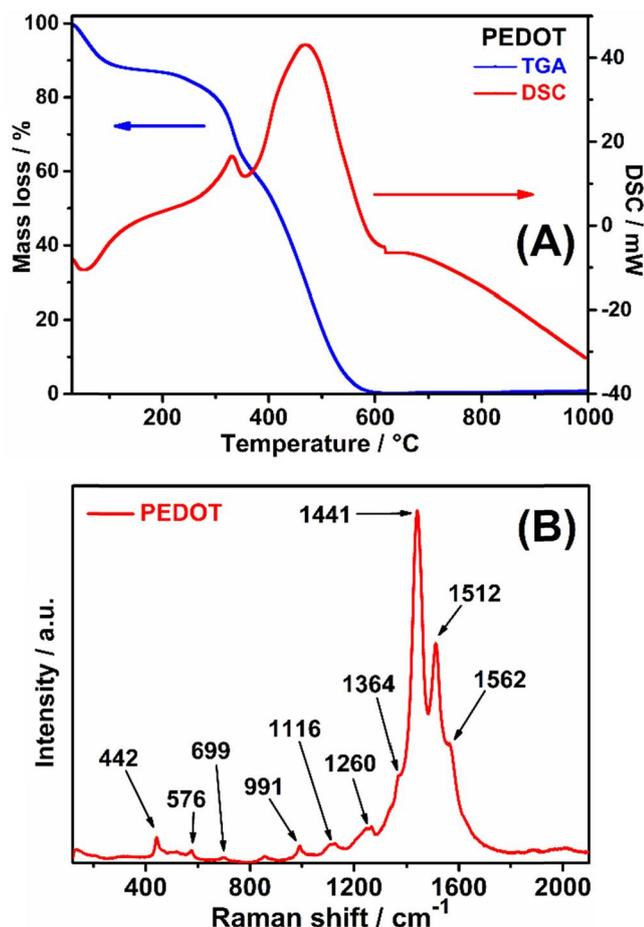


Fig. 2. Results of thermogravimetric analysis for solid PEDOT recovery after washing steps and dried at 100 °C, showing mass loss (TGA) and heat flow (DSC) as a function of temperature (A); Raman spectrum of PEDOT deposited on glass (B).

to C–S–C and C–O–C deformations [1,21–24,40–43]. Bands with intensity maximum at 1260 and 1364 cm^{-1} are referent to $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\alpha}$ inter-ring stretching and $\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\beta}$ stretching respectively [1,21–24,40–43]. Most intense bands are at 1441, 1512 and 1562 cm^{-1} and are attributed to $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$ symmetric stretching (1441 cm^{-1}) and to $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$ asymmetric modes [1,21–24,40–43]. High intensity of vibration modes referent to $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$ as well as bands positions at 1260 and 1441 cm^{-1} are indicative of oxidized PEDOT containing quinoid rings, which are present in the doped and conductive structure [1,21–23].

In organic media without anionic additives such as anionic surfactants or PSS, complexes like $[\text{FeCl}_4]^-$ have been reported as PEDOT counter-ions [1], but these compounds are unstable in water and produce cationic iron complexes as $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [44], therefore Cl^- anions are probably counter-ions of the PEDOT- H_2O ink. The absence of Raman bands at low-frequency region (e.g. lower than 400 cm^{-1}), which is the region characteristic of iron oxides and other inorganic compounds [45, 46], including complexes such $[\text{FeCl}_4]^-$, corroborates the thermogravimetric results of low impurity content (no metallic impurities) and the presence of Cl^- as counter-ions for PEDOT instead of iron complexes.

PEDOT- H_2O ink has stability similar to polyaniline (PANI) aqueous inks reported by Li and Kaner [47], which used hydrochloric acid solution to stabilize PANI for months without passivating agents and other additives. Similar to that report [47], PEDOT nanoparticles in PEDOT- H_2O ink are positively charged as shown by zeta potential measurements, which is in accordance with the polycationic nature reported for PEDOT samples [1], and these nanoparticles also do not have passivation agents attached to them surface. However, charge density of

PEDOT prepared in this work is controlled mainly by the oxidation degree of polymeric chains because no acid was used to disperse PEDOT nanoparticles, and these positive charges were produced during the polymerization process, probably by oxidation of PEDOT chains with reminiscent FeCl_3 .

In the oxidized state, PEDOT has polarons and bipolarons, which are positive charges within the polymeric chain [1,22–24,39,48–50]. As indicated by Raman and UV-Vis, the polaronic structure of PEDOT (doped) is dominant in the prepared PEDOT- H_2O ink in relation to neutral structure. Moreover, PEDOT- H_2O does not have metallic impurities and is composed mainly by positively charged PEDOT, negative ions (e.g. chloride), and deionized water (without acid), therefore the measured positive zeta potential can be attributed to polarons/bipolarons. Considering that PEDOT- H_2O ink is a lyophobic dispersion stabilized by electrostatic repulsion between double-layers of dispersed nanoparticles, such polarons and bipolarons can be attributed as responsible for colloidal stability of PEDOT- H_2O .

PEDOT- H_2O was deposited on glass substrates by airbrush technique. Substrates were heated and kept at about 58 cm from the droplets exit to improve homogeneity, and each deposition consists of applying the ink for some seconds and drying this layer before the next deposition. Fig. 3 shows pictures referent to electrodes obtained by airbrush deposition of PEDOT- H_2O conductive ink on glass substrates with five (A and C) or ten (B and D) depositions.

Pictures from Fig. 3 show the transparency typical of PEDOT thin films and the blue color, which is characteristic of doped state as previous confirmed by UV-Vis-NIR and Raman spectroscopies. All depositions resulted in conductive electrodes with polymer recovering the entire substrate over centimeter distances, and depositions performed with higher temperature (C, D) have formed darker electrodes than those conducted at lower one (A, B). UV-Vis-NIR spectra from Fig. 3 (E) show that both electrodes deposited at 120 °C have lower transmission in the entire spectral range than those prepared at 60 °C. Absorption in

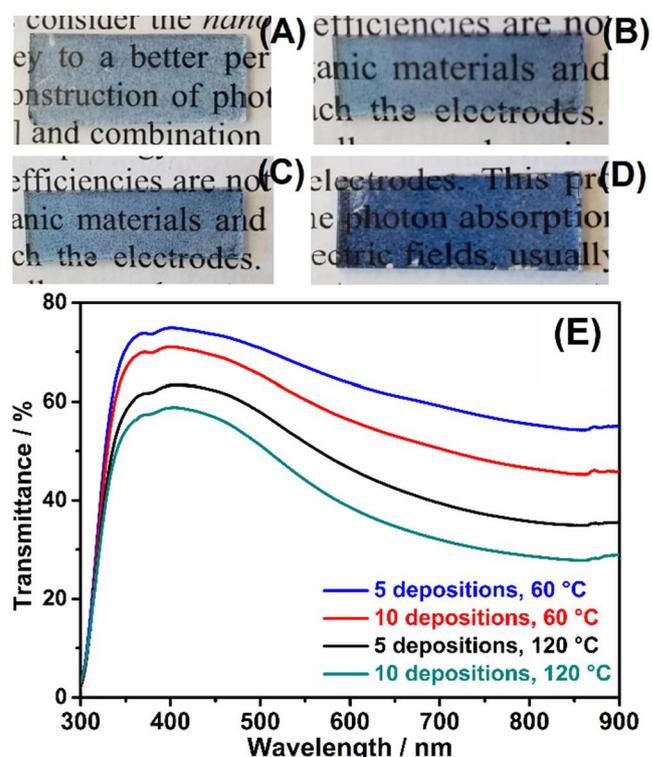


Fig. 3. Pictures of PEDOT electrodes prepared by airbrush using PEDOT- H_2O ink and glass substrates: five (A) and ten depositions (B) at 60 °C; five (C) and ten depositions (D) at 120 °C; UV-Vis-NIR spectra of PEDOT thin films deposited by airbrush on glass substrates (E).

wavelengths lower than 350 nm are due to glass substrate and the transmittance minima next to 850 nm are relative to polaron absorption shown in Fig. 1 (A).

Despite the visual aspect shown in pictures from Fig. 3, substrate recovery was further evaluated by SEM analysis because it has directly influence on thin films properties. Fig. 4 shows SEM images from thin films prepared with PEDOT-H₂O ink deposited on glass substrates with five and ten depositions at 120 °C.

SEM images of thin films prepared with five and ten depositions have the same aspect formed by spherical particles and by a continuous layer of polymer distributed and recovering the entire substrate, which corroborates the visual aspect observed in pictures from Fig. 3. Both films shown in Fig. 4 have similar aspect to the electrodes deposited at lower temperature. SEM images indicate that the spherical nanoparticles from PEDOT-H₂O ink are partially preserved after deposition, and the mean size of the sphere-like objects shown in Fig. 4 (A) is next to 160 nm, which is close to the particles mean size determined by DLS from Fig. 1 (B). The spherical aspect of PEDOT particles is only partially preserved, and part of the material seems to be fused into a continuous polymeric mass for both thin films. SEM image from Fig. 4 (B) reveals spheres less separated from each other in comparison to (A), and the deposited material appears like a less rough polymeric mass, probably due to the longer heat treatment performed during deposition process (heated during the 10 depositions).

This partial preservation of polymeric spheres revealed by SEM analysis corroborates two important aspects: the first one is the confirmation that PEDOT-H₂O is composed by spherical nanoparticles, probably due to the hydrophobic character; the second one is the colloidal character of the PEDOT-H₂O ink, formed by dispersed nanoparticles and not by soluble polymeric chains, which is related with the electrostatic stabilization and metastability of the aqueous ink, which coagulates after some months.

AFM and optical images of thin films prepared with PEDOT-H₂O ink deposited on glass substrates with five and ten depositions at 120 °C are shown in Fig. 5 and provide information about the homogeneity and substrate coverage complementary to pictures from Fig. 3 (A) (macro) and SEM images from Fig. 4 (microscale).

AFM images present in Fig. 5 (A,B) indicate that both thin films deposited at 120 °C have similar aspect, with polymer forming a rough and continuous layer over the entire substrate. Height distributions next each AFM image show maxima at about 197 and 179 nm for five (A) and ten (B) depositions respectively, but for five depositions height values varies up to 350 nm indicating less roughness in relation to thin film formed by ten depositions (up to 400 nm). Optical images from Fig. 5 (C, D) reveal that the darker regions observed in the picture from Fig. 3 are

accumulated material, which is consequence of the deposition procedure and responsible for the observed height variations in AFM. However, images from Fig. 5 (C,D) shows that PEDOT is covering the entire substrate, corroborating the previous discussion about polymer distributed over macroscopic distances (mm) and the results from SEM and AFM analysis.

Thickness, sheet resistance and electrical conductivity values are shown in Table 1. Electrical conductivity (σ) values were obtained multiplying the thickness (t) and the sheet resistance (R_s) of the PEDOT thin films obtained with PEDOT-H₂O.

R_s values were obtained in different points of the prepared thin films, revealing the uniformity and that these films have polymer distributed along the entire glass substrates, which corroborates the SEM results from Fig. 4. Increasing the number of depositions contributes to increase the thickness, and decreases both transmittance and sheet resistance as Table 1 shows. The thickness values reveal that even not being formed by soluble PEDOT chains as reported by Yano et al., [18] the conductive ink PEDOT-H₂O can produce thin films with similar thickness, but with much lower metallic content in relation to soluble PEDOT reported elsewhere [18]. Moreover, thickness values shown in Table 1 are in accordance with the height distributions presented in Fig. 5 (A,B). Electrical conductivity varies in opposite to sheet resistance and increases with the number of depositions, and both thin films deposited at 120 °C have higher conductivities than those deposited at 60 °C. The temperature of film formation is indeed important for the conductivity, the thickness of (10 depositions, 60 °C) samples are like (5 depositions, 120 °C) samples, but the last has one and a half the electrical conductivity value of the first. The differences of electrical conductivities for thin films composed of the same material (PEDOT) can be attributed to the increment in the film connectivity, which is affected by the amount of material deposited and by deposition temperature as cited. Increasing the amount of material (10 depositions) contributes to increase the number of conductive or percolation paths through the polymeric film.

About the influence of temperature on connectivity, TGA from Fig. 2 (A) shows that no degradation occurs at 120 °C, therefore this temperature can be used for depositions without damaging PEDOT chains. Moreover, TGA analysis also shows remaining water in the solid sample heated at 60 °C and, considering that sample analysed by TGA was dried at 100 °C, thin films deposited at lower temperature can maintain part of this adsorbed water, which contributes to weakening the interactions between polymer chains and can explain the lower conductivity for PEDOT films deposited at 60 °C. The results show that deposition temperature has a fundamental role on films properties in general not only in the conductivities, e.g. samples with the same number of depositions have distinct transmittance values, and the effects of deposition

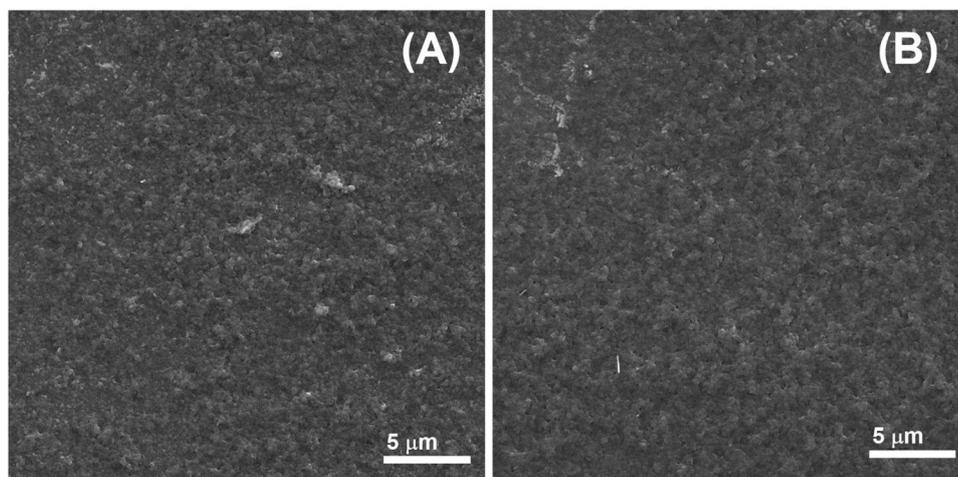


Fig. 4. SEM images of PEDOT thin films with five (A) and ten depositions (B), both deposited at 120 °C on glass substrates.

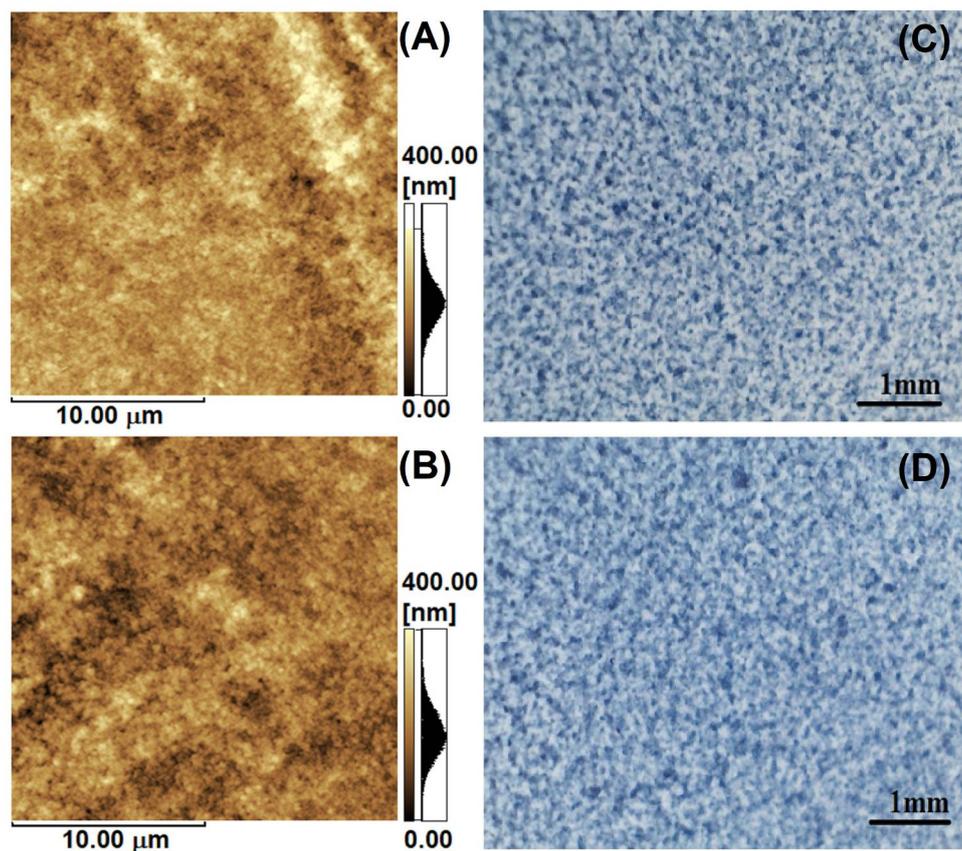


Fig. 5. AFM topography (A,B) and optical images (C,D) of PEDOT thin films with five (A,C) and ten depositions (B,D) deposited at 120 °C on glass substrates.

Table 1

Thickness (t), sheet resistance (R_s) and electrical conductivity (σ) of PEDOT thin films obtained by airbrush and with PEDOT-H₂O ink with the respective standard deviation.

Thin film	t / nm	R_s / $k\Omega \text{ sq}^{-1}$	σ / $S \text{ cm}^{-1}$
5 depositions, 60 °C	173 ± 20	21.4 ± 0.2	3 ± 1
10 depositions, 60 °C	218 ± 20	5.9 ± 0.2	8 ± 1
5 depositions, 120 °C	285 ± 20	3.1 ± 0.3	11 ± 2
10 depositions, 120 °C	353 ± 20	1.1 ± 0.2	26 ± 4

temperature on the PEDOT crystallinity and stacking of the polymeric chains are under investigation.

Conductivity values showed in Table 1 have orders of magnitude similar to some values reported in the literature. Salcedo-Abraira et al. [48] prepared PEDOT using anhydrous FeCl₃ and acetonitrile under inert atmosphere, obtaining a dark blue solid after 18 h stirred. The authors obtained electrical conductivity next to $7.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ for PEDOT samples, but their materials have at least 12% of residual mass even after washing steps with acetonitrile and water. Müller et al. [51] reported flexible and conductive membranes composed by PEDOT and nanocellulose, prepared by oxidative polymerization of EDOT using iron (III) p-toluenesulfonate. The authors obtained membranes with electrical conductivity of 1.5 S cm^{-1} and materials presented residual mass higher than 40%. Paradee and Sirivat [14] prepared PEDOT nanoparticles by oxidation of EDOT monomer, ammonium peroxydisulfate (APS) as oxidant and surfactants under stirring during about 76 h. The authors measured electrical conductivities up to 153.72 S cm^{-1} for PEDOT synthesized with 0.3 mol L^{-1} APS solution, with about 20% of residual mass at 800 °C.

Conductivities values reported here are not the best from the literature [14,18], but the aqueous ink PEDOT-H₂O was obtained by a fast

and simple procedure (overall ink preparation was conducted in about 3 h) and without passivant agents, which decrease electrical conductivity. The absence of metallic impurities is another remarkable property of the prepared samples, since they also can decrease the electrical performance of PEDOT. Transparent, conductive, and thin films prepared with PEDOT-H₂O ink by air-brush technique present polymer recovering the substrate over large distances. Therefore, PEDOT-H₂O is a promising ink to be applied in organic electronic devices since it is an environmentally friendly dispersion without toxic solvents or additives and has stability enough for storage and processability.

4. Conclusion

This study demonstrates a simple and fast way to prepared large quantities of a conductive aqueous PEDOT dispersion, formed by polymer nanoparticles dispersed in water, which presents stability for months generated by electrostatic repulsion between nanoparticles. PEDOT aqueous ink reported here remains stable without electrical insulators such as PSS or surfactants and does not present metallic residues that harm the electrical properties, which are both remarkable characteristics considering the literature about PEDOT synthesis and processing. This PEDOT ink was deposited using air-brush technique and has produced thin films with polymer distributed over macroscopic distances and with relatively high electrical conductivity and transmittance in visible region, which also highlights the great potential of this conductive ink and paves the way to more environmentally-friendly flexible electronics.

Authors contribution

MFFN, JPVD and ODLJ have performed experiments and characterization. AJGZ and LSR supervised the project. All authors have

discussed and interpreted the results and written the manuscript.

CRedit authorship contribution statement

Matheus F.F. das Neves, João Paulo V. Damasceno and Osvaldo D.L. Junior have performed experiments and characterization. Aldo J.G. Zarbin and Lucimara S. Roman supervised the project. All authors have discussed and interpreted the results and written the manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgments

The authors acknowledge CNPq, CAPES, Companhia Paranaense de Energia (COPEL), Fundação Araucária and INCT Nanocarbono for funding. We thank Centro de Microscopia Eletrônica (CME) for SEM images. MFFN thanks CNPq and JPVD thanks CAPES for the fellowship. We thank to Professor Camilla K. B. Q. M. de Oliveira for the AFM analysis.

This publication is dedicated to our great friend Osvaldo Donato Lourenço Junior that was working in this project with us and passed away before the publication of this article and before finishing his PhD.

Declaration of competing interest

References

- [1] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
- [2] Y. Liu, I. Murtaza, A. Shuja, H. Meng, Interfacial modification for heightening the interaction between PEDOT and substrate towards enhanced flexible solid supercapacitor performance, *Chem. Eng. J.* 379 (2020), 122326, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122326>.
- [3] B. Li, H. Lopez-Beltran, C. Situ, K.H. Skorenko, H. Zhou, W.E. Bernier, M. S. Whittingham, W.E. Jones, Vapor phase polymerized PEDOT/cellulose paper composite for flexible solid-state supercapacitor, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 1559–1568, <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02044>.
- [4] N. Hong, J. Xiao, Y. Li, Y. Li, Y. Wu, W. Yu, X. Qiu, R. Chen, H.-L. Yip, W. Huang, Y. Cao, Unexpected fluorescent emission of graft sulfonated-acetone-formaldehyde lignin and its application as a dopant of PEDOT for high performance photovoltaic and light-emitting devices, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 5297–5306, <https://doi.org/10.1039/C6TC01170E>.
- [5] P. Liu, C. Wang, D.-Y. Zhou, Q. Yuan, Y. Wang, Y. Hu, D. Han, L. Feng, WO_x@PEDOT core-shell nanorods: hybrid hole-transporting materials for efficient and stable perovskite solar cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 1742–1752, <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00277>.
- [6] J.-H. Yu, C.-H. Lee, H.-I. Joh, J.-S. Yeo, S.-I. Na, Synergetic effects of solution-processable fluorinated graphene and PEDOT as a hole-transporting layer for highly efficient and stable normal-structure perovskite solar cells, *Nanoscale* 9 (2017) 17167–17173, <https://doi.org/10.1039/C7NR03963H>.
- [7] S.H. Eom, S. Senthilarasu, P. Uthirakumar, S.C. Yoon, J. Lim, C. Lee, H.S. Lim, J. Lee, S.-H. Lee, Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer, *Org. Electron.* 10 (2009) 536–542, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.01.015>.
- [8] M.N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J.-P. Simonato, Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: a critical review, *Prog. Mater. Sci.* 108 (2020), 100616, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100616>.
- [9] L.V. Kayser, D.J. Lipomi, Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT:PSS, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1–13, <https://doi.org/10.1002/adma.201806133>.
- [10] O. Inganäs, Organic photovoltaics over three decades, *Adv. Mater.* 30 (2018), 1800388, <https://doi.org/10.1002/adma.201800388>.
- [11] M. Culebras, J.F. Serrano-Claumarchirant, M.J. Sanchis, K. Landfester, A. Cantarero, C.M. Gómez, R. Muñoz-Espí, Conducting PEDOT nanoparticles: controlling colloidal stability and electrical properties, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 19197–19203, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04981>.
- [12] H. Zhou, G. Liu, J. Liu, Y. Wang, Q. Ai, J. Huang, Z. Yuan, L. Tan, Y. Chen, Effective network formation of pedot by in-situ polymerization using novel organic template and nanocomposite supercapacitor, *Electrochim. Acta* 247 (2017) 871–879, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.078>.
- [13] J. He, J. Su, J. Wang, L. Zhang, Synthesis of water-free PEDOT with polyvinylpyrrolidone stabilizer in organic dispersant system, *Org. Electron.* 53 (2018) 117–126, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.11.035>.
- [14] N. Paradee, A. Sirivat, Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles via chemical oxidative polymerization, *Polym. Int.* 63 (2014) 106–113, <https://doi.org/10.1002/pi.4538>.
- [15] H. Inoue, N. Shimogama, M. Seike, K. Oyama, S. Mukai, S. Higashimoto, T. Hirai, Y. Nakamura, S. Fujii, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) grains synthesized by solvent-free chemical oxidative polymerization, *Chem. Lett.* 48 (2019) 968–970, <https://doi.org/10.1246/cl.190350>.
- [16] R. Corradi, S.P. Armes, Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Synth. Met.* 84 (1997) 453–454, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80828-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80828-4).
- [17] J.W. Choi, M.G. Han, S.Y. Kim, S.G. Oh, S.S. Im, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanoparticles prepared in aqueous DBSA solutions, *Synth. Met.* 141 (2004) 293–299, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00419-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00419-3).
- [18] H. Yano, K. Kudo, K. Marumo, H. Okuzaki, Fully soluble self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with an electrical conductivity greater than 1000 S cm⁻¹, *Sci. Adv.* 5 (2019), eaav9492, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav9492>.
- [19] J. Ouyang, “Secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices, *Displays* 34 (2013) 423–436, <https://doi.org/10.1016/j.displa.2013.08.007>.
- [20] M.A. Khan, S.P. Armes, Synthesis and characterization of micrometer-sized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated polystyrene latexes, *Langmuir* 15 (1999) 3469–3475, <https://doi.org/10.1021/la9815897>.
- [21] M. Łapkowski, A. Proń, Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - “in situ” conductivity and spectroscopic investigations, *Synth. Met.* 110 (2000) 79–83, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00271-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00271-4).
- [22] S. Garreau, G. Louarn, J.P. Buisson, G. Froyer, S. Lefrant, In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT), *Macromolecules* 32 (1999) 6807–6812, <https://doi.org/10.1021/ma9905674>.
- [23] S. Garreau, J.L. Duvail, G. Louarn, Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium, *Synth. Met.* 125 (2001) 325–329, [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00397-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00397-6).
- [24] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang, T. Abdiryim, The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–9, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-557>.
- [25] C.M. Madl, P.N. Kariuki, J. Gendron, L.F.J. Piper, W.E. Jones Jr., Vapor phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible substrates for enhanced transparent electrodes, *Synth. Met.* 161 (2011) 1159–1165, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.03.024>.
- [26] D.J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, fourth ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1992.
- [27] R.J. Hunter, Foundations of Colloid Science vol. 1, Oxford University Press, Oxford, UK, 1986.
- [28] M.G. Han, S.H. Foulger, 1-Dimensional structures of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): a chemical route to tubes, rods, thimbles, and belts, *Chem. Commun.* 1 (2005) 3092–3094, <https://doi.org/10.1039/b504727g>.
- [29] V.M. Niemi, P. Knuutila, J.-E. Österholm, J. Korvola, Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃, *Polymer* 33 (1992) 1559–1562, [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90138-M](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90138-M).
- [30] Y. Liu, N. Nishiwaki, K. Saigo, R. Sugimoto, Polymerization of 3-hexylthiophene with FeCl₃ in aromatic solvents, *Polym. Bull.* 72 (2015) 1817–1826, <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1373-9>.
- [31] T. Hirai, M. Sato, M. Kido, Y. Nagae, K. Kaetsu, Y. Kiyoshima, S. Fujii, T. Ohishi, K. L. White, Y. Higaki, Y. Teraoka, M. Nishibori, K. Kamitani, K. Hanada, T. Sugiyama, R. Sugimoto, K. Saigo, K. Kojio, A. Takahara, X-ray absorption fine structure study on the role of solvent on polymerization of 3-hexylthiophene with solid FeCl₃ particles, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 53 (2015) 2075–2078, <https://doi.org/10.1002/pola.27720>.
- [32] T. Hirai, Y. Nagae, K.L. White, K. Kamitani, M. Kido, T. Uchiyama, M. Nishibori, Y. Konishi, K. Yokomachi, R. Sugimoto, K. Saigo, T. Ohishi, Y. Higaki, K. Kojio, A. Takahara, Solvent free oxidative coupling polymerization of 3-hexylthiophene (3HT) in the presence of FeCl₃ particles, *RSC Adv.* 6 (2016) 111993–111996, <https://doi.org/10.1039/c6ra23178k>.
- [33] D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, eighth ed., W. H. Freeman and Company, New York, USA, 2010.
- [34] Y. Wei, C.-C. Chan, J. Tian, G.-W. Jang, K.F. Hsueh, Electrochemical polymerization of thiophenes in the presence of bithiophene or terthiophene: kinetics and mechanism of the polymerization, *Chem. Mater.* 3 (1991) 888–897, <https://doi.org/10.1021/cm00017a026>.
- [35] K. Yoshino, K. Nakao, R. Sugimoto, Poly(3-alkylthiophene) gel and its properties, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L490–L492, <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L490>.
- [36] K. Yoshino, S. Nakajima, H.B. Gu, R. Sugimoto, Absorption and emission spectral changes in a poly(3-alkylthiophene) solution with solvent and temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) L2046–L2048, <https://doi.org/10.1143/JJAP.26.L2046>.
- [37] R.V. Salvatierra, V.H.R. Souza, C.F. Matos, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Graphene chemically synthesized from benzene at liquid-liquid interfaces, *Carbon* 93 (2015) 924–932, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.016>.
- [38] L.C. Lopes, L.C. Da Silva, B.G. Vaz, A.R.M. Oliveira, M.M. Oliveira, M.L.M. Rocco, E.S. Orth, A.J.G. Zarbin, Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules, *Chem. Sci.* 9 (2018) 7297–7303, <https://doi.org/10.1039/c8sc02818d>.
- [39] M.M. de Kok, M. Buechel, S.I.E. Vulto, P. van de Weijer, E.A. Meulenkaamp, S.H.P. M. de Winter, A.J.G. Mank, H.J.M. Vorstenbosch, C.H.L. Weijtens, V. van

- Elsbergen, Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs, *Phys. Status Solidi* 201 (2004) 1342–1359, <https://doi.org/10.1002/pssa.200404338>.
- [40] A. Zhao, Z. Chen, X. Qu, C. Zhao, N. Gao, Recent advances in bioapplications of C-dots, *Carbon* 85 (2014) 309–327, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.045>.
- [41] H. Cho, W. Cho, Y. Kim, J.G. Lee, J.H. Kim, Influence of residual sodium ions on the structure and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), *RSC Adv.* 8 (2018) 29044–29050, <https://doi.org/10.1039/c8ra05150j>.
- [42] T. Lindfors, Z.A. Boeva, R.M. Latonen, Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide, *RSC Adv.* 4 (2014) 25279–25286, <https://doi.org/10.1039/c4ra03423f>.
- [43] W. Si, W. Lei, Z. Han, Y. Zhang, Q. Hao, M. Xia, Electrochemical sensing of acetaminophen based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composites, *Sensors Actuators, B Chem.* 193 (2014) 823–829, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.052>.
- [44] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, second ed., Butterworth-Heinemann, Woburn, USA, 2006.
- [45] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, sixth ed., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2009.
- [46] D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873–878, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B).
- [47] D. Li, R.B. Kaner, Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids, *Chem. Commun.* (2005) 3286–3288, <https://doi.org/10.1039/b504020e>.
- [48] P. Salcedo-Abraira, A. Santiago-Portillo, P. Atienzar, P. Bordet, F. Salles, N. Guillou, E. Elkaim, H. Garcia, S. Navalon, P. Horcajada, A highly conductive nanostructured PEDOT polymer confined into the mesoporous MIL-100(Fe), *Dalton Trans.* 48 (2019) 9807–9817, <https://doi.org/10.1039/c9dt00917e>.
- [49] C.H. Wu, T.M. Don, W.Y. Chiu, Characterization and conversion determination of stable PEDOT latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization, *Polymer* 52 (2011) 1375–1384, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.034>.
- [50] R. Chen, K. Sun, Q. Zhang, Y. Zhou, M. Li, Y. Sun, Z. Wu, Y. Wu, X. Li, J. Xi, C. Ma, Y. Zhang, J. Ouyang, Sequential solution polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using v2o5 as oxidant for flexible touch sensors, *iScience* 12 (2019) 66–75, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.01.003>.
- [51] D. Müller, R. Cercená, A.J. Gutiérrez Aguayo, L.M. Porto, C.R. Rambo, G.M. O. Barra, Flexible PEDOT-nanocellulose composites produced by in situ oxidative polymerization for passive components in frequency filters, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 8062–8067, <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4804-y>.

Apêndice **D**

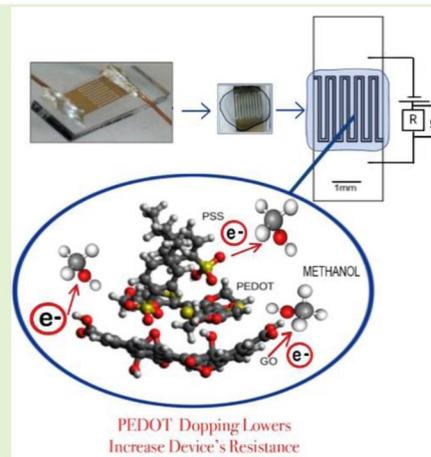
Artigo Publicado

O apêndice a seguir se refere ao artigo escrito com partes dos resultados demonstrados na tese. O artigo foi publicado no periódico *IEEE Sensors* - ISSN Digital 1558-1748.

Influence of Nanostructuring Sensors Based on Graphene Oxide and PEDOT:PSS for Methanol Detection

Leila S. M. Alves, Matheus F. F. das Neves, Leandro Benatto, Maria Karolina Ramos, Marcelo Eising, Camilla Karla B. Q. M. de Oliveira, Aldo J. G. Zarbin, Lucimara S. Roman

Abstract— Graphene oxide (GO) composites with conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) were applied as methanol vapor sensors. The active layer was prepared with neat polymer and its composites for different mixing ratios with GO. An optimal ratio was found with 3% (v/v) PEDOT:PSS in GO dispersion, and submitted to an additional sonication treatment to change the nanostructure. Devices with treated active layers showed higher responses when applied to methanol vapor sensors. The improved responses are related to differences found on composite surface. 2D materials improves the organization of polymer chains, changing PEDOT availability, number of functional groups and defects in GO. Theoretical analysis by density functional theory (DFT) simulations indicated that the average adsorption energy of methanol molecules is elevated, around -0.8 eV and a simple mechanism was proposed to explain the response (variation of the layer electrical resistivity in the presence of methanol). The adsorption of vapor molecules on active layer passivates the doping effect of PSS and GO on PEDOT, decreasing the number of empty states and consequently the conductivity along PEDOT chains. It was also observed that the passivation effect is much accentuated in composites than only in PEDOT:PSS, demonstrating the advantage of using GO composites to methanol vapor detection. Therefore, understanding the dependence of surface, vapor adsorption, and response signal, can improve the development of sensors to be used for gas detection in confined space.



Index Terms— Confined space; graphene oxide; PEDOT:PSS; methanol; gas sensor.

1. Introduction

OCCUPATIONAL accidents can occurring in confined spaces due poor air quality, insufficient or excess oxygen, and the presence of hazardous gases. Devices that allow monitoring the environment are very important and necessary [1]. Devices with fast response and recovery, selectivity, and the possibility to work at room temperature are important characteristics [2-4]. Many of the common active layers to gas sensors devices, such as palladium(II) chloride and molybdenum trioxide, presents limitations due to the high operating temperatures that varies from 150°C to 200°C [5]. In this scenario the use of conductive polymers and their composites are promising. Many of these materials are capable to detect a large range of gases at room temperature [6] and their response can be improved by doping with several chemical elements, such as carbon nanotubes, graphene oxide and other carbon allotropes [2]. Furthermore, the geometry of active layer materials directly influences in devices' response [7].

Many contaminants present in confined spaces are volatile organic compounds (VOCs) and can be detected using composites based on the aqueous conductive ink of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), named as PEDOT:PSS. This material is attractive due to its electrical and optical proprieties, owns easy workability and availability [8, 9]. Carbon-based structures are widely studied, especially in the

case of composite materials with conductive polymers. Graphene oxide (GO), for instance, presents a large surface area and several functional groups that provides its water dispersibility and interaction with other compounds. GO has already been used as an active layer in gas sensors and also as a co-catalyst active filter media for VOCs [10, 11].

In previous studies, small proportions of PEDOT:PSS were added to a GO aqueous dispersion to be used as electrode in organic photovoltaic devices, that presents better results when compared to neat PEDOT:PSS [12]. This improvement was due to the enhancement of electrical conductivity and optical transmittance provided by the organization between compounds. This is a result of the increased connectivity of thin films which contributes to decrease charge transfer time.

Correspondingly, combining PEDOT:PSS and GO materials is also interesting due to their applicability to gas detection in confined space. GO:PEDOT:PSS (GPP) composites have been applied as gas sensors' active layers at room temperature, showing promising results in detecting H_2 [13] and VOCs such as ethanol, methanol and acetone [14], presenting higher responses than neat PEDOT:PSS sensors.

Functional groups in GO weaken the coulombic attraction between PEDOT and PSS, being the changes in the surface a reason to provide a favorable interaction area between vapors/gases and active layer. Moreover, GO and PEDOT:PSS

interacts by π - π bonds, and when exposed to polar molecules such as methanol, the improved performance can be attributed to charge transfer through delocalized π -electron network [14].

The present study aims to analyze GPP composites to determine an optimal proportion between GO and PEDOT:PSS for use as active layer in methanol sensors with possible application in confined space. Furthermore, the sensitivity influence in function of thin film structure was evaluated for samples that followed a nanostructuring process. Density functional theory (DFT) simulations were performed to evaluate the electrical response mechanism due to interaction between active layer and monitored vapor [15, 16]. Calculations provided evidence of strong intermolecular interaction between methanol molecules and GPP layer, revealing interesting molecular-scale effects.

II. MATERIALS AND METHODS

Commercial PEDOT:PSS aqueous solution was acquired from Sigma-Aldrich in a concentration of 1.3 wt. % of polymer in water ($500 \mu\text{g L}^{-1}$ of PEDOT and $800 \mu\text{g L}^{-1}$ of PSS). Graphite is from Nacional de Grafite (Graflake 99580, 99.8% carbon). Deionized water ($18 \text{ M}\Omega$) was obtained in Elga Purelab Flex equipment.

GO was obtained by the exfoliation of graphite oxide (GrO) that was produced by graphite oxidation using Hummer's modified method as reported in the literature [17]. The experimental details of GrO production and GO aqueous dispersion by ultrasound bath are described in the electronic material supplementary (EMS). Bath sonicator is from Unique-USC, model 1880, with a frequency of 37 kHz and a potency of 154 W.

GO:PEDOT:PSS dispersions were prepared, by adding 1% (0.03 mL), 2% (0.06 mL), 3% (0.09 mL), 4% (0.12 mL), 5% (0.15 mL) and 10% (0.3 mL) (v/v) of PEDOT:PSS to 3 mL of GO aqueous dispersion followed by 24 h of magnetic stirring as reported by Borges et. al [18]. Material are named as GPP followed by the percentage of PEDOT:PSS addition. Nanostructuring process was applied to GPP 3%, that consists in sonicating the dispersion twice in ultrasound bath for 30 min, cooled with small ice portions added each 5 min, interspersing 20 minutes of magnetic stirring. The resulting composite from this additional procedure was named as GPPnano 3%.

Interdigitated electrodes were prepared on commercial glass slides by common photolithography as reported by Eising et. al [3], sputtered chromium followed by gold thin films, with an active area of 10 mm^2 and band spacing of $87 \mu\text{m}$. Electrical contacts were bonded to gold electrode with silver conductive epoxy adhesive (model 8331S-14G by MG Chemicals) followed by drying at 65°C in a vacuum oven for 3 hours. Different gas sensors were prepared by drop-casting $10 \mu\text{L}$ of active layer (GPP dispersions and neat PEDOT:PSS) on interdigitated electrodes followed by thermal annealing at 40°C for 5 minutes on a heating plate. Thereafter, the thin films were dried at room temperature for 24 h. All the processes were carried out under room atmospheric conditions. An example of interdigitated electrode with sensor active layer is disposed in Figure 1.

To characterize the sensors devices' response to methanol

(CH_3OH) in dry air, it was used a gas sensor characterization system, as presented in previous studies of Eising et. al [2, 3]. The samples were exposed to dry air cycles for 2 minutes, followed by mixing dry air plus defined methanol concentrations, for 3 minutes, monitoring the electrical resistance of the device. All devices were tested for 5 days distributed in 2 weeks, 6 times each day. The influence of humidity and temperature were also characterized.

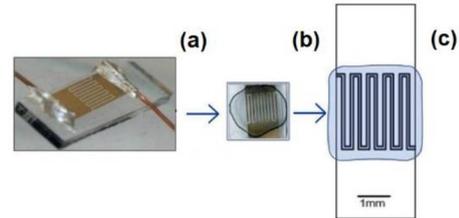


Fig. 1. Photographs of (a) Interdigitated electrode with electrical contact and (b) the device with active layer deposited. (c) is a schematic drawing showing the gas sensing device with its respective scale.

Raman spectra were acquired using a He-Ne laser of 632.8 nm from 130 to 3700 cm^{-1} on a Renishaw equipment with Imaging Microscope System 3000. It was acquired 15 spectra along different points on thin films deposited on glass substrates. Optical absorbance spectra were acquired in a UV-Vis-NIR Shimadzu equipment (UV-2450) from 200 to 900 nm , using air as blank. Average thickness values were acquired by profilometry using Veeco Dektak 150 equipment. Scanning Electronic Microscopy (SEM) images were acquired in a microscope from Tescan, model VEGA3 LMU operating at 10 kV and working distance of 5 mm , where the samples on glass were positioned on stubs with carbon conductive paper, being the electrical contact made with copper adhesive between glass and stub. Atomic Force Microscopy (AFM) topographic images were acquired on a Shimadzu microscope, model SPM-9700, using semi contact mode. Optical microscopy images for wettability measurement were acquired using a Anself $1000\times$ microscope.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Two devices for each composite were fabricated by drop casting the dispersions on interdigitated substrates, dried and tested 30 times. The response characterization consists on cycles of dry air intercalated with dry air plus $336 \times 10^3 \text{ ppm}$ of methanol at room temperature. Sensor response (S) is defined by equation 1:

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (1)$$

where R and R_0 are the device's electrical resistance exposed to analyzed vapor and under only dry air flux, respectively. The resulted value is presented as a percentage [3]. Figure 2 shows the response of different devices to methanol exposure and reveals that sensor fabricated with GPP 3% as active layer represents an optimum point, with highest response to detect alcoholic vapor and this is the sample that followed nanostructuring procedure described in Materials and Methods section. Both response and recovery times are presented on Table S1 of EMS.

GO interacts with PEDOT:PSS and their morphological

conformation can provide a better surface for gas adsorption resulting in a higher response for compound GPP when compared to neat PEDOT:PSS, which reassert that the morphology of active layer impacts on device's response [2, 12, 18]. Das Neves et. al [19] showed that despite the electrical insulator characteristic of GO, the interaction with PEDOT causes an orientation of polymer chains that can lower the charge transfer time and, consequently, enhances electrical conductivity of thin films. Also, GO sheets are exposed due to polymer segregation between PEDOT and PSS provided by the interaction between PEDOT and GO functional groups.

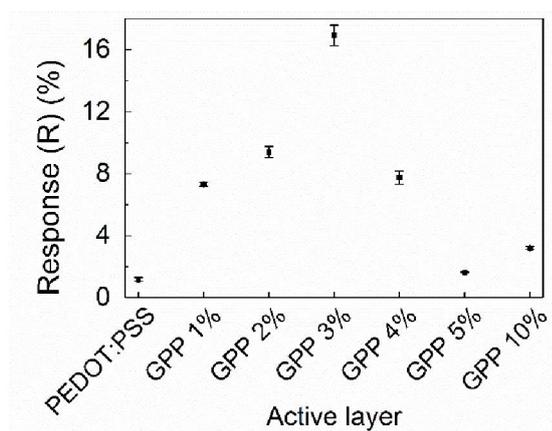


Fig. 2. Response of GPP different mix ratios to methanol. All measurements were done switching between the atmospheres of 336×10^3 ppm of methanol and dry air at room temperature (21°C).

Figure 3 presents SEM and AFM images of thin films fabricated by depositing the composites (a) GPP 4%, (b) GPP 5%, (c) GPP 3% and (d) GPPnano 3%. Other images of composites and control thin films for GO and PEDOT:PSS are shown in Figure S1 of EMS. GO presents a typical morphology, characterized by thin sheets with defined folds and edges [20] while PEDOT:PSS presents a smoother characteristic surface

[18]. In GPP 3%, 4% and 5% it is possible to observe a continuous and homogeneous film that has a rough surface as a result of the superposition between GO sheets and polymeric mass, being the reason of height variation. Differently, in GPPnano 3% it is observed a higher presence of clusters and isolated randomly distributed nodules, that can be associated with PEDOT, indicating a change in interactions between the components and exposing more PEDOT on thin films' surface as a result for nanostructuring process. The morphology variation on films regarding its structural formation can be related to different interactions that exist between PEDOT:PSS and GO. According to Adekoya et. al [22], the abundant π bonds in PEDOT and GO are indicative of affinity between these materials, promoting a $\pi-\pi$ interaction of GO functional groups with PEDOT chains. Furthermore, due to the presence of abundant hydrophilic groups, GO can also bind to PSS chains to form hydrophilic-hydrophilic bonds [21].

Differences observed in SEM and AFM images reveals that the thin films' structures are different after the nanostructuring process. This procedure can be responsible to expose GO or PEDOT and increase its availability on sample surface. Because of PEDOT and PSS present differences regarding hydrophobicity and GO is an amphiphilic molecule, it is expected that wettability changes if one of the materials become more available. Contact angle between a $10 \mu\text{L}$ water drop and the surface of thin films reveals that the nanostructured sample presents an angle 1.9 times larger than initial film, being 31° for GPPnano 3% and 16° for GPP 3% and the images can be accessed in Figure S2 of EMS. Despite both structures are classified as hydrophilic [22], it is clear that the nanostructured film presents a higher degree of hydrophobicity. Considering that GO presents amphiphilic properties and PEDOT and PSS are hydrophobic and hydrophilic polymers, respectively, the decrease in hydrophilicity can be associated to a higher availability of PEDOT on films' surface, corroborating the structures observed in SEM and AFM images.

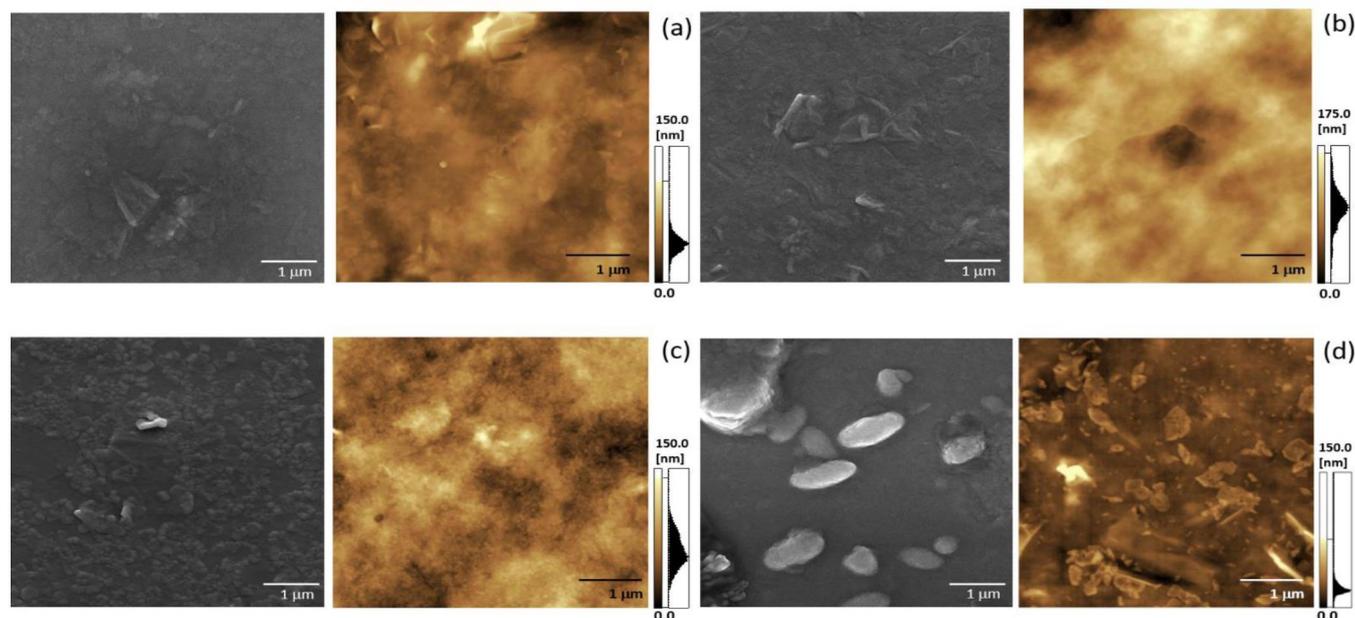


Fig. 3. SEM and AFM images of (a) GPP 4%, (b) GPP 5%, (c) GPP 3%, and (d) GPPnano 3%.

Figure 4 (a) presents UV-Vis-NIR absorption spectra for GPP 3% and GPPnano 3% samples. The pronounced band around 800 nm for nanostructured film can be associated with higher polarons availability in PEDOT-based structures [23]. Furthermore, the absence of an absorption band around 600 nm is an indicative of doped state because this is a specific band for neutral PEDOT [19, 24]. Each polaron can be associated to an adsorption site to interact with vapor/gases. So that, the nanostructuring process might facilitate the interaction between active layer and methanol vapor, indicating a better response for this specific sample. Figure S3 of EMS presents normalized absorbance spectra for GPP samples in the range between 200 and 300 nm, indicating the characteristics bands for GO and PEDOT:PSS.

Raman spectra for GPP 3% and GPPnano 3% are presented in Figure 4 (b). Analyzing GO bands in both materials, D band that regularly appears between 1200 and 1500 cm^{-1} cannot be identified because it is overlapped by the characteristic bands of PEDOT:PSS, and G band occurred at 1605 and 1607 cm^{-1} , that can be associated with $C_{sp2}-C_{sp2}$ interactions. Bands related to PEDOT:PSS were observed in GPP 3% sample at 1359 and 1443 cm^{-1} , being associated to deformational stretching $C_{\beta}-C_{\beta}$ and symmetric stretching $C_{\alpha}=C_{\beta}$ [18].

In GPPnano 3% the bands are observed at 1252 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} and 1570 cm^{-1} that can be associated to vibrational stretching between aromatic rings $C_{\alpha}-C_{\alpha}$, deformational stretching $C_{\beta}-C_{\beta}$ and symmetric and asymmetric stretching $C_{\alpha}=C_{\beta}$ [18]. The observed band shift from 1359 cm^{-1} to 1373 cm^{-1} indicates a shortening of conjugation length on PEDOT:PSS neutral parts [18, 25], and the band shift from 1443 cm^{-1} to 1450 cm^{-1} indicates the change from benzoid to quinoid structure in the thiophene ring of PEDOT [19, 26]. This implies a higher number of delocalized ions and increases the amount of available polarons in the material, that is in accordance with UV-Vis-NIR analysis. Furthermore, this shift for higher wavenumbers indicates the $\pi-\pi$ interaction of electron-rich GO and aromatic structures present in PEDOT, corroborating with the differences regarding morphological structures as discussed before [27]. Due to graphene oxide amphiphilic property, GO can interact both with PEDOT chains via $\pi-\pi$ interaction and with PSS chains because of hydrophilic-hydrophilic interaction. In this manner, these kinds of interactions may enable a phase segregation between PEDOT and PSS chains as observed by das Neves et. al [19]. In combination with the nanostructuring process, this might facilitate the formation of clusters and nodules observed in SEM and AFM images.

Presence of bands in a combined mode, 2D at 2680 cm^{-1} and D + G at 2900 cm^{-1} is pronounced in GPPnano 3% sample. These bands can be associated with more structural defects in the material induced by the additional treatment process [28]. 2D band can be associated with number of layers in GO, being an indicative that the nanostructuring process results in a higher stacking of GO layers. Moreover, this result can be evidence of segregation between the components of samples. In this case, Raman spectra demonstrate that GO bands are more easily observed at different points of the nanostructured film. Previous observed change in hydrophilicity properties of films and morphological differences are an indicate that the cylindrical

structures observed in SEM and AFM images are PEDOT, corroborating the results reported by das Neves et. al [19].

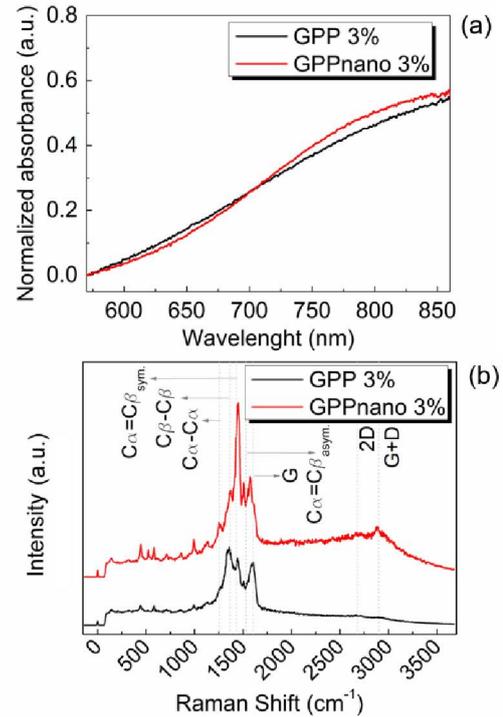


Fig. 4. UV-Vis-NIR absorption spectra for (a) GPP 3% and GPPnano 3%, (b) Raman spectra for GPP 3% and GPPnano 3%.

GO:PEDOT:PSS dispersions were deposited by drop casting on interdigitated gold electrodes to constitute the active layers of sensor devices. The highest response is associated to GPP 3% sample, where nanostructuring process was applied to investigate how it might influence the sensor response to methanol exposure. It is observed that GPPnano 3% presents differences on its surface compared to untreated sample using AFM and SEM characterization. Figure 5 (a) shows percentual response of GPP 3% and GPPnano 3% when exposed to 336×10^3 ppm of methanol and dry air at 21 °C. The response for GPP 3% is around 17%, while for nanostructured sample is 43%, corresponding to an increase of 2.5 times in response on detecting methanol after the nanostructuring process.

This increase in percentual response reasserts the fact that the active layer morphology contributes to sensor sensitivity quality. When nanostructuring process is applied, PEDOT and GO are exposed to adsorb methanol molecules and contributes to enhance the interaction and increase the adsorption sites either for larger surface area or the surface charge distribution.

Sensors composed of GPPnano 3% active layer were exposed to cycles of dry air and air plus 92×10^3 ppm methanol and five different air relative humidity (RH) being 0% RH (dry air), 20% RH, 40% RH, 60% RH and 80% RH. They were also exposed to cycles of dry air and air plus 92×10^3 ppm methanol performed under five different temperatures being 21 °C (room temperature), 30 °C, 40 °C, 50 °C and 60 °C. At temperatures higher than 60 °C the active layer initiates degradation because graphene oxide starts to reduce [17].

The increase in air humidity induced a raise in electrical resistance due to swelling effect where the film absorbs water vapor [29] changing sensor's resistance and increasing its

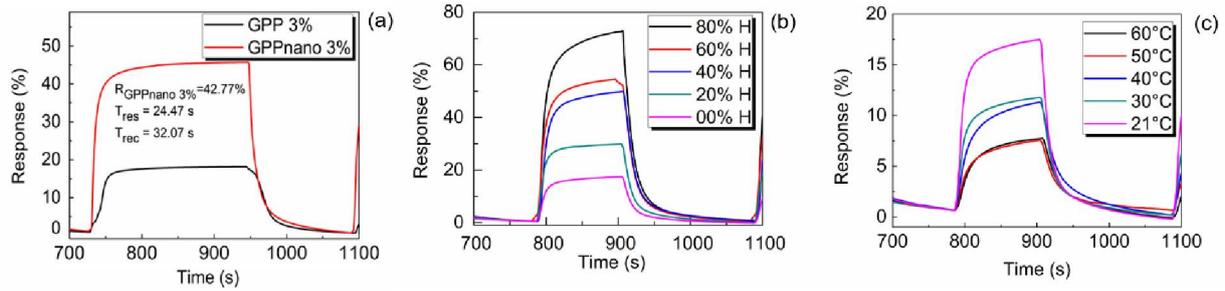


Fig. 5. (a) Response of GPP 3% and GPPnano 3% on detecting methanol, measurements were done switching between the atmospheres of 336×10^3 ppm of methanol and dry air at room temperature (21°C), (b) influence of air humidity for GPPnano 3%, measurements were done switching between the atmospheres of 92×10^3 ppm of methanol plus air humidity and dry air at room temperature (21°C) and (c) influence of temperature on the GPPnano 3% methanol gas sensor, measurements were done switching between the atmospheres of 92×10^3 ppm of methanol and dry air at indicated temperatures.

response, as shown in Figure 5 (b). Sensor's response increases proportionally to increment in air humidity, but the response became lower despite recovery time becomes faster, if compared to dry air results at 336×10^3 ppm of methanol as showed in figure 5 (a).

Figure 5 (c) shows curves for GPPnano 3% at different temperatures. Electrical resistance and sensor response to methanol vapor detection decreased as the temperature increased, indicating a semi-conductor aspect of the active layer. Moreover, response and recovery times increased when compared to sensors measured at room temperature. It is well known that PEDOT and PSS interacts in a core-shell structure. Water from aqueous dispersion might remain in samples and, because of that, in the present study the thin films followed a heating treatment as described in experimental section. But as exploited by das Neves et. al [23] at 40°C there is still water in films' structure. The additional temperature applied on devices can remove part of water in PEDOT:PSS, which decreases the size and area of boundary particles formed by PSS shell. Absence of water decreases tunneling distance and consequently increases electrical conductivity, resulting in the decrease of electrical resistance of the thin films [30-32].

When an electric current cross through the sample a temperature rise occurs locally, influencing the final sensor response [2]. To evaluate this influence, electrical resistance measurements as a function of temperature were investigated in a temperature range from 25°C to 50°C . These measurements corroborate with temperature effects described before for GPPnano 3% samples. When GO is combined with polymer it might absorb thermal energy, what contributes to reduce localized heating, preventing momentary degradation and loss of conductivity [2]. The consequence of this is a decrease in response to gas detection. The percentage variation between final and initial resistance is indicated by Δ in Figure S4 of EMS where all films showed low values, which does not indicate permanent degradation

Sensors with active layer GPPnano 3% and neat PEDOT:PSS were exposed to different methanol concentrations to measure their response and calculate Freundlich isotherms. With this procedure it is possible to confirm the gas-active layer interaction and adsorbent capacity of these materials [3]. Figure 6 (a) shows response of sensors to five different methanol concentrations, where the values can be accessed in Table S2 of EMS. C1 represents 92×10^3 ppm, while C2, C3,

C4 and C5 are referent to 168×10^3 , 288×10^3 , 378×10^3 and 447×10^3 ppm, respectively. The active layer materials are considered heterogeneous due to its morphological aspect observed in AFM and SEM images. As described by Eising et. al [3], by considering that the logarithm of gas concentration increases linearly with the logarithm of response, Freundlich isotherm can be calculated through equation (2):

$$\log \frac{R}{R_0} = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C \quad (2)$$

Where R_0 is the initial resistance value in dry air and R is the resistance value in air plus methanol. C is referent to gas concentration. K and n are constants, where the first is referent to adsorption capacity of active layer and the second indicates if the adsorption is favorable ($1 < n < 10$), or not. [6]. The values of n and K are calculated from fitting procedure.

Linear fits presented in Figure 6 (b) were obtained applying equation (3) on the values information represented in Figure 6 (a). For GPPnano 3%, $n = 5.16$ and $K = 0.12$ and for pure PEDOT:PSS $n = 28.18$ and $K = 0.65$. Based on these values, it is possible to state that GPPnano 3% active layer has a higher affinity on detecting methanol when compared to neat PEDOT:PSS. Fitting values are in accordance with previous results, where mixing GO and PEDOT:PSS results in sensors with higher response than PEDOT:PSS itself.

Table 1 presents organic sensors with different active layers that have been exploited in recent literature regarding the optimum temperature, response and recuperation times. Devices fabricated with carbon nanotube and zinc oxide (CNT/ZnO) and cobalt tetra oxide with single wall carbon nanotube ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SWCNT}$) present low response time, but the optimum temperature is high [33, 34] revealing that operating at room temperature is not feasible. Otherwise, devices using carboxylated multiwall carbon nanotubes with polyaniline nanotube composites (MWCNT/polyaniline nanotube), titanium carbide with PEDOT:PSS ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PEDOT:PSS}$) or polyindole are liable to work at room temperature but take long response and recovery times [35-37].

Moreover, the cited devices work at room temperature but are dependent of metal alloys on its composition [38]. GO with PEDOT:PSS active layer organic sensor presented in this study works at room temperature with satisfactory response and recovery times comparable to those presented in the literature.

Furthermore, the composition does not depend on metal alloys, which characterizes an advantage for gas detection in confined space since the fabrication procedure becomes simplified.

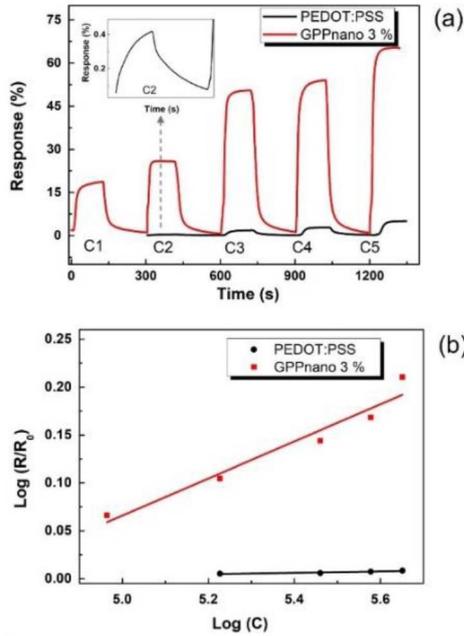


Fig. 6. Freundlich Isotherm by (a) Response of the sensors to different methanol concentrations, and (b) logarithm of R/R_0 as a function of the logarithm of methanol concentration. The linear fit yields the parameters for Freundlich adsorption isotherm. All measurements were performed switching between the atmospheres of different methanol concentrations and dry air at room temperature (21°C).

The best proportion observed in the present study is 3% of PEDOT:PSS mixture to GO aqueous dispersion. GPP 3% showed a differentiated surface and presented a better electrical response to methanol when compared with other tested proportions. Then the dispersion followed a nanostructuring procedure that provided an additional phase segregation and exposed PEDOT polymeric mass, enhancing its availability on films' surface. However, the nanostructuring procedure created more structural defects on active layer leading to increase initial resistance (R_0) of these sensors. This is an observation from wettability test, Raman and UV-VIS-NIR spectra, SEM and AFM images.

TABLE I
COMPARISON OF SENSORS BASED ON OXIDES OR ORGANIC ACTIVE LAYER

Active layer	Optimum temperature ($^\circ\text{C}$)	Response time (min)	Recuperation time (min)	Ref.
CNT/ZNO	150	0.17	0.40	[33]
Co_3O_4 /SWCNT	300	2.5	2.67	[34]
Carboxylated MWCNT/polyaniline nanotube	25	1.00	1.50	[35]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PEDOT:PSS	Room temperature	5.00	10.00	[36]
Polyindole	Room temperature	30.00	12.00	[37]
Nafion	25	11.90	11.90	[38]
GO:PEDOT:PSS	Room temperature	0.41	0.53	This work

Electrical resistivity (ρ) can be calculated using equation (3)

where device transversal area (A) and interdigitated path length (L) are considered constant and equal to $8.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$ and 26.1 mm, respectively. Taking the initial resistance values (R_0) of 199Ω for GPP 3% and $3.5 \text{ k}\Omega$ for GPPnano 3%, ρ values were calculated being $6.4 \times 10^{-5} \Omega \text{ mm}$ and $1.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ mm}$ for GPP 3% and GPPnano 3%, respectively.

$$\rho = \frac{R_0 \times A}{L} \quad (3)$$

It is observed that nanostructured sample increased the resistivity in two orders of magnitude when compared to GPP 3%. Values of other mixture percentages between GO and PEDOT:PSS can be accessed in Table S3 on EMS. This result is expected, since structural defects are related to charge carriers pathways, that in general difficult the mobility and impacts on electrical resistance and resistivity. Noriega et. al [39] have discussed that disorder and aggregation are not always bad for charge movement whereas in the short range between intermolecular aggregates is enough to promote efficient long range charge transportation. Consequently, long polymer chains can connect in ordered regions without significant conjugation loss. This might lead to the significantly increment in response to methanol vapor induced by the additional procedure, where although electrical conductivity has decreased, charge transfer still occurs after samples' nanostructuring. With this procedure, GPPnano 3% might presents more available adsorption sites that enhances the device's efficiency. Through Freundlich model it was found that GPPnano 3% presents higher affinity with methanol compared to neat PEDOT:PSS, indicating that this material contributes expressively to methanol adsorption and enhances the vapor sensor response.

A. Theoretical analysis using density functional theory (DFT)

A computational model was used to perform theoretical analysis. Details of DFT calculations are presented in EMS document. Figure S5 and S6 shows the ground state optimized geometry for the isolated materials and during the interaction, obtained through computational simulations, of PEDOT:PSS and GO:PEDOT:PSS structures without and with methanol molecules. Methanol molecules are shown in blue for better visualization. From the simulations, it was possible to verify a preferential interaction of methanol with the oxygens present in PSS, PEDOT and GO. Specifically, it has been found that the hydrogen-bonded to oxygen in methanol molecule is attracted to oxygen atoms. For PEDOT:PSS/Methanol and GO:PEDOT:PSS/Methanol structures, the average adsorption energies of methanol molecules are similar, slightly fluctuating depending on the amount of molecules. As shown in Figure 7 (a), average absorption energy around -0.8 eV was obtained for both systems, which can be considered high values [40]. This is an interesting result that demonstrates a great potential of materials for efficient methanol adsorption. Using more methanol molecules in DFT simulations would greatly increase the computational cost, making calculations unfeasible.

It is known that the doping effect of PSS on PEDOT increases the number of empty states and facilitates hole motion when subjected to an electric field [41]. It has recently been

proposed that the presence of water molecules in surrounding atmosphere passivates the doping effect of PSS on PEDOT, decreasing the number of empty states and consequently the electrical conductivity along PEDOT chain [42]. This mechanism may also be occurring here with methanol molecules. This is a motivation to evaluate charge on PEDOT by DFT simulations as methanol molecules are added. First looking at results in the absence of methanol molecules, simulations showed that GO causes small additional doping in PEDOT that corroborates the obtained results by das Neves et. al [19]. This result can be seen in figure 7 (b) and indicates that mixing GO with PEDOT:PSS can increase the concentration of empty states in PEDOT. This finding corroborates our previous measurements that showed a higher availability of polarons in GPP composites than neat PEDOT:PSS, inferred by UV-Vis-NIR and Raman spectra. Regarding the influence of methanol molecules, it is observed that the passivation effect exists and is much more accentuated in GO:PEDOT:PSS than PEDOT:PSS. This result indicates that methanol molecules can disrupt more strongly the doping of PEDOT when GO is present. Consequently, the presence of methanol in the atmosphere can cause a more pronounced increase in electrical resistance values of GO:PEDOT:PSS composite compared to neat PEDOT:PSS. These results are in accordance with observed response and efficiency of methanol sensors based on GPP and PEDOT:PSS active layers, where in the presence of alcoholic vapor, GPP samples indicates a higher increment in resistance values and, consequently, sensors' efficiency. The observed experimental results validate DFT analysis that helped to interpretate and evaluate the sensitivity mechanism presented in this study.

IV. CONCLUSION

PEDOT:PSS and its combination with Graphene Oxide to form the water-based conductive ink GPP were used as active layer for organic methanol vapor sensor fabricated by drop casting the composites on interdigitated electrodes. Real-time electrical resistance monitoring measurements when exposed to alcoholic vapor indicates that the best rate is adding, in volume, 3% of PEDOT:PSS into GO aqueous dispersion to obtain higher sensor efficiency. This is associated to the interaction between GO sheets and PEDOT:PSS that provides a surface morphological conformation favorable for gas adsorption when compared to neat PEDOT:PSS.

GO induces a phase segregation between PEDOT and PSS that orientates the conductive polymer chains and lowers the charge transfer time, enhancing electrical conductivity. Furthermore, SEM and AFM images reveals that nanostructuring procedure induces morphological differences that enhances the response values up to 2.5 times as a result of additional phase segregation that exposes PEDOT and GO sheets in a cluster format. This is due to enhancement of the interaction between active layer and monitored vapor that increases the interactive surface and creates more adsorption sites by raising polaron availability on films' surface. Those results are conclusions from wettability measurements, Raman and UV-Vis-NIR spectra. Additionally, the sensors were submitted to different temperatures and humidity measurements, indicating that they can work at room temperature and under confined space conditions, being the response and recuperation times comparable to other reported in

literature. Freundlich isotherm indicates that GPPnano 3% presents a higher affinity with methanol than PEDOT:PSS, reassuring that this obtained material presents an expressive increase on methanol adsorption and vapor sensor response. Therefore, GPP-based sensors can be considered for methanol vapor detection in confined space.

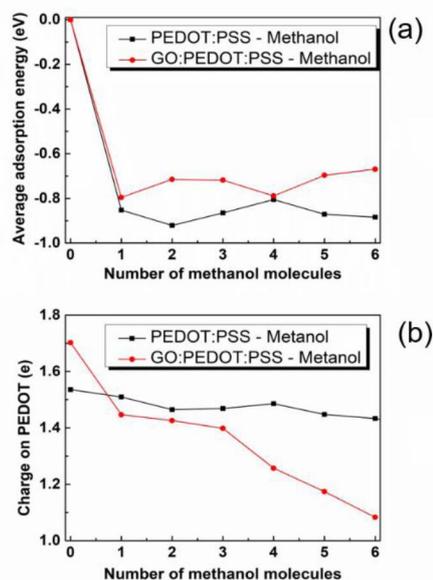


Fig. 7. (a) Average adsorption energy of methanol molecules. (b) Charge variation on PEDOT with increasing methanol molecules.

DFT analysis reveals that GO induces an additional doping effect on PEDOT, contributing to enhance electrical conductivity values and charge carriers' availability, being in accordance with polaron increment observed by experimental results. During the exposition to methanol molecules, theoretical results indicates that both PEDOT:PSS and GPP presents the same interaction mechanism, where a fraction of positive charges of PEDOT is consumed, resulting in a dedoping process. Hence, methanol molecules passivate the doping effect of PSS and GO in PEDOT. In GPP samples this effect is pronounced, corroborating with experimental results as the polaron availability is higher than neat PEDOT:PSS and helps to understand the increment on electrical resistance values during methanol exposure, being higher for GPP samples.

APPENDIX

Electronic material supplementary (EMS) is attached with details regarding preparation of GO aqueous dispersion and DFT theoretical analysis details. Also brings values of devices' response and time recovery and response in function of methanol concentration. Additional SEM and AFM images and optical absorbance spectra can be found in EMS. Moreover, it is presented images of thin films to infer wettability angles, curves of temperature degradation on different active layers and information regarding thickness, resistivity and initial resistance.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge Federal University of Paraná,

CNP_q, SISNANO2.0, CAPES and INCT Nanocarbon for funding. We thank Professor Sergio Humberto Domingues from MackGraphe - Mackenzie Institute for Research in Graphene and Nanotechnology for Raman Spectra, CAPES and FINEP/CT-INFRA for UV-VIS-NIR spectra.

REFERENCES

1. Naghavi K, Z., et al., *Exploring the Contributory Factors of Confined Space Accidents Using Accident Investigation Reports and Semistructured Interviews*. Safety and Health at Work, 2019. **10**(3): p. 305-313.
2. EISING, M., et al., *The role of carbon nanotubes on the sensitivity of composites with polyaniline for ammonia sensors*. Carbon Trends, 2021. **3**: p. 100026.
3. Eising, M., et al., *Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **245**: p. 25-33.
4. CAVA, C.E., et al., *Iron-and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices*. Chemical Physics Letters, 2007. **444**(4-6): p. 304-308.
5. CRETU, V., et al. *Hydrogen Gas Sensor Based on Nanograined Pd/a-MOO₃ Belts*. in *3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, 2016. Springer.
6. JUBINVILLE, P., et al. *Selective in-plane Fabry-Pérot gas sensor functionalized with polymer*. in *Optical MEMS and Nanophotonics (OMN), 2017 International Conference on*. 2017. IEEE.
7. CHEN, J., et al., *α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications*. Advanced Materials, 2005. **17**(5): p. 582-586.
8. VIGNA, L., et al., *The effects of secondary doping on ink-jet printed PEDOT: PSS gas sensors for VOCs and NO₂ detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **345**: p. 130381.
9. LV, D., et al., *Enhanced flexible room temperature ammonia sensor based on PEDOT: PSS thin film with FeCl₃ additives prepared by inkjet printing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **298**: p. 126890.
10. YU, L., et al., *Adsorption of VOCs on reduced graphene oxide*. Journal of Environmental Sciences, 2018. **67**: p. 171-178.
11. ROSO, M., et al., *Nanostructured photocatalysts based on different oxidized graphenes for VOCs removal*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(36): p. 9980-9992.
12. LIMA, L.F., et al., *Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016. **49**(10): p. 105106.
13. ZHENG, Y., et al., *Chemically modified graphene/PEDOT: PSS nanocomposite films for hydrogen gas sensing*. Carbon, 2015. **81**: p. 54-62.
14. HASANI, A., et al., *Sensor for volatile organic compounds using an interdigitated gold electrode modified with a nanocomposite made from poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) and ultra-large graphene oxide*. Microchimica Acta, 2015. **182**(7-8): p. 1551-1559.
15. BECK, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys, 1993. **98**(7): p. 5648-6.
16. SINGH, S.K., X. CRISPIN, and I.V. ZOZOULENKO, *Oxygen reduction reaction in conducting polymer PEDOT: Density functional theory study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(22): p. 12270-12277.
17. MEHL, H., et al., *Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite*. Química Nova, 2014. **37**(10): p. 1639-1645.
18. BORGES, B.G.A., et al., *Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and PEDOT: PSS composites*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(2): p. 736-743.
19. DAS NEVES, M.F.F., et al., *Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/PEDOT: PSS electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics*. Journal of Applied Physics, 2019. **126**(21): p. 215107.
20. STANKOVICH, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
21. ADEKOYA, G.J., R.E. Sadiku, and S.S. Ray, *Nanocomposites of PEDOT: PSS with Graphene and its Derivatives for Flexible Electronic Applications: A Review*. Macromolecular Materials and Engineering, 2021. **306**(3): p. 2000716.
22. BELYAEVA, L.A. and G.F. SCHNEIDER, *Wettability of graphene*. Surface Science Reports, 2020. **75**(2): p. 100482.
23. das Neves, M.F.F., et al., *Conductive ink based on PEDOT nanoparticles dispersed in water without organic solvents, passivant agents or metallic residues*. Synthetic Metals, 2021. **272**: p. 116657.
24. YEMATA, T.A., et al., *Modulation of the doping level of PEDOT: PSS film by treatment with hydrazine to improve the Seebeck coefficient*. RSC Advances, 2020. **10**(3): p. 1786-1792.
25. TOTO, E., et al., *UV-induced modification of PEDOT: PSS-based nanocomposite films investigated by Raman microscopy mapping*. Applied Surface Science, 2020. **513**: p. 145839.
26. JEONG, W., et al., *Enhancing the conductivity of PEDOT: PSS films for biomedical applications via hydrothermal treatment*. Biosensors and Bioelectronics, 2021. **171**: p. 112717.
27. Du, F.-P., et al., *PEDOT:PSS/graphene quantum dots films with enhanced thermoelectric properties via strong interfacial interaction and phase separation*. Scientific Reports, 2018. **8**(1): p. 6441.
28. XU, T. and L. SUN, *Structural defects in graphene*, in *Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures*. 2018, Elsevier. p. 137-160.
29. ZENG, F.-W., et al., *Humidity sensors based on polyaniline nanofibres*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **143**(2): p. 530-534.
30. ZHOU, J., et al., *The temperature-dependent microstructure of PEDOT/PSS films: insights from morphological, mechanical and electrical analyses*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(46): p. 9903-9910.
31. ZHANG, Y. and Y. CUI, *Development of flexible and wearable temperature sensors based on PEDOT: PSS*. IEEE Transactions on Electron Devices, 2019. **66**(7): p. 3129-3133.
32. ŠTULÍK, J., et al., *Comparison of organic thermistors based on PEDOT: PSS and PEDOT: tos thin films under various thermal and humidity conditions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **275**: p. 359-366.
33. SINHA, M., et al., *Material dependent and temperature driven adsorption switching (p-to n-type) using CNT/ZnO composite-based chemiresistive methanol gas sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **336**: p. 129729.
34. CHINH, N.D., et al., *Hole-supply-rate-controlled methanol-gas-sensing reaction over p-type Co₃O₄/single-walled carbon nanotube hybrid structures*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021. **326**: p. 128956.
35. BORA, A., et al., *A room temperature methanol vapor sensor based on highly conducting carboxylated multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanotube composite*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **253**: p. 977-986.
36. WANG, X., et al., *Ti₃C₂T_x/PEDOT: PSS hybrid materials for room-temperature methanol sensor*. Chinese Chemical Letters, 2020. **31**(4): p. 1018-1021.
37. PHASUKSOM, K., W. Prissanaroon-Ouajai, and A. Sirivat, *Electrical conductivity response of methanol sensor based on conductive polyindole*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. **262**: p. 1013-1023.
38. LI, W., et al., *Nafion-based methanol gas sensor for fuel cell vehicles*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020. **311**: p. 127905.
39. NORIEGA, R., et al., *A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers*. Nature materials, 2013. **12**(11): p. 1038-1044.
40. ZHAO, Y., et al., *Methane Adsorption Properties of Mn-Modified Graphene: A First-Principles Study*. Advanced Theory and Simulations, 2020. **3**(6): p. 2000035.
41. GUEYE, M.N., et al., *Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review*. Progress in Materials Science, 2020. **108**: p. 100616.
42. HOSSEIN-BABAEI, F., T. AKBARI, and B. HARKINEZHAD, *Dopant passivation by adsorbed water monomers causes high humidity sensitivity in PEDOT: PSS thin films at ppm-level humidity*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. **293**: p. 329-335.

Apêndice	E
----------	----------

Artigo Publicado

O apêndice a seguir se refere ao artigo escrito com partes dos resultados demonstrados na tese. O artigo foi publicado no periódico *Frontiers in Carbon* - ISSN Digital 2813-4192.



OPEN ACCESS

EDITED BY

Anthony B. Dichiara,
University of Washington, United States

REVIEWED BY

Chi-Hsien Huang,
Ming Chi University of Technology, Taiwan
Octavian Buiu,
National R&D Institute for
Microtechnologies-IMT Bucharest, Romania

*CORRESPONDENCE

Matheus F. F. das Neves,
✉ matheusneves@gmail.com
Lucimara S. Roman,
✉ lucimara.roman@ufpr.br

RECEIVED 07 December 2023

ACCEPTED 17 January 2024

PUBLISHED 02 February 2024

CITATION

das Neves MFF, Mukim S, Ferreira MS and Roman LS (2024), Mechanisms of methanol detection in graphene oxide and conductive polymer active layers for gas sensing devices. *Front. Carbon* 3:1352122. doi: 10.3389/frcarb.2024.1352122

COPYRIGHT

© 2024 das Neves, Mukim, Ferreira and Roman. This is an open-access article distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.

Mechanisms of methanol detection in graphene oxide and conductive polymer active layers for gas sensing devices

Matheus F. F. das Neves^{1*}, Shardul Mukim², Mauro S. Ferreira^{2,3} and Lucimara S. Roman^{1*}

¹Department of Physics, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná, Brazil, ²School of Physics, Trinity College Dublin, Dublin, Ireland, ³Centre for Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices (CRANN) and Advanced Materials and Bioengineering Research (AMBER) Centre, Trinity College Dublin, Dublin, Ireland

The admixture of PEDOT:PSS with Graphene Oxide (GO) in precise proportions achieves a substantial reduction in electrical resistivity, thereby augmenting its suitability as an electrode in organic devices. This study explores the electrical and morphological attributes of commercial PEDOT:PSS and chemically synthesized aqueous PEDOT ink when both are combined with GO. The investigation extends to the application of these conductive inks as active layers in flexible methanol sensing devices. Notably, a resistivity minimum is observed in the case of GO: PEDOT:PSS 78%, while the highest response to methanol is attained with GO: PEDOT:PSS 68%. To establish a theoretical underpinning for these findings, and to understand the interaction between gas/vapors with nanostructured materials, a model rooted in Kirchhoff's Circuit approach is developed, with the aim of elucidating the factors behind the resistivity minimum and response maximum at distinct specific mass ratios between PEDOT and GO. Calculating the equivalent resistivity and response of the systems, the positions of minimum and maximum points are in agreement with the experimental data. Furthermore, the influence of PSS in the samples is examined, unveiling diverse interaction mechanisms between methanol molecules and the active layer, resulting in varying signals during the exposure to alcoholic vapor. The theoretical model is subsequently applied to these systems, demonstrating qualitative and quantitative agreement with the experimental results.

KEYWORDS

PEDOT, graphene oxide, gas sensor, nodal analysis, organic electronics

1 Introduction

Poly (3,4-ethylenedioxythiophene), commonly referred to as PEDOT, stands out as one of the most widely utilized conductive polymers in the realm of organic electronics. Its prevalence owes itself to its inherent attributes of high electrical conductivity, partial transparency and flexibility [Anand et al. \(2021\)](#); [das Neves et al. \(2019\)](#); [Nie et al. \(2023\)](#). However, the hydrophobic nature of this polymer necessitates its processing in polar solvents, including water. This requirement leads to the blending of PEDOT with soluble molecules and necessitates the use of additional additives to stabilize dispersion. Notably, the most prevalent combination involves polystyrene sulfonate, denoted as PSS, resulting in the composite PEDOT:PSS. The addition of an excess of PSS serves to increase the PEDOT

concentration in water, facilitating dispersion and enabling the commercialization of conductive inks in varying concentrations. Numerous studies in the literature highlight the utility of PEDOT:PSS in the domain of organic electronic devices.

In the context of Organic Photovoltaics (OPVs), PEDOT:PSS has found application both as a semi-transparent electrode [Lee et al. \(2020\)](#) and as a hole transport layer [Miranda et al. \(2021\)](#); [Chang et al. \(2023\)](#); [de Jesus Bassi et al. \(2021\)](#). This polymeric conductive ink has also found relevance in other devices, including batteries [del Olmo et al. \(2022\)](#), supercapacitors [Yoonessi et al. \(2019\)](#), and Organic Light Emitting Diodes (OLED) [Cinquino et al. \(2022\)](#); [Gu et al. \(2019\)](#). Moreover, in organic gas sensing devices, this material serves as an active layer, enabling interactions with specific gases or vapors. For instance, [Pasupuleti et al. \(2021\)](#) have proposed the combination of these materials to detect Nitrogen Dioxide (NO₂). Similarly, [Alves et al. \(2022\)](#) have demonstrated the use of PEDOT:PSS and graphene oxide for monitoring methanol in confined spaces and, unlike the present study, it showed how a nanostructuring process affects the devices' efficiency.

Particularly in recent years, advancements in deposition techniques have allowed for the fabrication of flexible devices. Conductive polymers and their derivatives play a pivotal role in this regard, as their application as inks enables deposition methods such as casting, spin coating, and slot-die coating. The inherent flexibility of these materials facilitates large-scale production through techniques like roll-to-roll, an industrial method that demands robust and flexible substrates. Consequently, these devices exhibit eco-friendliness and versatility, thanks to their plastic properties, lightweight nature, processability, and recyclability [Carneiro et al. \(2023\)](#). These properties motivates the use of acetate as a flexible substrate for sensor fabrication in this study.

Despite the advantages that PSS imparts in terms of water dispersibility and ink stabilization, it's important to note that PSS is an insulating polymer that can potentially compromise the full electrical properties of PEDOT. Numerous studies have demonstrated that additional treatments can significantly enhance electrical conductivity, often by orders of magnitude. One common approach involves the incorporation of carbon nano-materials, such as Graphene Oxide (GO). For instance, [Borges et al. \(2019\)](#) have shown that there exists an optimal mass ratio between GO and PEDOT where conductivity improves significantly, attributed to chain polymer alignment and additional doping facilitated by GO. Another strategy to augment PEDOT properties involves the use of polar solvents to remove PSS from samples, thereby improving the organization of polymeric films [das Neves et al. \(2019\)](#).

So it would be interesting to propose new fabrication routes that do not require further treatments. PEDOT, being inherently hydrophobic, presents challenges in achieving water dispersibility, although not insurmountable ones. [das Neves et al. \(2021\)](#) have demonstrated the production of substantial quantities of PEDOT aqueous dispersion through monomer polymerization in acetonitrile, employing Iron (III) chloride without additional surfactants or insulating polymers, and utilizing Cl⁻ as a counter-ion. This opens up the possibility of producing a PEDOT conductive ink without the need for PSS and the subsequent steps required to remove the insulating polymer. In

this study, it is replicated an established method for polymerizing PEDOT aqueous conductive ink [das Neves et al. \(2021\)](#) and introduce a novel approach that substitutes GO for PSS, investigating the effect of PSS in PEDOT-based samples.

The developed conductive inks composed of PEDOT and GO are applied in this study as active layers for flexible devices to monitor alcohol in a confined set up environment. Furthermore, this study reveals the interaction differences between active layers using PSS (commercial inks) and without this insulating polymer (polymerized samples). The methanol sensor devices employed in this study rely on an active layer that adsorbs chemical species, yielding a real-time amplified electrical response. A significant advantage of organic sensing devices lies in their operation at room temperature, in contrast to inorganic counterparts, which often require much higher temperatures exceeding 100°C [Alves et al. \(2022\)](#); [Afzal \(2019\)](#). The use of room temperature devices holds particular appeal, especially in confined space environments, as it demands less energy and reduces the risk of accidents, and the sensors presented in this study are characterized at 21°C.

Many contaminants in such environments consist of volatile compounds, and these can be effectively detected using composites like PEDOT-based thin films [Vigna et al. \(2021\)](#); [Fujita et al. \(2022\)](#). GO dispersions can enhance these composites' electrical conductivity [das Neves et al. \(2019\)](#), transconductance, and response by increasing surface area and organizing polymer chains [Alves et al. \(2022\)](#). Alcoholic vapors such as methanol are frequently encountered in confined spaces like grain silos and fuel tanks [Alves et al. \(2022\)](#); [Wu et al. \(2022\)](#) and the presence of this toxic and flammable compound at specific concentrations or during extended exposures poses hazards to human health [Hashemi et al. \(2022\)](#).

This paper aims to investigate the interaction between alcoholic vapors and nanostructured materials, as the response varies depending on the constituents of the active layer. Additionally, the impact of PSS in the inks is examined by comparing commercial PEDOT:PSS with chemically synthesized PEDOT and their blends with GO. These thin films find application in organic and flexible sensor devices designed for monitoring methanol levels in confined spaces. This exploration provides a deeper understanding of the roles played by PSS and GO as dopants for PEDOT, both from experimental and theoretical perspectives.

2 Methodology

2.1 Materials

A commercial aqueous solution of PEDOT:PSS was procured from Sigma-Aldrich with a concentration of 1.3 wt% of polymer in water, containing 500 µg L⁻¹ of PEDOT and 800 µg L⁻¹ of PSS. Graphite was obtained from Nacional de Grafite (Graflake 99580, 99.8% carbon). Additionally, 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) (99%), acetonitrile (HPLC, 99%), and anhydrous iron (III) chloride (FeCl₃, 97%) were sourced from Sigma-Aldrich. Deionized water (18 MΩ) was obtained using Elga Purelab Flex equipment. Flexible substrates were produced from conventional acetate transparency sheets.

2.2 Preparation of PEDOT, GO: PEDOT and GO: PEDOT: PSS

The PEDOT aqueous dispersion was obtained through the oxidative polymerization of EDOT using FeCl_3 in acetonitrile, followed by a series of washing steps with acetonitrile and deionized water, as detailed in [das Neves et al. \(2021\)](#). Additional information regarding the synthesis of PEDOT can be found in the [Supplementary Information](#). An aqueous PEDOT ink was prepared by isolating the wet solid from the aforementioned synthesis procedure described in the [Supplementary Information](#). Specifically, 1.25 g of wet solid PEDOT was placed in a 100 mL round-bottom glass flask, along with 50 mL of deionized water, and subjected to 1 h of bath sonication, with cooling facilitated by the addition of small ice portions. The GO aqueous dispersion was generated through the oxidation of graphite, followed by liquid exfoliation and centrifugation, ultimately resulting in the desired graphene oxide dispersion. The graphite oxidation procedure was carried out following Hummers' modified method established in the literature [Mehl et al. \(2014\)](#). Further details regarding the preparation of the GO aqueous dispersion can be found in the [Supplementary Information](#). Additional information regarding the properties of GO can be found in the cited literature [Mehl et al. \(2014\)](#); [Borges et al. \(2019\)](#); [das Neves et al. \(2019\)](#).

To create the GO:PEDOT aqueous dispersion, 1.25 g of wet polymerized solid PEDOT was combined with 37 mL of GO aqueous dispersion (0.05 mg mL^{-1}) and 13 mL of deionized water in a 100 mL round-bottom glass flask. The mixture was subjected to 1 h of ultrasound bath sonication, with cooling aided by small ice portions. Following ultrasound sonication, the PEDOT and GO: PEDOT inks were stored in glass vials.

The GO:PEDOT:PSS conductive inks were formulated by adding varying volumes (30, 60, 90, 120, 150, and $300 \mu\text{L}$) of commercial PEDOT:PSS to 3 mL of GO aqueous dispersion. The mixture underwent 24 h of vigorous magnetic stirring, as previously described in [Borges et al. \(2019\)](#); [das Neves et al. \(2019\)](#); [Holakoei et al. \(2020\)](#). These samples were denoted as GO:PEDOT:PSS, followed by the respective percentage, corresponding to the concentration of PEDOT relative to GO. This concentration was calculated based on the molar mass and mass ratio established in prior studies, resulting in the following percentages: GO:PEDOT:PSS 40%, 59%, 68%, 74%, 78%, and 88%. The 100% sample represents pure PEDOT:PSS. Notably, GO:PEDOT:PSS 78% exhibits a mass ratio of 5.8×10^{-2} of GO/PEDOT, which is reported as the optimal proportion concerning electrical conductivity and optical transmittance on glass substrates [Borges et al. \(2019\)](#); [das Neves et al. \(2019\)](#).

2.3 Preparation of substrates and deposition of thin films

Interdigitated electrodes were meticulously prepared on commercial flexible acetate substrates using standard photolithography techniques, following the methodology outlined in [Eising et al. \(2017\)](#); [Alves et al. \(2022\)](#). These electrodes consisted of sputtered chromium followed by gold thin films, featuring an active area of 10 mm^2 and a band spacing of $100 \mu\text{m}$. The

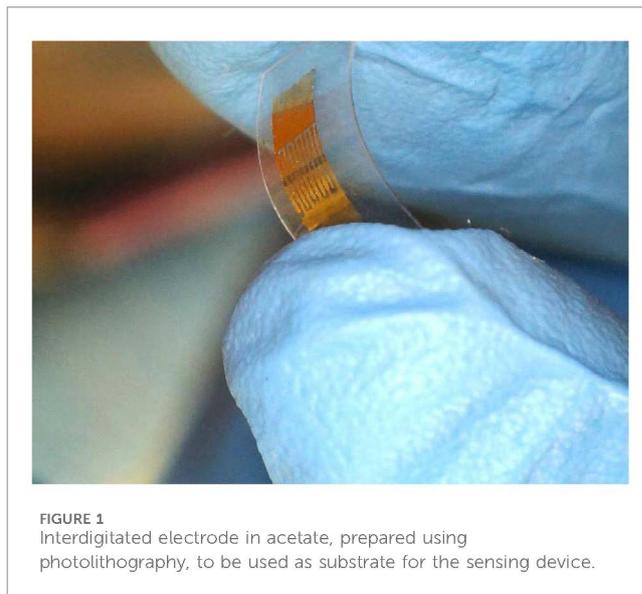


FIGURE 1
Interdigitated electrode in acetate, prepared using photolithography, to be used as substrate for the sensing device.

configuration of the interdigitated electrodes is visually depicted in [Figure 1](#). Electrical contacts were securely attached to the electrodes using silver conductive epoxy adhesive (model 8331S-14G by MG Chemicals) and subsequently dried on a hot plate at 65°C for a duration of 3 h.

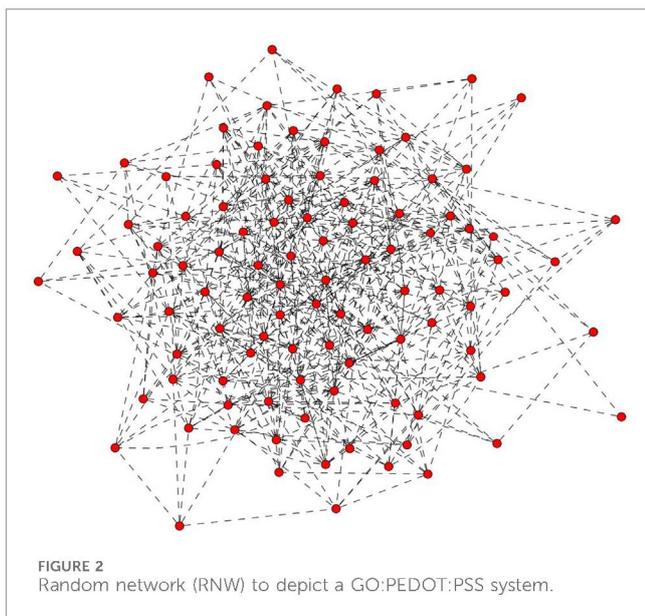
To create various gas sensors, a drop-casting approach was employed, depositing $10 \mu\text{L}$ of PEDOT, GO:PEDOT, GO:PEDOT:PSS, and neat PEDOT:PSS on the electrodes. The deposited thin films were left to dry at room temperature for a period of 24 h. Following the drying process, the thin films underwent thermal annealing at 40°C , utilizing a heating plate (IKA, model C-MAG HS 7), for 5 min. All of these procedures were carried out under standard room atmospheric conditions.

For thin films intended for morphological and electrical characterization, the same steps were followed. However, these films were deposited on 1 cm^2 acetate substrates without interdigitated electrodes.

2.4 Samples and sensors characterization

Morphological characterization was conducted utilizing Scanning Electron Microscopy (SEM) images, acquired with a TESCAN MIRA 3 FEG-SEM microscope operating at 10 kV and a working distance of 5 mm. Stubs with carbon paper were employed, ensuring electrical contact through copper adhesive ribbon.

Sheet resistance values were determined through four-probe measurements performed on acetate substrates utilizing Jandel Universal probe equipment. For each sample, these measurements were carried out 10 times, employing both forward and reverse electrical currents bias for each measurement. Subsequently, electrical conductivity was calculated using the relation $\sigma = \frac{1}{R_s \times t}$, where R_s represents the sheet resistance, and t denotes the thickness of the thin films. Thickness values were obtained through profilometry using a Veeco Dektak 150 instrument.



Dynamic Light Scattering (DLS) measurements were conducted using a Malvern Zetasizer Nano Zs, model ZEN 3600, operating at 25°C with a 633 nm laser. A total of 20 measurements were performed for 10 s each, with an equilibrium time of 30 s. Particle sizes were calculated using the Mark-Houwink model. Zeta potential was determined using a Malvern Zetasizer Nano S at 25°C, involving 3 measurements for each sample, with 20 acquisitions each and an equilibrium time of 30 s.

The sensor response, represented as the change in electrical resistance, was characterized by calculating the absolute value of the difference between the electrical resistance of the device when exposed to the analyzed gas (R) and the electrical resistance under dry air conditions (R_0). This value was then divided by R_0 and presented as a percentage. To assess the response of the sensors to methanol (CH_3OH) in dry air, a setup consisting of a sensor probe within a tubular system was employed. Gas intake was controlled using a flowmeter and solenoid valves, as previously described in other studies [Eising et al. \(2017\)](#); [Alves et al. \(2022\)](#). All sensors were tested five times over a span of 2 weeks. The established methanol concentration was maintained at 1,000 ppm.

Using a multimeter (Agilent 34401A), the electrical resistance of the device and its changes during gas flow were continuously monitored in a controlled environment with 0% air humidity and a temperature of 21°C. The set up maintains air humidity through rotameters and dry air flowing through sample environment, while room temperature is controlled by an air conditioner and monitored using an LM35 connected to the system. Previous studies showed that 21°C is the optimum temperature that these sensors present a higher response. The same for air humidity, where if water is present, it can hinder methanol influence by swelling effect [Alves et al. \(2022\)](#). The samples were subjected to cycles of dry air for 3 min, followed by air containing the defined methanol concentration for 2 min. The device's measurements and gas intake were simultaneously controlled using a non-commercial software application.

2.5 Theoretical approach

There are very few theoretical descriptions based on real-world networks in which their physical characteristics are accounted for. [Figure 2](#) depicts an example of a random network that resembles the connectivity of the PEDOT:PSS system. The problem of modelling such systems begins with the lack of information one can derive about connectivity. Most of these techniques are computationally very demanding as the physical characteristics depend on not just connectivity but material properties, and density to say a few.

[O'Callaghan et al. \(2016\)](#) showed that an effective medium approach provides a simple, but equivalent, way to evaluate properties of disordered networks with the help of an ordered square lattice network. In this study, it is considered a square lattice of dimensions 100×100 . Every node is labeled as GO, PEDOT or PSS, and the weight of links, *i.e.*, resistance encodes the interactions between those constituents.

The equivalent resistance between the two points on the network can be calculated as [Eq. 1](#)

$$R_{x,y} = (M_{x,x}^{-1} + M_{y,y}^{-1} - M_{x,y}^{-1} - M_{y,x}^{-1}) \quad (1)$$

Here, $R_{x,y}$ is the equivalent resistance between the electrodes placed at site x and y . M is Kirchoff's matrix that encodes the connectivity and interaction between the entities contributing to electronic transport.

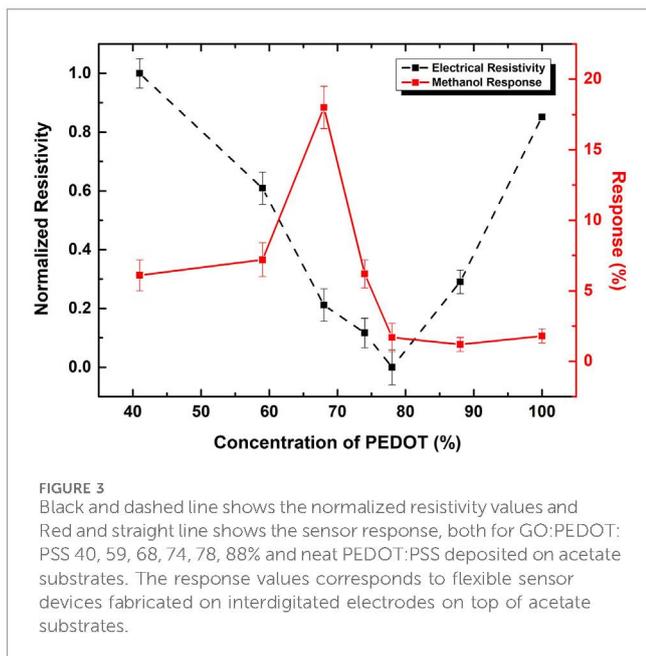
To begin with, it is considered a system where each node was assigned to be GO, and as a result, all the links present in the network are identical to one another. Due to the insulating behavior of the Graphene Oxide the resistivity of such system is high. Adding PEDOT and/or PSS to the network reduces the concentration of GO nodes as it is introduced low-resistance links in the system. The resistivity associated with a purely GO network is significantly higher than the PEDOT:PSS doped system. As the concentration of PEDOT:PSS increases the resistivity of the network drops due to the highly conductive PEDOT-GO behavior. The addition of PEDOT:PSS to the GO system creates a competition of resistances that dominates the equivalent resistivity of the network. A minimum is identified when the resistance distribution of both GO and PEDOT dominates the equivalent resistance. This perfectly resembles the resistivity minimum position determined in the experiments.

The simplicity of the model facilitates the integration of methanol for assessing the sensing behavior. Interaction with methanol can be modeled in the form of changes in the resistance of the links between neighboring nodes. The specific values assigned to each link are based on experimental data, reflecting the differences in resistance during exposure to methanol.

3 Results and discussions

3.1 Optimized samples—resistivity and response

The conductive inks containing commercial PEDOT:PSS were prepared by incorporating varying amounts of the polymeric compound into an aqueous Graphene Oxide (GO) dispersion.



The resulting materials were deposited on flexible acetate substrates for subsequent electrical and morphological characterization.

Previous studies have established that achieving a specific mass ratio of 5.8×10^{-2} between GO and PEDOT:PSS results in a minimum electrical resistivity. While this material has been used in Organic Photovoltaics Lima et al. (2016), the behavior was initially explored by Borges et al. (2019). They found that the sample with this precise mass ratio exhibited improved orientation of the thiophene groups within the PEDOT structure compared to lower and higher concentrations of PEDOT:PSS. This observation partially elucidates why the addition of a small amount of PEDOT:PSS to a GO aqueous dispersion, which inherently possesses insulator properties, leads to a more conductive compound than the conductor itself.

Figure 3 illustrates the normalized electrical resistivity values, represented by the black-dashed line, calculated using the sheet resistance, obtained from four-probe measurement, and the thicknesses of the thin films, that are around 250 nm. The results indicate that the lowest electrical resistivity is achieved with GO:PEDOT:PSS 78%. This concentration corresponds to the previously mentioned sample in the literature that aligns with the assigned mass ratio.

das Neves et al. (2019) conducted a study characterizing this optimized compound, investigating its morphological, optical, and electrical properties. In their research, they introduced a treatment that selectively removed a controlled amount of PSS, resulting in a more conductive thin film. Furthermore, both studies delved into charge transfer times, employing Resonant Auger Spectroscopy. Remarkably, the same sample that exhibited the minimum electrical resistivity also displayed a significantly reduced charge transfer time, determined using the Core Hole Clock method. This consistency aligns with the electrical measurements, reinforcing the pattern seen in the optimized sample.

The present study includes an additional characterization by replicating the ethyleneglycol treatment developed by das Neves and

coauthors das Neves et al. (2019). The treatment involves dip-casting the dried thin films in ethyleneglycol followed by water, effectively removing PSS. Interestingly, the treatment reaffirmed that the minimum concentration remains consistent at GO:PEDOT:PSS 78%, as depicted in Supplementary Figure S1. The persistent occurrence of the minimum concentration is a topic of investigation in this present study and will be further discussed using the theoretical approach.

Methanol devices were fabricated using the interdigitated electrodes described in the experimental section. The electrode surfaces were coated by depositing 10 μ L of each conductive ink, which included PEDOT, GO:PEDOT, PEDOT:PSS, and GO:PEDOT:PSS, with varying ratios between the components. In brief, the monitoring process commenced after the active layer was dried, and the devices were exposed to a controlled flow of the monitored vapor, all while maintaining a constant electrical current of 1 mA. The response was then determined by analyzing the variation in electrical resistance over time.

In the study conducted Alves et al. (2022), it was reported that the most favorable response to methanol vapor occurred with a mass ratio of 68% for GO:PEDOT:PSS, even though the highest electrical conductivity was observed at 78%. These findings, derived from sensors fabricated on glass substrates, aimed to explore a nanostructuring procedure to enhance sensing activity. In the current investigation, flexible methanol sensors are presented, employing the same method to produce GO:PEDOT:PSS inks, including the identical mass ratios previously published. The response rate results achieved with flexible devices, represented by the red-solid line in Figure 3, align with those reported by Alves et al. (2022). While there are slight variations in the response values compared to the previously cited study that employed the same inks, these differences, although less efficient, fall within the same order of magnitude. These variations can be attributed to the flexible nature of the devices, where surface interactions between the inks and the substrates contribute to differences in thin film morphology, including thickness and exposed active area. These factors directly influence the interaction between methanol and the active layers. Nonetheless, it is crucial to note that the qualitative behavior remains consistent.

The composite GO:PEDOT:PSS at a mass ratio of 68%, demonstrates the most favorable response, achieving a response of approximately 18%. Owing to this heightened response, subsequent experimental results involving GO and PEDOT:PSS will reference this specific percentage and the numerical value in the sample name will be omitted. Upon comparing the two curves, it becomes evident that beyond the concentration of 80%, the response remains independent of resistivity.

PEDOT:PSS represents an established commercial conductive ink that has found application in organic electronics for several decades. PEDOT, being hydrophobic, requires additives like stabilizers, surfactants, or negatively charged polyelectrolytes, such as PSS, to enable its dispersion in water. However, the electrical insulating properties of PSS can limit the full potential of PEDOT. Numerous published studies Lo et al. (2022); Saxena et al. (2019); Ouyang (2013) have explored the impact of PSS on PEDOT-based samples, highlighting its doping effect on PEDOT polymeric chains. Certain studies, such as the one conducted by das Neves et al. (2021), have introduced a synthesis route resulting in a

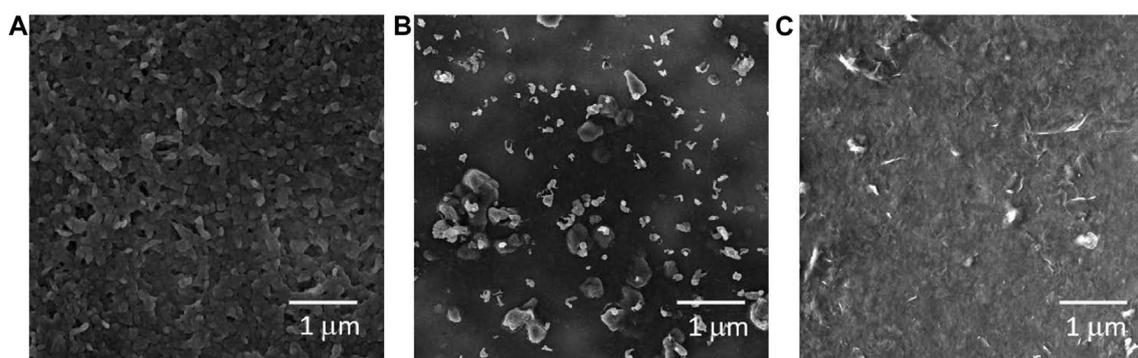


FIGURE 4 Scanning Electron Microscopy images for (A) PEDOT, (B) GO:PEDOT, and (C) GO:PEDOT:PSS 68% deposited on acetate substrates by drop casting.

pure PEDOT sample in water, utilizing electrostatic repulsion to stabilize the dispersion. This process yields electrical conductivity levels approaching that of commercial PEDOT:PSS. This study replicates both the aforementioned PEDOT synthesis route and introduces a new method incorporating GO. The aim is not only to compare morphology and electrical properties but also to investigate the mechanism of gas sensing devices. This comparison encompasses commercial PEDOT:PSS and the polymerized aqueous conductive ink PEDOT, both of which include GO in their composition.

3.2 Coloidal and morphological properties

GO:PEDOT samples exhibit an average particle size of approximately 480 nm, which is 300 nm larger than the reported size of PEDOT [das Neves et al. \(2021\)](#) and the DLS graph is depicted in [Supplementary Figure S2](#). The ζ potential for this ink is +45.8 mV, indicating a metastable state, similar to the equilibrium state of the aqueous PEDOT ink. GO:PEDOT samples can be stored in glass flasks at low temperatures (4°C) for up to 4 months without coagulation, providing ample usability. The electrical resistivity of GO:PEDOT samples is approximately $0.35 \Omega \text{cm}^{-1}$, whereas for PEDOT samples, it stands at $0.45 \Omega \text{cm}^{-1}$. These resistivity values were calculated for samples with thicknesses of 290 nm and 230 nm, respectively. These results are within the same order of magnitude as previous characterizations presented in the literature for PEDOT aqueous ink deposited on glass substrates [das Neves et al. \(2021\)](#). Notably, the difference lies in the present study, where the thin films are deposited via drop casting on flexible acetate substrates. These electrical measurements indicate that the resistivity of the polymerized compounds remains competitive with the commercial PEDOT:PSS.

SEM images are displayed in [Figure 4](#). Thin films of PEDOT (a) and GO:PEDOT:PSS 68% (c) exhibit homogeneity and even distribution on the substrates. In contrast, [Figure 4B](#) presents the GO:PEDOT sample, characterized by numerous clusters that may have formed during the polymerization process. These clusters appear to be comprised of GO sheets covered by a polymeric mass of PEDOT. These results align with previously published findings [das Neves et al. \(2021\)](#); [Borges et al. \(2019\)](#); [das Neves](#)

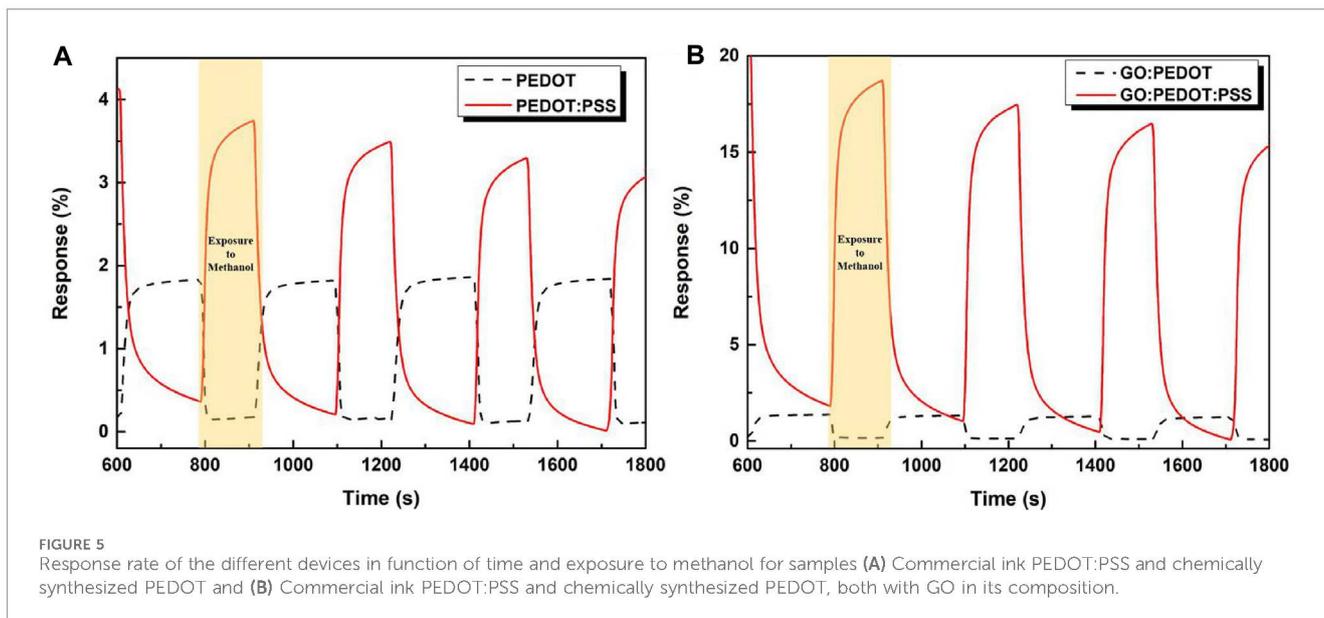
[et al. \(2019\)](#); [Alves et al. \(2022\)](#). [Figure 4A](#) illustrates the polymeric mass of PEDOT nanoparticles, while [Figure 4C](#) highlights the polymeric appearance of the sample with exposed GO sheets spanning the substrate. [Supplementary Figure S3](#) provides additional images for various concentrations of GO:PEDOT:PSS and includes PEDOT and GO:PEDOT comparison in a 500 nm scale.

3.3 Response over time

[Figure 5](#) presents the percentage values, representing the sensor response, over time, comparing inks with and without PSS. The cycles denote exposure to methanol followed by dry air, each at a concentration of 1,000 ppm, complemented by additional cycles following the same pattern. In a previous study [Alves et al. \(2022\)](#) varied the methanol concentration from 1×10^3 to 450×10^3 ppm in order to calculate Freundlich Isotherm. It was concluded that GO:PEDOT:PSS exhibited a higher affinity than the commercial active layer, corroborating the reported results in this work. As expected, higher methanol concentrations presented higher response as the atmosphere is much more saturated. Moreover, it was demonstrated that below this minimum concentration, neat PEDOT:PSS active layer shows no response. Based on this prior characterization, the methanol concentration of 1,000 ppm was chosen to conduct the present analyzes.

The calculated percentage efficiency varies among the tested materials, with GO:PEDOT:PSS exhibiting the highest efficiency at 18%, followed by the PEDOT:PSS sample at around 4%, and both PEDOT and GO:PEDOT at approximately 2% and 1.5%, respectively. These results emphasize the increase in efficiency achieved by incorporating GO only in samples containing PSS, as previously predicted, reaffirming the necessity of this insulating component to enhance the doping effect by GO. This significant improvement can still be attributed to the larger surface area offered by GO sheets, facilitating enhanced adsorption of methanol molecules and, consequently, resulting in higher efficiency compared to active layers composed only of PEDOT:PSS or PEDOT.

Despite the presence of functional groups in GO, which may impede its electrical conductivity, several studies have demonstrated the interaction between PEDOT and GO, resulting in polymer chain



alignment and improved electrical conductivity [Holakoei et al. \(2020\)](#); [das Neves et al. \(2019\)](#); [Borges et al. \(2019\)](#); [Alves et al. \(2022\)](#). Additionally, these studies have revealed that GO effectively separates the PEDOT and PSS components, exposing PEDOT on the surface of the thin film. This exposure promotes a more intense interaction with methanol, consequently increasing sensor activity.

Furthermore, [Alves et al. \(2022\)](#) elucidated an additional doping effect engendered by the interaction between GO and PEDOT, facilitating the movement of more free charges that can interact with the monitored gas or vapor. An examination of SEM images reveals that the GO:PEDOT:PSS sample exposes GO sheets on the thin film's surface, correlating the heightened efficiency with the expanded surface area enabled by GO [Hasani et al. \(2015\)](#). Conversely, in GO:PEDOT samples, clusters of GO coated with PEDOT are observable. While GO:PEDOT exhibits a similar efficiency percentage when compared to polymerized samples, this can be attributed to the presence of clusters hinders even with the increased availability of charges. However, the response value does not approach that of GO:PEDOT:PSS due to inadequate cluster connectivity. [Eising et al. \(2021\)](#) demonstrated that cluster size and connectivity impact the response to exposed gas/vapor. In cases where clusters are large and well-connected, the electrical inner resistance increases while the electrical contact resistance decreases in relation to the contact area between clusters. The cluster sizes in this study are comparable; however, the distribution does not permit proper interconnection, resulting in a transduction mechanism reliant on the bulky polymeric mass. Consequently, the efficiency remains akin to that of a pure PEDOT sensor, despite the supplementary doping effect on the polymer chains.

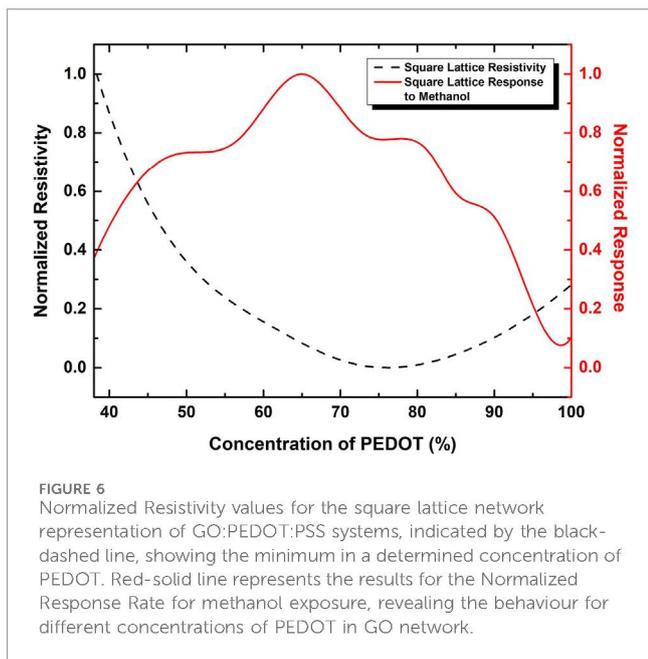
Despite the superior performance of the commercial ink containing GO, it is noteworthy that, in the absence of GO, the polymerized PEDOT ink exhibits a comparable level of efficiency to that of the commercial PEDOT:PSS. The production of the polymerized aqueous PEDOT ink exclusively relies on water as a solvent, eliminating the need for stabilizers and surfactants. This characteristic not only enhances its ecological appeal but also contributes significantly to reduce production costs [das Neves](#)

[et al. \(2021\)](#). Furthermore, the sensors manufactured using the internally produced PEDOT exhibit enhanced stability compared to their commercial counterparts, with faster saturation times. This stability is evident in the absence of any observable drift in the resistance curves. The efficiency values of active layers using the commercial polymers slightly drops over time in addition to the observed drift aspect. [Eising et al. \(2021\)](#) observed the same behavior for polyaniline and carbon nanotubes and suggested that it can be associated to local heating due to the current flow during the measurement procedure. Since PSS presents insulator properties, this effect can be pronounced in the samples containing this polymer.

Furthermore, it is worth noting that in the case of commercial samples containing PSS, their resistance increases upon exposure to methanol. Conversely, for the polymerized samples without PSS, the resistance decreases during exposure. This contrasting behavior can be attributed to various factors, including the swelling effect observed in samples containing PSS. Polar solvents like methanol and water can infiltrate the active layer due to interactions with PSS, which is a hygroscopic material. This infiltration leads to a separation of the polymeric chains, resulting in reduced connectivity and electrical conductivity [Zeng et al. \(2010\)](#); [Yoon and Khang \(2016\)](#). Additionally, the consumption of free charges plays a crucial role due to the reduction in methanol molecules, which increases the resistance of the devices [Alves et al. \(2022\)](#). In opposite, the absence of PSS may mitigate the swelling effect, and the decrease in resistance can be associated with the reorganization of charges, facilitated by the polymer being in a doped and conductive state [das Neves et al. \(2021\)](#). These phenomena will be further examined through theoretical modeling.

3.4 Theoretical modeling

The systems incorporating a graphene oxide network along with PEDOT and PSS can be analyzed using a theoretical framework to elucidate the observed outcomes. In this investigation, a GO network



was employed to calculate the resistance or resistivity of the samples through the utilization of the Kirchoff matrix. The number of PEDOT and PSS entities was systematically altered to study their influence on the electrical properties of the network. It is important to note that the number of PEDOT and PSS components was maintained at the levels specified by the manufacturer, amounting to 0.5% for PEDOT and 0.8% for PSS, except when considering isolated PEDOT.

This simple model reveals the existence of an optimal concentration of PEDOT and GO, leading to the minimum resistivity. The graph in [Figure 6](#) illustrates the outcomes obtained from a square lattice representation.

This result is consistent with the experimental data reported in this study and referenced in prior literature throughout the text. Despite the addition of PEDOT:PSS to the GO aqueous dispersion, and its corresponding lower volume fraction in the blend, the calculated ratios between the components, in terms of molar concentration, suggest that the optimal ratio is approximately 78% of PEDOT, a value remarkably close to the minimum value determined using the theoretical model, and it is showed by the black-dashed line.

The graph in [Supplementary Figure S4](#) indicates a slightly different result for a random network. As expected, the minimum spot has changed to a lower value, approximately 65%, owing to the enhanced connectivity between the components compared to the square lattice. Nevertheless, these results are promising, considering the simplicity of this model and the proximity of the findings to those obtained with the square lattice representation, where connectivity is constrained to a maximum of 4.

These outcomes suggest a competition among the resistivities of the components within the network. Both GO and PSS are electrical insulators, with PEDOT being the conductive constituent in this blend. This competition in resistivities results in a global minimum. Prior to this optimal concentration, there isn't enough PEDOT to

significantly enhance electrical conductivity, and both GO and PSS act as insulator pathways for charge carriers. Beyond this optimum concentration, the electrical conductivity of the sample approaches that of pure PEDOT. This conclusion aligns with the findings of [Alves et al. \(2022\)](#) and [das Neves et al. \(2019\)](#), where it is explicitly demonstrated that GO dopes PEDOT, increasing the number of free charges and, consequently, the electrical conductivity for this specific mass ratio. Furthermore, both sets of authors discuss the morphological changes induced by GO in the polymeric chains, contributing to improved electrical conductivity due to the synergistic effects of induced charge, polymer orientation, and morphology enhancement.

The identical network representation can also be employed to illustrate the sensor's response in the presence of methanol molecules. [Figure 6](#) displays the response of the modeled sensors by the red-solid line, wherein the resistance links between the nodes are altered to signify methanol exposure, ensuring that the alcohol is distributed throughout every component, as per the saturated atmosphere during the experimental measurements.

The response reaches its maximum value at a concentration of approximately 65%, with both the Resistivity and Response curves following the pattern shown in [Figure 3](#). It closely aligns with the performance of the GO:PEDOT:PSS 68% sample, and the findings are consistent with the research conducted by [Alves et al. \(2022\)](#). This behavior mirrors the pattern observed for the resistivity minimum. Despite both GO and PSS interact with methanol, the sensor's active layer must conduct the signal to the external circuit, and both GO and PSS are considered electrical insulators. PEDOT, being the conductive polymer, also interacts with the alcoholic vapor and efficiently carries the signals for monitoring. [Alves et al. \(2022\)](#) demonstrated that GO, by increasing the number of free charges, enhances the sensing activity, especially in specific concentrations. With a higher quantity of available charges, methanol molecules can consume these polarons, leading to an increase in the electrical resistance of the device and consequently enhancing the sensing activity.

Using this model improved to investigate the sensing activity, it was compared the samples with and without PSS. As depicted in [Figure 5](#), when exposed to methanol molecules, the GO:PEDOT and PEDOT samples exhibit a decrease in electrical resistance, indicating sensor activity. However, in the presence of PSS within the system, the resistance increases, as indicated in both [Figures 5A, B](#).

[Alves et al. \(2022\)](#) employed Density Functional Theory (DFT) to investigate the behavior of samples containing PSS when exposed to methanol. PSS is an insulating polymer often added to enhance the dispersibility of PEDOT in water while also doping PEDOT, increasing the number of empty states and facilitating hole mobility. However, polar molecules present in the surrounding atmosphere have the capacity to diminish this doping effect and, consequently, the electrical conductivity of the PEDOT chain.

In addition to these findings, the DFT data indicated a more pronounced doping effect when GO is introduced into the system, contributing to the increased efficiency with a favorable average adsorption energy. The authors suggested that GO enhances the availability of polarons. Consequently, the higher efficiency was attributed to GO:PEDOT:PSS samples due to the presence of GO, which amplifies the disruption of PEDOT doping caused by methanol molecules. Furthermore, the DFT results also revealed

interactions between GO, PEDOT, and PSS with methanol molecules through oxygenated groups. The mechanism, therefore, involves a process of PEDOT dedoping as a result of the consumption of available polarons by methanol molecules. In this case, methanol functions as a reducing agent, consistent with its chemical structure [Saaedi et al. \(2019\)](#); [Singh and Sharma \(2022\)](#).

In the current study, the application of the same model presented in the discussed results above is proposed. [Supplementary Figure S5](#) illustrates the results for samples both with and without PSS. These findings demonstrate a qualitative alignment between the experimental data and the theoretical approach. While a comprehensive explanation for these results remains elusive and requires further investigation, certain observations can be made. Notably, the presence of PSS influences the resistance of the network. Both GO and PSS exhibit high electrical resistances, but PSS is an insulator polymer, whereas GO contains specific functional groups with insulating properties. Consequently, GO represents a component with high electrical resistance but also features regions that can conduct electricity, thereby engendering the desired interplay between resistances within the network, resulting in the observed contrasting behavior. Furthermore, the model posits that all components interact with methanol molecules, thereby giving rise to the step functions observed during exposure to the alcoholic vapor.

Methanol is recognized as a reducing agent, and changes in resistance within gas sensing devices are often associated with either doping or dedoping processes. Typically, an increase in resistance corresponds to a dedoping process, while a decrease implies doping. In this context, for methanol to reduce the electrical resistance, it should contribute charge carriers to PEDOT, effectively acting as an oxidizing agent. However, this is an unusual scenario, as it typically demands a substantial amount of energy to facilitate such a process. Additionally, catalytic reactions, which involve oxidizing agents for alcohols, do not apply in this case. [Lin and Fan \(2020\)](#) have discussed analogous behavior, where a decrease in resistance occurs in chemiresistive Carbon Dioxide (CO₂) gas sensors. In their study, CO₂ donates free electrons to the device, thereby increasing the number of free charges and subsequently enhancing electrical conductivity. Another aspect relevant to this specific case of charge flow in PEDOT samples relates to the redistribution of charges on the thin film's surface. The polymerized PEDOT in question exists in a doped state with polaron and bipolaron structures, as observed by [das Neves et al. \(2021\)](#). This rebalancing of charges can delocalize charge carriers and create new pathways, temporarily increasing the electrical conductivity of PEDOT samples. This reorganization results in the decrease of resistance during the exposure to methanol vapors instead of charge exchange as proposed for PEDOT:PSS-based samples.

4 Conclusion

This study investigated the utility of conductive inks composed of GO, PEDOT, and PEDOT:PSS, which were applied to flexible acetate substrates as active layers for methanol sensor devices. Electrical measurements revealed a minimum resistivity point corresponding to GO:PED-OT:PSS 78%, while the highest response to methanol, reaching up to 18%, was observed with GO:PEDOT:PSS 68%. Although the greatest values for both conductivity and response were associated with a commercial ink containing PSS, sensors

crafted from the synthesized aqueous conductive ink consisting of pure PEDOT and GO:PEDOT demonstrated stability with sensitivities up to 2%. Furthermore, sensors with and without PSS exhibited different interaction mechanisms with the active layers. Flexible devices produced using commercial PEDOT:PSS experienced an increase in resistance upon exposure to methanol molecules, while pure PEDOT demonstrated a decrease in resistance values. Additionally, a model was developed to explore the aforementioned challenges, offering explanations for the global minimum in electrical resistivity and the maximum response. This approach employed a Kirchoff matrix within a square lattice representation and supported both qualitative and quantitative interpretations of the experimental data. The model illustrated the competition between the resistances of PEDOT, PSS, and GO, given that PEDOT is conductive while the latter two are insulators. Moreover, the model qualitatively represented the behavior of sensors with and without PSS, accounting for both resistance increase and decrease, respectively. This simple model effectively addressed the three research questions posed in this study, with the square lattice representation serving as a simplified yet powerful method for studying such systems, yielding results consistent with larger systems.

Data availability statement

The original contributions presented in the study are included in the article/[Supplementary Material](#), further inquiries can be directed to the corresponding authors.

Author contributions

MdN: Conceptualization, Data curation, Investigation, Methodology, Writing—original draft, Writing—review and editing, Formal Analysis, Software. SM: Conceptualization, Formal Analysis, Methodology, Software, Writing—review and editing. MF: Conceptualization, Formal Analysis, Resources, Supervision, Validation, Writing—review and editing. LR: Formal Analysis, Funding acquisition, Methodology, Supervision, Writing—review and editing.

Funding

The author(s) declare financial support was received for the research, authorship, and/or publication of this article. MdN acknowledges CAPES—PRINT for the scholarship with process number 88887.694786/2022-00 and CNPq for the scholarship with process number 140712/2020-8.

Acknowledgments

The authors acknowledge CNPq, CAPES, Fundação Araucária and INCT Nanocarbono for funding. We thank Centro de Microscopia Eletrônica (CME) for SEM images. MdN thanks CNPq and CAPES—PRINT for the fellowship.

Conflict of interest

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Publisher's note

All claims expressed in this article are solely those of the authors and do not necessarily represent those of their affiliated

organizations, or those of the publisher, the editors and the reviewers. Any product that may be evaluated in this article, or claim that may be made by its manufacturer, is not guaranteed or endorsed by the publisher.

Supplementary material

The Supplementary Material for this article can be found online at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/frcrb.2024.1352122/full#supplementary-material>

References

- Afzal, A. (2019). β -Ga₂O₃ nanowires and thin films for metal oxide semiconductor gas sensors: sensing mechanisms and performance enhancement strategies. *J. Materiomics* 5, 542–557. doi:10.1016/j.jmat.2019.08.003
- Alves, L. S., Neves, M. F. F. d., Benatto, L., Ramos, M. K., Eising, M., de Oliveira, C. K. B., et al. (2023). Influence of nanostructuring sensors based on graphene oxide and pedot: pss for methanol detection. *IEEE Sensors J.* 23, 1845–1853. doi:10.1109/jsen.2022.3228954
- Anand, A., Madalaimuthu, J. P., Schaal, M., Otto, F., Gruenewald, M., Alam, S., et al. (2021). Why organic electronic devices comprising pedot: pss electrodes should be fabricated on metal free substrates. *ACS Appl. Electron. Mater.* 3, 929–943. doi:10.1021/acsaem.0c01043
- Bassi, M. d. J., Wouk, L., Renzi, W., Oliveira, C. K., Duarte, J. L., Heisler, I. A., et al. (2021). Non-radiative energy transfer in aqueously dispersed polymeric nanoparticles for photovoltaic applications. *Synth. Met.* 275, 116740. doi:10.1016/j.synthmet.2021.116740
- Borges, B. G. A. L., Holakoei, S., F das Neves, M. F., W de Menezes, L. C., de Matos, C. F., Zarbin, A. J., et al. (2019). Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and pedot: pss composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 736–743. doi:10.1039/c8cp05382k
- Carneiro, M., das Neves, M. F., de Muniz, G. I., Filho, M. A. S. C., Oliveira, C. K., and Roman, L. S. (2023). Ecological, flexible and transparent cellulose-based substrates without post-production treatment for organic electronic devices. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34, 186–219. doi:10.1007/s10854-022-09667-8
- Chang, Y.-M., Li, W.-L., Tsai, C.-H., and Teng, N.-W. (2023). Mitigating the efficiency loss of organic photovoltaic cells using phosphomolybdic acid-doped pedot: pss as hole transporting layer. *Adv. Energy Sustain. Res.* 4, 2300006. doi:10.1002/aesr.202300006
- Cinquino, M., Prontera, C. T., Zizzari, A., Giuri, A., Pugliese, M., Giannuzzi, R., et al. (2022). Effect of surface tension and drying time on inkjet-printed pedot: pss for ito-free oled devices. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 7, 100394. doi:10.1016/j.jsamd.2021.09.001
- das Neves, M. F., Damasceno, J. P. V., Junior, O. D., Zarbin, A. J., and Roman, L. S. (2021). Conductive ink based on pedot nanoparticles dispersed in water without organic solvents, passivant agents or metallic residues. *Synth. Met.* 272, 116657. doi:10.1016/j.synthmet.2020.116657
- das Neves, M. F. F., Damasceno, J. P. V., Holakoei, S., Rocco, M. L. M., Zarbin, A. J. G., De Oliveira, C. K. B. Q. M., et al. (2019). Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/pedot: pss electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics. *J. Appl. Phys.* 126, 215107. doi:10.1063/1.5124619
- del Olmo, R., Mendes, T. C., Forsyth, M., and Casado, N. (2022). Mixed ionic and electronic conducting binders containing pedot: pss and organic ionic plastic crystals toward carbon-free solid-state battery cathodes. *J. Mater. Chem. A* 10, 19777–19786. doi:10.1039/d1ta09628a
- Eising, M., Cava, C. E., Salvatierra, R. V., Zarbin, A. J. G., and Roman, L. S. (2017). Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor. *Sensors Actuators B Chem.* 245, 25–33. doi:10.1016/j.snb.2017.01.132
- Eising, M., O'Callaghan, C., Eduardo Cava, C., Schmidt, A., Gorgatti Zarbin, A. J., Ferreira, M. S., et al. (2021). The role of carbon nanotubes on the sensitivity of composites with polyaniline for ammonia sensors. *Carbon Trends* 3, 100026. doi:10.1016/j.cartre.2021.100026
- Fujita, H., Hao, M., Takeoka, S., Miyahara, Y., Goda, T., and Fujie, T. (2022). Paper-based wearable ammonia gas sensor using organic-inorganic composite pedot: pss with iron (iii) compounds. *Adv. Mater. Technol.* 7, 2101486. doi:10.1002/admt.202101486
- Gu, Z.-Z., Tian, Y., Geng, H.-Z., Rhen, D. S., Ethiraj, A. S., Zhang, X., et al. (2019). Highly conductive sandwich-structured cnt/pedot: pss/cnt transparent conductive films for oled electrodes. *Appl. Nanosci.* 9, 1971–1979. doi:10.1007/s13204-019-01006-4
- Hasani, A., Dehsari, H. S., Gavvani, J. N., Shalamzari, E. K., Salehi, A., Afshar Taromi, F., et al. (2015). Sensor for volatile organic compounds using an interdigitated gold electrode modified with a nanocomposite made from poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) and ultra-large graphene oxide. *Microchim. Acta* 182, 1551–1559. doi:10.1007/s00604-015-1487-7
- Hashemi, S. A., Bahrani, S., Mousavi, S. M., Omidifar, N., Arjmand, M., Lankarani, K. B., et al. (2022). Differentiable detection of ethanol/methanol in biological fluids using prompt graphene-based electrochemical nanosensor coupled with catalytic complex of nickel oxide/8-hydroxyquinoline. *Anal. Chim. Acta* 1194, 339407. doi:10.1016/j.aca.2021.339407
- Holakoei, S., Veiga, A. G., Turci, C. C., das Neves, M. F. F., Wouk, L., V Damasceno, J. P., et al. (2020). Conformational and electron dynamics changes induced by cooling treatment on go: pedot: Pss transparent electrodes. *J. Phys. Chem. C* 124, 26640–26647. doi:10.1021/acs.jpcc.0c07827
- Kim, D. H., Lee, D. J., Kim, B., Yun, C., and Kang, M. H. (2020). Tailoring pedot: pss polymer electrode for solution-processed inverted organic solar cells. *Solid-State Electron.* 169, 107808. doi:10.1016/j.sse.2020.107808
- Lima, L., Matos, C., Gonçalves, L., Salvatierra, R., Cava, C., Zarbin, A., et al. (2016). Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application. *J. Phys. D Appl. Phys.* 49, 105106. doi:10.1088/0022-3727/49/10/105106
- Lin, Y., and Fan, Z. (2020). Compositing strategies to enhance the performance of chemiresistive co2 gas sensors. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107, 104820. doi:10.1016/j.mssp.2019.104820
- Lo, C.-Y., Wu, Y., Awuyah, E., Meli, D., Nguyen, D. M., Wu, R., et al. (2022). Influence of the molecular weight and size distribution of pss on mixed ionic-electronic transport in pedot: pss. *Polym. Chem.* 13, 2764–2775. doi:10.1039/d2py00271j
- Mehl, H., Matos, C. F., Neiva, E., Domingues, S., and Zarbin, A. (2014). The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite. *Quim. Nova* 37. doi:10.5935/0100-4042.20140252
- Miranda, B. H., Corrêa, L. d. Q., Soares, G. A., Martins, J. L., Lopes, P. L., Vilela, M. L., et al. (2021). Efficient fully roll-to-roll coated encapsulated organic solar module for indoor applications. *Sol. Energy* 220, 343–353. doi:10.1016/j.solener.2021.03.025
- Nie, S., Qin, F., Liu, Y., Qiu, C., Jin, Y., Wang, H., et al. (2023). High conductivity, semiconducting, and metallic pedot: pss electrode for all-plastic solar cells. *Molecules* 28, 2836. doi:10.3390/molecules28062836
- O'Callaghan, C., Gomes da Rocha, C., Manning, H. G., Boland, J. J., and Ferreira, M. S. (2016). Effective medium theory for the conductivity of disordered metallic nanowire networks. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 27564–27571. doi:10.1039/c6cp05187a
- Ouyang, J. (2013). "secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of pedot: pss for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays* 34, 423–436. doi:10.1016/j.displa.2013.08.007
- Pasupuleti, K. S., Reddeppa, M., Nam, D.-J., Bak, N.-H., Peta, K. R., Cho, H. D., et al. (2021). Boosting of no2 gas sensing performances using go-pedot: pss nanocomposite chemical interface coated on langasite-based surface acoustic wave sensor. *Sensors Actuators B Chem.* 344, 130267. doi:10.1016/j.snb.2021.130267
- Saedi, A., Shabani, P., and Yousefi, R. (2019). High performance of methanol gas sensing of zno/pani nanocomposites synthesized under different magnetic field. *J. Alloys Compd.* 802, 335–344. doi:10.1016/j.jallcom.2019.06.088

- Saxena, N., Pretzl, B., Lamprecht, X., Bießmann, L., Yang, D., Li, N., et al. (2019). Ionic liquids as post-treatment agents for simultaneous improvement of seebeck coefficient and electrical conductivity in pedot: pss films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 8060–8071. doi:10.1021/acsami.8b21709
- Singh, S., and Sharma, S. (2022). Temperature dependent selective detection of ethanol and methanol using mos₂/tio₂ composite. *Sensors Actuators B Chem.* 350, 130798. doi:10.1016/j.snb.2021.130798
- Vigna, L., Verna, A., Marasso, S., Sangermano, M., D'Angelo, P., Pirri, F., et al. (2021). The effects of secondary doping on ink-jet printed pedot: pss gas sensors for vocs and no₂ detection. *Sensors Actuators B Chem.* 345, 130381. doi:10.1016/j.snb.2021.130381
- Wu, F., Pan, X., Wang, H., Hua, M., Yu, H., Zang, X., et al. (2022). Experimental study on the explosion characteristic and flame propagation of methanol spray at different injection pressures. *Fuel* 325, 124746. doi:10.1016/j.fuel.2022.124746
- Yoon, S.-S., and Khang, D.-Y. (2016). Roles of nonionic surfactant additives in pedot: pss thin films. *J. Phys. Chem. C* 120, 29525–29532. doi:10.1021/acs.jpcc.6b12043
- Yoonessi, M., Borenstein, A., El-Kady, M. F., Turner, C. L., Wang, H., Stieg, A. Z., et al. (2019). Hybrid transparent pedot: pss molybdenum oxide battery-like supercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.* 2, 4629–4639. doi:10.1021/acs.aem.8b02258
- Zeng, F.-W., Liu, X.-X., Diamond, D., and Lau, K. T. (2010). Humidity sensors based on polyaniline nanofibres. *Sensors Actuators B Chem.* 143, 530–534. doi:10.1016/j.snb.2009.09.050

Anexos

ANEXO A

Artigos não Discutidos na Tese e Escritos Pelo Autor, Orientadora e Colaboradores.

- B.G.A.L Borges, S. Holakoei e M.F.F. das Neves *et. al.* Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and PEDOT: PSS composites. *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2), 736-743 p. 2019.
- M.F.F. das Neves e J.P.V. Damasceno *et. al.* Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/PEDOT: PSS electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics. *Journal of Applied Physics* 126 (21), 215107 p. 2019.
- S. Holakoei, A. G. Veiga e M.F.F. das Neves *et. al.* Conformational and Electron Dynamics Changes Induced by Cooling Treatment on GO: PEDOT: PSS Transparent Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (49), 26640-26647 p. 2020.
- M. Carneiro, M. F. F. das Neves *et al.*. Ecological, flexible and transparent cellulose-based substrates without post-production treatment for organic electronic devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 34 (3), 186 p. 2023.
- T. Hellmann, C. S. Inagaki, M. F. F. das Neves *et al.* Preparation and characterization of polythiophene/gold nanoparticles/carbon nanotubes nanocomposites thin films: Spectroscopy and morphology. *Materials Today Communications* 33, 104314 p., 2022.
- L. Benatto, J. P. A. Souza, M. F. F. das Neves *et al.*. Enhancing the Chemical Stability and Photovoltaic Properties of Highly Efficient Nonfullerene Acceptors by Chalcogen Substitution: Insights from Quantum Chemical Calculations. *ACS Applied Energy Materials* 2023.

ANEXO B

Participações em Congressos

1. Apresentação Oral no III Workshop do Programa de Pós-Graduação em Física, 2023. Título do trabalho: *Modeling Graphene Oxide and PEDOT - Based Systems*;
2. Apresentação de Pôster no XXI Brazilian MRS Meeting, 2023. Título do trabalho: *Modeling Graphene Oxide and PEDOT - Based Systems*;
3. Apresentação oral no XX Brazilian MRS Meeting, 2022. Título do trabalho: *Aqueous Conductive Ink Based on PEDOT Nanoparticles Without Organic Solvents, Passivant Agents or Metallic Residues*;
4. Apresentação oral no XVIII Brazilian MRS Meeting, 2019. Título do trabalho: *Evaluation and Characterization of Electrodes Based on Graphene Oxide and PEDOT:PSS*;
5. Apresentação de pôster no II Workshop do Programa de Pós-Graduação em Física 2019. Título do trabalho: *Evaluation and Characterization of Electrodes Based on Graphene Oxide and PEDOT:PSS*;
6. Apresentação de pôster no 7º Encontro do INCT Nanomateriais de Carbono. Título do trabalho: *Óxido de Grafeno e PEDOT:PSS, Uma Nova Proposta de Eletrodos Aplicados À Nanoeletrônica Orgânica*;
7. Apresentação oral no Encontro de Outono da SBF 2021. Título do trabalho: *Aqueous conductive ink based on PEDOT nanoparticles without organic solvents, passivant agents or metallic residues*;
8. Apresentação oral na 44ª Reunião Anual da SBQ, 2021. Título do trabalho: *Conductive ink based on PEDOT nanoparticles dispersed in water without organic solvents, passivant agents or metallic residues*.

ANEXO

C

Prêmios

1. **Bernhard Gross Award:** Melhor apresentação oral do simpósio F - *Frontiers in Organic Materials for Energy Conversion And Storage: Theory and Experiment* do evento internacional XX B-MRS Meeting, 2022. Título do trabalho: *Aqueous conductive ink based on PEDOT nanoparticles without organic solvents, passivant agents or metallic residues;*
2. **Royal Society of Chemistry Award:** Uma das 3 Melhores apresentações orais do evento internacional XX B-MRS Meeting, 2022. Título do trabalho: *Aqueous conductive ink based on PEDOT nanoparticles without organic solvents, passivant agents or metallic residues.*

ANEXO **D**

Patentes Protocoladas

D.1 Dispositivo sensor e síntese do PEDOT

O primeiro pedido de patente é intitulado "Dispositivo sensor para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO). 2020, Brasil.". A patente em questão consta com resultados presentes no texto da presente tese. O pedido foi protocolado sob número de registro BR1020200124978 e as primeiras páginas do documento de depósito estão na sequência.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2020 012497 8

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 75095679000149

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua João Negrão, 280 2o andar

Cidade: Curitiba

Estado: PR

CEP: 80010-200

País: Brasil

Telefone: (41) 3360 7441

Fax: (41) 3360 7416

Email: coord.pi@ufpr.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Dispositivo sensor para vapores de etanol e metanol preparados com tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO)

Resumo: A presente invenção trata de dispositivos sensores capazes de detectar vapores de etanol e metanol presentes em ambiente confinado através da interação desses vapores com materiais sensíveis que compõe a camada ativa dos dispositivos, a qual é formada a partir de tintas condutoras aquosas de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(estireno sulfonato) (PSS) e óxido de grafeno (GO). As tintas condutoras foram depositadas em eletrodos interdigitados de cromo e ouro feitos por fotolitografia sobre vidro. Foram exploradas quatro tintas diferentes, duas delas feitas com PEDOT:PSS comercial e duas delas com PEDOT sintetizado por vias químicas sendo que, uma das tintas formadas por PEDOT:PSS e uma das tintas formadas por PEDOT foram obtidas pela mistura dos respectivos polímeros com dispersão aquosa de GO. Os dispositivos apresentam variações em suas resistências elétricas quando submetidos aos vapores, sendo essa a resposta e o monitoramento do sensor, e a exposição aos vapores não degrada os materiais das camadas ativas. Os dispositivos constituídos pela mistura de GO e PEDOT:PSS demonstraram maior eficiência de resposta para ambos os vapores testados.

Figura a publicar: 1

D.2 Instalação de Painéis Solares em Mobiliário Urbano

O pedido de patente é intitulado "UTILIZAÇÃO DE PAINÉIS SOLARES BASEADOS EM FILMES FINOS EM MOBILIÁRIO URBANO. 2020, Brasil". A patente em questão faz parte de um trabalho desenvolvido em paralelo ao da presente tese. O pedido foi protocolado sob número de registro BR2020200119988 e as primeiras páginas do documento de depósito estão na sequência.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 20 2020 011998 8

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 75095679000149

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua João Negrão, 280 2o andar

Cidade: Curitiba

Estado: PR

CEP: 80010-200

País: Brasil

Telefone: (41) 3360 7441

Fax: (41) 3360 7416

Email: coord.pi@ufpr.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 20 - Modelo de Utilidade (MU)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): UTILIZAÇÃO DE PAINÉIS SOLARES BASEADOS EM FILMES FINOS EM MOBILIÁRIO URBANO

Resumo: O presente modelo de utilidade trata de um sistema elétrico e de modo de instalação em mobiliário urbano de painéis solares baseados em filmes finos. As peças de mobiliário urbano ganham assim autonomia energética sem perda das características do design original. Os painéis solares baseados em filmes finos podem ser impressos em substrato flexível. O modo de instalação elétrico aqui proposto permite que os painéis sejam instalados e que seu desempenho seja monitorado de modo simples.

Figura a publicar: 5

D.3 Desenvolvimento de OPV em Substrato Biodegradável de Quitosana

O pedido de patente é intitulado "DISPOSITIVO ELETRÔNICO EM UM SUBSTRATO TRANSPARENTE, FLEXÍVEL E BIOSUSTENTÁVEL BASEADO EM QUITOSANA. 2020, Brasil". A patente em questão faz parte de um trabalho desenvolvido em paralelo ao da presente tese, mas que utiliza o PEDOT:PSS aqui estudado e caracterizado como um de seus constituintes. O pedido foi protocolado sob número de registro BR1020200110861 e as primeiras páginas do documento de depósito estão na sequência.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2020 011086 1

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 75095679000149

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua João Negrão, 280 2o andar

Cidade: Curitiba

Estado: PR

CEP: 80010-200

País: Brasil

Telefone: (41) 3360 7441

Fax: (41) 3360 7416

Email: coord.pi@ufpr.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): DISPOSITIVO ELETRÔNICO EM UM SUBSTRATO TRANSPARENTE, FLEXÍVEL E BIOSUSTENTÁVEL BASEADO EM QUITOSANA

Resumo: A presente invenção trata de um dispositivo eletrônico construído utilizando como substrato uma membrana transparente e flexível baseada em quitosana, produzida a partir da deacetilação da quitina, obtida principalmente do exoesqueleto de crustáceos; e polisulfona, polímero termoplástico de boa resistência. Esse substrato é um potencial substituto do polietileno tereftalato, mais conhecido como PET. O dispositivo eletrônico da invenção é um dispositivo fotovoltaico orgânico estruturado em heterojunção em bicamada. O dispositivo optoeletrônico é constituído de uma camada doadora de elétrons (PSiF-DBT) e uma camada aceitadora de elétrons (Fulereo C60). O eletrodo é constituído de PEDOT:PSS e o contato elétrico é feito pelo alumínio. O dispositivo fotovoltaico teve comportamento de diodo, sendo que a sua eficiência como célula solar alcançou 0.3%, com fator de preenchimento de 50%.

Figura a publicar: 1