

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

MARCOS ROBERTO DE ABREU ALVES

Síntese e caracterização físico-química e eletroquímica de materiais
poliméricos derivados do tiofeno β -substituído para aplicação em
dispositivos optoeletrônicos

BELO HORIZONTE

2013

UFMG/ICEx/DQ .959^a
T. 431^a

MARCOS ROBERTO DE ABREU ALVES

**Síntese e caracterização físico-química e eletroquímica de materiais
poliméricos derivados do tiofeno β -substituído para aplicação em
dispositivos optoeletrônicos**

Tese apresentada ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas Gerais
como requisito parcial para a obtenção do
grau de Doutor em Ciências - Química.

BELO HORIZONTE

2013

A474p Alves, Marcos Roberto de Abreu
2013 Síntese e caracterização físico-química e
T eletroquímica de materiais poliméricos derivados do
 tiofeno β -substituído para aplicação em dispositivos
 optoeletrônicos / Marcos Roberto de Abreu Alves.
 2013.

 xvi, 82 f. : il.

 Orientador: Tulio Matencio.

 Coorientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
 Gerais. Departamento de Química.

 Bibliografia: f. 69-75.

 1. Físico-química - Teses 2. Polímeros conjugados -
 Teses 3. Fotoluminescência - Teses 4. Nanotubos de
 carbono - Teses I. Matencio, Tulio, Orientador II.
 Calado, Hállen Daniel Rezende, Coorientadora III.
 Título.

CDU 043

UF *m* G

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@.qui.ufmg.br



"Síntese e Caracterização Físico-Química e Eletroquímica de Materiais
Poliméricos Derivados do Tiofeno β -Substituído para Aplicação em Dispositivos
Optoeletrônicos"

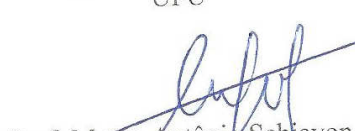
Marcos Roberto de Abreu Alves

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



Prof. Julio Matencio
UFMG


Profa. Hállen Daniel Rezende Calado
UFMG


Prof. João Marcos Madurro
UFU


Prof. Marco Antônio Schiavon
UFSJ


Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG


Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 15 de abril de 2013.

Dedico este trabalho à minha esposa Joyce. Você foi, é e sempre será o maior presente que Deus poderia ter me dado.

Agradecimentos

Agradeço à minha esposa, Joyce, por todo amor, carinho e compreensão durante o caminho percorrido até este momento. Agradeço aos meus pais e irmãos por terem estado do meu lado em todos os momentos de minha vida. Sem o apoio de vocês eu nunca teria chegado até aqui.

Agradeço aos meus prezados orientadores Tulio Matencio, Hállen Daniel Rezende Calado e Claudio Luis Donnici pela dedicação, carinho, amizade e conselhos valiosos durante todo este tempo.

Aos estimados amigos do Laboratório 252 (Sheila Rodrigues de Oliveira, João Paulo de Mesquita, Graciane Ramos, Rafaela, Larissa, Lucas e Cabral), o meu muito obrigado.

A todos do Laboratório 133 (Prof. Dr. Rodrigo Lavall, Diego, Merly, Franciele, Raphael, Jean, Aline e Alessandra).

Ao prezado amigo Maicon Pierre e Fernando Fulgêncio pela companhia, pelas muitas discussões e amizade.

Ao Prof. Luiz Alberto Cury, do Departamento de Física da UFMG, pelas medidas de fotoluminescência.

À Prof.^a Dr.^a Glaura e o doutorando Hélio Ribeiro pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos prezados amigos Renato Andrade e Vitor Andrade pela grande amizade, companhia e momentos de descontração.

Às funcionárias da secretaria de pós-graduação pela dedicação, amizade e carinho durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Vocês são nota 10.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

À Fapemig (CEX - APQ-01621-09) pelo financiamento ao projeto desta que resultou nesta tese.

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo de materiais poliméricos com propriedades promissoras para aplicação na área de eletrônica orgânica.

O polímero poli(3-metoxitiofeno) (PMOT) e seus copolímeros com 3-tiofenometanol, 3-tiofenoetanol e ácido 3-tiofenocarboxílico foram eletrossintetizados e tiveram suas propriedades espectroeletróquímicas estudadas (tempo de resposta, eficiência electrocrômica e contraste óptico). Todos os polímeros apresentaram variação reversível de sua cor entre azul (estado oxidado) e laranja (estado reduzido).

Foi realizado um estudo detalhado da influência do transporte de massa durante a eletropolimerização do 3-metoxitiofeno e um estudo electroquímico, por voltametria cíclica, do poli(3-metoxitiofeno) empregando-se diferentes eletrólitos, nos quais medidas simultâneas de efeito miragem e microbalança de quartzo foram feitas. Tal estudo permitiu avaliar a influência que o cátion possui nas propriedades electroquímicas tanto do monômero quanto do polímero. Além disso, observou-se um comportamento anômalo do polímero sintetizado e estudado na presença do íon potássio (K^+) quando comparado aos demais. A reversibilidade electroquímica dos polímeros obtidos também foi avaliada frente aos diferentes eletrólitos e foi possível observar a influência da espessura do filme polimérico nas propriedades electroquímicas.

Nanocompósitos de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e nanotubos de carbono multicamadas (*multi-walled carbon nanotubes* (MWCNT)) foram preparados “in situ” por meio da polimerização oxidativa na presença de 8% e 16% (m/m) de MWCNT. Os nanocompósitos foram solúveis em solventes orgânicos comuns, formando solução de cor laranja escuro e filmes autossustentáveis (espessura $> 1 \mu\text{m}$). As análises de RMN de ^1H mostram que as amostras apresentam ligações químicas predominantes entre os monômeros do tipo cabeça-calda (*head-to-tail*) (H-T) e IV-ATR, indicando uma discreta interação entre a cadeia polimérica e os nanotubos. As amostras absorvem na região do violeta e apresentam emissão intensa e visível a olho nu na região do laranja. A morfologia e o comportamento térmico também foram investigados. As imagens de MEV mostraram que os nanotubos estão envolvidos pelo polímero. O perfil electroquímico foi determinado em diferentes velocidades de varredura. Estudos de espectroeletróquímica também foram realizados, onde se verificou uma significativa

redução do tempo de resposta de oxidação (τ) para os polímeros na presença de nanotubos; P3HT puro possui τ de 6,2 s, enquanto que o nanocompósito com 16% (m/m) de MWCNT possui τ de 1,2 s.

A síntese do poli(3-dodeciltiofeno) e a preparação de nanocompósitos com nanofolhas de grafeno também foram realizadas. Os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas usuais evidenciando a regiorregularidade do polímero e as interações entre a estrutura polimérica e a carga nanoestruturada. O comportamento eletroquímico e óptico foram avaliados. Observou-se um aumento discreto da reversibilidade do processo redox, identificado pela diminuição da diferença entre o potencial de oxidação e redução. Foi também verificada a possibilidade das nanofolhas de grafeno atuarem como armadilha de elétrons.

Abstract

This paper presents the study of polymeric materials with promising properties for application in organic electronics.

Poly(3-methoxythiophene) (PMOT) and copolymers with 3-thiophenemethanol, 3-thiophenoethanol acid and 3-thiophenecarboxylic were obtained by electropolymerization and their spectroelectrochemical properties were studied (response time, optical contrast, and electrochromic efficiency). All polymers showed color reversible change between blue (oxidized state) and orange (reduced state).

3-methoxythiophene electropolymerization and electrochemical study of poly(3-methoxythiophene), by cyclic voltammetry using different electrolytes, were realized. Simultaneous measurements of the mirage effect and the quartz microbalance were also performed. This study evaluated the influence of cations on the electrochemical monomer and polymer properties and allowed us to observe an anomalous synthesized polymer behavior in the presence of potassium ions (K^+) when compared with other cations. The electrochemical reversibility of the polymers was also evaluated with respect to the various electrolytes and the influence of the polymer film thickness, (deposited mass) on its electrochemical properties, was observed.

Nanocomposites based on poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were prepared “*in situ*” through oxidative polymerization with 8% and 16% (w/w) MWCNT. The nanocomposites were highly soluble in common organic solvents and formed a dark orange solution as well as sustainable films (thickness $> 1 \mu\text{m}$). The ATR-FTIR and ^1H NMR analyses showed that the samples had head-to-tail (HT) regio-regularity and indicated a π - π and CH_2 - π interaction between the polymer chain and the nanotubes. The samples absorbed in the violet region, and the emission (photoluminescence, PL) was visible to the naked eye in the orange region. The morphology and thermal behavior was evaluated. The SEM images showed nanotube adhesion to the polymer. The electrochemical profile was determined at different scan rates. Spectroelectrochemical studies showed a significant reduction in oxidation response time (τ) with nanotubes in the polymeric matrix; pure P3HT had a τ of 6.2 s; while the 16% MWCNT nanocomposites had a τ of 1.2 s.

Poly(3-dodecylthiophene) composites and graphene nanosheets (GNS) were also produced. Physicochemical, electrochemical and optical characterizations were performed (ATR-FTIR, ^1H NMR, TGA, CV, UV-vis, PL). Measures of cyclic voltammetry show a slight increase of redox process reversibility, identified by decreasing the difference between the oxidation and reduction potentials. Furthermore, the photoluminescence was performed to assess the possibility of graphene nanoplatelets act as electron trap, where it was possible to observe quenching of the excited state of the polymer (via PL) and indications of interactions of the type π - π between the polymeric matrix and the GNS.

Lista de Figuras

Capítulo 2

	Páginas
Figura 2.1	6
Perfis espectroeletróquímicos do polímero e copolímeros em função do potencial aplicado em 0,1 M NaClO ₄ em H ₂ O/ACN (3:1) (linha sólida = -0,6 V; linha tracejada = 0 V; linha de pontos = 0,2 V; linha de traço-pontos = 1,2 V): (a) PMOT; (b) PMOT-co-TE; (c) PMOT-co-TM; (d) PMOT-co-ATC. Inserido: Curva de absorvância em função do potencial para dois comprimentos de onda.	
Figura 2.2	7
Imagem de uma placa de ITO recoberta com PMOT: (a) oxidado e (b) reduzido.	
Figura 2.3	8
Cronoabsorimetria para os polímeros e copolímeros, monitorados a $\lambda = 600$ nm (linha sólida = cronoamperograma; linha tracejada = estudo de porcentagem de transmitância): (a) PMOT; (b) PMOT-co-TE; (c) PMOT-co-TM; (d) PMOT-co-ATC.	

Capítulo 3

	Páginas
Figura 3.1	14
(a) Esquema da montagem – (vista frontal) e (b) fotografia da montagem para medidas “ <i>In Situ</i> ” e simultâneas.	
Figura 3.2	16
Imagens fotográfica do eletrodo de trabalho adaptado à célula eletroquímica.	
Figura 3.3	17
Curva de calibração do sinal de resposta do fotodiodo mediante a posição do laser sobre sua superfície.	

Capítulo 4

	Páginas
Figura 4.1	22
Voltamogramas de eletrodeposição para o PMOT na presença de diferentes eletrólitos: (a) LiClO_4 , (b) NaClO_4 , (c) KClO_4 , (d) RbClO_4 e (e) CsClO_4 .	
Figura 4.2	23
Massograma correspondente as eletrodeposição do 3-metoxitiofeno na presença de diferentes eletrólitos.	
Figura 4.3	25
Desvio do laser e da corrente de deposição em função do tempo para a eletropolimerização do PMOT em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em água:acetonitrila (3:1): (a) LiClO_4 e (b) CsClO_4 . $E_w = \text{Pt}$; $E_c = \text{Pt}$; $E_R = \text{fio de Ag}$.	
Figura 4.4	26
Ângulo de desvio do laser em função do tempo para o PMOT eletrodepositado em LiClO_4 .	
Figura 4.5	27
Voltamograma cíclico obtido para o PMOT em diferentes velocidades de varredura na presença do eletrólito perclorato de lítio (LiClO_4).	
Figura 4.6	28
(a) Corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. (b) Potencial de pico anódico em função da velocidade de varredura.	
Figura 4.7	30
Medidas simultâneas de (a) Corrente, (b) variação de massa e (c) desvio do laser em função do tempo a 20 mV s^{-1} .	
Figura 4.8	32
Voltamograma cíclico obtido a 20 mV s^{-1} para o PMOT na presença de diferentes eletrólitos.	

Capítulo 5

	Páginas
Figura 5.1	40
Espectros de RMN ^1H para (a) P3HT puro, (b) 8% (m/m) MWCNTs e (c) 16% (m/m) MWCNTs. $\delta_{\text{ref}} \text{ TMS, CDCl}_3$.	
Figura 5.2	41
(a) Espectros de IV-ATR para o P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT. (b) Ampliação da região em torno de 1450 cm^{-1} .	

Figura 5.3	Curvas termogravimétricas para o P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT.	42
Figura 5.4	Curvas de DSC para o P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT (2º aquecimento). Inserido: 1º aquecimento.	43
Figura 5.5	Imagens de MEV para o (a) P3HT puro e (b) 8% (w/w) MWCNTs.	44
Figura 5.6	Espectros de fotoluminescência para o P3HT puro, 8% e 16% m/m de MWCNTs.	45
Figura 5.7	Curvas voltamétricas obtidas a 20 mV s^{-1} . Eletrólito: $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{AN}$. ET=Ec=Pt, Er=Ag/AgNO ₃ /AN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	46
Figura 5.8	E_{pox1} do P3HT puro e seus nanocompósitos em função da porcentagem de nanotubos de carbono em diferentes velocidades de varredura.	47
Figura 5.9	Variação do E_{pred} para o P3HT puro e seus compósitos com MWCNT em diferentes velocidades de varredura.	48
Figura 5.10	Perfis optoeletrouímicos para o (a) P3HT puro e seus nanocompósitos com (b) 8% e (c) 16% (m/m) de MWCNTs (linha sólida = 0 V; linha tracejada = 0,4 V; linha de pontilhada = 0,8 V; linha traço-ponto = 1,2 V).	51
Figura 5.11	(a) Estudo de cronoabsorimetria para o P3HT puro e com nanocompósito com 8% m/m de MWCNT, monitorado a $\lambda = 550 \text{ nm}$, e (b) tempo de resposta em função da % m/m de MWCNT nos nanocompósitos.	52
Figura 5.12	Representação simplificada do diagrama de bandas de energia para a transferência de elétrons entre o P3HT e MWCNT.	53

Capítulo 6

	Páginas	
Figura 6.1	Três diferentes arquiteturas de células solares baseadas em PCs: (a) monocamada; (b) bicamada (heterojunção) e (c) bulk-heterojunção.	56
Figura 6.2	Esquema da preparação do polímero poli(3-dodeciltiofeno).	58
Figura 6.3	Esquema do processo de evaporação do solvente para a preparação dos compósitos P3DT/nanofolhas de grafeno.	59
Figura 6.4	Imagem das soluções do polímero e compósitos para fabricação dos filmes finos.	59
Figura 6.5	Espectro de RMN de ^1H para o polímero P3DT. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .	60
Figura 6.6	Espectro na região do infravermelho do P3DT e compósitos com grafeno.	61
Figura 6.7	Curvas termogravimétricas para o P3DT e seus nanocompósitos com nanofolhas de grafeno.	62
Figura 6.8	Voltamograma cíclico dos filmes de (a) P3DT puro e dos compositos com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de grafeno.	63
Figura 6.9	Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v) para os polímeros e compósitos.	64
Figura 6.10	Espectro na região do (a) Ultravioleta-visível e (b) fotoluminescencia dos filmes finos depositados sobre vidro por spin-counting para o P3DT e compósitos com nanofolhas de grafeno.	65

Lista de Tabelas

Capítulo 5

Nº		Páginas
Tabela 5.1	Dados da DSC para o P3HT e nanocompósitos.	43
Tabela 5.2	Comprimentos de onda e energias associados com o máximo de absorção e de emissão dos espectros do P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT	45
Tabela 5.3	Dados de voltametria cíclica para o P3HT puro e nanocompósitos P3HT/MWCNT obtidos a 20 mV s^{-1}	46

Capítulo 6

Nº		Páginas
Tabela 6.1	Principais bandas do espectro de IV-ATR do poli(3-dodeciltiofeno)	61
Tabela 6.2	Resumo dos dados eletroquímicos obtidos a 50 mV s^{-1} para os polímeros obtidos por via eletroquímica	63

Lista de Abreviaturas

ACN	Acetonitrila
ATR	Refletância Total Atenuada (attenuated total reflectance)
BC	Banda de condução
BV	Banda de Valência
CV	Carbono Vítreo
Dept135	Distortionless Enhancement Polarization Transfer
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential scanning calorimetry)
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	N,N-dimetilsulfóxido
DTG	Termogravimetria Diferencial (Diferencial thermogravimetric)
E	Potencial (V)
Ec	Contra eletrodo
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
Et	Eletrodo de trabalho
Er	Eletrodo de referência
Eg	Energia do gap
E _{p,a}	Potencial de pico anódico
E _{p,c}	Potencial de pico catódico
E°	Potencial Formal
GPC	Cromatografia de permeação em gel (gel permeation chromatography)
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
I	Corrente (A)
I _{p,a}	Corrente de pico anódico
I _{p,c}	Corrente de pico catódico
IV-ATR	Infravermelho por Reflectância Total Atenuada
ITO	Oxido de índio dopado com estanho
LUMO	Orbital Molecular Ocupado de mais Baixa Energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar média ponderada

MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
NTC	Nanotubo de carbono
MOT	3-metoxitiofeno
P3DT	Poli(3-dodeciltiofeno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PC	Polímero Conjugado
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
PMOT	Poli(3-metoxitiofeno)
PMOT-co-ATC	Poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico)
PMOT-co-TE	Poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol)
PMOT-co-TM	Poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol)
Pt	Platina
Q	Carga
Q _a	Carga anódica
Q _c	Carga catódica
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
SWCNT	Single-walled carbon nanotubes
t	Tempo (s)
TE	3-tiofenoetanol
TG	Termogravimetria
T _g	Transição Vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TM	3-tiofenometanol
TMS	Tetrametilsilano
VC	Voltametria Cíclica
v	Velocidade de Varredura
ΔE _p	Separação entre os potenciais de pico para um sistema reversível

Conteúdo

	Páginas
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Caracterização espectroeletróquímica do poli(3-metoxitiofeno) e copolímeros com 3-tiofenometanol, 3-tiofenoetanol e ácido 3-tiofenocarboxílico	3
2.1. Introdução	3
2.2. Parte Experimental	5
2.2.1. Reagentes e solventes	5
2.2.2. Caracterização Espectroeletróquímica	5
2.3. Resultados e Discussões	6
2.3.1. Espectroeletróquímica	6
2.4. Conclusões	10
Capítulo 3 - Montagem do sistema de medidas simultâneas e in situ de Efeito Miragem, Microbalança de Quartzo e Técnicas eletroquímicas convencionais	11
3.1. Introdução	11
3.2. Montagem do sistema de medidas simultâneas EMC, MBQE e VC	13
3.3. Alinhamento do Laser e a adaptação da célula eletroquímica	15
3.4. Tratamento dos dados	16
3.4.1. Curva de calibração e a conversão dos dados em ângulo	16
Capítulo 4 - Estudo simultâneo de Microbalança de quartzo e efeito miragem durante a eletrossíntese e caracterização eletroquímica do poli(3-metoxitiofeno) na presença de diferentes cátions	18
4.1. Introdução	18
4.2. Parte experimental	20
4.2.1. Reagentes e solventes	20
4.2.2. Equipamentos	20
4.2.3. Eletrodeposição do poli(3-metoxitiofeno) e caracterização por microbalance de quartzo, voltametria cíclica e efeito miragem	20

4.3.	Resultados e discussões	21
4.3.1.	Eletropolimerização	21
4.3.2.	Estudo eletroquímico	27
4.4.	Conclusões	33
Capítulo 5	- Efeito de nanotubos de carbono paredes múltiplas nas propriedades ópticas, Eletroquímicas e espectroeletroquímicas do poli(3-hexiltiofeno)	34
5.1.	Introdução	34
5.2.	Parte Experimental	37
5.2.1.	Reagentes e solventes	37
5.2.2.	Preparação dos Compósitos	37
5.2.3.	Equipamentos	38
5.2.4.	Experimentos de Eletroquímica e Espectroeletroquímica	38
5.3.	Resultados e discussões	40
5.3.1.	Caracterização estrutural	40
5.3.2.	Análise Térmica	41
5.3.3.	Imagens de MEV	44
5.3.4.	Caracterização Óptica	44
5.3.5.	Caracterização eletroquímica	46
5.3.6.	Caracterização espectroeletroquímica	50
5.4.	Conclusões	54
Capítulo 6	- Nanocompósito de poli(3-dodeciltiofenos)/nanofolhas de grafeno	55
6.1.	Introdução	55
6.2.	Parte Experimental	58
6.2.1.	Reagentes e solventes	58
6.2.2.	Síntese do poli(3-dodeciltiofeno) (P3DT)	58
6.2.3.	Preparação dos compósitos	58
6.2.4.	Preparação dos filmes finos	59
6.2.5.	Equipamentos	59
6.3.	Resultados e discussões	60
6.3.1.	RMN ¹ H	60
6.3.2.	Espectroscopia no Infravermelho (IV-ATR)	60

6.3.3. Análise termogravimétricas (ATG)	62
6.3.4. Voltametria Cíclica	62
6.3.5. Caracterização óptica por espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis) e fotoluminescência (PL)	64
6.4. Conclusões	67
Perspectivas Futuras	68
Referências Bibliográficas	69
Anexo I – Nanofolhas de Grafeno	76
Anexo II – Resumos das atividades desenvolvidas	78

Capítulo 1

Introdução

A investigação para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos baseados em tiofenos β -substituídos, com aplicação na área de eletrônica orgânica, tem motivado a busca de materiais precursores inéditos (BEAUJUGE & REYNOLDS, 2010), métodos de síntese e substituintes que podem dar ao material final características desejáveis e potencialidade de aplicação tecnológica (ALVES *et al.*, 2010).

No Brasil, pode-se ressaltar o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica (INEO). Criado em 2009 e sediado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da USP, a instituição funciona sob a coordenação do professor Roberto Mendonça Faria, e tem por principal objetivo o desenvolvimento de pesquisas em certificação de dispositivos para favorecer a criação de projetos industriais na área de eletrônica orgânica, além de promover a difusão científica do tema eletrônica orgânica nas escolas de ensino médio e fundamental por meio de palestras com pesquisadores, entre outros.

Por apresentarem interessantes propriedades ópticas e elétricas, os polímeros conjugados (PCs) são investigados para diversas aplicações, tais como: anticorrosivos, filmes eletrocromicos, cátodo de baterias recarregáveis, diodos emissores de luz poliméricos, sensores eletroquímicos, entre outros. Na área de sensores eletroquímicos, os PCs são utilizados principalmente em biosensores, por se apresentarem como suportes adequados para enzimas que são seletivas para determinados analitos.

Os politiofenos e seus derivados são uma classe de PCs que vem ganhando grande destaque tecnológico devido às suas promissoras possibilidades de aplicações. Nosso grupo de pesquisa (Materiais e Laboratório de Síntese, Eletrossíntese Orgânica e Química Medicinal – Laselorgquim e Laboratório de Eletroquímica Avançada Prof. Dr. Jean Michel Pernaut– LEQA-JeMPe - localizados no DQ da Universidade Federal de Minas Gerais) se dedica a obter e caracterizar diversos derivados de politiofenos que demonstram promissoras aplicações em dispositivos eletrocromicos e diodos emissores

de luz poliméricos, além de sensores eletroquímicos para metais (CALADO, 1999; CALADO, 2004; ALVES, 2009).

Este trabalho buscou desenvolver materiais poliméricos baseados em tiofenos β -substituídos com o intuito de obter materiais com aplicação potencial em células solares, dispositivos electrocrômicos e sensores eletroquímicos. O Capítulo 2 está voltado para a eletrossíntese e caracterização espectroeletroquímica do poli(3-metoxitiofeno) (PMOT) e 3 copolímeros com o 3-tiofenometanol, 3-tiofenoetanol e ácido 3-tiofenocarboxílico.

Os estudos apresentados no Capítulo 2 despertaram o interesse pelo polímero PMOT (material com menor tempo de resposta), motivando o estudo da influência do transporte de massa sobre as propriedades eletroquímicas deste polímero.

Para isto planejou-se e construiu-se um sistema para medidas simultâneas de propriedades eletroquímicas e de transporte de massa utilizando as técnicas de voltametria cíclica (VC), microbalança de quartzo e efeito miragem. Este sistema é apresentado no Capítulo 3.

O sistema de medidas simultâneas foi empregado no estudo da influência de diferentes cátions (Capítulo 4) nas propriedades do PMOT.

É observado um interesse crescente da comunidade científica mundial com relação às propriedades ópticas dos PCs. Com a intenção de contribuir para o desenvolvimento de materiais com importantes propriedades ópticas, foram realizados estudos de sistemas compósitos contendo cargas nanométricas. Nestes estudos investigaram-se duas séries de amostras: 1) nanotubos de carbono do tipo paredes múltiplas (MWNTC) e o poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), para obtenção de materiais com aplicação em optoeletrônica (capítulo 5) e 2) nanofolhas de grafeno e o poli(3-dodeciltiofeno) para avaliar a possibilidade de aplicação em células fotovoltaicas (capítulo 6). Na primeira série foram obtidas amostras *in situ*, já na série 2 as amostras foram obtidas por co-precipitação. Foram preparadas amostras contendo diferentes quantidades de carga e após as caracterizações físico-químicas as mesmas tiveram seu comportamento eletrônico investigado.

Capítulo 2

Caracterização espectroeletroquímica do poli(3-metoxitiofeno) e copolímeros com 3-tiofenometanol, 3-tiofenoetanol e ácido 3-tiofenocarboxílico

Resumo: O polímero poli(3-metoxitiofeno) e seus copolímeros com 3-tiofenometanol, 3-tiofenoetanol e ácido 3-tiofenocarboxílico foram eletrossintetizados potenciostaticamente sobre uma placa de vidro recoberta com ITO. Todos os polímeros apresentaram variação reversível de sua cor entre azul (estado oxidado) e laranja (estado reduzido). Estudos de cronoabsorvometria foram realizados permitindo determinar o tempo de resposta, a eficiência eletrocromática e o contraste óptico.

2.1. Introdução

No que diz respeito à classe de PCs, os politiofenos são particularmente interessantes devido a sua boa estabilidade térmica e ao ambiente, além de ser relativamente fáceis de serem modificados por meio de funcionalização (PANG *et al.*, 2007). A funcionalização química, a princípio, permite o ajuste das propriedades dos polímeros (FALL *et al.*, 2005; HOU *et al.*, 2006; LIESA *et al.*, 2006).

A polimerização eletroquímica é um rápido método que permite a obtenção de polímeros ou copolímeros, nos estados dopado ou não-dopado, na superfície de eletrodos (PANG *et al.*, 2007). A eletrossíntese de copolímeros resulta em novos materiais eletroquimicamente ativos que combinam em sua estrutura as propriedades dos homopolímeros correspondentes. A copolimerização permite a obtenção de uma variedade de materiais condutores intrínsecos com diferentes propriedades elétricas, ópticas e morfológicas. Copolímeros com alta condutividade (XU *et al.*, 2005) e boa processabilidade têm sido relatados na literatura (BEGGIATO *et al.*, 1996; MORGERA *et al.*, 2005). Em muitos casos, os materiais iniciais são escolhidos por

terem potenciais de oxidação próximos, objetivando produzir cadeias poliméricas com unidades monoméricas alternadas. Também é descrita na literatura ([PINTO *et al.*, 1997](#)) a copolimerização eletroquímica de pirrol e tiofeno, que possuem potenciais de oxidação relativamente diferentes.

Nesta parte do trabalho objetivou-se a preparação de uma série inédita de copolímeros de tiofenos β -substituídos entre o 3-metoxitiofeno (MOT) e 3-tiofenometanol (TM), 3-tiofenoetanol (TE) e ácido 3-tiofenecarboxílico (ATC) por via eletroquímica e o estudo de suas propriedades espectroeletroquímicas (eletrocromáticas). As eletropolimerizações ocorreram em meio água/acetonitrila utilizando perclorato de sódio como eletrólito. A caracterização estrutural e eletroquímica destas amostras pode ser encontrada na literatura ([ALVES, 2009](#)).

2.2. Parte Experimental

2.2.1. Reagentes e solventes

Utilizou-se monômeros e perclorato de sódio (NaClO_4) da Aldrich®, acetonitrila (ACN) da Vetec e água destilada. Todos foram utilizados sem purificação prévia.

2.2.2. Caracterização Espectroeletróquímica

Os filmes dos polímeros e copolímeros foram obtidos empregando-se a metodologia de deposição apresentada em trabalhos prévios (ALVES, 2009; ALVES *et al.*, 2010). Os filmes do polímero poli(3-metoxitiofeno) (PMOT) e dos copolímeros poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenoetanol) (PMOT-co-TE), poli(3-metoxitiofeno-co-3-tiofenometanol) (PMOT-co-TM) e poli(3-metoxitiofeno-co-ácido 3-tiofenocarboxílico) (PMOT-co-ATC) foram obtidos sobre uma placa de vidro recoberta com óxido de índio dopado com estanho (ITO) de 0,5 x 7,0 cm e resistência $R \leq 10 \Omega$ (Hoya, MERCK). O polímero foi preparado por deposição potencioestática (1,1 V por 40 s) empregando $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ do NaClO_4 em água/acetonitrila (3:1) como eletrólito e concentração igual a 35 mM do monômero MOT. Para a obtenção dos copolímeros empregou-se a deposição potencioestática (1,5 V para o PMOT-co-TM e o PMOT-co-TE, e 1,8 para o PMOT-co-ATC, todos por 40 s) em uma solução dos monômeros MOT e TE ou TM ou ATC em uma proporção estequiométrica entre os monômeros de 1:2 (3-metoxitiofeno: demais monômeros), mantendo a concentração total em solução igual a 35 mM. O eletrólito empregado foi o mesmo utilizado na síntese do PMOT.

Após a eletrodeposição, os filmes foram lavados com água destilada e inseridos em uma célula eletroquímica montada em uma cubeta padrão de quartzo (1 x 1 cm). O ITO recoberto com cada material polimérico foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e um fio de prata como quasi-referência. A cubeta foi preenchida com uma solução do eletrólito ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ em água:acetonitrila 3:1). A célula eletroquímica foi inserida em um espectrofotômetro UV SOLUTION 2010 HITACHI, e conectado ao potencioestato/galvanostato Autolab PGSTAT 302, ECO Chemie. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio (N_2).

2.3. Resultados e discussões

2.3.1. Espectroeletróquímica

A **Figura 2.1** mostra os perfis espectroeletróquímicos para o polímero e os copolímeros obtidos. Inseridas na **Figura 2.1**, são mostradas as curvas de absorvância de dois comprimentos de onda (λ). O primeiro é atribuído ao estado reduzido ($\lambda \sim 480$ nm) e o segundo ao estado oxidado ($\lambda \sim 600$ nm) em função do potencial. Nesta curva é possível observar uma diminuição gradual da absorção da banda de maior energia e um aumento da absorção da banda de menor energia com o aumento do potencial. Estas bandas que surgem na região de menor energia foram associadas aos novos níveis energéticos gerados dentro da lacuna energética (*gap*) durante a formação dos estados polarons e bipolarons (CALADO *et al.*, 2008).

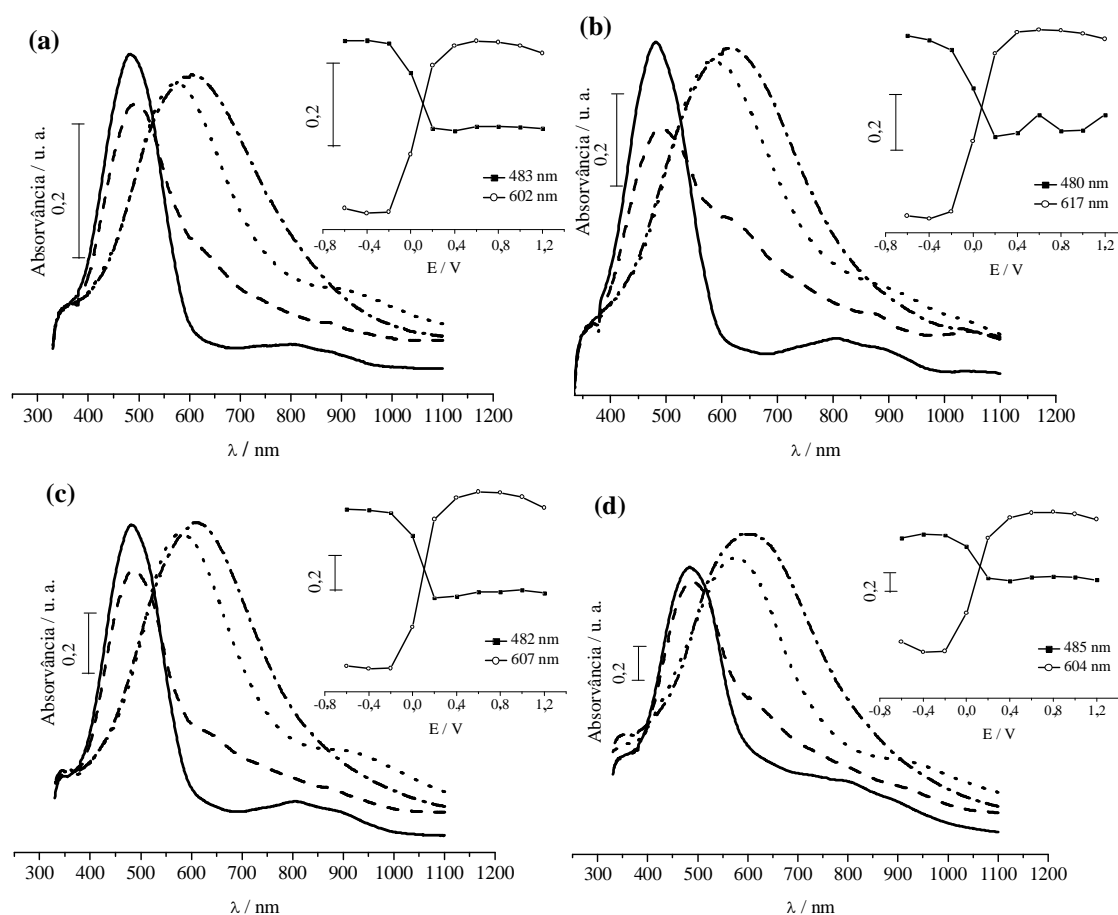


Figura 2.1: Perfis espectroeletróquímicos do polímero e copolímeros em função do potencial aplicado em 0,1 M NaClO₄ em H₂O/ACN (3:1) (linha solidada = -0,6 V; linha tracejada = 0 V; linha de pontos = 0,2 V; linha de traço-pontos = 1,2 V): (a) PMOT; (b) PMOT-co-TE; (c) PMOT-co-TM; (d) PMOT-co-ATC. Inserido: Curva de absorvância em função do potencial para dois comprimentos de onda.

Os filmes preparados, quando dopados (oxidados), apresentaram mudança de cor reversível e gradual da cor laranja (estado inicial, não dopado) para a azul (estado final, dopado) (**Figura 2.2**).

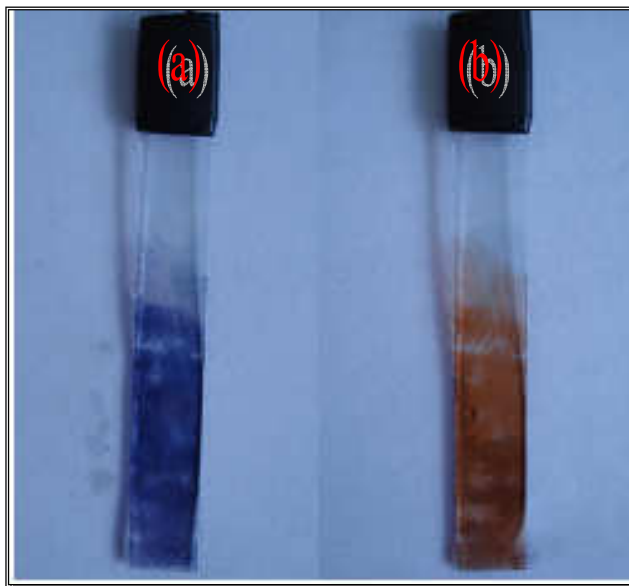


Figura 2.2: Imagem de uma placa de ITO recoberta com PMOT: (a) oxidado e (b) reduzido.

Medidas de tempo de resposta (τ), **Figura 2.3**, foram realizados para todas as amostras preparadas empregando a técnica de cronoabsorimetria (medidas simultâneas de saltos duplos de potencial e transmitância em função do tempo (s)) (CAMURLU *et al.*, 2004; SACAN *et al.*, 2006). A cronoabsorimetria é um importante estudo para avaliar a possibilidade de aplicação de um material em dispositivos eletrocrômicos. Utilizando esta associação de técnicas torna-se possível obter informações como, por exemplo, tempo de resposta (τ), a eficiência eletrocrômica [$\eta = \text{Log}(\%T_{\text{re}}/\%T_{\text{ox}})/Q$, em que $\%T_{\text{re}}$ é a transmitância para o estado reduzido, $\%T_{\text{ox}}$ é a transmitância para o estado oxidado e Q e a carga total] e a variação de cor.

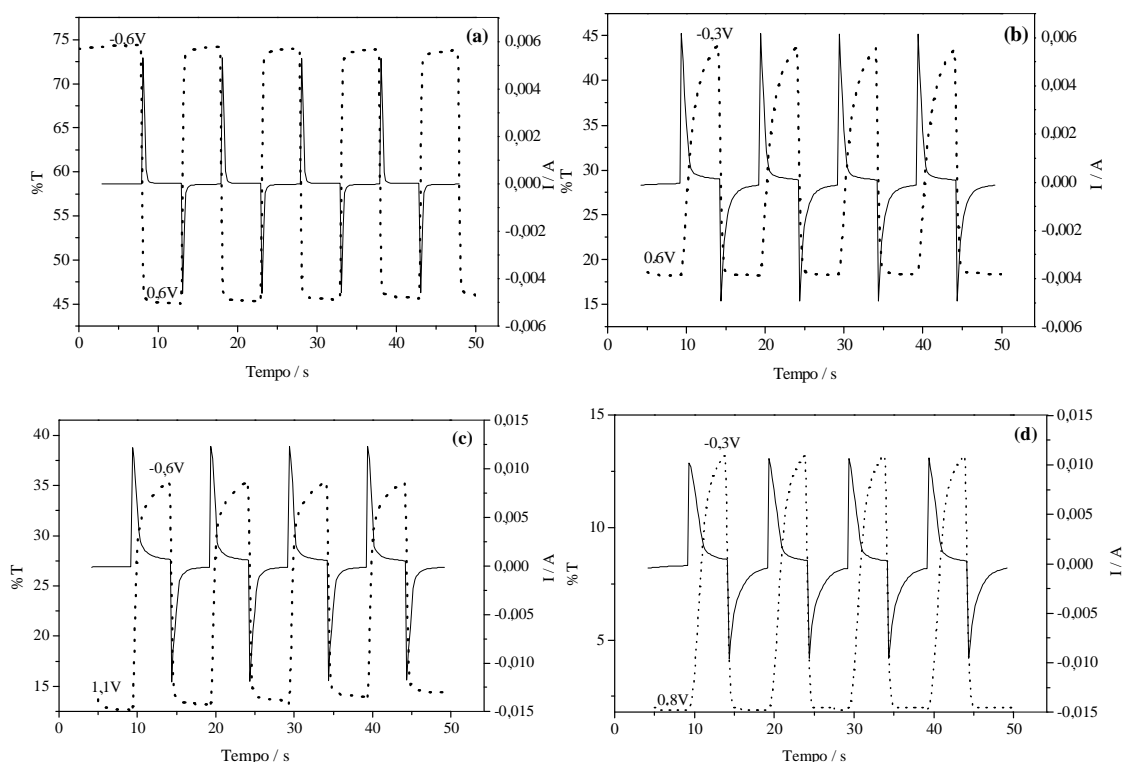


Figura 2.3: Cronoabsorimetria para os polímeros e copolímeros, monitorados a $\lambda = 600$ nm (linha sólida = cronoamperograma; linha tracejada = estudo de porcentagem de transmitância): (a) PMOT; (b) PMOT-co-TE; (c) PMOT-co-TM; (d) PMOT-co-ATC.

Medidas de transmissão entre o estado reduzido e estado oxidado mostraram tempo de resposta de 1,4 s (PMOT), 2 s (PMOT-co-TE e PMOT-co-ATC) e 3 s (PMOT-co-TM), **Figura 2.3**. Quanto o salto de potencial é invertido entre o estado oxidado e o estado reduzido, o tempo de resposta aumenta para 2 s para o PMOT e 5 s para todos os copolímeros. O contraste óptico ($\Delta\%T$), em que $\Delta T\%$ é a variação da porcentagem de transmitância ($\%T$) entre o estado reduzido e oxidado (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2001), foi determinado como sendo 29,2 (PMOT), 25,6 (PMOT-co-TE), 22,1 (PMOT-co-TM) e 11,3 (PMOT-co-ATC). A eficiência eletrocromática medida foi de $106 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (PMOT), $300 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (PMOT-co-TE e PMOT-co-ATC) e $20 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (PMOT-co-TM). O valor elevado de η exibido por alguns copolímeros indica uma possibilidade da aplicação em janelas inteligentes (DE PAOLI *et al.*, 1999).

A eficiência coulômbica denotada como $Q_a/Q_c \times 100\%$, na qual Q_a e Q_c são as cargas anódicas e catódicas respectivamente, foi calculada pela integração matemática da região anódica e catódica das curvas de cronoabsorimetria (**Figura 2.3**). As

eficiências coulômbica para todas as amostras foram próximas de 100% para os ciclos, o que indica que a carga consumida durante o processo oxidação foi aproximadamente igual à carga consumida durante o processo de redução, refletindo em uma variação de cor reversível. Os resultados obtidos mostram que o PMOT e seus copolímeros PMOT-co-TE, PMOT-co-TM e o PMOT-co-ATC podem ser utilizados na camada ativa em dispositivos eletrocromáticos (SOTZING *et al.*, 1996).

2.4. Conclusões

Todos os materiais obtidos mostraram variação de cor reversível em função do grau de oxidação (cor azul no estado oxidado e cor laranja no estado reduzido). Os resultados de eficiência eletrocromica, tempo de resposta e contraste óptico mostram que estes materiais são candidatos promissores para o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos. Entre as amostras estudadas o PMOT se destacou por apresentar o menor tempo de resposta quando comparado aos copolímeros.

Capítulo 3

Montagem do sistema de medidas simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem, Microbalança de Quartzo e Técnicas eletroquímicas convencionais

Resumo: Nesta parte do trabalho é apresentada a montagem de um sistema de medidas simultâneas e in situ de efeito miragem, microbalança de quartzo e de técnicas eletroquímicas convencionais como, por exemplo, a voltametria cíclica.

3.1. Introdução

As propriedades ópticas e eletroquímicas dos polímeros conjugados são dependentes da eletroneutralização das cargas geradas na estrutura do polímero realizada pela inserção ou extração de contra-íons. Assim, para uma melhor compreensão destas propriedades faz-se necessário o entendimento dos fenômenos de transporte de massa eletrólito/polímero e polímero/eletrólito.

O Efeito Miragem de Concentração (EMC) é uma técnica de caracterização que se baseia na modificação do índice de refração da luz, resultante do fluxo de espécies químicas eletroativas, ou não eletroativas, na interface eletrodo/solução (GIROTTO & DE PAOLI, 1999). Um gradiente de índice de refração é gerado provocando desvios da luz de um laser, sendo este desvio utilizado para entender os fenômenos de transporte de massa na interface eletrodo/solução.

Quando espécies químicas em uma solução eletrolítica migram em direção a um eletrodo para participarem do processo redox, há uma variação da concentração nas proximidades do eletrodo. Tal variação de concentração gera um gradiente de índice de refração. Quando um feixe de luz atravessa a solução paralela ao eletrodo, que está

perpendicular ao gradiente de índice de refração, ele sofre um desvio em direção aos valores mais altos de índice de refração. Essa deflexão pode ser detectada por meio de um diodo fotossensível que gera uma diferença de potencial de acordo com a posição de incidência do feixe sobre sua superfície. O processo inverso, onde espécies se distanciam do eletrodo e migram em direção à solução também gera respostas na trajetória do feixe de luz (TRIGUEIRO *et al.*, 2006).

A técnica de EMC é uma ferramenta de grande utilidade, pois além de ser uma técnica não destrutiva, acompanha *in situ* o processo eletroquímico de difusão iônica, ou não iônica, na solução.

Outra técnica *in situ* de grande importância é a Microbalança de Cristal de Quartzo Eletroquímica (MBQE). Esta técnica utiliza a propriedade piezométrica do quartzo para gerar dados da massa depositada e/ou adsorvidos sobre o eletrodo durante um experimento eletroquímico (VARELA *et al.*, 2000). Quando um polímero, por exemplo, é depositado sobre um eletrodo constituído de um fino filme metálico recoberto uma placa de cristal de quartzo, a diferença de pressão exercida por esse filme provoca uma variação na frequência vibracional do cristal. Por meio de um frequencímetro que mede essa variação e utilizando uma calibração específica (própria para cada aparelho) é possível converter este valor em massa depositada. Desta forma, torna-se possível o registro de um diagrama da massa depositada no eletrodo ao longo do tempo de estudo, simultaneamente a execução de outras técnicas como a VC e EMC. Com essas três ferramentas em mãos, tornam-se possíveis as caracterizações e a consequente interpretação de diversos fenômenos que ocorrem em sistemas eletroquímicos.

Com base nestes princípios foi realizado o acoplamento da técnica eletroquímica de VC com o EMC e a MBQE para a caracterização simultânea *in situ* de filmes poliméricos conjugados baseados em politiofenos e seus derivados. Estes estudos permitem obter informações sobre as propriedades redox e o transporte de massa (da solução para o polímero e do polímero para a solução), elucidando sua influência no perfil eletroquímico e nas propriedades ópticas das amostras.

3.2. Montagem do sistema de medidas simultâneas EMC, MBQE e VC

A montagem ótica foi realizada da forma descrita por [TRIGUEIRO *et al.* \(2006\)](#). As técnicas microbalança de quartzo e efeito miragem são muito sensíveis à perturbação, o que pode resultar no aparecimento de ruídos e interferências. Desta forma, para minimizar vibrações externas ao sistema experimental, toda a estrutura dos equipamentos foi montada sobre um banco ótico com amortecedores pneumáticos. Além disso, a mesa é equipada com furos na superfície com rosca (furos alinhados), que permitiram a fixação dos equipamentos e suportes. Para impedir que partículas suspensas no ambiente promovessem desvios do laser, e por consequência ruídos nas medições, o espaço de trabalho, e toda a montagem foram protegidos com uma caixa de acrílico (1,0 m x 1,0 m x 0,50 m), **Figura 3.1**.

É sabido que a flutuação da temperatura pode contribuir para perturbações nas medidas tanto do EMC quanto da MBQE. Apesar de no caso da MBQE o corte AT (35° em relação ao eixo do monocristal) fazer com que a frequência de oscilação do quartzo seja muito pouco influenciada pela temperatura, pode-se ter alterações devido à variação da viscosidade da solução ([Varela *et al.*, 2000](#)). Por estes motivos todas as medidas, nas quais emprega-se esta montagem, são realizadas à temperatura controlada de 25 °C.

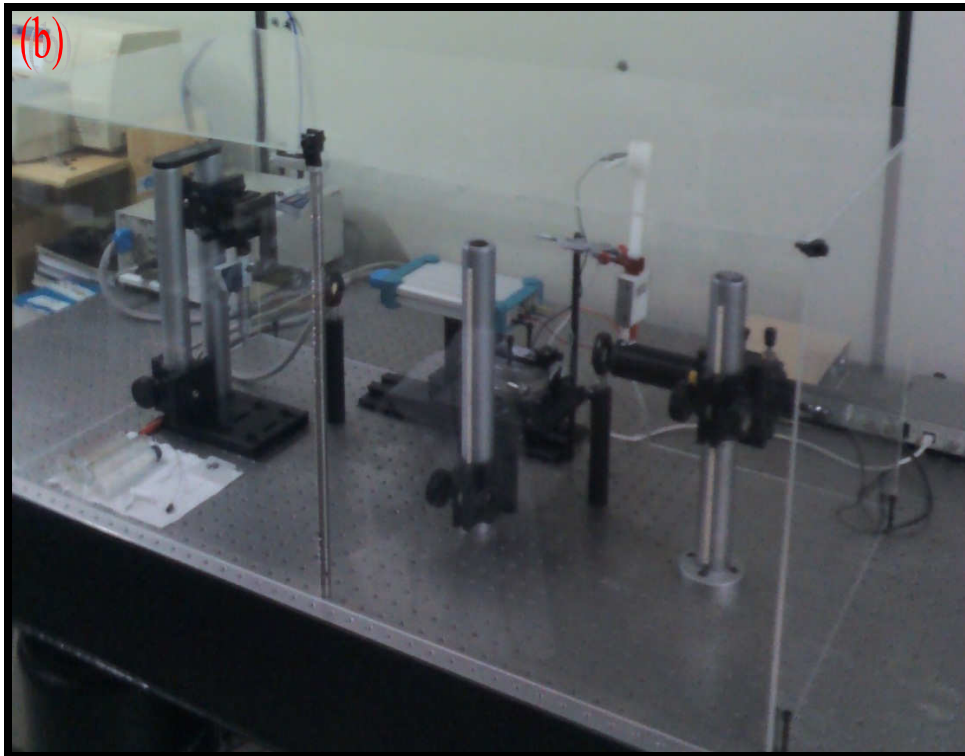
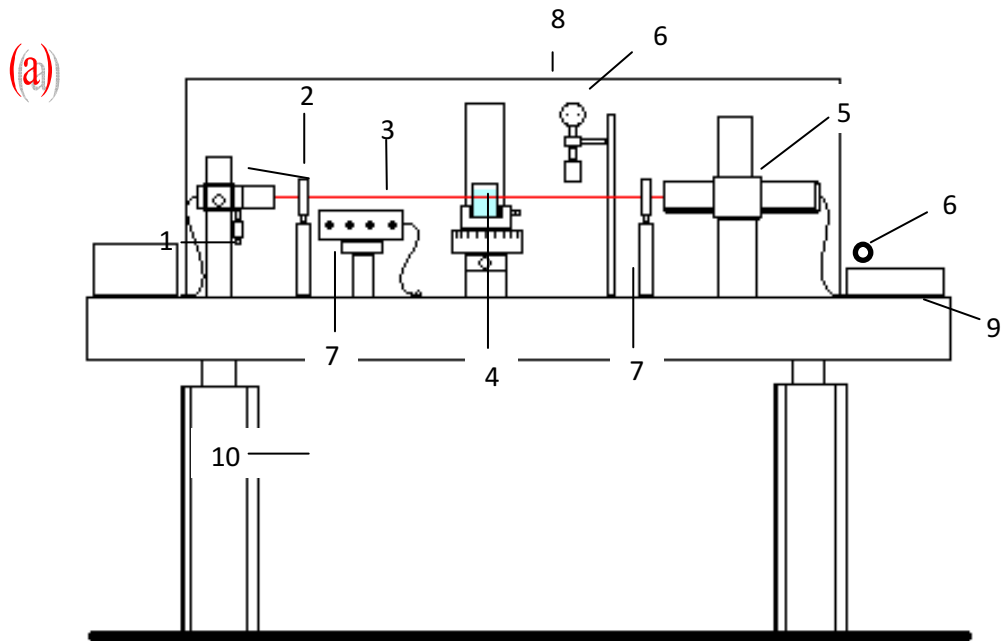


Figura 3.1: (a) Esquema da montagem – (vista frontal) e (b) fotografia da montagem para medidas “*In Situ*” e simultâneas.

A Figura 3.1 mostra a montagem utilizada. As medidas de voltametria e do sinal do diodo fotossensível foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato digital Omnimetra modelo PG-39 adaptado para esta finalidade (1 e 3). O detector de posição constituiu-se por uma célula fotovoltaica de silício (Ópticas, modelo SPOT-2DMI) que possui duas áreas ativas quadradas de $1,41 \text{ mm}^2$, separadas por $10 \text{ }\mu\text{m}$ (2).

Uma cubeta de vidro de 30 mm de caminho ótico da Biocell foi utilizada como célula eletroquímica e nela trabalhou-se com uma configuração de três eletrodos. Empregou-se como eletrodo de trabalho um cristal de quartzo AT-cut de 5 MHz da *Stanford Research Systems* QCM, com um filme circular de platina/titânio (Pt/Ti), um fio de platina enovelado como contra-eletrodo, e um fio de prata como eletrodo de quase-referência (4). Para a obtenção dos dados de efeito miragem foi utilizado um Laser de HeNe, 2mW e 633 nm (5). A microbalança utilizada foi uma QCM200 da *Stanford Research Systems* (6) e uma lente convergente (7) para que o diâmetro do feixe do laser paralelo ao eletrodo de trabalho no ponto focal da lente fosse de ~ 32 µm. Para que o feixe convergisse na superfície do diodo fotossensível, de modo a amplificar o sinal, uma segunda lente foi utilizada, tomando-se o cuidado com a linearidade da relação sinal obtido e ângulo de desvio. Esta linearidade é controlada pelo diâmetro do feixe no ponto de incidência e para isso foi feita uma calibração seguindo os passos descritos por [Trigueiro et al. \(2006\)](#).

3.3. Alinhamento do Laser e a adaptação da célula eletroquímica

Para o alinhamento das lentes, usou-se um método interferométrico descrito por [Oliveira et al. \(1985\)](#). Para acoplar a microbalança de quartzo com o potenciostato de modo a permitir as medidas simultâneas de efeito miragem, foi necessária uma adaptação do eletrodo de trabalho (cristal de quartzo) na célula eletroquímica (cubeta de vidro ótico).

Originalmente, o cristal de quartzo é fixado a uma estrutura de teflon impossibilitando a aproximação do laser na superfície do eletrodo, e exigindo o uso de células de grande volume (~ 50 mL). Para a montagem da célula utilizada, o eletrodo foi removido da estrutura original e acoplado à parede da cubeta de vidro. Para isto foi feito na parede da cubeta um orifício com diâmetro um pouco menor que o do cristal de quartzo e este foi fixado no local, mantendo os contatos anteriores do eletrodo expostos ao ambiente e tomando-se o cuidado de preservar a região eletroativa da placa de quartzo (filme de Pt/Ti), e também de não afetar o efeito piezoelétrico do eletrodo ([VARELA et al., 2000](#)). A **Figura 3.2** apresenta a adaptação do eletrodo de cristal de quartzo na cubeta.

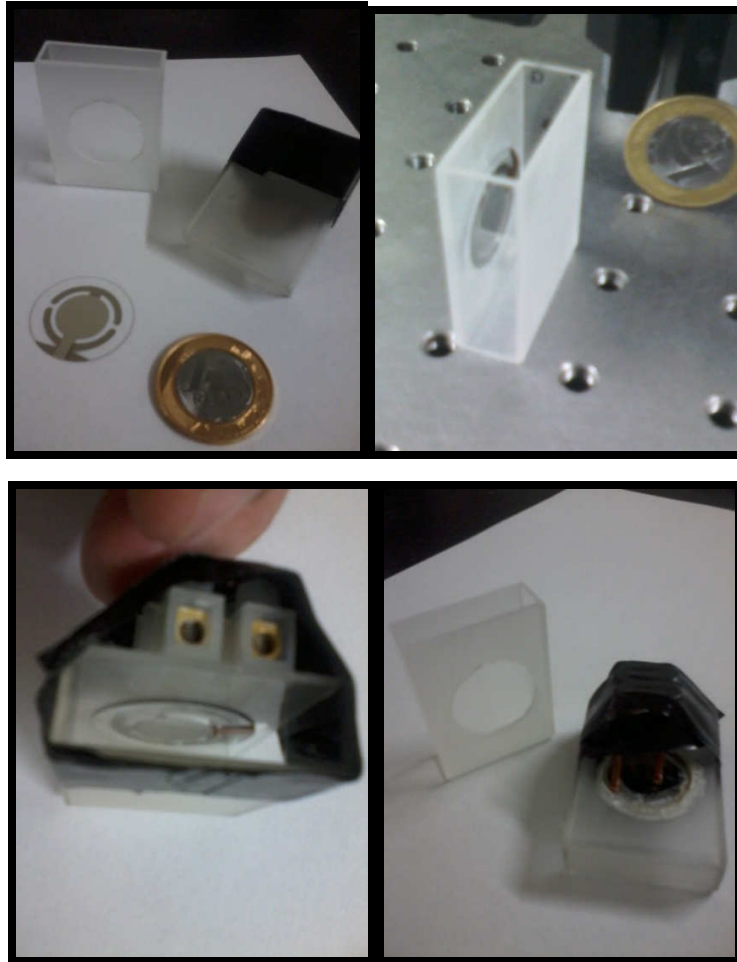


Figura 3.2: Imagens do eletrodo de trabalho adaptado à célula eletroquímica.

3.4. Tratamento dos dados

3.4.1. Curva de calibração e a conversão dos dados em ângulo

Uma curva de calibração que relaciona o sinal elétrico do fotodiodo com a posição do feixe de luz sobre sua superfície foi determinada. Para isso, foram realizadas medidas de superfície iluminada obtendo-se o sinal de resposta elétrica em função do deslocamento do diodo da origem (centro do diodo) para + 150 μm a -200 μm com incrementos de 10 μm (**Figura 3.3**).

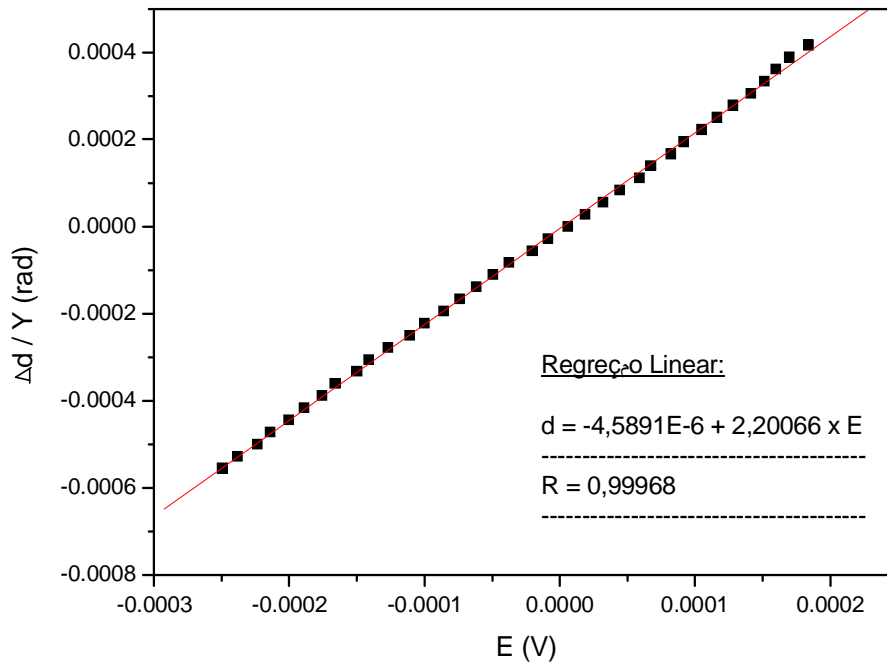


Figura 3.3: Curva de calibração do sinal de resposta do fotodiodo mediante a posição do laser sobre sua superfície.

De posse da curva de calibração e dos dados de sinal elétrico obtidos dos desvios do laser, foi possível determinar o deslocamento do laser em relação ao centro do diodo.

Empregando as **Equações 1, 2 e 3** (TRIGUEIRO *et al.*, 2006) fez-se a conversão dos dados em ângulo.

$$\theta \approx \text{Tg}(\theta) = \frac{\Delta d}{Y} \quad \text{(Equação 1)}$$

$$\frac{\theta}{\Delta E} = 2,2 \text{ rad. V}^{-1} \quad \text{(Equação 2)}$$

$$\theta_{\text{int}} = \frac{\theta_{\text{ext}}}{n_{\text{sol}}} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde θ é o ângulo, Tg é a tangente, Δd é deslocamento do feixe de luz sobre a superfície do detector, Y é a distancia do centro do eletrodo de trabalho e o detector, θ_{int} é o ângulo interno, θ_{ext} é o ângulo externo e n_{sol} é o índice de refração da solução.

Capítulo 4

Estudo simultâneo de Microbalança de quartzo e efeito miragem durante a eletrossíntese e caracterização eletroquímica do poli(3-metoxitiofeno) na presença de diferentes cátions

Resumo: Neste trabalho foi realizado a eletropolimerização do 3-metoxitiofeno e o estudo eletroquímico por voltametria cíclica do poli(3-metoxitiofeno) empregando-se diferentes eletrólitos, nos quais medidas simultâneas de efeito miragem e microbalança de quartzo foram feitas. Tal estudo permitiu avaliar a influência que o cátion possui nas propriedades eletroquímicas tanto do monômero quanto do polímero. Observou-se um comportamento anômalo do polímero sintetizado e estudado na presença do íon potássio (K^+) quando comparado aos demais. A reversibilidade dos polímeros obtidos também foi avaliada frente aos diferentes eletrólitos, onde foi possível observar a influencia da espessura do filme polimérico nas propriedades eletroquímicas.

4.1. Introdução

A eletrônica orgânica é um dos mais promissores campos da tecnologia atual (KELLEY *et al.*, 2004). A possibilidade de obter materiais flexíveis e de baixo custo faz com que os polímeros conjugados (PCs) sejam promissores em diversas áreas tais como no desenvolvimento de células solares (GUNES *et al.*, 2007), diodos emissores de luz poliméricos (DEUS *et al.*, 2011), transistores, entre outros.

Para a aplicação de PCs em eletrônica é imprescindível conhecer de forma íntima as propriedades eletroquímicas destes materiais de modo que, entendendo os fatores que afetam as propriedades e de que modo o meio externo influencia as propriedades do material final, se faz necessário o estudo minucioso dos PC em células eletroquímicas tanto durante o processo de eletropolimerização, quanto no comportamento redox do PC.

No presente trabalho foi realizado a eletropolimerização do monômero 3-metoxitiofeno (MOT) fazendo o uso da técnica de voltametria cíclica e posteriormente seu estudo eletroquímico, variando o eletrólito de modo que o ânion fosse sempre o mesmo (íon perclorato, ClO_4^-) e o cátion variasse. Foram empregados metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) com o intuito de avaliar a influência do tamanho do cátion. Tanto durante a eletropolimerização, quanto durante a caracterização eletroquímica do filme, foram realizados estudos simultâneos de Efeito Miragem e Microbalança de Quartzo. O principal objetivo foi monitorar o fluxo de espécies eletroativas/eletrólito durante o processo de eletrossíntese do poli(3-metoxitiofeno) (PMOT) e do eletrólito durante a caracterização redox do PMOT. Obtivemos importantes informações de como o eletrólito influencia no crescimento do filme e no perfil eletroquímico.

4.2. Parte experimental

4.2.1. Reagentes e solventes

Os sais perclorato de lítio (LiClO_4), perclorato de sódio (NaClO_4), perclorato de potássio (KClO_4), perclorato de rubídio (RbClO_4) e perclorato de Césio (CsClO_4), e também o monômero 3-metoxitiofeno foram adquiridos da Aldrich. A acetonitrila utilizada no preparo da solução eletrolítica foi obtida da Vetec. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada.

4.2.2. Equipamentos

O sistema empregado nos estudos de eletrodeposição e nos estudos eletroquímicos foi o mesmo apresentado no Capítulo 03. O sistema foi ajustado para que desvios positivos indicassem a difusão de íons do seio da solução para a superfície do eletrodo, e desvios negativos sinalizassem a difusão de íons da superfície do eletrodo para o seio da solução.

As medidas de índice de refração das soluções com cada cátion foram realizadas em um refratômetro 2WAJ da Biobrix ($\text{Li} = 1,3410$; $\text{Na} = 1,3417$; $\text{K} = 1,3425$; $\text{Rb} = 1,3425$; $\text{Cs} = 1,3418$).

4.2.3. Eletrodeposição do poli(3-metoxitiofeno) e caracterização por microbalança de quartzo, voltametria cíclica e efeito miragem

Solução de $35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do monômero em água:acetonitrila (3:1) foram preparadas. Como eletrólito, foram empregados o LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 , RbClO_4 e CsClO_4 em uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A eletropolimerização ocorreu por método potenciodinâmico (voltametria cíclica/VC) pela submissão da solução do monômero a 20 ciclos na faixa de potencial de 0 V a 1,4 V, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . A deposição foi feita utilizando-se uma configuração convencional de três eletrodos, especificada no item 3.2.2.

As amostras de PMOT obtidas na presença dos diferentes eletrólitos foram estudadas por VC na faixa de -0,6 V a 0,6 V em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 50, 75 e 100 mV s^{-1}) na solução de seus eletrólitos correspondentes, livre do monômero. Todos os estudos foram executados sob atmosfera inerte (N_2).

4.3. Resultados e discussões

4.3.1. Eletropolimerização

O PMOT foi eletropolimerizado na presença de diferentes eletrólitos, em que a proporção estequiométrica entre cátions e ânions era de 1:1. Para isso, a técnica eletroquímica empregada foi a de VC, que permite acompanhar o crescimento do filme a cada ciclo devido ao aumento da corrente abaixo do potencial de oxidação do monômero ($\sim 1,4$ V), resultado da oxidação/redução do filme polimérico depositado na superfície do eletrodo entre 0 V e 0,6 V. Os voltamogramas correspondentes às eletrodeposições do PMOT são mostrados na **Figura 4.1**, na qual as setas menores indicam a direção da varredura e as setas maiores indicam o crescimento do filme polimérico referente à eletropolimerização.

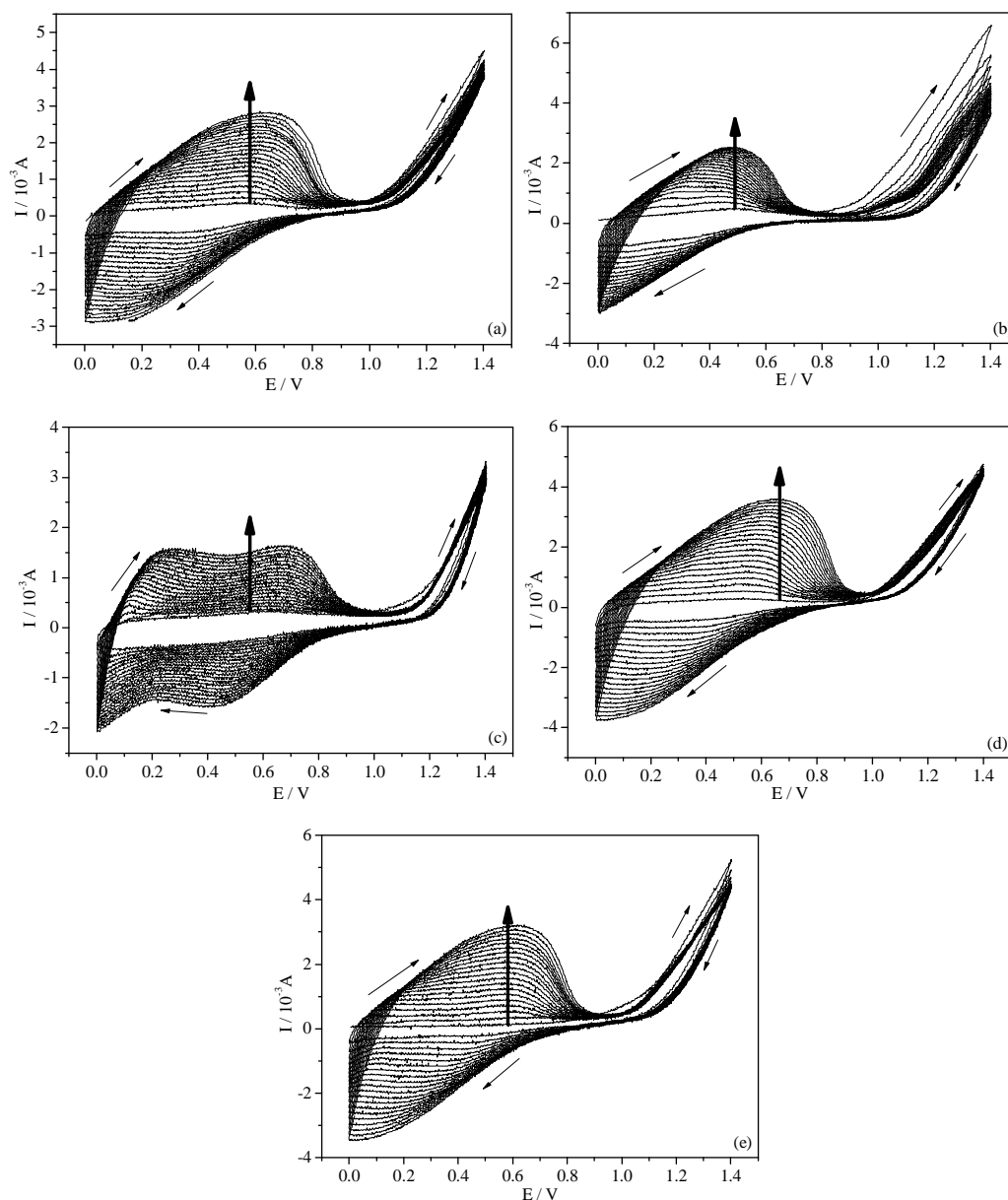


Figura 4.1. Voltamogramas de eletrodeposição para o PMOT na presença de diferentes eletrólitos: (a) LiClO_4 , (b) NaClO_4 , (c) KClO_4 , (d) RbClO_4 e (e) CsClO_4 .

O crescimento do polímero em cada síntese foi acompanhado por microbalança de quartzo (MBQ) e efeito miragem (EM). Na **Figura 4.2** é possível observar o gráfico da massa do polímero depositado em função do tempo (massograma), no qual verifica-se que, com o aumento do tamanho do cátion (massa), a massa final depositada no eletrodo é maior, com exceção para o potássio que teve um comportamento diferente. Estudos da interação de metais alcalinos (LEVESQUE *et al.*, 1996) com o grupo alcoxi de polímeros conjugados via UV-vis, mostrou um comportamento muito diferente entre os realizados com potássio e os demais íons, nos quais concluiu-se que este metal

apresenta alguma interação provavelmente com o grupo alcoxi. Tal interação com o monômero (complexação), antes da polimerização, parece desfavorecer o crescimento em que observou-se reprodutibilidade do comportamento, ou seja, o perfil de deposição se repete nas mesmas condições com soluções de mesma concentração.

Outro ponto que pode ser observado na **Figura 4.2**, é que no início os saltos de massa resultantes da eletrodeposição do polímero parecem ter um aspecto constante, ou seja, a massa depositada é aparentemente constante a cada ciclo (região A, **Figura 4.2**). Contudo, após aproximadamente 100 segundos os saltos de massa já não são tão constantes. A massa depositada durante a oxidação do monômero é maior que a do final do ciclo.

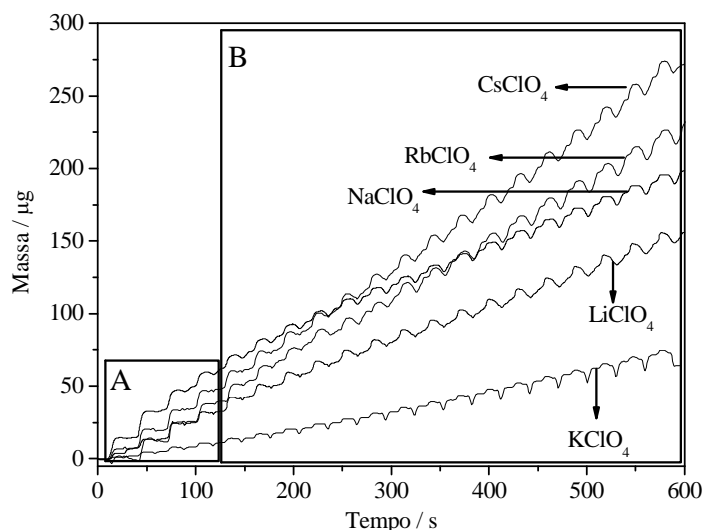


Figura 4.2. Massograma correspondente as eletrodeposição do 3-metoxitiofeno na presença de diferentes eletrólitos.

O comportamento da variação de massa nas regiões delimitadas A e B pode ser entendido da seguinte forma: na região A temos o início da deposição do filme polimérico e ao mesmo tempo a oxidação do mesmo. Para estabilizar as cargas geradas na estrutura do polímero mantendo a eletroneutralidade, os íons provenientes da solução entram e saem da matriz polimérica, todavia, inicialmente estes íons não promovem variações muito perceptíveis, como se pode observar na região B, visto que a espessura do filme é ainda pequena. Após 100 segundos, nota-se que o ganho de massa relacionada à entrada de íons na matriz polimérica já são bem pronunciados. Assim, nessa região, o ganho de massa devido ao crescimento do polímero é acompanhado pelo

ganho de massa devido aos íons que penetram na matriz. Quando o polímero é reduzido, os íons inseridos na etapa anterior são deslocados para a solução fazendo com que a cada ciclo o polímero atinja um máximo de massa, correspondendo à soma das massas do PMOT e dos íons, e um mínimo que corresponde à massa do polímero menos a massa dos íons em excesso ao final da redução (PMOT – íons) (SERVAGENT *et al.*, 1990).

Nos estudos realizados foram também observados desvios do laser provocados pela movimentação de íons (eletrólito) e da espécie eletroativa (monômero) na solução. Na **Figura 4.3**, em que são apresentadas as curvas de desvio do laser e corrente em função do tempo para os eletrólitos com os cátions Li^+ e Cs^+ , é possível notar que no início da eletrodeposição do polímero o desvio do laser é mais acentuado e que com o aumento da massa depositada e conseqüentemente da carga, ocorre uma diminuição do desvio. Estes desvios ocorrem provavelmente porque no início o eletrodo de trabalho está em sua máxima capacidade de promover troca de elétrons com o monômero, gerando assim uma gradiente de concentração que envolve tanto a difusão da espécie eletroativa quanto do eletrólito. Entretanto, com o passar do tempo, a superfície do eletrodo se torna menos condutora decorrente da presença do filme polimérico, resultando em uma diminuição da difusão do monômero e, conseqüentemente, da difusão do eletrólito. O resultado disso é a diminuição do ângulo de desvio com o passar do tempo.

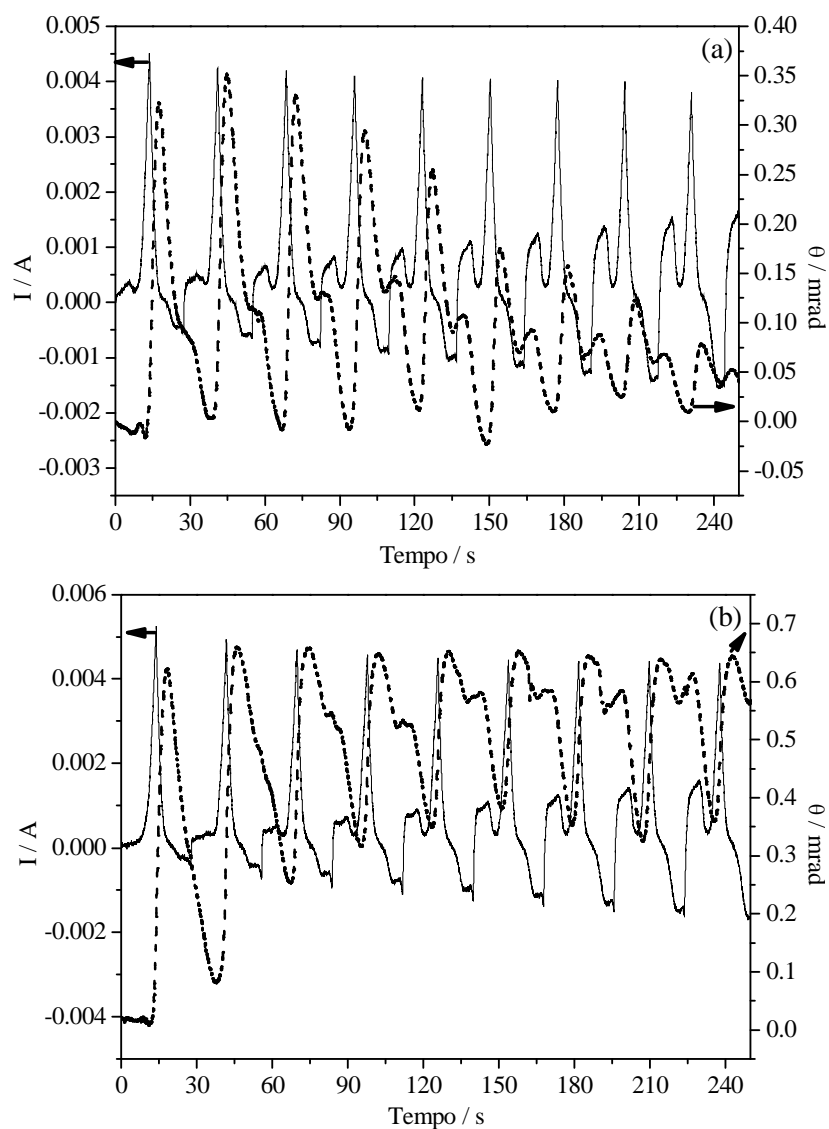


Figura 4.3. Desvio do laser e da corrente de deposição em função do tempo para a eletropolimerização do PMOT em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em água:acetonitrila (3:1): (a) LiClO_4 e (b) CsClO_4 . $E_w = \text{Pt}$; $E_c = \text{Pt}$; $E_R = \text{fio de Ag}$.

Observou-se também que com o aumento do número de ciclos de deposição ocorre o surgimento de dois picos de desvio, provavelmente uma diferenciação do movimento entre a espécie eletroativa (monômero) e dos íons provenientes do eletrólito, como pode ser visto na **Figura 4.4**. No primeiro ciclo, observa-se somente um pico de desvio, associado ao processo difusional do monômero para a superfície do eletrodo (região A). Neste momento há também uma pequena contribuição difusional dos íons do eletrólito que resulta na deposição do polímero na varredura anódica. Assim a concentração na superfície do eletrodo diminui devido à penetração dos íons na

estrutura do polímero formado, resultando em um processo difusional também do eletrólito.

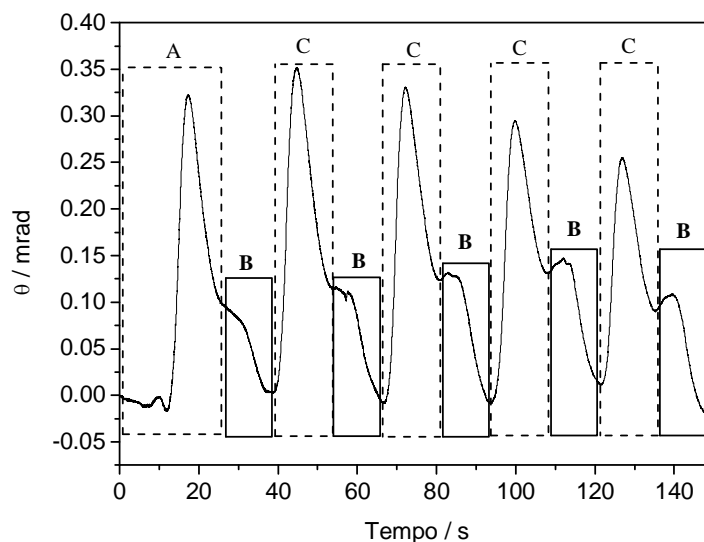


Figura 4.4. Ângulo de desvio do laser em função do tempo para o PMOT eletrodepositado em LiClO_4 .

Contudo, ao passo que o número de ciclos aumenta, um segundo pico de desvio surge no início da varredura anódica (região B). Este pico pode ser atribuído a um processo de separação do processo difusional das espécies em solução. O primeiro pico (região B) pode ser atribuído à contribuição do eletrólito que difunde do seio da solução para a superfície do eletrodo devido à penetração do eletrólito no filme polimérico (depositado no primeiro ciclo) durante a sua oxidação (varredura anódica - formação dos polarons e bipolarons na estrutura polimérica). Assim a diminuição do desvio surge da limitação do processo difusional do eletrólito em solução.

À medida que os ciclos crescem, o desvio do pico tem sua intensidade elevada como resultado do aumento contínuo da espessura do filme a cada ciclo, favorecendo um maior número de íons do eletrólito sendo deslocado para a superfície do eletrodo.

O aumento do desvio que se segue na região B, corresponde à difusão do monômero em solução (espécie eletroativa) para a superfície do eletrodo em virtude da formação do polímero eletrodepositado (região C). A diminuição da intensidade do desvio com o número de ciclos pode estar diretamente ligada ao crescimento da resistência da superfície do eletrodo com a deposição do filme e o aumento de sua espessura. Isto, por sua vez, diminui a eficiência de troca de elétrons do eletrodo com a

espécie eletroativa, diminuindo assim, o número de espécies eletroativas que se deslocam para a superfície do eletrodo, ou seja, a eficiência do eletrodo em promover a eletrodeposição diminui com o aumento da espessura do filme já eletrodepositado.

4.3.2. Estudo eletroquímico

O perfil eletroquímico para o polímero PMOT na presença do eletrólito LiClO_4 pode ser observado na **Figura 4.5**. O polímero apresentou tendência à linearidade da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura para todos os eletrólitos (**Figura 4.6a**), indicando que os processos de eletrodo são dependentes do transporte na solução. Além disso, a variação do potencial de oxidação com a velocidade (**Figura 4.6b**) indica um comportamento quase reversível do PMOT.

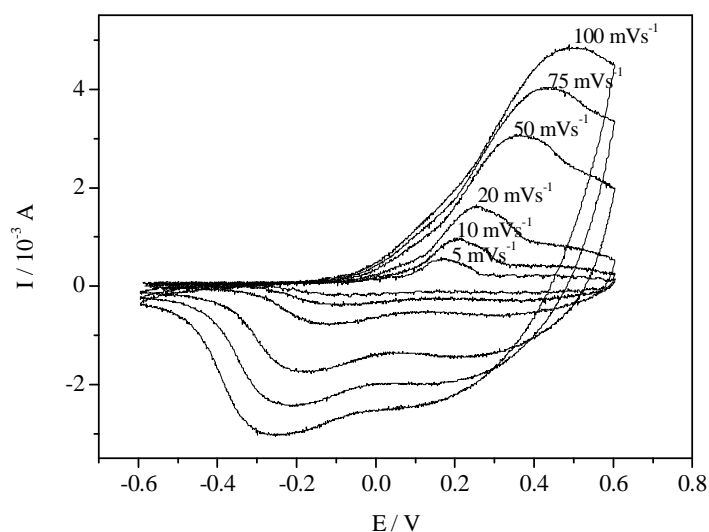


Figura 4.5. Voltamograma cíclico obtido para o PMOT em diferentes velocidades de varredura na presença do eletrólito perclorato de lítio (LiClO_4).

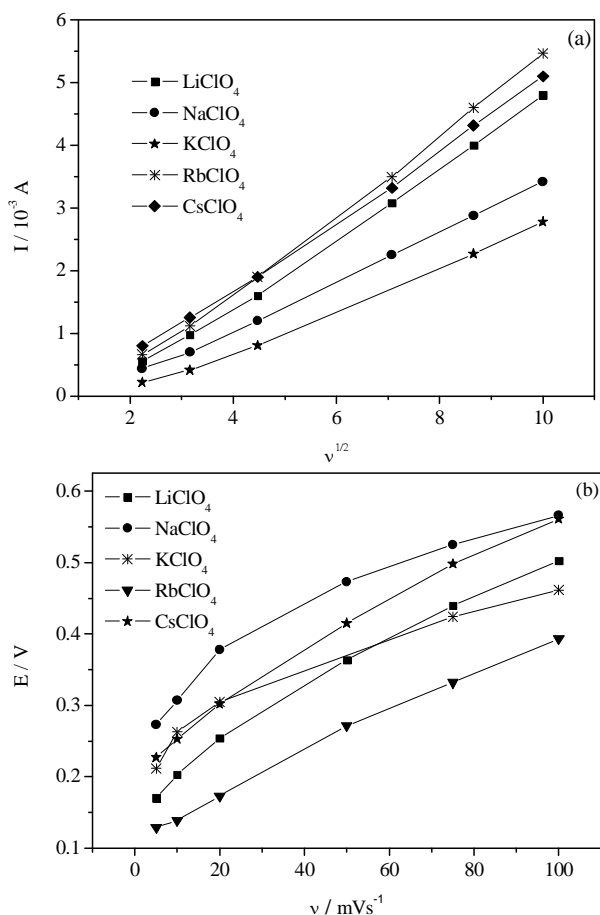


Figura 4.6. (a) Corrente de pico anódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. (b) Potencial de pico anódico em função da velocidade de varredura.

É conhecido que os processos de estabilização das cargas geradas na estrutura dos PCs, durante o processo de oxidação (injeção de cargas positivas), podem ocorrer de duas formas: (a) entrada de ânions ou (b) a saída de cátions, sendo este último caso devido ao fato do polímero ser eletrodepositado na presença do eletrólito (polímero obtido com o eletrólito como impureza) (MATENCIO *et al.*, 1995). Nos estudos realizados, observou-se em todos os casos o desvio positivo do laser (efeito miragem) e ganho de massa durante a oxidação, e desvio negativo do laser e perda de massa durante o processo de redução, resultados que corroboram para assegurar que o ânion ClO_4^- possui participação majoritária no processo redox.

A **Figura 4.7** apresenta as curvas de (a) corrente, (b) massa e (c) desvio do laser em função do tempo para o PMOT obtidos na velocidade de 20 mV s^{-1} e na presença de cada eletrólito. É possível notar que a corrente de pico anódico do polímero obtido na presença do íon potássio é menor que os demais (**Figura 4.7a**), o que está de acordo

com a menor massa de PMOT depositada na superfície do eletrodo (**Figura 4.2**). Outro comportamento diferenciado notado, em virtude da presença do íon K^+ , é o maior ganho de massa observado para o PMOT, quando comparada aos demais (**Figura 4.7b**). Esta última observação pode estar diretamente ligada com a espessura do filme. Os dados de massa de PMOT/eletrolito depositado na superfície do eletrodo durante a eletrodeposição (**Figura 4.1**), indicam que a espessura do filme do PMOT obtido na presença do K^+ é menor que as dos demais filmes, o que por sua vez faz com que o eletrodo apresente-se com uma maior capacidade de troca de elétrons, e conseqüentemente, um maior número de contra-íons tendem a entrar no filme do PMOT.

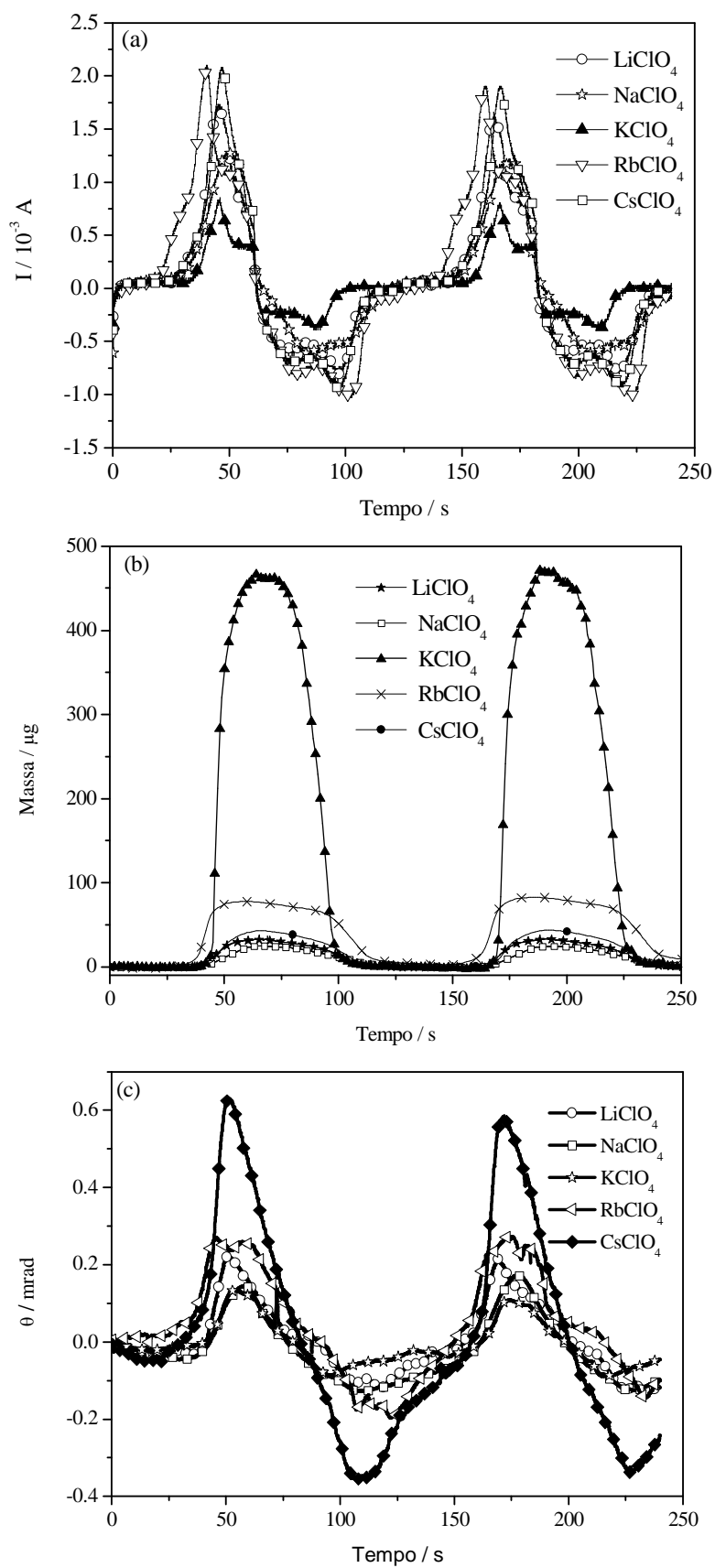


Figura 4.7. Medidas simultâneas de (a) Corrente, (b) variação de massa e (c) desvio do laser em função do tempo a 20 mV s^{-1} .

Outra possibilidade que deve ser considerada é a maior capacidade dos filmes mais espessos armazenarem íons em seu interior, fazendo com que um número menor de contra-íons seja requerido a entrar na estrutura polimérica para atingir a eletroneutralização das cargas injetadas durante a oxidação.

Esta interpretação é baseada na análise da razão entre as correntes de pico anódico e catódico ($I_a/I_c = 2$ (LiClO_4), 2,1 (NaClO_4), 1,4 (KClO_4), 1,97 (RbClO_4) e 2 (CsClO_4)), em que observa-se que a corrente I_a é cerca duas vezes maior que a I_c para quase todos os casos, com exceção da amostra obtida na presença do K^+ . Este resultado indica um comportamento que foge a reversibilidade, e mostra que durante o processo de redução nem todas as cargas positivas que foram injetadas no polímero durante o processo de oxidação são reduzidas durante a varredura catódica. Esta observação pode ser o resultado de uma menor difusão dos íons de dentro da estrutura polimérica para a solução, do que no sentido inverso. O desvio positivo do laser maior que o desvio negativo observado confirma esta proposta. Assim, a dificuldade do contra-íon perclorato sair da estrutura polimérica, em virtude da espessura do filme, desfavorece o processo de redução do polímero, com conseqüente diminuição da corrente catódica frente a corrente anódica.

Além disso, a análise da **Figura 4.8** mostra que a espessura do filme e a conseqüente diminuição da mobilidade do contra-íon na matriz polimérica, resulta num aumento da distância entre os picos anódicos e catódicos ($E_a - E_c = 0,254$ V (LiClO_4), 0,421 V (NaClO_4), 0,246 V (KClO_4), 0,394 V (RbClO_4) e 0,421 V (CsClO_4)), o que também é um forte indício, juntamente com I_a/I_c , que a espessura do filme pode ser usado para controle da reversibilidade do processo redox que ocorre nos filmes poliméricos.

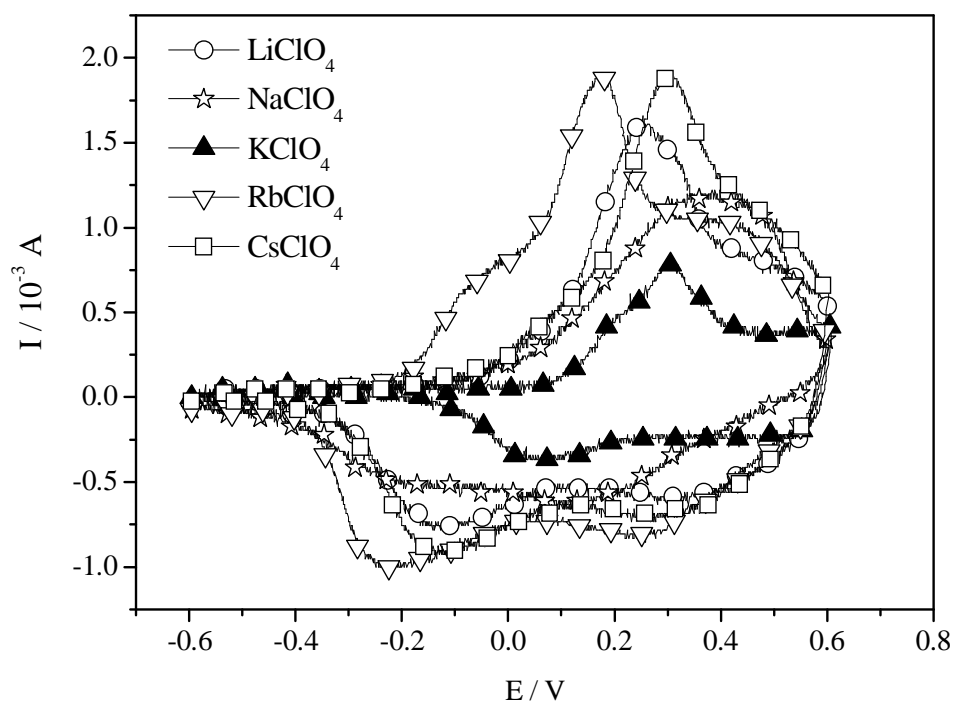


Figura 4.8. Voltamograma cíclico obtido a 20 m V s^{-1} para o PMOT na presença de diferentes eletrólitos. $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$.

4.4. Conclusão

Os estudos simultâneos empregando-se microbalança de quartzo e efeito miragem da eletropolimerização e comportamento eletroquímico do PMOT foram realizados com sucesso. Estes estudos permitiram observar que a deposição do PMOT na superfície do eletrodo apresenta grande influencia do íon K^+ , possivelmente em consequência da interação entre o grupo alcoxi do monômero com o íon K^+ . Foi também possível observar que o aumento da espessura do filme faz com que ocorra uma diminuição da contribuição do desvio de laser pelo monômero e um aumento da contribuição do eletrólito, comportamento confirmado quando empregadas às técnicas propostas.

Capítulo 5

Efeito de nanotubos de carbono de paredes múltiplas nas propriedades ópticas, eletroquímicas e espectroeletroquímicas do poli(3-hexiltiofeno)

Resumo: Nanocompósitos baseados em poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e nanotubos de carbono paredes múltiplas (multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)) foram preparados in situ por meio da polimerização oxidativa na presença de 8% e 16% (m/m) de MWCNT. Os nanocompósitos foram solúveis em solventes orgânicos comuns, formando solução na cor laranja escuro e filmes autossustentáveis (espessura > 1 μm). As análises de RMN de ¹H mostram que as amostras apresentam ligações predominantes entre os monômeros do tipo cabeça-calda (head-to-tail) (H-T) e IV-ATR, indicando interação entre a cadeia polimérica e os nanotubos. As amostras absorvem na região do violeta e apresentam emissão intensa e visível a olho nu na região do laranja. A morfologia e o comportamento térmico também foram investigados. As imagens de MEV mostraram que os nanotubos estão envolvidos pelo polímero. O perfil eletroquímico foi determinado em diferentes velocidades de varredura. Estudos de espectroeletroquímica também foram realizados, onde verificou-se uma significativa redução do tempo de resposta (τ) para os polímero na presença de nanotubos; P3HT puro possui τ de 6,2 s para a oxidação, enquanto que o nanocompósito com 16% (m/m) de MWCNT possui τ de 1,2 s para a oxidação.

5.1. Introdução

Polímeros conjugados (PC) são materiais chave para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos, tais como, displays (XIAO *et al.*, 2007; URIEN *et al.*, 2007), sensores, baterias, entre outros (MAJESWSKI & GRELL, 2005). O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) é um PC atrativo devido a sua boa solubilidade, estabilidade térmica e ao ambiente, o que resulta em uma boa processabilidade. Além disso, exibe excelentes propriedades elétricas e eletroluminescentes, que são características dos politiofenos (AMOU *et al.*, 1999; RONCALI, 1992). O P3HT tem sido extensivamente estudado para aplicações em eletrônica e em dispositivos fotovoltaicos (DENNLER *et al.*, 2007; GREENE *et al.*, 2007; MUKTHA *et al.*, 2007).

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 (IIJIMA, 1991). Os NTCs são separados em duas classes: (a) NTCs com única paredes (SWCNT - *single-walled carbon nanotubes*) ou (b) parede múltipla (MWCNT - *multi-walled carbon nanotubes*). Os nanotubos de carbono (NTCs) são interessantes para o desenvolvimento de materiais compósitos em virtude de suas propriedades eletrônicas e mecânicas vantajosas, bem como sua alta estabilidade térmica (AGO *et al.*, 1999; COLEMAN *et al.*, 1999). Compósitos PC/NTC têm sido usados para preparar eletrodos modificados que exibem propriedades por meio de um efeito sinérgico de ambos os componentes individuais (AGUI *et al.*, 2007). Tais compósitos atraem muita atenção por serem relativamente simples de se preparar, além de oferecerem uma alternativa de baixo custo aos atuais materiais empregados na eletrônica. Os NTCs são difíceis de serem processados porque são insolúveis na maioria dos solventes (BANDYOPADHYAYA *et al.*, 2002), principalmente devido as fortes interações do tipo van der Waals que desfavorece a formação de suspensões estáveis. Uma estratégia para ultrapassar esta dificuldade é envolver os nanotubos de carbono com um polímero, favorecendo sua solubilidade em solventes comuns (CHEN *et al.*, 2002).

Os NTCs também têm sido incorporados em matrizes de PCs, tais como poli(fenilenovinileno) e politiofenos, para preparar compósitos a fim de serem empregados em dispositivos optoeletrônicos (AGO *et al.*, 1999; COLEMAN *et al.*, 1999). Materiais obtidos de PC/NT podem ser utilizados de modo a explorar a troca de carga nas heterojunções polímero/nanotubo dentro do compósito. Usando fotoluminescência, Kumar *et al.* (2007) estudaram compósitos de nanotubos de parede única (SWNTs) em uma matriz P3HT e sugeriram que os nanotubos atuam como doadores de elétrons para o polímero hospedeiro. As propriedades ópticas e elétricas do polímero condutor poli(3-hexiltiofeno) e dos compósitos com SWCNT, foram também investigados e para 30% (m/m) de SWCNTs, ~ 90% do PL foi extinta, indicando a transferência ultra-rápida de cargas foto-induzidas a partir do polímero (doador) para o SWCNT (receptor) (SINGH *et al.*, 2008).

Nesta parte do trabalho objetivou-se a preparação de nanocompósitos P3HT/MWCNT *in situ* e a avaliação da influência dos MWCNT nas propriedades electrocrômicas do polímero. A caracterização por infravermelho (IV-ATR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), ultravioleta-visível (UV-vis) e fotoluminescência (PL) foram realizadas. A morfologia das amostras foi determinada

utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento térmico dos materiais também foi determinado. A espectroeletrólise foi utilizada para investigar as propriedades optoeletrônicas, nas quais observamos que os nanotubos colaboram para um aumento da mobilidade de carga, favorecendo as transições entre os estados redox (diminuição do tempo de resposta (τ)).

5.2. Parte Experimental

5.2.1 Reagentes e solventes

Os reagentes foram adquiridos da Aldrich e utilizados sem tratamento prévio. O solvente clorofórmio foi adquirido da Synth e tratado para obtenção do solvente anidro.

Nanotubos de carbono curtos, finos e de multicamadas (*multi-walled*) foram adquiridos da Nanocyl S.A. (pureza > 95%, diâmetro ~ 10 nm e comprimento ~ 1 µm) e usados sem purificação prévia.

5.2.2. Preparação dos Compósitos

Os MWCNTs foram dispersos na razão de 1 mg de MWCNT:100 mL de clorofórmio (CHCl₃, 99,8% Synth) em banho de ultrassom (50 W) por 4 h para produzir uma dispersão estável.

O método de polimerização do P3HT foi adaptado da literatura (CALADO *et al.*, 2008). A quantidade molar do monômero foi ajustada de modo a obter compósitos finais com uma proporção 8% e 16% (m/m – nanotubos/polímero). Uma solução de monômero 0,02 mol L⁻¹ em clorofórmio foi lentamente adicionada sobre uma suspensão de cloreto férrico (FeCl₃) (razão molar 1:4) dispersa na solução de MWCNT com igual volume por 30 min, sob agitação magnética a temperatura ambiente e atmosfera inerte. Após a adição completa do monômero, a mistura foi mantida sob agitação por cerca de 16 h. A mistura reacional foi precipitada com a adição de 200 mL de metanol e filtrada. O precipitado foi lavado com metanol (4 x 50 mL) obtendo-se um fino pó preto.

As moléculas de baixo peso molecular e o excesso de agente oxidante foram removidos utilizando um extrator Soxhlet e metanol como solvente. Os compósitos assim obtidos foram secos sob vácuo e apresentaram aproximadamente 80% de rendimento.

Foram obtidos filmes finos dos compósitos pela evaporação do solvente de uma solução do compósito em THF. Em temperatura ambiente os filmes apresentaram coloração vermelho-alaranjada e quando aquecidos, houve modificação reversível da cor citada para a cor amarela caracterizando um comportamento termocrômico do polímero (AHLKOG *et al.*, 1994).

5.2.3. Equipamentos

Os espectros na região do infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro Nicolet 380 empregando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR). As análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H , ^{13}C e Dept135) foram realizadas empregando o espectrômetro de ressonância magnética nuclear da Bruker DPX 200 Advance, do DQ/UFMG.

Medidas de termogravimetria foram realizadas utilizando um SDT 2960 TG/DTA da TA Instruments. As amostras foram analisadas com velocidade de varredura de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $800\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de ar (100 mL min^{-1}). Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o P3HT e os nanocompósitos foram obtidas usando um MTDSC 2920 da TA Instruments. Aproximadamente 7 mg de cada amostra foi colocado em um cadinho de alumínio. As análises seguiram o seguinte procedimento: (a) aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $110\text{ }^\circ\text{C}$ para remoção dos resíduos voláteis, (b) isoterma por 1 min, (c) resfriamento a aproximadamente $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $-100\text{ }^\circ\text{C}$, (d) isoterma por 3 min e (e) aquecimento a $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $300\text{ }^\circ\text{C}$ ($250\text{ }^\circ\text{C}$ para o P3HT puro). Os experimentos de DSC foram realizados utilizando hélio como gás de arraste a 40 mL min^{-1} .

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas para amostras criofraturadas, em um microscópio FEI Quanta 200-FEG. Espectros de fotoluminescência (PL) de filmes finos de P3HT puro e P3HT/MWCNT (10 mg mL^{-1}) depositados sobre vidro (1 cm^2) foram registrados à temperatura ambiente e sob vácuo para evitar efeitos de foto-oxidação. Um laser CW Ar-ion (660 W) que emite a 514 nm foi usado como fonte de excitação. As emissões de PL foram coletadas com um espectrômetro Ocean Optics USB2000 Miniature Fiber Optic. Espectros de UV-vis foram coletados utilizando um espectrofotômetro UV-SOLUTION 2010 HITACHI.

5.2.4. Experimentos de Eletroquímica e Espectroeletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos. Um disco de platina ($a = 7 \times 10^{-3}\text{ cm}^2$) foi empregado como eletrodo de trabalho (Et), um fio de platina (Pt) como contra eletrodo e um eletrodo de Ag/AgNO₃ como eletrodo de referência. As medidas foram feitas usando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB (PGSTAT30) controlado por GPES 4.9. Filmes de P3HT e dos nanocompósitos P3HT/MWCNT foram depositados por evaporação do

solvente ($10 \text{ mg mL}^{-1}/\text{CHCl}_3$) na superfície do Et. O Et foi transferido para uma célula contendo uma solução do eletrólito suporte ($1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$) em que os perfis redox das amostras foram registrados em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 50, 75, 100 e 150 mV s^{-1}).

Para os estudos espectroeletródicos, filmes das amostras foram depositados sobre um eletrodo de ITO (indium tin oxide-coated glass, Delta technologies, Limited) ($7 \times 50 \times 0,6 \text{ mm}$). O eletrodo de ITO recoberto foi inserido em uma cubeta de quartzo ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) preenchida com o mesmo eletrólito dos estudos anteriores. Nestes estudos utilizou-se um fio de Pt como contra eletrodo e um fio de prata (Ag) como quase-referência. A cubeta (célula eletroquímica) foi inserida em um espectrofotômetro UVSOLUTION 2010 HITACHI e conectada ao AUTOLAB (PGSTAT30). Antes das medidas as amostras foram desaeradas com N_2 e os filmes estabilizados entre $-1,2$ e $+1,2 \text{ V}$ por 1 min. Nos estudos de cronoabsorimetria foram realizados saltos de potencial entre $-1,2 \text{ V}$ e $+1,2 \text{ V}$ com um tempo de equilíbrio de 10 s.

5.3. Resultados e discussões

5.3.1. Caracterização estrutural

O poli(3-hexiltiofeno) foi submetido à análise estrutural por RMN de ^1H com o intuito de avaliar sua regiorregularidade. Tal fator tem um importante papel nas propriedades dos polímeros conjugados, principalmente no que diz respeito às suas propriedades eletrônicas e ópticas, sendo, desta forma, importante a compreensão da distribuição da conectividade entre os monômeros que constituem a cadeia polimérica (ANDERSSON *et al.*, 1999).

A **Figura 5.1** mostra os espectros de RMN ^1H para o P3HT puro e os nanocompósitos. As amostras possuem um singlete em 6,98 ppm, que foi atribuído ao próton aromático (H1), indicando alta regiorregularidade com predominância de acoplamentos cabeça-calda (head-tail/HT-HT) (ANDERSSON *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 1995; PATRÍCIO *et al.*, 2006; VALADARES *et al.*, 2009). Sinais em 2,8 ppm (H2), 1,6 ppm (H3), 1,3 ppm (H4 a H6) e 0,9 ppm (H7) também foram observados e são referentes ao P3HT.

O teor de acoplamentos HT-HT nas amostras foram determinadas usando a área sob o pico a 2,56 ppm (associados com H-H) e 2,80 ppm (associados com HT) nos espectros (AMOU *et al.*, 1998). O P3HT puro apresentou 71,4% de HT e 28,6% de HH. Os nanocompósitos possuíam 75% e 70% de HT para as amostras contendo 8% e 16% m/m de MWCNTs, respectivamente. O que mostra uma regiorregularidade semelhante com o polímero puro.

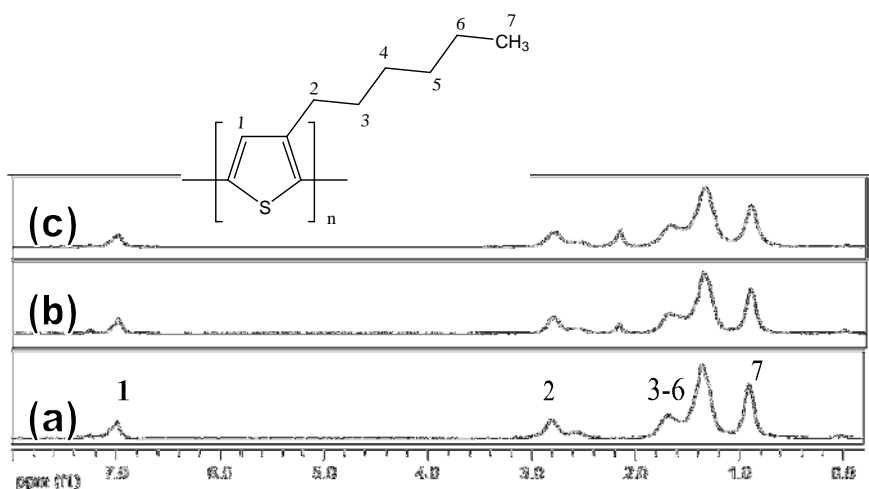


Figura 5.1. Espectros de RMN ^1H para (a) P3HT puro, (b) 8% (m/m) MWCNTs e (c) 16% (m/m) MWCNTs. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

A **Figura 5.2** mostra os espectros de IV-ATR para as amostras em estudo. As bandas em 1459 cm^{-1} e 1506 cm^{-1} foram atribuídas à frequência de vibração do anel aromático. Nos compósitos aparecem ombros em 1459 cm^{-1} (**Figura 5.2b**) que são relacionados às interações entre o anel aromático e os nanotubos (π - π) (KUILA *et al.*, 2007). O espectro também exibe uma única absorção em $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a hidrogênio aromático isolado na posição 4 do anel tiofênico (δ =C-H); esta observação, que também é consistente com RMN ^1H , corrobora para a predominância de acoplamentos entre as posições 2 e 5 do anel aromático do monômero (CHEN *et al.*, 1995).

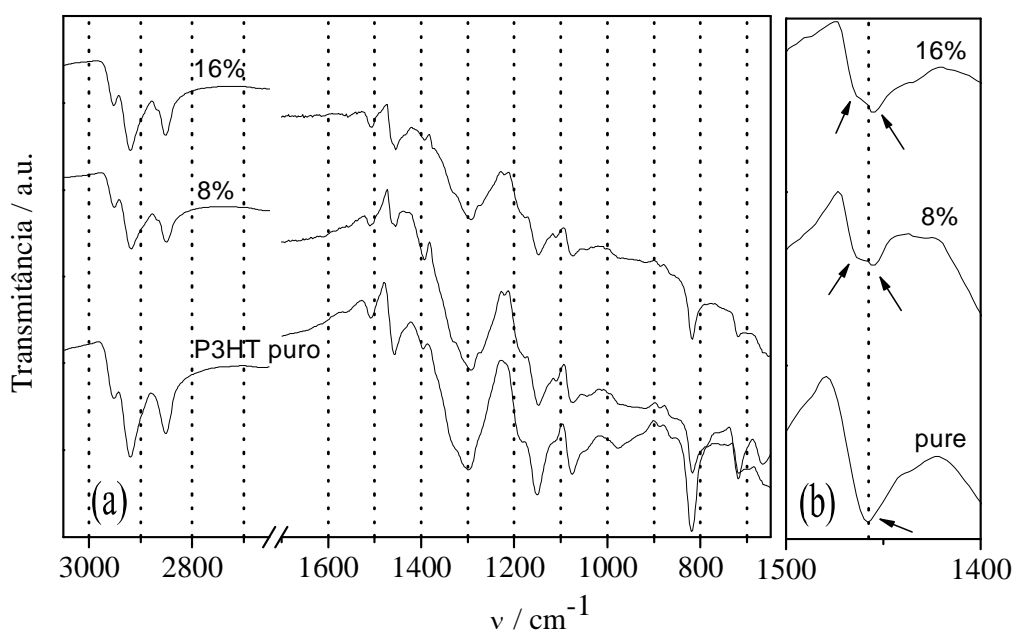


Figura 5.2. (a) Espectros de IV-ATR para o P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT. (b) Ampliação da região em torno de 1450 cm^{-1} .

5.3.2. Análise Térmica

A **Figura 5.3** apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura para o P3HT e os nanocompósitos preparados. O P3HT apresenta estabilidade térmica até cerca de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um máximo de degradação a $437\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 5.3**). A perda de massa contínua entre a temperatura ambiente e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuída à perda de água (até $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), seguida da perda da cadeia lateral e degradação da cadeia polimérica. A curva termogravimétrica do MWCNT mostra um estágio principal de

decomposição próximo a 600 °C, que é um resultado típico para nanotubos de carbono (MWCNT).

Os nanocompósitos apresentaram estabilidade térmica um pouco menor em comparação com o polímero puro, o que está de acordo com a literatura (KUILA *et al.*, 2007). Esta diminuição da estabilidade térmica dos compósitos frente ao polímero puro pode estar relacionada com o fato de os MWCNTs apresentarem elevada condutividade térmica, fazendo com que a matriz polimérica seja aquecida mais rapidamente, resultando na degradação do polímero em uma temperatura menor. Com o aumento da concentração MWCNT (compósito 16%) uma nova etapa de decomposição é observada entre 400 e 500 °C o que pode ser associada à presença de uma fase enriquecida com MWCNT no nanocompósito.

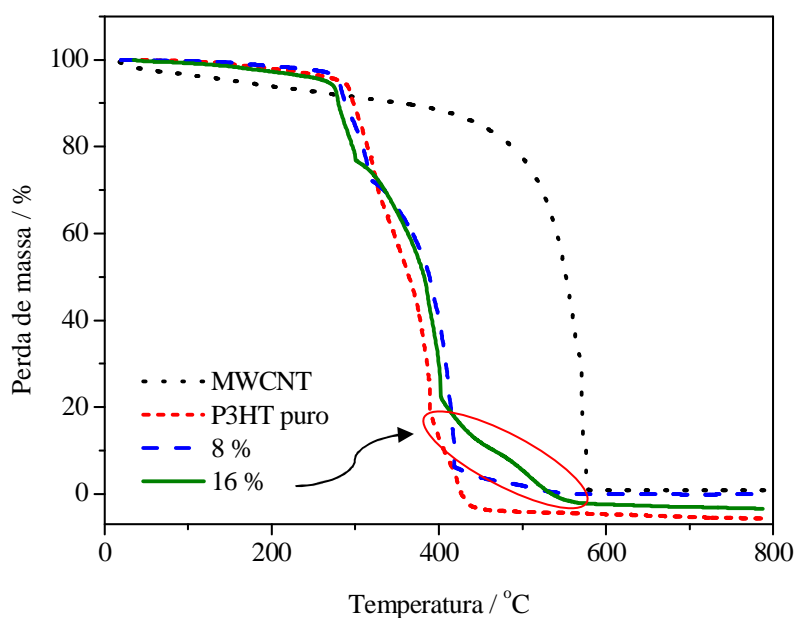


Figura 5.3. Curvas termogravimétricas para o P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT.

As curvas de DSC para o 1º e 2º aquecimento são mostradas na **Figura 5.4**. A **Tabela 5.1** apresenta os dados extraídos das curvas. A temperatura de fusão do primeiro aquecimento é maior para os nanocompósitos. Este ganho de temperatura de fusão pode estar associado com uma contribuição dos MWCNT para um aumento da organização dos segmentos poliméricos, o que eleva a temperatura de fusão. Além disso, observa-se que o nanocompósito 16% apresenta um ponto de fusão menor que o nanocompósito com 8%, tanto na primeira varredura quanto na segunda. Esta observação sugere que uma maior quantidade de MWCNT na matriz polimérica distribui melhor o calor no

material (associada à boa condutividade térmica dos MWCNTs), diminuindo o ponto de fusão se comparado ao nanocompósito com uma percentagem menor.

A temperatura de transição vítrea aumentou com o maior do teor de MWCNT, indicando uma redução na mobilidade das macromoléculas no estado amorfo.

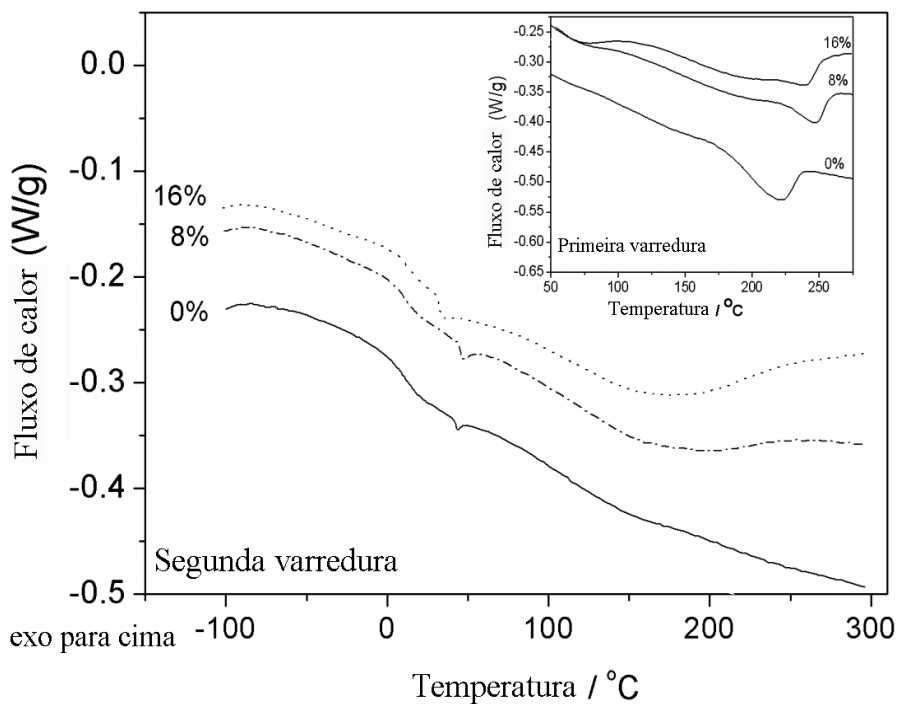


Figura 5.4. Curvas de DSC para o P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT (2° aquecimento). Inserido: 1° aquecimento.

Tabela 5.1. Dados da DSC para o P3HT e nanocompósitos.

% m/m MWCNT	$T_{\text{fusão}} / ^\circ\text{C}$		$T_{\text{g}}(\text{onset}) / ^\circ\text{C}$
	1ª varredura	2ª varredura	
0	219	-	-10
8	229	200	-1
16	223	175	7

5.3.3 Imagens de MEV

As imagens de MEV das superfícies de criofraturas do P3HT e seus nanocompósitos com MWCNT são mostradas na **Figura 5.5**. O P3HT puro tem uma morfologia lisa e homogênea com ondulações. Para os nanocompósitos com 8% m/m a imagem mostra regiões com elevada concentração de MWCNT. A imagem na **Figura 5b** foi utilizada para avaliar, estatisticamente (20 pontos), a espessura dos tubos recobertos com o polímero. Os nanotubos recobertos exibem um diâmetro de aproximadamente 37 nm, enquanto que os descobertos têm um diâmetro de aproximadamente 10 nm.

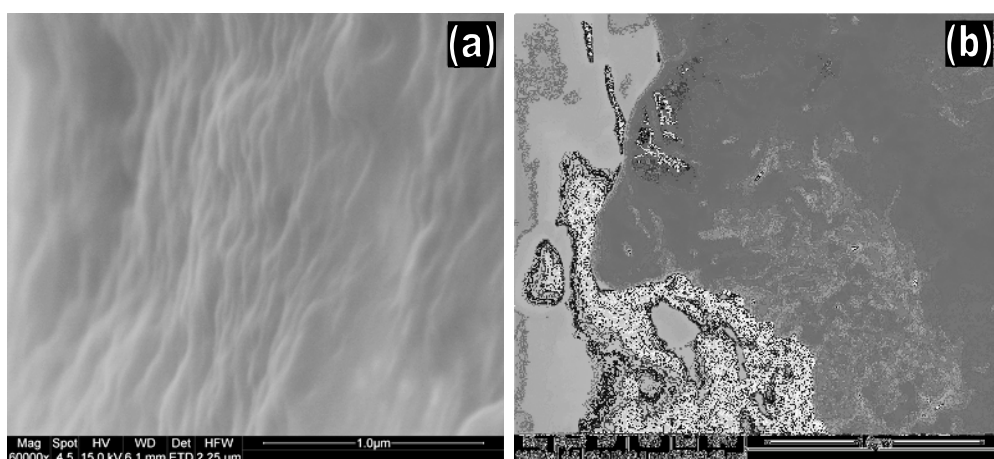


Figura 5.5. Imagens de MEV para o (a) P3HT puro e (b) 8% (m/m) MWCNTs.

5.3.4. Caracterização Óptica

O espectro de absorção para o P3HT puro e para os nanocompósitos preparados exibem um máximo de absorção na região do violeta (**Tabela 5.2**). O P3HT puro mostra um máximo de absorção em 444 nm (comprimento de onda de máxima absorção, λ_{max}). A introdução de 8% MWCNT promove um deslocamento para o azul de 11 nm em relação ao λ_{max} do P3HT puro e a adição de 16% MWCNT desloca o λ_{max} em 6 nm para regiões de mais baixa energia, em relação ao nanocompósito de 8%. Estes deslocamentos podem ser associados às interações entre os MWCNTs e as cadeias poliméricas. Contudo, estas interações não têm produzido novas bandas ou deslocamentos significativos.

As amostras exibiram fotoluminescência visível a olho nu na região do laranja (**Figura 5.6, Tabela 5.2**). O P3HT puro exibiu um λ_{max} de emissão em 648 nm, na mesma região observada em trabalhos anteriores do nosso grupo ([VALADARES *et al.*](#),

2009). A adição de MWCNTs produz um deslocamento do λ_{\max} de emissão para o vermelho quando comparado com o P3HT puro. Esta observação indica que a extensão efetiva da conjugação para o P3HT nos nanocompósitos é diferente da observada no P3HT puro. Com base nos resultados reportados na literatura (POKROP *et al.*, 2009), esta observação indica que o comprimento da conjugação π para um polímero é maior no nanocompósito, possivelmente devido a estrutura local nanoscópica do polímero ser modificada pelos nanotubos.

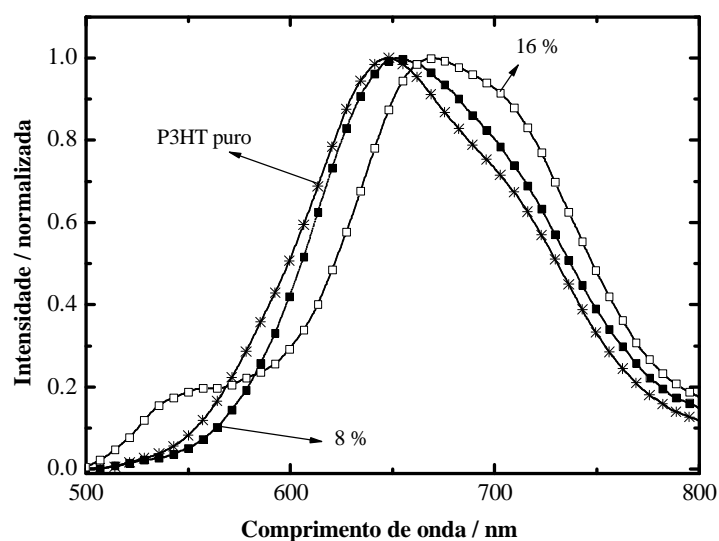


Figura 5.6. Espectros de fotoluminescência para o P3HT puro, 8% e 16% m/m de MWCNTs. Espectros normalizados pelo máximo de emissão.

Tabela 5.2. Comprimentos de onda e energias associados com o máximo de absorção e de emissão dos espectros do P3HT puro e seus nanocompósitos com MWCNT

Wt% MWCNT	Absorção		Emissão	
	λ_{\max}/nm	E / eV	λ_{\max}/nm	E / eV
0	444	2,83	648	1,91
8	433	2,86	652	1,90
16	438	2,82	670	1,85

5.3.5. Caracterização eletroquímica

O P3HT puro e os nanocompósitos com MWCNT apresentaram comportamento redox quase-reversível com picos na mesma faixa de potencial (**Figura 5.7**). A **Tabela 5.3** mostra potenciais de oxidação e redução para o polímero puro e os nanocompósitos na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . O polímero apresenta oxidação em dois passos associada à perda de dois elétrons; levando a formação das espécies polaron e bipolaron, o que se traduz na espectroeletroquímica na identificação dos estados bipolarônicos (CALADO *et al.*, 2008).

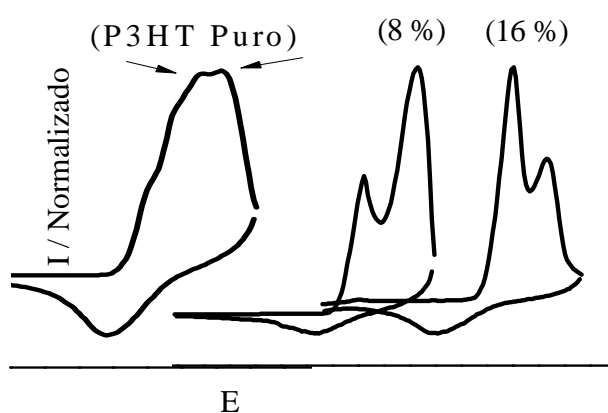


Figura 5.7. Curvas voltamétricas obtidas a 20 mV s^{-1} . Eletrólito: $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{AN}$. ET=Ec=Pt, Er=Ag/AgNO₃/AN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 5.3. Dados de voltametria cíclica para o P3HT puro e nanocompósitos P3HT/MWCNT obtidos a 20 mV s^{-1a}

MWCNT (%m/m)	$E_{\text{pox1}} / \text{V}$	$E_{\text{pox2}} / \text{V}$	$E_{\text{Pred}} / \text{V}$
0	1,120	1,258	0,419
8	0,839	1,358	0,359
16	0,859	1,178	0,119

^a $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{AN}$.; Contra eletrodo: Pt; Eletrodo de referência: Ag/AgNO₃.

E_{pox} : potencial de pico anódico; E_{pred} : potencial de pico catódico

A saída dos dois elétrons (transporte eletrônico, formação do bipolaron) é um processo muito rápido (~ 7 a 10 ns) (DEIBEL *et al.*, 2009) só identificado em baixas velocidades de varredura. O P3HT puro apresentou a separação dos picos para

varreduras abaixo de 50 mV s^{-1} . O nanocompósito contendo 8% de MWCNT apresentou separação dos dois picos de oxidação para todas as velocidades de varredura estudadas, o nanocompósito 16% apresentou separação até 100 mV s^{-1} . Este comportamento indica que a presença do MWCNT contribui para aumentar o tempo de vida do par polarônico permitindo observar a separação destes processos mesmo à velocidades mais altas (DEIBEL *et al.*, 2009), além de promover uma diminuição no primeiro potencial de oxidação do P3HT nos compósitos em relação ao polímero puro (Figura 5.8), facilitando a saída do primeiro elétron.

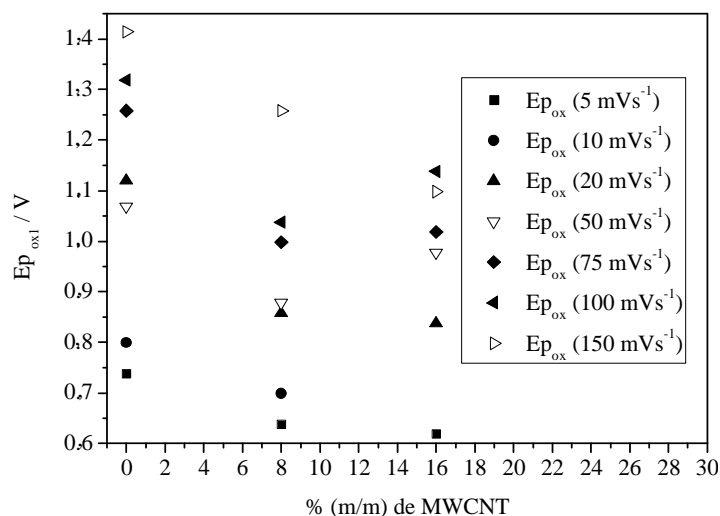


Figura 5.8. $E_{p_{ox1}}$ do P3HT puro e seus nanocompósitos em função da porcentagem de nanotubos de carbono em diferentes velocidades de varredura.

Nos nanocompósitos as conexões entre nanotubos (network “short-circuit”) facilitam a difusão e a transferência de cargas que acompanham o processo de dopagem. No caso do P3HT puro, o transporte e a transferência de carga são limitados por uma mais baixa condutividade do polímero no estado neutro (POKROP *et al.*, 2009).

Para 10 mV s^{-1} , o P3HT puro apresentou o primeiro pico de oxidação ($E_{p_{ox1}}$) em $0,799 \text{ V}$ e o segundo ($E_{p_{ox2}}$) em $1,12 \text{ V}$. O valor do primeiro potencial de oxidação para os compósitos diminuiu com a adição de MWCNT quando comparado ao P3HT puro. Tal comportamento é também observado para as velocidades de varreduras superiores. Este comportamento indica que a adição de MWCNT favorece a formação dos polarons em potenciais mais baixos. Ou seja, para a geração do polaron, o gasto energético é menor nos nanocompósitos do que no P3HT puro.

O pico de redução em todas as amostras mostra-se pouco definido de acordo com a quase reversibilidade do sistema redox. O valor do potencial de redução ($E_{p_{red}}$) dos compósitos e do P3HT puro se modifica com a variação da velocidade de varredura. Nas velocidades de varredura iguais a 20, 75 e 100 $mV s^{-1}$ os nanocompósitos apresentam $E_{p_{red}}$ menor que o do polímero puro; contudo em velocidades como 5 e 10 $mV s^{-1}$, o potencial $E_{p_{red}}$ dos compósitos é maior que o do polímero puro (**Figura 5.9**). Tal observação mostra que em velocidades mais altas, os nanotubos fazem com que a troca de elétrons entre o P3HT e o eletrodo ocorra de forma mais eficiente (diminuição do $E_{p_{red}}$) em comparação ao P3HT puro, o que em baixas velocidades é dificultado pela presença do MWCNT (elevação do $E_{p_{red}}$ com a presença de MWCNT, quando comparado ao P3HT puro).

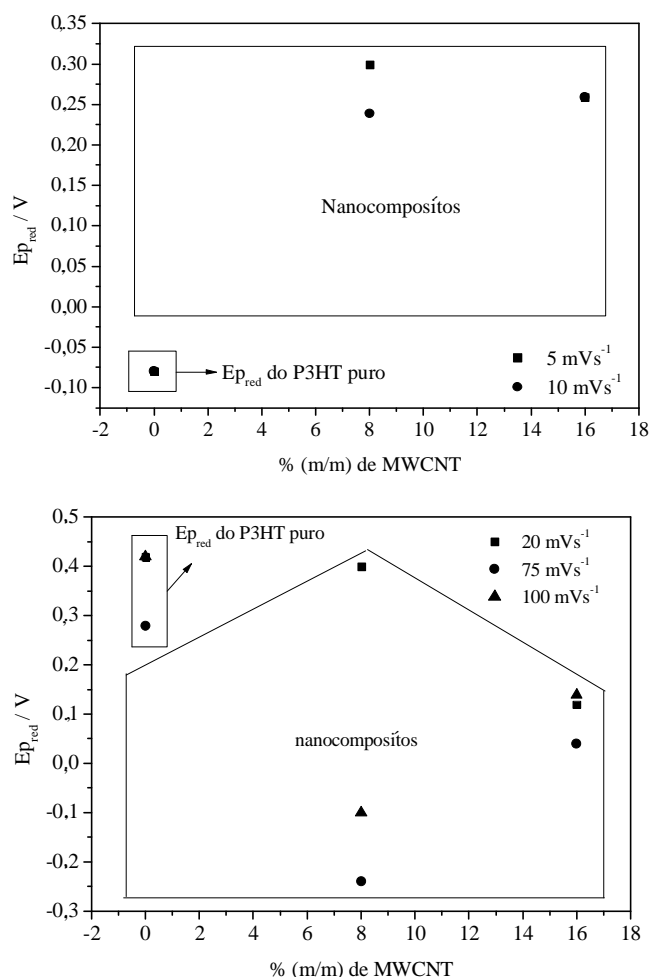


Figura 5.9. Variação do $E_{p_{red}}$ para o P3HT puro e seus compósitos com MWCNT em diferentes velocidades de varredura.

O comportamento ilustrado na **Figura 5.9** pode ser entendido da seguinte forma: sabe-se que a corrente de pico é diretamente proporcional a velocidade de varredura, isto implica que com o aumento da velocidade de varredura do sistema, um número maior de elétrons são injetados na estrutura do polímero pelo eletrodo de trabalho durante a redução. Devido ao fato de os MWCNT serem condutores e apresentarem uma energia do LUMO menor que a do polímero, os elétrons podem ser injetados inicialmente nos MWCNT, em um potencial menor que o do P3HT puro, fazendo com que estes MWCNT atuem como injetores de elétrons na banda de condução do P3HT em um potencial mais baixo que o do polímero puro, tornando mais eficiente a troca de elétrons do eletrodo de trabalho com o polímero. Principalmente pelo fato de que, em velocidades de varreduras altas, a quantidade de elétrons injetada no sistema pelo eletrodo é grande, levando à rápida saturação da capacidade dos nanotubos acumularem carga e, conseqüentemente, transformando o mesmo em um ótimo injetor de elétrons.

Todavia, em velocidades baixas, a quantidade de elétrons injetada pelo eletrodo no compósito é menor. Possivelmente estes elétrons ficam inicialmente retidos na banda de condução do nanotubo (efeito capacitivo), sendo necessário o aumento do potencial $E_{p_{red}}$ para favorecer a injeção de elétrons dos nanotubos para o P3HT; o que pode justificar o fato de nas velocidades muito baixas o potencial $E_{p_{red}}$ para os compósitos serem maior. Ou seja, a presença dos MWCNT faz com que o mesmo atue mais como um acumulador de carga, dificultando o recebimento de elétrons pelo polímero durante o processo de redução, fazendo com que a transferência de elétrons entre eletrodo e P3HT ocorra em potencial mais alto.

Para todas as amostras verificou-se uma tendência à linearidade da corrente de pico anódica (I_{p_a}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura indicando que os processos redox estudados ocorrem com reações superficiais com dependência de um processo difusional (BARD *et al.*, 1981).

5.3.6. Caracterização espectroeletróquímica

Os perfis optoeletróquímicos (absorvância em função do potencial de condicionamento) do P3HT puro e dos nanocompósitos P3HT/MWCNT (**Figura 5.10**) foram avaliados para potenciais que variaram entre os estados reduzido (não dopado) e oxidado (dopado) do polímero.

Quando oxidadas as amostras apresentam comportamento electrocrômico (variação reversível de sua cor com o potencial aplicado) tendo sua cor variada de laranja (estado reduzido) para preto (estado oxidado) de modo reversível.

Os espectros no estado não dopado apresentaram uma absorção forte, característica de transições interbandas ($\pi \rightarrow \pi^*$) (MASTRAGOSTINO *et al.*, 1993). A variação de cor ocorre devido à geração de novos níveis energéticos dentro da lacuna energética (*gap*) existente entre a banda de valência e a banda de condução do polímero (HOMO \rightarrow LUMO; formação de polarons e bipolarons) (CALADO *et al.*, 2008; ALVES *et al.*, 2010).

Com a adição de nanotubos um deslocamento para a região de cor azul da banda de absorção, em relação ao P3HT puro, é observado para todos os potenciais. Este deslocamento é atribuído à uma redução do comprimento efetivo da conjugação do polímero causada pela presença dos nanotubos.

Sob dopagem, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (~ 600 nm para P3HT puro e ~ 500 nm para os nanocompósitos, a 0 V) diminui de intensidade com o aumento do potencial. Na região de baixa energia do espectro (600 a 1100 nm), novas bandas aparecem e a intensidade destas bandas aumenta com o aumento da polarização do eletrodo. Estas novas bandas são associadas aos novos níveis de energia gerados dentro da lacuna energética (*intra-gap*) (CALADO *et al.*, 2008; NOWAK *et al.*, 2010).

Para o potencial de 0,4 V observa-se que na medida em que se aumenta a porcentagem de MWCNT há também uma elevação da resolução da nova banda formada, indicando que o processo de oxidação ocorre em virtude da formação de estados polaron e bipolaron, do contrário a banda seria pouco resolvida.

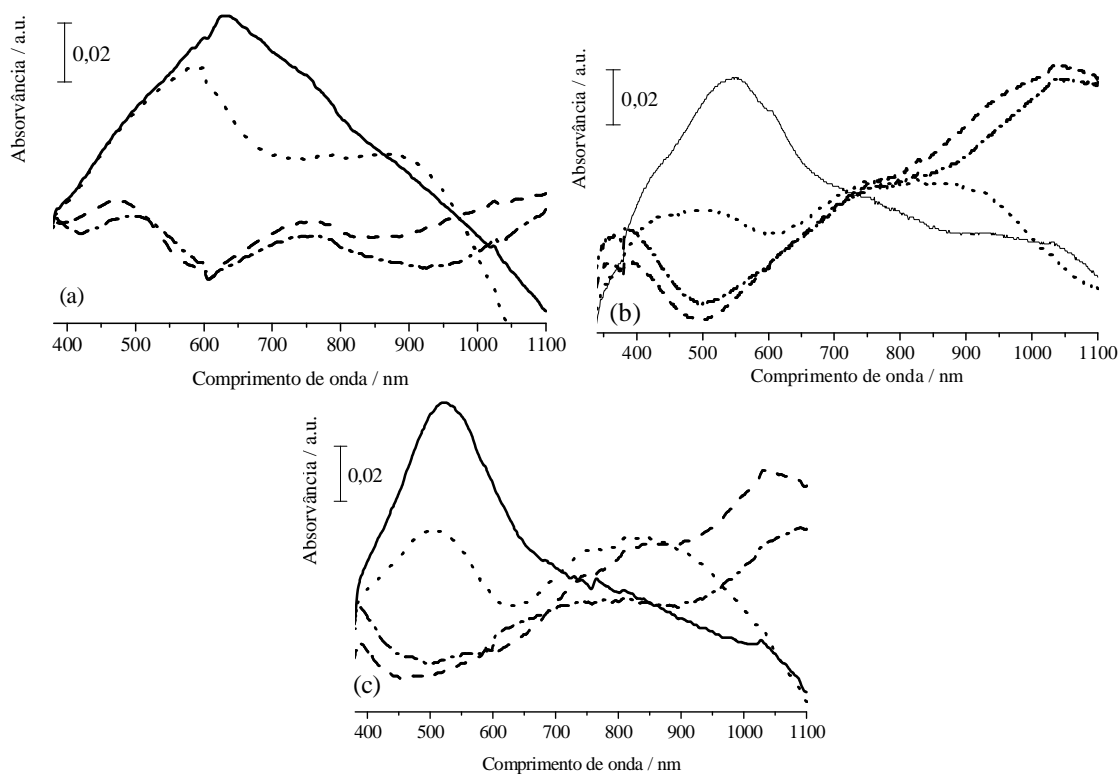


Figura 5.10. Perfis optoeletróquímicos para o (a) P3HT puro e seus nanocompósitos com (b) 8% e (c) 16% (m/m) de MWCNTs (linha sólida = 0 V; linha tracejada = 0,4 V; linha de pontilhada = 0,8 V; linha traço-ponto = 1,2 V).

Para avaliar o efeito da introdução dos MWCNTs sobre o tempo de resposta (τ) dos filmes, foram feitas medidas de cronoabsorimetria (ALVES *et al.*, 2010) (medidas de tempo de resposta perante a variação de estado redox após saltos duplos de potencial). Para isto, fixou-se o comprimento de onda em 550 nm e utilizou-se a técnica de cronoamperometria para aplicar saltos duplos de potencial consecutivos de 0 V para +1,2 V em um intervalo de 10 segundos (Figura 5.11).

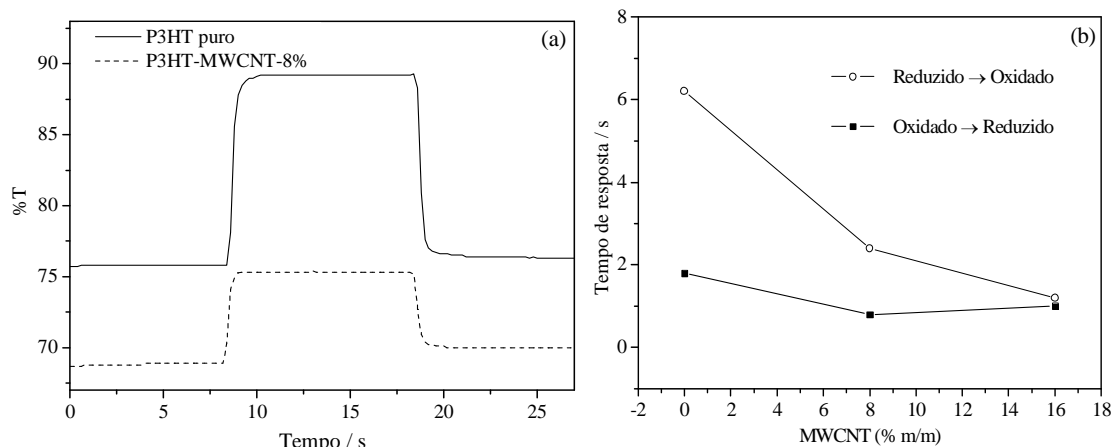


Figura 5.11. (a) Estudo de cronoabsorimetria para o P3HT puro e com nanocompósito com 8% m/m de MWCNT, monitorado a $\lambda = 550$ nm, e (b) tempo de resposta em função da % m/m de MWCNT nos nanocompósitos.

Quando submetidos a consecutivos saltos duplos de potencial (ciclo) houve desprendimento de parte dos filmes da superfície do eletrodo de trabalho, o que refletiu em uma variação na transmissão ($\Delta\%T$). Mesmo com a perda de aderência com os ciclos de salto de potencial, foi possível notar que os filmes apresentaram melhora significativa no tempo de resposta com o aumento do teor de nanotubos (**Figura 5.11**).

O P3HT puro apresenta um tempo de resposta para a oxidação e para a redução de 6,2 s e 1,8 s, respectivamente. O valor do tempo de oxidação determinado é comparável a valores encontrados na literatura (5,3 s) (HUANG *et al.*, 2009). Quando comparado com o P3HT puro, o tempo de resposta da amostra contendo 16% de MWCNT reduz para 1,2 s a oxidação, e para 1 s a redução.

A observação de que a adição de MWCNT reduz o tempo de resposta dos nanocompósitos, sugere que a carga nanométrica favorece tanto os processos de redução como o de oxidação da cadeia polimérica (**Figura 5.11b**), indicando um aumento de mobilidade das cargas, favorecendo transições entre os estados oxidado e reduzido em tempo menor.

Durante a oxidação do polímero, elétrons são injetados na banda de condução do MWCNT, favorecendo uma transferência de elétrons mais rápida e eficiente entre o nanocompósito e o eletrodo (**Figura 5.12**). Durante o processo de redução, os nanotubos recebem elétrons do eletrodo de trabalho e os reinjeta de forma mais eficiente

na banda de valência do polímero. Desta forma, os MWCNT recobertos pelas cadeias P3HT funcionam, na oxidação, como estruturas injetoras de buracos e na redução como nanoestruturas injetoras de elétrons (**Figura 5.12**), o que contribui para uma maior velocidade do processo redox, refletindo na redução do tempo de resposta do material composto.

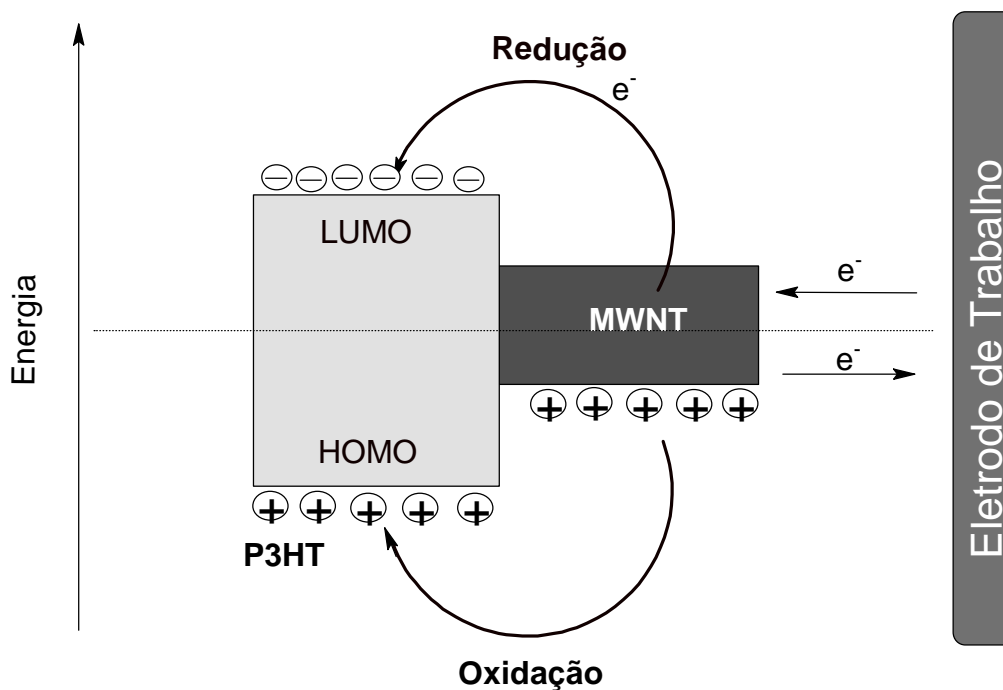


Figura 5.12. Representação simplificada do diagrama de bandas de energia para a transferência de elétrons entre o P3HT e MWCNT.

5.4. Conclusões

Foram preparados e caracterizados nanocompósitos *in situ* baseados em poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e MWCNT por meio de polimerização oxidativa do monômero na presença de 8% e 16% m/m de MWCNTs. As caracterizações estruturais e ópticas foram realizadas usando as técnicas de FTIR-ATR, RMN ^1H , UV-vis, fotoluminescência e espectroeletróquímica.

As caracterizações evidenciaram interações do tipo π - π entre a cadeia polimérica e os nanotubos. O P3HT puro e os nanocompósitos apresentaram regiorregularidade do tipo HT-HT, contribuindo para o aumento da conjugação ao longo da cadeia polimérica. Micrografias de MEV obtidas para amostras criofraturadas mostraram o recobrimento dos nanotubos pela matriz polimérica.

Experimentos espectroeletróquímicos viabilizaram o estudo das propriedades optoeletrônicas. Os resultados mostraram que a introdução de MWCNT diminui o tempo de resposta em relação à amostra pura. Em adição, a presença dos MWCNTs facilita os processos de dopagem do polímero, provavelmente devido às propriedades condutoras dos nanotubos. Os nanocompósitos produzidos são candidatos potenciais para a aplicação no desenvolvimento de dispositivos híbridos orgânicos.

Capítulo 6

Nanocompósito de poli(3-dodeciltiofenos)/nanofolhas de grafeno

Resumo: Neste momento do trabalho são descritas a síntese do poli(3-dodeciltiofeno) e a preparação de nanocompósitos com nanofolhas de grafeno. Os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas usuais evidenciando a regiorregularidade do polímero e as interações entre a estrutura polimérica e a carga nanoestruturada. O comportamento eletroquímico e óptico foi avaliado. Observou-se um aumento discreto da reversibilidade do processo redox, identificado pela diminuição da diferença entre o potencial de oxidação e redução. Foi também verificada a possibilidade das nanofolhas de grafeno atuarem como armadilha de elétrons.

6.1. Introdução

Uma célula solar pode ser construída baseada em polímeros conjugados (PCs). Uma boa eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica, empregando PCs como sensibilizadores, pode ser obtida por meio de um planejamento racional da estrutura da cadeia polimérica, obtendo polímeros com alta absorção de luz na região do visível (polímeros com baixa lacuna energética). Além disso, estes materiais podem ser aplicados no desenvolvimento de dispositivos flexíveis e de baixo custo (WINDER *et al.*, 2002).

A fotoexcitação de polímeros conjugados leva à formação de pares ligados elétron-buracos chamados éxcitons. Este par elétron-buraco deve ser dissociado para que o elétron seja disponibilizado na geração de corrente elétrica. Entretanto, esta separação ocorre na presença de um forte campo elétrico (interface metal-polímero, por exemplo). A dissociação do éxciton e, conseqüentemente, a disponibilização do elétron para geração de trabalho ocorre com baixa eficiência em células solares com monocamadas de PC (**Figura 6.1a**). Desta forma, pesquisadores têm se concentrado em obter dispositivos que favorecem a dissociação dos éxcitons usando “armadilhas de elétrons” (compostos aceptores de elétrons).

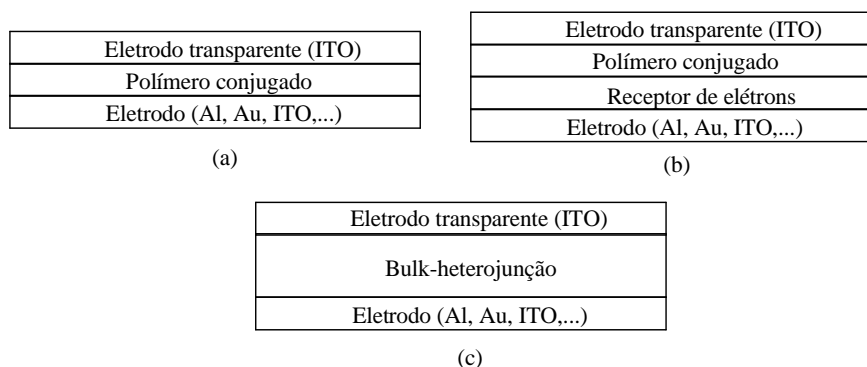


Figura 6.1. Três diferentes arquiteturas de células solares baseadas em PCs: (a) monocamada; (b) bicamada (heterojunção) e (c) bulk-heterojunção.

As células fotovoltaicas têm sido elaboradas com duas camadas de semicondutores (heterojunção, **Figura 6.1b**), em que um é do tipo p (elétron doador – polímero conjugado) e outro do tipo n (elétron receptor) (COAKLEY *et al.*, 2004). Um exemplo é a heterojunção de PCs com derivados de fulerenos (C_{60} , receptor de elétrons), na qual se tem observado melhoramentos ao redor de 4% na eficiência. Contudo, a difusão dos éxcitons (cerca de 20 nm) é a maior limitação, visto que somente os éxcitons gerados próximos à interface n-p sofrem dissociação com geração de energia elétrica.

Esta limitação vem sendo contornada por meio da obtenção de heterojunções dispersas (**Figura 6.1c**), em que a mistura entre o doador e o receptor resulta na formação das chamadas redes interpenetradas dentro da matriz polimérica. Nanotubos de carbono são usados na obtenção de nanocompósitos de transferência de carga, que geram na matriz polimérica nanoredes de alta mobilidade, em que atuam como armadilhas para os elétrons. Em adição, contribuem positivamente para as propriedades mecânicas e térmicas do material compósito (KYMAKIS *et al.*, 2002).

A busca por novos materiais e arquiteturas para aplicação em células fotovoltaicas baseadas em PCs tornou-se um campo de pesquisa que tem crescido significativamente nas últimas décadas, em que a busca por células de alta eficiência (10%) tem sido o objetivo de estudo de diversos grupos de pesquisa.

Com o objetivo de estudar a possibilidade de nanofolhas de grafeno (NFG) atuarem como “armadilhas de elétrons” em compósitos com PC e a aplicação no

desenvolvimento de células solares poliméricas, foram desenvolvidos neste trabalho, compósitos utilizando poli(3-dodeciltiofeno) (P3DT) com diferentes proporções de nanofolhas de grafeno (2, 4 e 6% m/m de NFG). Tais materiais foram submetidos às caracterizações usuais de RMN ^1H , IV-ATR, UV-vis, TG, VC e medidas de PL.

6.2. Parte Experimental

As nanofolhas de grafeno utilizadas nesta parte do trabalho foram produzidas pelo doutorando Hélio Ribeiro. No anexo I são apresentadas a imagem de MEV e TG para este material.

6.2.1. Reagentes e solventes

O poli(3-dodeciltiofeno) (P3DT) foi preparado empregando-se o monômero 3-dodeciltiofeno (Aldrich), FeCl_3 (Aldrich) e CHCl_3 da Vetec. Nos estudos eletroquímicos utilizou-se CH_3CN da Vetec e tetrafluorborato de tetrabutílamônio (Bu_4NBF_4) da Aldrich,

6.2.2. Síntese do poli(3-dodeciltiofeno) (P3DT)

A Figura 6.2 apresenta a síntese do P3DT. O procedimento experimental seguido foi o mesmo descrito no capítulo 5 para o P3HT (CALADO *et al.*, 2008).

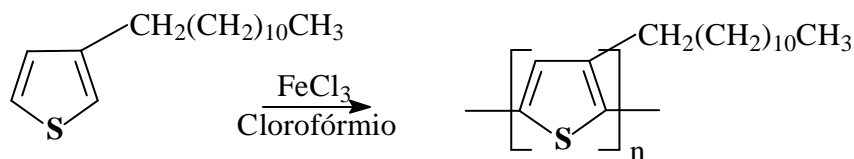


Figura 6.2. Esquema da preparação do polímero poli(3-dodeciltiofeno).

6.2.3. Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados por co-precipitação. Com o auxílio de um banho de ultrassom e utilizando tetrahidrofurano como solvente, foram preparadas quatro dispersões contendo 2, 4 e 6% m/m de grafeno. À estas dispersões foi adicionado o P3DT. As amostras foram secas ao ambiente mantendo-se a agitação magnética até quase o fim do processo de evaporação (**Figura 6.3**). Este processo de preparação garantiu uma dispersão eficiente das nanofolhas de grafeno na matriz polimérica.

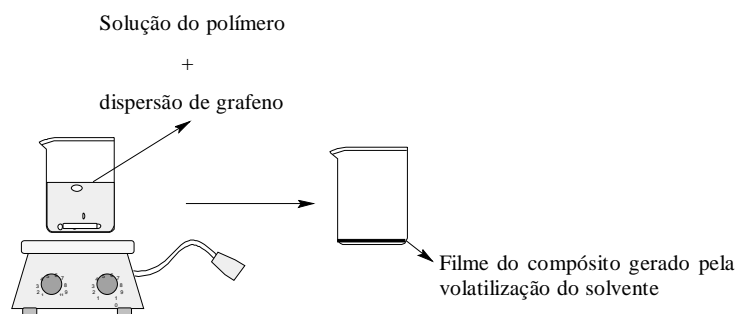


Figura 6.3. Esquema do processo de evaporação do solvente para a preparação dos compósitos P3DT/nanofolhas de grafeno.

6.2.4. Preparação dos filmes finos

Após a obtenção dos compósitos foram preparadas soluções 1 mg mL^{-1} em THF (**Figura 6.4**) e filmes finos foram depositados por “*spin coating*” ($100\mu\text{L}/1000 \text{ rpm}/30\text{s}$) sobre substrato de vidro ($1,5 \text{ cm}^2$). Em seguida, os filmes foram colocados sobre uma chapa aquecedora a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se este tratamento térmico por 30 min.



Figura 6.4. Imagem das soluções do polímero e compósitos para fabricação dos filmes finos.

6.2.5. Equipamentos

Na caracterização por RMN ^1H , IV-ATR e fotoluminescência foram empregados os mesmos equipamentos apresentados no capítulo 5, páginas 44 e 45. Medidas de absorção foram realizadas empregando-se um espectrofotômetro da Perkin elmer Lambda 25. Análises de Termogravimetria (TG) foram realizadas em um equipamento SHIMADZU TGA50H (DQ/UFGM). Nos experimentos eletroquímicos foi utilizado um potenciostato portátil palmsens.

6.3. Resultados e discussões

6.3.1. RMN ^1H

O espectro de RMN de ^1H do P3DT pode ser visto na **Figura 6.5**. Em torno de 6,9 ppm pode-se observar o aparecimento de um singlete referente a presença do hidrogênio H1 do anel tiofênico presente na estrutura principal da cadeia polimérica. Conforme discutido no capítulo 6 esta observação sugere regioregularidade no acoplamento entre os monômeros, em que se predomina o acoplamento do tipo cabeça-calda (head to tail/HT) (71% HT-HT) (VALADARES *et al.*, 2009). Foram também identificados sinais em torno de 2,8 ppm, correspondente ao grupo metileno da cadeia lateral ligado diretamente ao anel tiofeno (hidrogênio H2); 1,6 ppm, que está diretamente ligado a presença do segundo hidrogênio da cadeia lateral (hidrogênio H3); 1,3 ppm, referente aos hidrogênios metilênicos H4 a H12 e 0,9 ppm, correspondente ao hidrogênio metila H13.

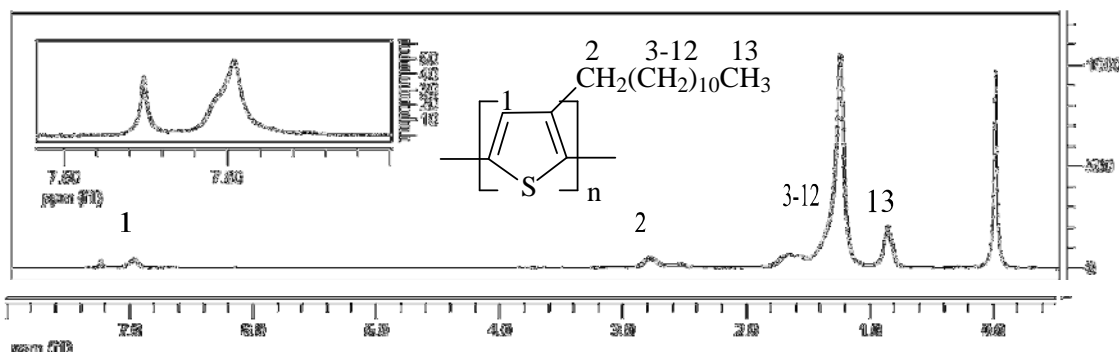


Figura 6.5. Espectro de RMN de ^1H para o polímero P3DT. δ_{ref} TMS, CDCl_3 .

6.3.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV-ATR)

A **Figura 6.6** mostra os espectros obtidos para o P3DT e os compósitos. A **Tabela 6.1** apresenta as principais bandas de absorção identificadas. Em todas as amostras foram identificadas as bandas características dos grupos funcionais dos polímeros. Além destes, foi observado o surgimento de uma banda na região de estiramento $-\text{C}=\text{C}$ do anel aromático ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, região **a**, **Figura 6.6**). Esta banda sugere interação do tipo $\pi-\pi$ entre a matriz (polímero) e a carga (grafeno), que também tem sido evidenciada nas análises de espectroscopia de UV-vis e Fotoluminescência. Surgimento de bandas em $\sim 1363 \text{ cm}^{-1}$ (região **b**) e $\sim 1241 \text{ cm}^{-1}$ (região **d**) também são

observadas. Além disso, a banda ao redor de 1300 cm^{-1} que aparece para o polímero puro não é observada nos compósitos, e a banda em 1070 cm^{-1} do polímero puro é deslocada para $\sim 1037\text{ cm}^{-1}$ (região e), corroborando para evidenciar interações entre o polímero e as nanofolhas de grafeno do tipo $\text{CH}_2-\pi$.

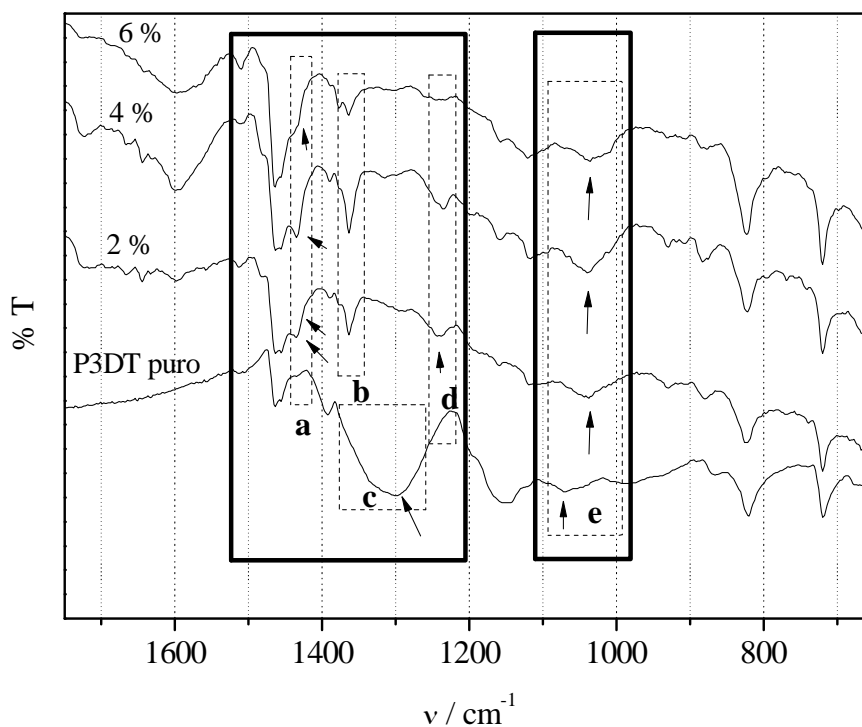


Figura 6.6. Espectro na região do Infravermelho do P3DT e compósitos com grafeno.

Tabela 6.1 - Principais bandas do espectro de IV-ATR do poli(3-dodeciltiofeno)

Atribuições	Frequência (cm^{-1})
	P3DT
ν_s (-C-H)	2848
ν_{as} (-C-H)	2917
ν (-C=C, aromático)	1463
δ (-C-H)	1297
$\delta_{\text{fora do plano}}$ (-C-H, aromático)	819

V - estiramento; ν_s - estiramento simétrico; ν_{as} - estiramento assimétrica; $\delta_{\text{fora do plano}}$ - deformação angular fora do plano.

6.3.3. Análise termogravimétrica (ATG)

As curvas termogravimétricas para o P3DT e compósitos encontra-se na **Figura 6.7**. O polímero puro apresenta estabilidade térmica até cerca de 300 °C, tendo uma degradação de máxima velocidade em 488 °C. Os compósitos apresentaram um comportamento semelhante entre as diferentes razões de carga nanométrica. Inicialmente, ocorreu uma perda de massa a partir de 100 °C, correspondendo à perda de água adsorvida na estrutura do material seguida pela degradação do P3DT a partir de aproximadamente 300 °C.

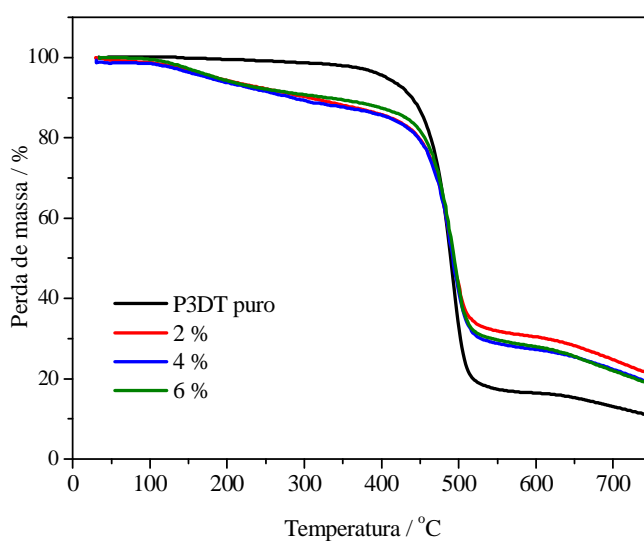


Figura 6.7. Curvas termogravimétricas para o P3DT e seus nanocompósitos com nanofolhas de grafeno.

6.3.4. Voltametria Cíclica

O perfil eletroquímico do polímero P3DT e de seus compósitos com nanofolhas de grafeno, em diferentes velocidades de varredura, é mostrado na **Figura 6.8**. Os dados extraídos da curva voltamétrica a 50 mV s⁻¹ são mostrados na **Tabela 6.2**.

A presença do grafeno influencia discretamente nas propriedades eletroquímicas do P3DT. Isto pode ser observado nas curvas voltamétricas e pelos dados da **Tabela 6.2**. Ao adicionar as nanofolhas de grafeno ocorre uma melhora na reversibilidade do processo redox do P3DT nos compósitos, indicado pela diminuição do afastamento dos picos de oxidação e redução com o aumento da velocidade de varredura, comparado ao

polímero puro (redução dos valores de ΔE_p , **Tabela 6.2**). Este aumento de reversibilidade pode estar ligada à uma maior condutividade do material composto em relação ao P3DT puro, favorecendo uma troca de elétrons entre o eletrodo e o polímero.

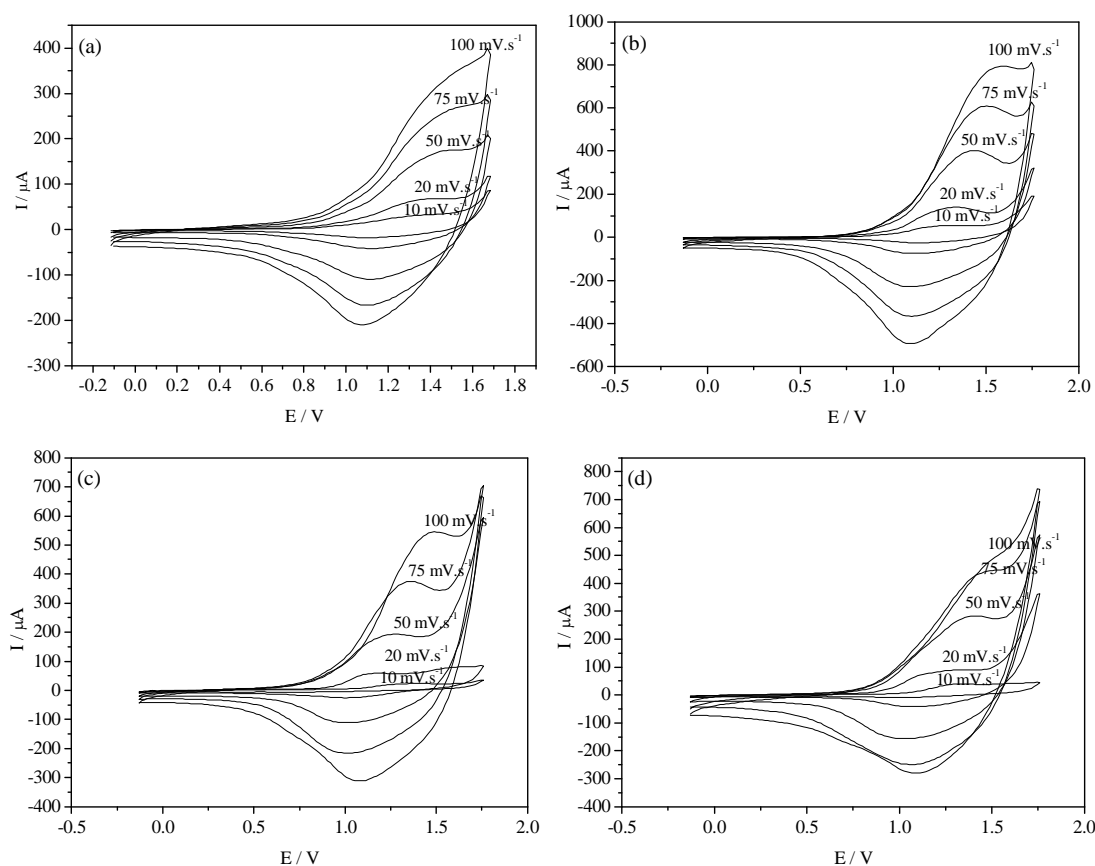


Figura 6.8. Voltamograma Cíclico dos filmes de (a) P3DT puro e dos compostos com (b) 2%, (c) 4% e (d) 6% de grafeno.

Tabela 6.2: Resumo dos dados eletroquímicos obtidos a 50 mV s^{-1} para os polímeros obtidos por via eletroquímica

Polímeros	$E_{p,a}/V$	$E_{p,c}/V$	$I_{p,a}/\mu A$	$E^{0'}/V$	$\Delta E_p/V$
P3DT	1,50	1,11	175,21	1,30	0,39
P3DT 2% graf.	1,42	1,09	401,63	1,25	0,33
P3DT 4% graf.	1,28	1,00	193,59	1,14	0,28
P3DT 6% graf.	1,40	1,04	283,58	1,22	0,36

$E_{p,a}$ – potencial de pico anódico, $E_{p,c}$ – potencial de pico catódico; $I_{p,a}$ – corrente de pico anódico, $E^{0'}$ – potencial formal e ΔE_p – diferença entre o potencial de pico anódico e o potencial de pico catódico

O polímero P3DT e seus compósitos com nanofolhas de grafeno mostram uma dependência do potencial de pico anódico ($E_{p,a}$) com a velocidade de varredura, indicando um comportamento quase-reversível. Além disso, existe uma tendência à linearidade da corrente de pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando processos com dependência da difusão (**Figura 6.9**) (BARD, 1981).

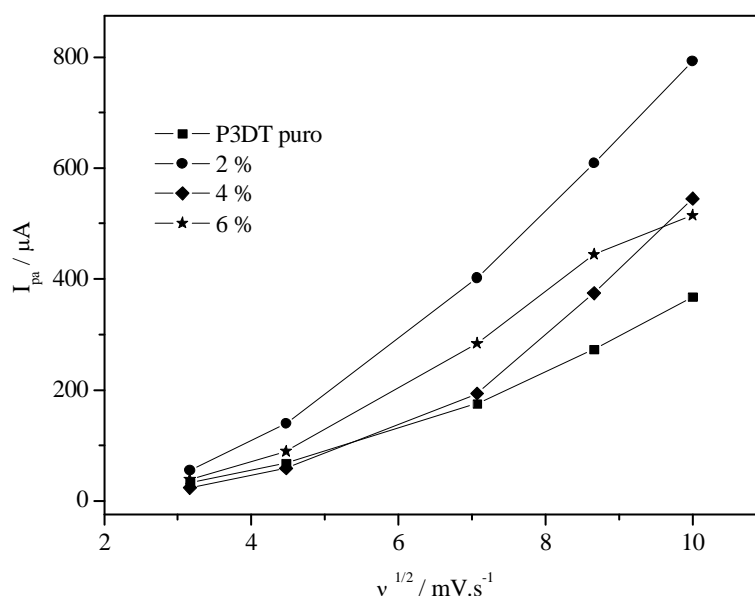


Figura 6.9. Corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v) para os polímeros e compósitos.

6.3.5. Caracterização óptica por espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis) e fotoluminescência (PL)

Para avaliar a possibilidade da aplicação dos compósitos em células fotovoltaicas, cujos éxcitons gerados no processo de excitação pela luz devem sofrer dissociação, de modo a disponibilizar os elétrons para serem aproveitados para produzir trabalho, foram realizados estudos de UV-vis e PL dos materiais na forma de filme. Este estudo foi desenvolvido com o intuito de avaliar a possibilidade de aplicação em tecnologia de filmes finos como camada ativa e um possível efeito “armadilha de elétrons” das nanofolhas de grafeno. Tal estudo resultou nos espectros mostrados na **Figura 6.10**. Apesar de as condições de deposição dos filmes terem sido as mais semelhantes possíveis, observa-se pelos espectros de UV-vis (**Figure 6.10a**) que a intensidade de absorção varia de forma aleatória, o que possivelmente acontece em consequência das diferentes espessuras dos filmes analisados. Com o intuito de corrigir

a diferença de espessura nos espectros de emissão, foi feita a normalização das curvas de PL pela absorção máxima dos filmes apresentados na **Figure 6.10a**.

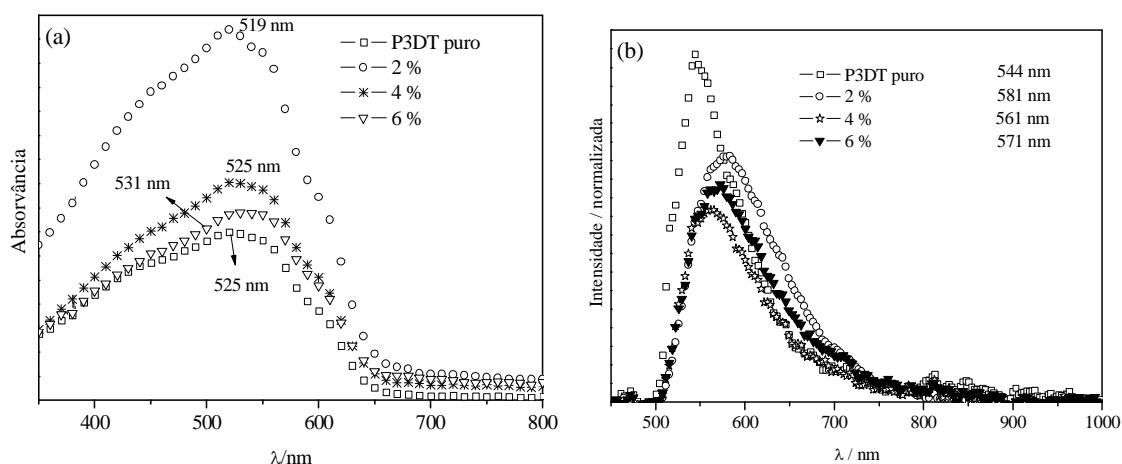


Figura 6.10. Espectro na região do (a) Ultravioleta-visível e (b) fotoluminescência dos filmes finos depositados sobre vidro por spin-counting para o P3DT e compósitos com nanofolhas de grafeno.

As análises de UV-vis (**Figura 6.10a**) têm mostrado um máximo de absorção das amostras na mesma região do espectro visível, em que se observa uma variação da absorção de - 6 nm e + 6 nm para os compósitos com 2% e 6% de nanofolhas de grafeno, respectivamente. Tal variação do λ_{max} sem uma tendência específica tem sido observado para compósitos de P3HT/nanotubos de carbono (KUILA *et al.*, 2007). As medidas de fotoluminescência, apresentadas na **Figura 6.10b**, mostram um deslocamento para comprimentos de onda maiores do λ_{max} nos compósitos quando comparado ao polímero puro. Tal deslocamento indica a presença de interações entre o polímero e as nanofolhas de grafeno, favorecendo uma melhor orientação espacial e, conseqüentemente, maior planaridade das estruturas monoméricas presentes no polímero e aumento da conjugação efetiva, o que pode resultar em um favorecimento das transições eletrônicas em regiões de menor energia (comprimento de onda maior). A análise da largura da curva de PL a meia altura tem reforçado uma possível interação entre os materiais compósitos. Um aumento da largura a meia altura, observada para os nanocompósitos quando comparado ao P3DT puro (86 nm para o P3DT, 115 nm para 2%, 102 nm para 4% e 104 nm para 6%), mostra um aumento na distribuição da

conjugação efetiva da cadeia polimérica, podendo estar diretamente relacionada à uma interação entre os materiais constituintes do compósito.

Foi observada também uma diminuição da intensidade da emissão (PL) dos materiais em relação ao P3DT puro com o aumento da porcentagem de nanofolhas de grafeno, com exceção do compósito com 6%. Esta diminuição da intensidade de emissão deve-se, provavelmente, às interações do tipo π - π entre a cadeia polimérica e as nanofolhas de grafeno, que captura os elétrons excitados para a banda de condução do polímero, provocando uma extinção do estado excitado (*quenching*). Tal interação resulta na diminuição da intensidade de emissão do polímero na presença das nanofolhas (CHEN *et al.*, 2002; KUILA *et al.*, 2007). Este *quenching* da excitação do poli(3-dodeciltiofeno) também tem sido observado para nanocompósitos empregando-se MWCNT como carga (GARAI *et al.*, 2009).

O comportamento observado para a amostra 6 % de apresentar uma intensidade de emissão maior que o compósito 4%, pode ser o resultado de uma separação de microfase entre o P3DT e as nanofolhas de grafeno (KUILA *et al.*, 2007).

6.4. Conclusões

A síntese do polímero e a preparação dos compósitos têm sido realizadas com sucesso, como pode ser visto nos estudos apresentados no presente trabalho. As caracterizações empregando-se a técnica de IV-ATR, UV-vis e PL têm mostrado interações entre a carga e a matriz polimérica do tipo π - π . Além disso, é possível observar que as nanofolhas de grafeno têm promovido uma extinção da intensidade de emissão dos compósitos, o que sugere um comportamento de “armadilha de elétrons” para a carga. Assim, torna-se possível, por meio dos dados de PL, compreender que as nanofolhas de grafeno podem atuar no processo de dissociação de éxcitons de polímeros conjugados como o P3DT de modo a disponibilizar os elétrons para circular por um circuito externo, permitindo assim a aplicação dos compósitos, como os obtidos neste trabalho, em células solares.

Perspectivas Futuras

- Continuar os estudos iniciados no capítulo 4, variando o ânion na caracterização das propriedades eletroquímicas do PMOT.
- Construir dispositivos eletrocromicos com os materiais obtidos no capítulo 5.
- Construir células solares baseadas nos materiais obtidos no capítulo 6 e avaliar sua eficiência na conversão de energia solar em eletricidade.
- Colaborar no desenvolvimento de um trabalho de tese no qual se pretenda desenvolver materiais compósitos para capacitores e células solares.
- Dar continuidade a outros trabalhos que foram iniciados durante este trabalho de tese.

Referências Bibliográficas

AGO, H.; PETRITSCH, K.; SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H.; FRIEND, R. H. Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices. **Advanced Material**, v. 11, p. 1281, 1999.

AGÜI, L.; PEÑA-FARFAL, C.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Poly-(3-methylthiophene)/carbon nanotubes hybrid composite-modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7946, 2007.

AHLSSKOG, M.; PALOHEIMO, J.; STUBB, H.; DYREKLEV, P.; FAHLMAN, M.; INGANAS, O.; ANDERSSON, M. R. Thermochromism and optical absorption in Langmuir–Blodgett films of alkyl-substituted polythiophenes. **Journal of Applied Physics**, v. 76, p. 893, 1994.

ALVES, M. R. A. *Estudo físico-químico e eletroquímico de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 117 p., 2009.

ALVES, M. A. A.; CALADO, H. D. R.; MATENCIO, T.; DONNICI, C. L.; oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. **Química Nova**, v. 33, p. 2165, 2010.

AMOU, S.; HABA, O.; SHIRATO, K.; HAYAKAWA, T.; UEDA, M.; TAKEUCHI, K.; ASAI, M. Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, 1943, 1999.

ANDERSSON, M. R.; THOMAS, O.; MAMMO, W.; SVENSSON, M.; THEANDER, M. & INGANAS, O. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and Conductors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, 1933, 1999.

BANDYOPADHYAYA, R.; NATIV-ROTH, E.; REGEV, O.; YERUSHALMI-ROZE, R. Stabilization of Individual Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. **NanolleTERS**, v. 2, p. 25, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemicals Methods*, Wiley: New York, 1981.

BEAUJUGE, P. M.; REYNOLDS, J. R. Color control in pi-conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. **Chemical reviews.**, v. 110, p. 268, 2010.

BEGGIATO, G.; CASALBORE-MICELI, G.; GERI, A.; BERLIN, A.; PAGANI, G. Electrochemical preparation and electrochromic characteristics of dithienopyrrole-dithienothiophene, dithienopyrrole-thionaphtheneindole and dithienothiophene-thionaphtheneindole copolymers. **Synthetic Metals**, v. 82, p. 11, 1996.

CALADO, H. D. R. *Síntese e Caracterização de Poli(3-alquiltiofenos)*. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 102 p., 1999.

CALADO, H. D. R. *Poli(tiofenos) substituídos: estudo das propriedades eletroquímicas, ópticas e investigação para sensores de metais*. Tese de doutorado em química – físico-química. Belo Horizonte, Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

CALADO, H. D. R., MATENCIO, T., DONNICI, C. L., CURY, L. A., RIEUMONT, J., PERNAUT, J. M. Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene). **Synthetic Metals**, v. 158, p. 1037, 2008.

CAMURLU, P.; CIRPAN, A.; TOPPARE, L. Synthesis, characterization, and electrochromic properties of conducting poly(hexanedioic acid bis-(2-thiophen-3-yl-ethyl ester) and its copolymer with thiophene. **Synthetic Metals.**, v. 146, p. 91, 2004.

CHEN, J.; LIU, H.; WEIMER, A.; HALLS, M. D.; WALDECK, D. H.; WALKER, G. C. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 9034, 2002.

CHEN, T-A.; WU, X.; RIEKE, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 233, 1995.

COAKLEY, K. M.; MCGEHEE, M. D. Conjugated polymer photovoltaic cells. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4533, 2004.

COLEMAN, J. N.; CURRAN, S.; DALTON, A. B. DAVEY, A. P.; MCCARTHY, B.; BLAU, W.; BARKLIE, R. C. Physical Doping of a Conjugated Polymer with Carbon Nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1174, 1999.

DEIBEL, C.; STROBEL, T.; DYAKONOV, V. Origin of the efficient polaron-pair dissociation in polymer-fullerene blends. **Physical Review Letters**, v. 103, p. 36402, 2009.

DENNLER, G.; FORBERICH, K.; AMERI, T.; WALDAUF, C.; DENK, P.; BRABEC, C. J.; HINGERL, K.; HEEGER, A. J. Design of efficient organic tandem cells: On the interplay between molecular absorption and layer sequence. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 123109, 2007.

DE PAOLI, M. A.; CASALBORE-MICELI, G.; GIROTTO, E. M.; GAZOTTI, W. A. All polymeric solid state electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 2983, 1999.

DEUS, J. F.; FARIA, G. C.; IAMAZAKI, E. T.; FARIA, R. M.; ATVARIS, T. D. Z.; AKCELRUD, L. Polyfluorene based blends for white light emission. **Organic Electronics**, v. 12, p. 1493, 2011.

FALL, M.; DIAGNE, A. A.; DIENG, M. M.; F. DEFLORIAN, ROSSI, S.; BONORA, P. L.; VOLPE, C. D.; AARON, J. J. Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methoxythiophene) thin films in aqueous LiClO₄ solutions. **Synthetic Metals**, v. 155, p. 569, 2005.

GARAI, A.; KUILA, B. K.; SAMAI, S.; ROY, S.; MUKHERJEE, P.; NANDI, A. K. Physical and electronic properties in multiwalled carbon nanotube-poly(3-dodecylthiophene) nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 47, p. 1412, 2009.

GIROTTO, E. M. & DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, p. 358-368, 1999.

GREENE, L. E.; LAW, M.; YUHAS, B. D. YANG, P. ZnO-TiO₂ Core-Shell Nanorod/P3HT Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 18451, 2007.

GUNES, S.; NEUGEBAUER, H., SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical reviews**, v. 107, p. 1324, 2007.

HOU, J.; HUO, L.; HE, C.; YANG, C. & LI, Y. Synthesis and absorption spectra of Poly(3-(phenylenevinyl)thiophene)s with conjugated side chains. **Macromolecules**, v. 39, p. 594-603, 2006.

HUANG, J.-H.; YANG, C.-Y.; HSU, C.-Y.; CHEN, C.-L.; LIN, L.-Y.; WANG, R.-R.; HO, K.-C., CHU, C.-W. Solvent-Annealing-Induced Self-Organization of Poly(3-hexylthiophene), a High-Performance Electrochromic Material. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, p. 2821, 2009.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

KELLEY, T. W.; BAUDE, P. F.; GERLACH, C.; ENDER, D. E.; MUYRES, D.; HAASE, M. A.; VOGEL, D. E.; THEISS, S. D. Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4413, 2004.

KRISHNAMOORTHY, K.; KANUNGO, M.; CONTRACTOR, A. Q.; KUMAR, A. Electrochromic polymer based on a rigid cyanobiphenyl substituted 3,4-ethylenedioxythiophene. **Synth. Met.**, v. 124, p. 471, 2001.

KUILA, B. K.; MALIK, S.; BATABYAL, S. K.; NANDI, A. K. In-situ synthesis of soluble poly (3-hexylthiophene)/multiwalled carbon nanotube composite: Morphology, structure, and conductivity. **Macromolecules**, v. 40, p. 278, 2007.

KUMAR, J.; SINGH, R. K.; KUMAR, V.; RASTOGI, R. C.; SINGH, R. Self-assembly of SWCNT in P3HT matrix. **Diamond & Related Materials**, v. 16, p. 446, 2007.

KYMAKIS, E.; AMARATUNGA, G. A. J. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. **Applied Physics Letters**. v. 80, p. 112, 2002.

LEVESQUE, I., LECLERC, M. Ionochromic and Thermochromic Phenomena in a Regioregular Polythiophene Derivative Bearing Oligo(oxyethylene) Side Chains. **Chemistry of Materials**. v. 8, p. 2843, 1996.

LIESA, F.; OCAMPO, C.; ALEMÁN, C.; ARMELIN, E. & OLIVER, R. Application of electrochemically produced and oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as anticorrosive additive for paints: influence of doping level. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 1592-1599, 2006.

MAJEWSKI, L. A.; GRELL, M. Organic field-effect transistors with ultrathin modified gate insulator. **Synthetic Metals**, v. 151, p. 175, 2005.

MASTRAGOSTINO, M.; ARBIZZANI, C.; BONGINI, A.; BARBARELLA, G.; ZAMBIANCHI, M. Polymer-based electrochromic devices—I. Poly(3-methylthiophenes). **Electrochimica Acta**, v. 38, p. 135, 1993.

MATENCIO, T.; PERES, R. C. D.; TORRESI, R.; TORRESI, S.; PAOLI, M. A. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies. **Synthetic Metals**, v. 72, p. 59, 1995.

MORGERA, A. F.; DELLA-CASA, C.; BIZZARRI, P. C.; LANZI, M.; MISSIROLI, A. Completely Soluble Azo-Dye-Substituted Thiophenic Copolymers through Proper Molecular Design. **Macromolecules**, v. 38, p. 3170, 2005.

MUKTHA, B.; MAHANTA, D.; PATIL, S.; MADRAS, G. Synthesis and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)/TiO₂ composites. **J. Solid State Chem.**, v. 180, p. 2986, 2007.

NOWAK, A. P.; WILAMOWSKA, M.; LISOWSKA-OLEKSIK, A. Spectroelectrochemical characteristics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/iron hexacyanoferrate film-modified electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, p. 263, 2010.

OLIVEIRA, E. A.; DOS SANTOS, P. A. M.; CESCATO, L.; MENDES, G. F.; FREJLICH, J.; **Rev. Fis. Apl. Inst.**, v. 1, p. 1, 1985.

PANG, Y., LI, X., DING, H., SHI, G. & JIN, L. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid. **Electrochimica acta**, V. 52, p. 6172–6177, 2007.

PATRÍCIO, P. S. O.; CALADO, H. D. R.; OLIVEIRA, F. A. C.; RIGUI, A.; NEVES, B. R. A.; SILVA, G. G.; CURY, L. A. Correlation between thermal, optical and

morphological properties of heterogeneous blends of poly (3-hexylthiophene) and thermoplastic polyurethane. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. 7529, 2006.

PINTO, M. I. S.; MISHIMA, H. T.; MISHIMA, B. A. L. Polymers and copolymers of pyrrole and thiophene as electrodes in lithium cells. **Journal of Applied electrochemistry**, v. 27, p. 831, 1997.

POKROP, R.; KULSZEWICZ-BAJER, I.; WIELGUS, I.; ZAGORSKA, M.; ALBERTINI, D.; LEFRANT, S.; LOUARN, G.; PRON, A. Electrochemical and Raman spectroelectrochemical investigation of single-wall carbon nanotubes–polythiophene hybrid materials. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 919, 2009.

RONCALI, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 92, p. 711-738, 1992.

SACAN L.; CIRPAN, A.; CAMURLU, P.; TOPPARE, L. Conducting polymers of succinic acid bis-(2-thiophen-3-yl-ethyl) ester and their electrochromic properties. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 190, 2006.

SERVAGENT, S.; VIEIL, E. In-situ quartz microbalance study of the electrosynthesis of poly (3-methylthiophene). **Journal of Electroanalytical Chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 280, p. 227, 1990.

SINGH, I.; BHATNAGAR, P. K.; MATHUR, P. C.; KAUR, I.; BHARADWAJ, L. M.; PANDEY, R. Optical and electrical characterization of conducting polymer-single walled carbon nanotube composite films. **Carbon**, v. 46, p. 1141, 2008.

SOTZING, G. A.; REYNOLDS, J. R. & STEEL, P. J. Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of Bis(2-(3,4-ethylenedioxy)thienyl) Monomers. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 882-889, 1996.

TRIGUEIRO, J. P. C.; MORAGA, G. A.; LOPEZ, C.; MATENCIO, T. Princípio e utilização da técnica de efeito miragem de concentração. **Química Nova**, v. 29, p. 1078, 2006.

URIEN, M.; WANTZ, G.; CLOUTET, E.; HIRSCH, L.; TARDY, P.; VIGNAU, L.; CRAMAIL, H.; PARNEIX, J. P. Field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene): Effect of impurities. **Organic Electronics**, v. 8, p. 727, 2007.

VALADARES, M.; SILVESTRE, I.; CALADO, H. D. R.; NEVES, B. R. A.; GUIMARÃES, P. S.; CURY, L. A. BEHP-PPV and P3HT blends for light emitting devices. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v. 29, p. 571, 2009.

VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, p. 664, 2000.

XIAO R.; CHO, S. I. I.; LIU, R.; LEE, S. B. Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanotube Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 4483, 2007.

XU, J.; NIE, G.; ZHANG, S.; HAN, X.; HOU, J.; PU, S. Electrochemical copolymerization of indole and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 2867, 2005.

WINDER, C.; MATT, H.; HUMMELEN, J. C.; JANSSEN, A.J.; SARICIFTCI, N.S.; BRABEC, C. Sensitization of low bandgap polymer bulk heterojunction solar cells. **Thin Solid Films**, v. 403, p. 373, 2002.

Anexo I

Nanofolhas de Grafeno

A1. TEM

A **Figura A1** mostra micrografias de MEV das nanofolhas de grafeno (NFG). As NFG são transparentes e possuem uma morfologia enrugada e fina.

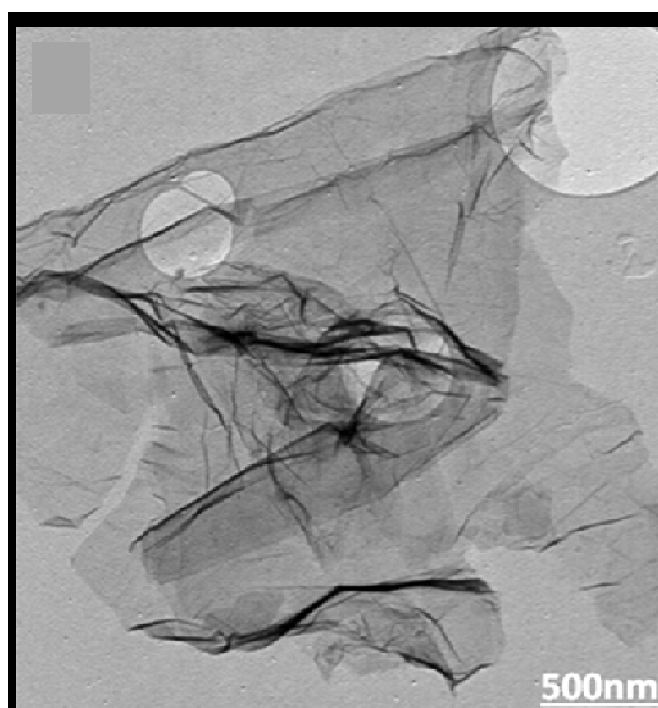


Figura A1. Imagens de MEV para NFG após dispersão em N-Metil-2-pirrolidona.

A2. Análise termogravimétrica (ATG)

Na **Figura A2** pode ser observada a curva termogravimétrica para a amostra NFG utilizada no trabalho. As NFG apresentam estabilidade térmica até ~ 739 °C .

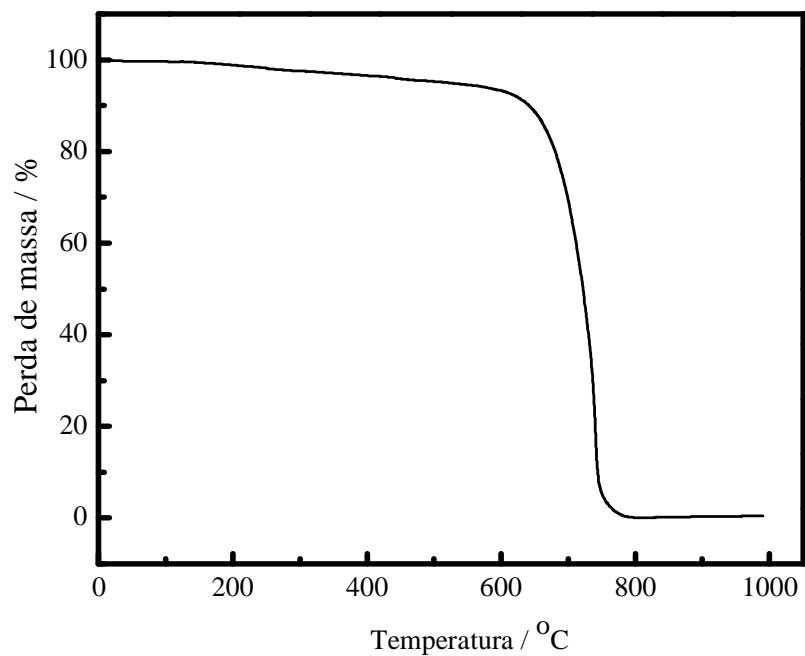


Figura A2. Curvas de TG para a NFG.

Anexo II

Resumos das atividades e produções desenvolvidas durante o doutorado

9.1. Relação de Artigos publicados durante o doutorado

1. ALVES, M. R. A., CALADO, H. D. R., DONNICI, C. L., MATENCIO, T. *Synthesis and Characterization of New 3-Substituted Thiophene Copolymers*. **Journal of the Brazilian Chemical Society** (Impresso). , v.22, p.248, 2011.
2. ALVES, M. R. A., CALADO, HÁLLEN D.R., DONNICI, CLAUDIO L., MATENCIO, TULIO. *Electrochemical polymerization and characterization of new copolymers of 3-substituted thiophenes*. **Synthetic Metals**. , v.160, p.22 - 27, 2010.
3. ALVES, MARCOS R.A., CALADO, H. D. R., MATENCIO, T., DONNICI, C. L. *Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações*. **Química Nova** (Impresso). , v.33, p.2165, 2010.
4. SANTOS, LEANDRO J., CARVALHODA-SILVA, DAYSE, REBOUÇAS, JÚLIO S., ALVES, MARCOS R.A., IDEMORI, YNARA M., MATENCIO, TULIO, FREITAS, ROSSIMIRIAM P., ALVES, ROSEMEIRE B. *Synthesis of new porphyrin/fullerene supramolecular assemblies: a spectroscopic and electrochemical investigation of their coordination equilibrium in solution*. **Tetrahedron (Oxford. Print)**, p. 228, 2010.

9.2. Relação de artigos submetidos

1. **Simultaneous quartz microbalance and mirage effect studies of poly(3-methoxythiophene) electrosynthesis and electrochemical characterisations.** *Electrochimica Acta.* (Capítulo 03).
2. **The Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes on the Optical, Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of a Poly(3-hexylthiophene).** *Macromolecules.* (Capítulo 05).
3. **Nanocomposites of poly(3-dodecylthiophene)/ nanoplatelets of graphene.** (Capítulo 06).

9.3. Capítulos de livros publicado

ALVES, M. R. A.; CALADO, H. D. R.; DONICCI, C. L.; MATENCIO, T.; **Conjugated polymers: propriety and application in the development of electrochromic, electroluminescent and photovoltaic devices.** Nova Science Publishers: New York, 2010.

9.4. Relação de Resumos publicados em anais de congressos e encontros

1. ALVES, M. R. A.; DONNICI, CLAUDIO L.; CALADO, HÁLLEN D.R, MATENCIO, TULIO. **Estudo simultâneo de microbalança de quartzo e efeito miragem na eletrossntese e caracterização eletroquímica do poli(3-metoxitiofeno) na presença de diferentes cátions.** In: V Encontro da Rede Mineira de Química, 2013, Diamantina. Anais da V Encontro da Rede Mineira de Química, 2013.
2. ALVES, M. R. A.; RIBEIRO, H.; SILVA, G. S.; CALADO, HÁLLEN D.R. **P3HT/graphene nanosheet nanocomposites.** In: XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianópolis. Anais da XI Encontro da SBPMat, 2012.
3. SOUZA, D. R. S.; MANO, V.; ALVES, M. R. A.; PEREIRA, F. V. **Nanostructured Polymers and Polymer-based Nanocomposites.** In: XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianópolis. Anais do XI Encontro da SBPMat, 2012.
4. ALVES, M. R. A.; REIS, R. N. C.; OLIVEIRA, J. G.; CALADO, HÁLLEN D.R.;

DONNICI, C. L.; MATENCIO, TULIO. **Eletropolimerização do poli(3-metoxitiofeno) e caracterização simultâneo por Efeito Miragem, Microbalança de Quartzo e Voltametria Cíclica**. In: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto. Anais do XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

5. ALVES, M. R. A.; FELIX, A. T.; ROCHA, A. M.; NEVES, J. C.; CURY, L. A.; SILVA, G. S.; CALADO, HÁLLEN D. R.. **Síntese e caracterização de Nanocompósitos Poli(3-octadeciltiofeno)/MWNT**. In: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto. Anais da XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

6. ALVES, M. R. A.; RIBEIRO, H.; SILVA, G. S.; CALADO, H. D. R.; DONNICI, C. L.; MATENCIO, T.. **Nanocompósito de poli(3-octadeciltiofeno)/grafeno para o desenvolvimento de Células solares**. In: 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Anais da 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

7. CALADO, HÁLLEN D. R., ALVES, MARCOS R.A., SILVA, G. S. **Electrochemical Characterization of P3HT/MWCNT nanocomposites prepared “in situ”**. IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto.

8. ALVES, M. R. A., SILVA, G. S.; CALADO, H. D. R. **Propriedades eletrocromáticas de nanocompósitos P3HT/MWNT preparados in situ para aplicação em dispositivos optoeletrônicos orgânicos**. V Encontro da Rede de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2010, Fortaleza.

9. CISCOTTO, A. L. R., ALVES, MARCOS R.A., CALADO, H. D. R., DONNICI, C. L., MATENCIO, T. **Síntese e caracterização do poli(3-metoxitiofeno-co-3(2-acetoximetil)tiofeno)**. XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Viçosa.

10. ALVES, MARCOS R.A., CALADO, H. D. R., DONNICI, C. L., MATENCIO, T. **Síntese eletroquímica e caracterização espectroeletroquímica de novos copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído**. XXIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Viçosa.

11. ALVES, M. R. A., SILVA, M. C., SILVA, G. F., IDEMORI, Y. M., AUGUSTI, R., RESENDE, M. A., DESCHAMPS, E, DONNICI, C. L. **Estudo da degradação de tetraciclina por agentes oxidantes com e sem a presença de porfirina e radiação ultravioleta.** 2º WORKSHOP INTERDISCIPLINAR de ESTUDOS AMBIENTAIS AVANÇADOS, 2009, Brumadinho.

9.5. Orientações e Supervisões

Trabalhos de conclusão de curso de graduação (concluído)

1. TAMIRES SOUSA BATISTA. **Desenvolvimento de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído para aplicação em dispositivos eletrocromáticos.** 2010. Curso (Química) - Universidade Federal de Minas Gerais (co-orientador)

Iniciação científica

1. JEAN GOMES DE OLIVEIRA. **Estudo de polímeros conjugados derivados do tiofeno beta-substituídos para aplicação em células solares.** Início: 2012. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. (Co-orientador).

2. ALESSANDRA TEIXEIRA FÉLIX. **Nanocompósitos de polímero conjugados/nanotubos de carbono para aplicação em dispositivos eletrocromáticos e células fotovoltaicas.** Início: 2012. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais. (Co-orientador).

3. RAPHAEL NASSER CAPISTRANO REIS. Estudo da aplicação das técnicas de caracterização eletroquímica **Efeito Miragem e Microbalança de Quartzo na caracterização de polímeros conjugados.** Início: 2011. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. (Co-orientador).

4. ANA LETÍCIA RABELO CISCOTTO. **Síntese e caracterização físico-química e eletroquímica de polímeros e copolímeros derivados do tiofeno beta-substituído.** 2010. Iniciação científica (Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais (co-orientador)

9.6. Revisor de periódico

1. Electrochimica Acta (desde 2010)
2. Journal of Physics and Chemistry of Solids (desde 2012)

9.7. Professor Substituto

2011-2013 – CEFET- MG