

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Luiza De Lazari Ferreira

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOHÍBRIDOS
POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM CAMADA ATIVA DE
DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Belo Horizonte

2019

UFMG / ICEx / DQ. 1344

T. 612

Luiza De Lazari Ferreira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO EM CAMADA ATIVA DE
DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**

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

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

F383p Ferreira, Luiza De Lazari
2019 Preparação e caracterização de nanohíbridos
T poliméricos para aplicação em camada ativa de
dispositivos optoeletrônicos [manuscrito] / Luiza De
Lazari Ferreira. 2019.
[xii], 131 f. : il.

Orientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

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

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Nanotubos de carbono -
Teses 3. Polímeros conjugados - Teses 4. Dispositivos
optoeletrônicos - Teses 5. Células solares - Teses I.
Calado, Hállen Daniel Rezende, Orientadora II. Título.

CDU 043

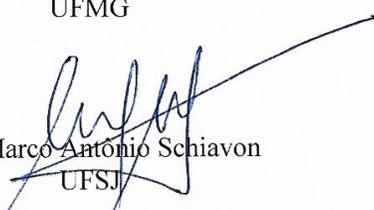
**"Preparação e Caracterização de Nanohíbridos Poliméricos para Aplicação em
Camada Ativa de Dispositivo Optoeletrônicos"**

Luiza De Lazari Ferreira

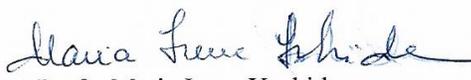
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

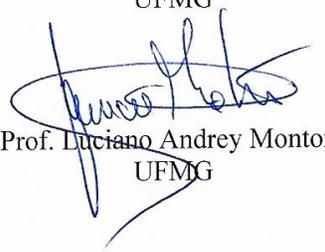


Profª. Hálten Daniel Rezende Calado - Orientadora
UFMG


Prof. Marco Antônio Schiavon
UFSJ


Prof. João Paulo de Mesquita
UFVJM


Profª. Maria Irene Yoshida
UFMG


Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 03 de maio de 2019.

Aos meus sobrinhos, Valentina e Matheus,
por me proporcionarem a alegria mais pura.

AGRADECIMENTOS

Mais um passo foi dado na minha trajetória acadêmica. Muitos desafios e dificuldades, mas também muitas oportunidades e satisfações.

Agradeço à Deus, por me encher de luz e graças nessa caminhada!

À minha orientadora, profa. Dra. Hállen, pela confiança e aprendizado. Você me fez crescer pessoal e profissionalmente. Imensamente grata por todas as oportunidades, carinho e conhecimento compartilhados ao longo destes anos.

Aos profs. Dr. Túlio Matêncio, Dr. Cláudio Donnici, Dr. Luiz Cury e Dra. Rita Sebastião. Obrigada pela enorme contribuição na minha formação e obtenção deste título.

À minha mãe, Ana Célia, a mulher mais incrível e forte que a terra há de conhecer, te amo. Seu apoio e cobranças me fizeram chegar até aqui.

Ao Lucas, meu companheiro pra vida toda, meu ponto de equilíbrio. Seu apoio, paciência e cuidado foram essenciais, amo você. Que venham todas as novas conquistas ao seu lado.

Aos meus irmãos, João e Li, pela amizade e companheirismo. Neste tempo do curso me deram os presentes mais divinos que poderia receber, meus sobrinhos. Valentina e Matheus, um dia vão saber o quanto fizeram essa conquista da titia ser mais leve com cada sorriso e carinho.

À minha avó Iracema. Sei que daí de cima me abençoou, como sempre fez e faz. Saudade.

À minha tia Isa, por sempre vibrar e apoiar minhas conquistas. Ainda quero dar muito orgulho à vocês!

À Tia Maria, pelas orações e torcida pelo meu sucesso.

Aos meus amigos do lab. 133, em especial Garbas, Glenda e Mayara. Compartilhar todo esse tempo com vocês fez o caminho tornar-se mais prazeroso. Obrigada por toda colaboração acadêmica e amizade. Desejo sucesso à nós!

Ao Tcharles. Você fez a diferença na minha pesquisa. Obrigada por tamanha dedicação e companheirismo. Você vai longe.

Aos professores Dra. Glaura Goulart e Dr. Rodrigo Lavall e e demais colegas do Grupo de Materiais Poliméricos, obrigada pelas oportunidades e boa convivência durante esta trajetória.

À Tati e à Marina pela amizade e disponibilidade em ajudar sempre.

Aos demais colegas do Departamento, cada sorriso no corredor, cada conhecimento compartilhado foram diferenciais no meu dia a dia.

À todos do Departamento de Química, pelo acolhimento e ensinamentos.

À CNPq pela concessão da bolsa.

Tudo posso naquEle que me fortalece.

(Filipenses, 4:13)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
ABREVIATURAS.....	viii
Introdução.....	1
Objetivos.....	3
1. Revisão Bibliográfica.....	5
1.1. Nanotubos de carbono.....	5
1.2. Polímeros conjugados.....	10
1.2.1. Politiofenos.....	13
1.2.2. Polianilina.....	14
1.3. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos.....	16
2. Parte Experimental.....	21
2.1. Materiais.....	21
2.2. Funcionalização dos MWCNTs.....	21
2.2.1. Modificação química da superfície dos MWCNT por tratamento ácido 23	
2.2.2. Amidação dos MWCNT-ox.....	24
2.2.3. Acoplamento dos monômeros (tiofeno e anilina).....	25
2.2.4. Síntese dos híbridos MWCNT@PC.....	26
2.3. Caracterizações físico-químicas.....	29
2.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	29
2.3.2. Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X – XPS.....	29
2.3.3. Espectroscopia RAMAN.....	30
2.4. Caracterização morfológica.....	30

2.5.	Análise termogravimétrica.....	30
2.6.	Caracterização elétrica	30
2.7.	Caracterização eletroquímica dos híbridos	31
2.7.1.	Voltametria cíclica.....	31
2.7.2.	Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE.....	32
2.8.	Caracterização óptica	33
2.9.	Construção e caracterização das células solares híbridas	33
2.9.1.	Preparação do substrato	33
2.9.2.	Deposição dos filmes por spin-coating.....	34
2.9.3.	Montagem e teste do dispositivo	35
2.10.	Caracterização cinética da decomposição térmica do híbrido	36
3.	Resultados e Discussões – HÍBRIDOS DERIVADOS DE POLITIOFENO	38
3.1.	Caracterizações Físico Químicas	38
3.1.1.	Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR	38
3.1.2.	Espectroscopia de fotoelétron de raios – X (XPS)	42
3.1.3.	Espectroscopia RAMAN	46
3.2.	Microscopia eletrônica de transmissão	50
3.3.	Caracterização térmica.....	53
3.4.	Caracterização elétrica	56
3.5.	Caracterizações eletroquímicas.....	58
3.5.1.	Voltametria cíclica.....	58
3.5.2.	Espectroscopia de impedância eletroquímica	62
3.6.	Caracterização óptica	66
3.6.1.	Caracterização por espectroscopia UV-Vis e fluorescência	66
3.6.2.	Determinação do bandgap pelo método de Tauc.....	69
3.7.	Estudo da cinética de decomposição térmica do híbrido MWCNT@P3HT 71	
3.8.	Dispositivos.....	76

4. Resultados e Discussões – HÍBRIDOS DERIVADOS DE POLIANILINA.....	80
4.1. Caracterizações Físico Químicas	80
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR	80
4.1.3. Espectroscopia RAMAN	84
4.2. Microscopia eletrônica de transmissão	87
4.3. Caracterização térmica.....	89
4.4. Caracterização elétrica	90
4.5. Caracterizações Eletroquímicas	91
4.5.1. Voltametria Cíclica	91
4.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE.....	94
4.6. Caracterização óptica por UV-Vis e cálculo bandgap	95
Conclusões	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXO I	114
ANEXO II.....	12516
ANEXO III	126
Ressonância magnética nuclear de próton - ¹H RMN	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas dos alótropos do carbono: grafite, diamante, fulereno C ₆₀ , nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) e de paredes múltiplas (MWCNT) e grafeno, respectivamente [18] *adaptado.	6
Figura 2: (a) Diagrama ilustrando como um CNT é formado a partir da folha de grafeno (b) definição do vetor quiral, para o caso de n=4 e m=2; (c) nanotubos com $\theta = 0^\circ$ (15,0), $\theta = 30^\circ$ (9,9) e $\theta = 19^\circ$ (12,6) [20].	7
Figura 3: Funcionalização do CNT (a) interação π - π ; (b) defeito (c) não covalente [30] (adaptada).	9
Figura 4: Modificações químicas na superfície do nanotubo de carbono [23].	10
Figura 5: Representação dos orbitais moleculares σ e π formados entre dois átomos de carbono sp ² [36].	11
Figura 6: Representação do diagrama de energias de um material semiconductor. Fonte: Autor.	12
Figura 7: Espectro eletromagnético na faixa do visível [37].	12
Figura 8: Estrutura do tiofeno na forma dopada (vermelho) e desdopada (azul) [39].	14
Figura 9: Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação. Fonte: Autor.	14
Figura 10: Estados de oxidação da PANI e formas dopadas do sal de esmeraldina [47] (adaptada).	15
Figura 11: Esquema geral da estrutura em camadas de uma estrutura OPV e o diagrama de energia do OPV P3HT:PCBM [54].	18
Figura 12: Curva I x V característica para uma célula solar orgânica Legenda: (---) curva no escuro; (___) curva no claro. [55].	18
Figura 13: Representação esquemática da rota de funcionalização dos MWCNT.	22
Figura 14: Imagem digital da montagem utilizada no processo de funcionalização ácida do MWCNT.	23
Figura 15: Imagem digital do reator de micro-ondas (Direita) e do compressor (Esquerda).	24
Figura 16: Imagem da montagem experimental utilizada na polimerização a partir das amostras MWCNT/monômero.	27

Figura 17: Imagem da montagem utilizada para a extração dos híbridos em extrator do tipo Soxhlet.....	28
Figura 18: Voltamograma cíclico característico do ferroceno [69]. Onde: E_p potencial de pico; $E_{p/2}$ potencial de meio pico; E_{pa} potencial de pico anódico; E_{pc} potencial de pico catódico; I_{pa} corrente de pico anódico; e I_{pc} corrente de pico catódico.	32
Figura 19: Decapagem do substrato FTO/vidro.	34
Figura 20: Espectros infravermelho obtidos para o MWCNT-ox (a) e para as amostras funcionalizadas MWCNT-DAP (b), MWCNT-DAP-ATC (c), MWCNT-TEPA (d) e MWCNT-TEPA-ATC (e).....	39
Figura 21: Espectros de infravermelho obtidos para o P3HT (a) e para os híbridos MWCNT-DC-P3HT (b) e MWCNT-TC-P3HT (c).	40
Figura 22: Espectros de infravermelho obtidos para o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) puro (a), e para os híbridos MWCNT-DC-PEDOT (b) e MWCNT-TC-PEDOT (c).....	41
Figura 23: Espectros de XPS estendidos para o MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-TEPA, MWCNT-TEPA-ATC, MWCNT-DAP e MWCNT-DAP-ATC.....	43
Figura 24: Espectros de XPS estendidos para (a) o P3HT, MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT; e para (b) o PEDOT, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT.....	44
Figura 25: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNT-DAP (c) e os monômeros MWCNT-DAP-ATC (d), MWCNT-TEPA (e) e MWCNT-DAP-ATC (f). ($\lambda_0 = 633\text{nm}$).....	47
Figura 26: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a) e dos híbridos polimerizados com P3HT (b), MWCNT-DC-P3HT (c) e MWCNT-TC-P3HT (d). ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$).....	49
Figura 27: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a) e dos híbridos polimerizados com PEDOT, MWCNT-DC-PEDOT (b) e MWCNT-TC-PEDOT (c). ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$).....	50
Figura 28: Micrografias MET em duas diferentes ampliações das amostras de (a) MWCNT puro e (b) MWCNT-ox.....	51
Figura 29: Micrografias MET para MWCNT-DC-P3HT (a), MWCNT-TC-P3HT (b), MWCNT-DC-PEDOT (c) e MWCNT-TC-PEDOT (d) em duas diferentes magnificações.	52

Figura 30: À esquerda: curvas TG dos MWCNTs funcionalizados com DAP. À direita: curvas DTG do MWCNT (a) e das funcionalizações MWCNT-ox (b), MWCNT-DAP (c) e MWCNT-DAP-ATC (d).	53
Figura 31: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs funcionalizados com TEPA. À direita: DTG do MWCNT (a) e das funcionalizações MWCNT-ox (b), MWCNT-TEPA (c), MWCNT- TEPA -ATC (d).....	54
Figura 32: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs dos híbridos funcionalizados com P3HT. À direita: DTG do MWCNT (a), P3HT (b), MWCNT-DC-P3HT (c) e MWCNT-TC-P3HT (d).	55
Figura 33: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs dos híbridos funcionalizados com PEDOT. À direita: DTG do MWCNT (a), PEDOT (b), MWCNT-DC-PEDOT (c) e MWCNT-TC-PEDOT (d).....	56
Figura 34: Voltamogramas cíclicos para o P3HT e seus híbridos a 50mV s^{-1} . Eletrólito $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; $\text{Et}=\text{Pt}$, $\text{Ec}=\text{Pt}$, $\text{ER}=\text{Ag}/\text{Ag}^+$	59
Figura 35: (a) Variação da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função do raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e (b) estudo de perda de carga por ciclagem para o P3HT(▪), MWCNT-DC-P3HT (●) e MWCNT-TC-P3HT (▲). $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; $\text{Et}=\text{Pt}$, $\text{Ec}=\text{Pt}$, $\text{ER}=\text{Ag}/\text{Ag}^+$	60
Figura 36: Voltamogramas cíclicos para o PEDOT e seus híbridos a 50 mV s^{-1} . Eletrólito $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; $\text{Et}=\text{Pt}$, $\text{Ec}=\text{Pt}$, $\text{ER}=\text{Ag}/\text{Ag}^+$	61
Figura 37: (a) Variação da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e (b) estudo de perda de carga por ciclagem para o PEDOT(▪), MWCNT-DC-PEDOT (●) e MWCNT-TC-PEDOT (▲). $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; $\text{Et}=\text{Pt}$, $\text{Ec}=\text{Pt}$, $\text{ER}=\text{Ag}/\text{Ag}^+$	62
Figura 38: Diagramas de Nyquist para o P3HT e seus híbridos derivados. No detalhe está apresentada a ampliação a região de alta frequência.	64
Figura 39: Diagramas de Nyquist para o PEDOT e seus híbridos derivados. No detalhe está apresentada a ampliação a região de alta frequência.	65
Figura 40: Curva de absorção óptica e emissão para os híbridos MWCNT-DC-P3HT (a), MWCNT-TC-P3HT (b), MWCNT-DC-PEDOT (c) e MWCNT-TC-PEDOT (d).	68

Figura 41: Gráfico da absorvância em função da energia do fóton (eV), para a determinação do <i>bandgap</i> do MWCNT-TC-P3HT.....	70
Figura 42: Diagrama de energia para os polímeros e híbridos derivados do tiofeno.....	71
Figura 43: Dados experimentais da fração de decomposição, $\alpha(T)$, para (a) MWCNT, (b) MWCNT@P3HT. (—) 5 °C min ⁻¹ , (....) 7,5 °C min ⁻¹ , (-.-.) 10 °C min ⁻¹ and (_ _ _) 15 °C min ⁻¹	74
Figura 44: Energia de ativação para MWCNT (Δ) e MWCNT@P3HT (\circ) de acordo com o método de Vyazovkin.....	75
Figura 45: (a) Substrato de FTO após decaapagem. (b) Filmes na máscara para metalização da amostra. (c) Filmes conectados ao porta amostra.....	77
Figura 46: (a) Curva I x V para o híbrido MWCNT@P3HT. (b) Representação esquemática e (c) diagrama de energia do dispositivo.....	78
Figura 47: Espectros infravermelho obtidos para o MWCNT-ox (a) e para as amostras funcionalizadas MWCNT-DAP (b), MWCNT-DAP-AAB (c), MWCNT-TEPA (d) e MWCNT-TEPA-AAB (e).	81
Figura 48: Espectros de infravermelho obtidos para a PANI pura (a), e para os híbridos MWCNT-DB-PANI (b), MWCNT-TB-PANI (c) e MWCNT-AB-PANI (d).	82
Figura 49: Espectros de XPS estendidos para o (a)MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-TEPA, MWCNT-TEPA-AAB, MWCNT-DAP, MWCNT-DAP-AAB, MWCNT-Ar e MWCNT-Ar-AAB; (b) PANI, MWNCT-DB-PANI, MWNCT-TB-PANI e MWNCT-AB-PANI.....	84
Figura 50: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNT-DAP-AAB (c), MWCNT- TEPA -AAB (d) e MWCNT-Ar-AAB (e) ($\lambda_0 = 633$ nm).....	85
Figura 51: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a) e dos híbridos polimerizado com PANI, MWCNT-DB-PANI (b), MWCNT-TB-PANI (c) e MWCNT-AB-PANI (d). ($\lambda_0 = 532$ nm).....	86
Figura 52: Micrografias MET para MWCNT-DB-PANI (a), MWCNT-TB-PANI (b) e MWCNT-AB-PANI (c) em duas diferentes magnificações.....	88
Figura 53: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs funcionalizados com TEPA. À direita: DTG do MWCNT (a) e das funcionalizações MWCNT-ox (b), MWCNT-TEPA (c) e MWCNT- TEPA -AAB (d).	89

Figura 54: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs dos híbridos funcionalizados com PANI. À direita: DTG do MWCNT (a), PANI (b), MWCNT-DB-PANI (c), MWCNT-TB-PANI (d) e MWCNT-AB-PANI (e).	90
Figura 55: Voltamogramas cíclicos para o (a) PANI e (b) MWCNT@PANI à 50mV s ⁻¹ . Eletrólitos: 2 mol L ⁻¹ HCl e 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . Et=Pt, Ec=Pt, ER=Ag/Ag ⁺	92
Figura 56: (a) Variação da corrente de pico anódica (<i>I</i> _{pa}) em função da velocidade de varredura (<i>v</i>) para o PANI-HCl (▪), PANI-H ₂ SO ₄ (◻), MWCNT-TB-PANI - HCl (●) e MWCNT-TB-PANI - PANI-H ₂ SO ₄ (○). (b) Estudo de perda de carga por ciclagem. Eletrólitos: 2 mol L ⁻¹ HCl e 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ; Et=Pt, Ec=Pt, ER=Ag/Ag ⁺	93
Figura 57: Diagramas de Nyquist para o PANI e para o híbrido MWCNT@PANI. No detalhe está apresentada a ampliação da região de alta frequência.	95
Figura 58: (a) Curva de absorção óptica e emissão para o PANI e o híbrido MWCNT-TB-PANI. No detalhe, o diagrama de energia para estes materiais. (b) Diagrama de energia para a PANI e o híbrido MWCNT@PANI.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estruturas químicas e lacuna de energia para alguns polímeros conjugados.	11
Tabela 2: Condições de operação do reator micro-ondas para reação com amina DAP, TEPA e Ar.	25
Tabela 3: Relação dos híbridos sintetizados neste trabalho e a descrição da composição dos mesmos.	28
Tabela 4: Condições de deposição de filmes de PEDOT:PSS e MWCNT@P3HT por <i>spin-coating</i>	35
Tabela 5: Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MWCNT-ox, MWCNT-DAP, MWCNT-DAP-ATC, MWCNT-TEPA, MWCNT-TEPA-ATC.....	44
Tabela 6: Porcentagem atômica das atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do C 1s das amostras: MWCNT-DC-P3HT, MWCNT-TC-P3HT, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT.	45
Tabela 7: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do S 2p das amostras: MWCNT-DC-P3HT, MWCNT-TC-P3HT, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT.....	46
Tabela 8: Dados obtidos dos espectros Raman para funcionalizações utilizando DAP e TEPA.	47
Tabela 9: Porcentagem de funcionalização dos MWCNTs funcionalizados com DAP, TEPA e ATC.	54
Tabela 10: Parâmetros determinados na medida de condutividade de pastilha dos híbridos pelo método de quatro pontas.	57
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos para o P3HT e seus híbridos a 50mV s^{-1}	59
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos para o PEDOT e seus híbridos a 50 mV s^{-1}	61
Tabela 13: Máximo de absorção e emissão na região do visível, deslocamento de <i>Stokes</i> e o <i>onset</i> da transição eletrônica dos híbridos.	69
Tabela 14: Propriedades ópticas e eletroquímicas dos polímeros e híbridos derivados do tiofeno.....	71
Tabela 15: Parâmetros de desempenho do dispositivo fotovoltaico.....	78

Tabela 16: Contribuição dos grupos nitrogênio em porcentagem atômica para N1s.	84
Tabela 17: Dados obtidos dos espectros Raman para funcionalizações utilizando DAP, TEPA e Ar.	86
Tabela 18: Porcentagem de funcionalização dos MWCNTs funcionalizados com DAP, TEPA e AAB.	90
Tabela 19: Parâmetros determinados na medida de condutividade dos híbridos pelo método de quatro pontas.	91
Tabela 20: Relação potencial de pico anódico e catódico para cada transição da PANI e MWCNT@PANI à 50 mV s ⁻¹	93

ABREVIATURAS

AAB	ácido p-aminobenzóico
ACN	acetonitrila
ANI	anilina
ATC	ácido tiofenocarboxílico
Ar	1,6-fenilenodiamina
CDCl ₃	clorofórmio deuterado
CE	contra eletrodo
CNTs	nanotubos de carbono
CTNano	Centro de tecnologia em nanomateriais
CVD	deposição química em fase vapor
DAP	1,3-diaminopropano
DMF	dimetilformamida
DQ/UFMG	Departamento de Química - UFMG
ET	eletrodo de trabalho
E _{pa}	potencial de pico anódico
E _{pc}	potencial de pico catódico
E ^{o'}	potencial redox formal
ER	eletrodo de referência (pseudo-referência: Ag/Ag ⁺)
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
FR	Friedman
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
GRUTAM	Grupo de tecnologias ambientais
HH	acoplamento cabeça-cabeça
HT	acoplamento cabeça-cauda
3HT	3-hexiltiofeno
IEA	Agência Internacional de Energia
ITO	óxido de estanho dopado com índio

KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
MWCNT	nanotubos de carbono de paredes múltiplas
MWCNT-ox	MWCNT-oxidado
MWCNT/PC	híbrido MWCNT/polímero conjugado
MWCNT-AB-PANI	MWCNT-Ar-AAB-PANI
MWCNT-DB-PANI	MWCNT-DAP-AAB-PANI
MWCNT-DC-P3HT	MWCNT-DAP-ATC-P3HT
MWCNT-DC-PEDOT	MWCNT-DAP-ATC-PEDOT
MWCNT-TB-PANI	MWCNT-TEPA-AAB-PANI
MWCNT-TC-P3HT	MWCNT-TEPA-ATC-P3HT
MWCNT-TC-PEDOT	MWCNT-TEPA-ATC-PEDOT
NIEAMBAV	Núcleo interdisciplinar de estudos ambientais avançados
η_c	eficiência coulômbica
OPV	células solares orgânicas
OPV-H	células solares orgânicas híbridas
PANI	polianilina
PC	polímero conjugado
PCBM	[6,6]-fenil-C ₆₁ -ácido butírico-metil éster
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poliestireno sulfonado
P3HT	poli(3-hexilteiofeno)
P3HT:PCBM	poli(3-hexilteiofeno):[6,6]-fenil-C ₆₁ -ácido butírico-metil éster
PT	politiofeno
PTFE	poli(tetrafluoretileno)
Q _a	cargas anódica
Q _c	carga catódica
RMN	ressonância magnética nuclear
SWCNT	nanotubos de carbono de parede simples
TT	acoplamento cauda-cauda
TH	acoplamento cauda-cabeça
TG	termogravimetria
TEPA	tetraetileno pentamina

UV-Vis

espectroscopia na região do ultravioleta e visível

XPS

espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X

δ

deslocamento químico

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados híbridos de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) e polímeros conjugados (PC), dois derivados do politiofeno (P3HT – poli(3-hexiltiofeno) e PEDOT – poli(3,4-etilenodióxitiofeno)) e um derivado do polianilina (PANI). Foram realizadas caracterizações estruturais, optoeletrônicas e eletroquímicas para todos os materiais. O objetivo principal desse trabalho é a obtenção de novos materiais com propriedades optoeletrônicas melhoradas em relação aos polímeros puros (P3HT, PEDOT e PANI), e potencial para aplicação em camada ativa de células solares.

Primeiramente, foram realizadas 3 etapas de funcionalização do MWCNT: (i) oxidação em meio ácido; (ii) adição de amina (DAP – 1,3-diaminopropano e TEPA – tetraetilenopentamina); e (iii) adição de monômero (ATC – ácido tiofenocarboxílico, para obtenção dos híbridos derivados do politiofeno; e AAB – ácido aminobenzóico, para obtenção dos híbridos derivados do polianilina). Posteriormente, os polímeros conjugados foram ligados covalentemente a estes materiais através de polimerização *in situ* em meio oxidativo.

As caracterizações eletroquímicas (voltametria cíclica e espectroscopia de impedância) e elétrica dos híbridos derivados de politiofenos mostraram ganho de propriedade do híbrido MWCNT-TC-P3HT, contendo TEPA e P3HT, comparado aos demais materiais. Este material foi escolhido para aplicação como camada ativa de protótipos de células solares na configuração: ITO/PEDOT:PSS/MWCNT-TC-P3HT/Al. Os dispositivos apresentaram bons resultados nos testes realizados em simulador solar e são candidatos potenciais para aplicação em células solares.

Os híbridos derivados do PANI foram caracterizados eletroquimicamente em dois eletrólitos aquosos, 2 mol L⁻¹ HCl e 2 mol L⁻¹ H₂SO₄, à fim de avaliar a contribuição da natureza dos eletrólitos nas propriedades eletroquímicas dos materiais. As análises mostraram propriedades melhoradas do híbrido em relação para o polímero puro nos dois eletrólitos. Os resultados obtidos em HCl apresentaram sistemas com menor resistência na transferência de carga.

Palavras chaves: nanotubos de carbono; polímero conjugado; híbrido; dispositivos optoeletrônicos.

Preparation and characterization of polymeric nanohybrids as an active layer in optoelectronic devices application

ABSTRACT

In this work, hybrid of multi walled carbon nanotubes (MWCNT) and conjugated polymers (CP), two polythiophene derivatives (P3HT - poly (3-hexylthiophene) and PEDOT - poly (3,4- ethylenedioxythiophene)) and one polyaniline derivative were synthesized (PANI). Structural, optoelectronic and electrochemical characterizations were performed for all materials. The main objective of this work is to obtain charge transfer materials, processable, which high mobility nanoredes in the polymer matrix to act as traps for electrons therefore, presenting high potential for application in optoelectronic devices.

First, MWCNT functionalization were performed three stages: (i) oxidation in acidic medium; (ii) amine addition (DAP – 1,3-diaminopropane and TEPA – tetraethylenepentamine); and (iii) the monomers addition (TCA - thiophenecarboxylic acid, to obtain polythiophene-derived hybrids, and ABA - aminobenzoic acid, to obtain polyaniline-derived hybrids). Later, the conductive polymers were covalently bound to these materials by polymerization in situ in oxidative medium.

Electrochemical characterization (cyclic voltammetry and impedance spectroscopy) and electrical characterization of the polythiophene derived hybrids showed a superiority of the MWCNT-TC-P3HT hybrid, containing TEPA and P3HT, compared to the other materials. This material was chosen for application as an active layer of solar cell prototypes in the configuration: ITO/PEDOT: PSS/MWCNT-TC-P3HT/Al. The devices showed good results in the solar simulator tests and are potential candidates for application in solar cells.

The hybrids derived from PANI were electrochemically characterized in two electrolytes, $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ e $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, in order to evaluate the contribution of the nature of the electrolytes to the electrochemical properties of the materials. The analyses showed improved properties of the hybrid compared to the pure polymer in the two electrolytes. The results obtained in HCl presented systems with lower resistance in the charge transfer.

Keywords: carbon nanotube; conjugated polymer; hybrid; optoelectrochromic devices.

INTRODUÇÃO e
OBJETIVOS

INTRODUÇÃO

O sistema energético atual é responsável por severos impactos ambientais, como a perda de biodiversidade, a chuva ácida e a poluição urbana. Além disso, a dependência de recursos como combustíveis fósseis é um grande problema, visto que eles são recursos finitos. Para solucionar tais problemas, as energias renováveis são excelentes alternativas, pois são duráveis e sustentáveis [1,2].

Segundo o relatório “World Energy Outlook 2017” publicado pela Agência Internacional de Energia (IEA) em novembro de 2017, as energias renováveis vão capturar cerca de dois terços do investimento global em usinas de energia até 2040, sendo para muitos países a fonte de energia de menor custo. A rápida implantação da tecnologia solar fotovoltaica, liderada principalmente pela China e pela Índia, auxilia esse tipo de energia a ser a maior fonte de energia de baixo custo em capacidade até 2040, quando a participação de todas as energias renováveis na geração total de energia é prevista para 40% [2].

O Brasil possui um grande potencial para utilização da energia solar. Do total da matriz energética brasileira, menos de 0,75% é produzido através sistemas solares fotovoltaicos, o que corresponde à 1,19 GW de potência instalada, de acordo com dados de 2018 [3]. Além disso, as maiores irradiações solares no Brasil estão em áreas de baixo desenvolvimento econômico, em que o uso da terra e os impostos arrecadados podem contribuir para o desenvolvimento local [4,5].

As células solares tradicionais no mercado são baseadas em silício e possuem boa eficiência de conversão. Entretanto, a acessibilidade a esta tecnologia por grande parcela da população ainda é limitada devido ao seu alto de custo de produção. O desenvolvimento de novos materiais para aplicação como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) vem sendo alvo de intensas pesquisas, buscando aliar boa eficiência de conversão e baixo custo.

Os polímeros conjugados (PC) são materiais que apresentam propriedades elétricas, térmicas, eletroquímicas, ópticas e mecânicas fascinantes e desde a descoberta destas propriedades, eles são aplicados nos mais diversos dispositivos. Em especial, os dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos baseados em PC oferecem a vantagem de um custo mais baixo, flexibilidade e fácil processamento empregando técnicas de impressão industrial [10, 11]. O

inconveniente do uso dos PCs em OPV é a baixa eficiência de conversão de energia comparado às células solares tradicionais, que hoje já atingem até 22% [1].

Nas últimas décadas, estudos vêm sendo realizados na busca de novos materiais para aplicação em camada ativa de célula solar que aliem boas propriedades optoeletrônicas e boa eficiência de conversão. Materiais híbridos de nanotubo de carbono (CNT) e PC são apontados como candidatos potenciais para esta aplicação pois alia as boas propriedades optoeletrônicas dos PCs com excelentes propriedades elétricas e térmicas do CNT [6,7].

A alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) dos CNTs proporciona uma forte atração de Van der Waals entre os tubos, que resulta na formação de aglomerados e dificulta sua aplicação em OPV; e uma melhora nas propriedades pode ser alcançada se existir uma boa adesão com a matriz polimérica em compósitos, por exemplo [6]. A funcionalização dos CNTs vem despertando um considerável interesse da comunidade científica por ser uma opção viável para melhorar a dispersão em diferentes solventes orgânicos e o processamento destes materiais [9].

A inserção de CNT na matriz polimérica proporciona a formação de nanoredes interconectadas, resultando em melhorias no comportamento cristalino do PC, redução da resistência na transferência de carga, maior transporte de elétrons e menor recombinação por meio da interação π - π e π -CH₂ com os PCs [8]. Desta forma, os materiais híbridos de nanotubo de carbono e polímero conjugado possuem propriedades optoeletrônicas melhoradas com potencial para obtenção de dispositivos mais eficientes.

Neste contexto, este trabalho foi organizado em 5 capítulos. No Capítulo I (Revisão Bibliográfica) foi realizado um estudo detalhado sobre conceitos básicos relacionados à funcionalização de nanotubo de carbono, propriedade dos polímeros conjugados, aplicação de materiais híbridos em células solares e a importância do estudo da cinética de decomposição dos materiais em dispositivos. No capítulo II (Procedimentos Experimentais) os esforços foram dedicados a estabelecer a rota de funcionalização dos MWCNT com polímero conjugado do tipo politiofeno e polianilina através do acoplamento covalente. Neste capítulo ainda é feita a descrição detalhada de todos os procedimentos referentes à limpeza das lâminas, deposição dos filmes e de cada um dos procedimentos de caracterização utilizados. No capítulo III (Resultados e Discussões: híbridos derivados de politiofenos) foram apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas, estruturais, elétricas,

ópticas, eletroquímicas, morfológicas e térmicas. Com base nessas caracterizações, o híbrido covalente com melhores propriedades, MWCNT-TC-P3HT, foi escolhido para aplicação em camada ativa da célula solar. A eficiência do dispositivo foi avaliada através da curva $I \times V$. No capítulo IV (Resultados e Discussões: híbridos derivados de polianilina) foram apresentados os resultados obtidos para os materiais derivados da PANI, conforme realizado no capítulo anterior para os materiais derivados do politiofeno, exceto a aplicação em dispositivos. Por fim, foram apresentadas as conclusões gerais do trabalho a partir da análise dos resultados experimentais obtidos. Além disso, foram apresentadas Perspectivas Futuras, as referências Bibliográficas e três anexos, contendo as estruturas químicas dos materiais, Figuras e Tabelas, nesta ordem.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a investigação das propriedades estruturais, térmicas, optoeletrônicas, eletroquímicas e eletrocromáticas de híbridos nanoestruturados baseados em polímeros conjugados (PC) e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), visto o potencial de aplicação que possuem em dispositivos optoeletrônicos.

Inicialmente, pretende-se a obtenção de híbridos covalentes de MWCNT@PC (P3HT, PEDOT e PANI) segundo os princípios da Química Verde, utilizando reação via micro-ondas em substituição à rota convencional com cloreto de tionila (SOCl_2). Posteriormente, serão realizadas as caracterizações estruturais, morfológica, térmica, eletroquímica e óptica dos híbridos. Por fim, o material o híbrido com melhores propriedades optoeletrônicas será aplicado como camada ativa de células solares e terá sua eficiência avaliada em simulador solar.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Nanotubos de carbono

A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído muita atenção nos últimos anos, em função da expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar em diversas áreas como energia, saúde, alimentação e cosméticos, dentre outras. A nanotecnologia, de uma forma geral, corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação de átomos e moléculas.

Diversos exemplos de nanomateriais, como os nanotubos de carbono (CNTs), nanopartículas metálicas (NPs) [8], nanopartículas de óxidos de metais de transição [9,10], nanoemulsões [11], etc, já são encontrados como componentes ativos em uma série de produtos atualmente no mercado [12,13].

Materiais nanoestruturados também estão sendo estudados para melhorar a eficiência das células de energia alternativa, e um exemplo é a utilização de nanopartículas metálicas como novos catalisadores em células a combustível. Já as células solares baseadas em nanopartículas prometem aumentar a eficiência dos coletores de energia solar, fortalecendo a diversificação da matriz energética do planeta [6]. Os materiais nanoestruturados prometem ainda importantes aplicações no setor aeroespacial [14] devido às suas propriedades de resistência, leveza e estabilidade térmica, equipando aeronaves, foguetes, estações espaciais e plataformas de exploração planetária ou solar, o que, conseqüentemente, resulta em um grande número de inovações, produtos e capital [15].

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes e abundantes na natureza, constituindo a base de um grande número de moléculas e estruturas orgânicas complexas, além de ser de fundamental importância para a manutenção da vida. Quando os átomos de carbono ligam-se entre si, originam compostos com estruturas distintas. Essa diferença estrutural é devido à natureza da ligação e ao modo em que os átomos adjacentes são ligados. A dimensionalidade dessas ligações pode variar, devido às diversas formas que esse elemento químico pode combinar seus orbitais atômicos para formar ligações covalentes, dando origem a diferentes tipos de hibridizações: sp , sp^2 e sp^3 [16]. Na natureza pode-se encontrar duas formas alotrópicas formadas de carbono puro: o diamante e o grafite. Entretanto a partir

da década de 80, outras formas alotrópicas estáveis foram sintetizadas, como por exemplo, os carbonos amorfos, os fulerenos e os nanotubos de carbono [17] (Figura 1).

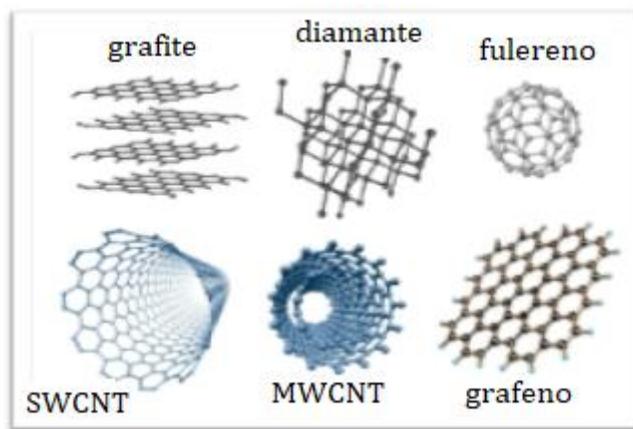


Figura 1: Estruturas dos alótropos do carbono: grafite, diamante, fulereno C_{60} , nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) e de paredes múltiplas (MWCNT) e grafeno, respectivamente [18] *adaptado.

Os nanotubos de carbono (CNT) são estruturas únicas com propriedades eletrônicas e mecânicas notáveis [19]. Apesar de existirem relatos anteriores, o reconhecimento dos nanotubos de carbono CNTs na comunidade acadêmica como uma nova forma alotrópica do carbono se consolidou com a publicação de Iijima em 1991 [18]. Em 1991, Iijima observou que na presença de vapores de carbono em altas temperaturas e atmosfera de hélio, ocorreria a formação de tubos de carbono, estruturas cilíndricas constituídas por folhas de grafeno com átomos de carbono sp^2 ligados covalentemente [20].

Os CNTs possuem usualmente uma faixa de diâmetros de poucos ângstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimentos acima de centímetros [21,22]. Os CNTs podem ser divididos em dois grandes grupos, os de parede simples (SWCNT), compostos pelo enrolamento de uma única folha de grafeno, e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), que compreendem um conjunto de cilindros concêntricos com espaçamento entre suas camadas da mesma ordem do espaçamento encontrado no grafite (aproximadamente 0,34 nm) [23].

Dependendo do ângulo θ , ângulo de helicidade, em que a folha de grafeno é enrolada para formar o CNT, tem-se nanotubos com diferentes quiralidades: *armchair*, *zig-zag* e

quiral, conforme apresentado na Figura 2-b. A quiralidade influencia diretamente na posição das bandas de valência e condução desses materiais, proporcionando propriedades eletrônicas excepcionais. O transporte de elétrons ao longo dos CNTs metálicos ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento, possibilitando o deslocamento de correntes através de grandes extensões do tubo sem que ocorra aquecimento e perda de energia por efeito Joule. Com isso a densidade de corrente é 1000 vezes maior que a de metais como a prata e o cobre ($\sim 10^9 \text{ A cm}^{-2}$) [24], podendo apresentar comportamento metálico ou semicondutor.

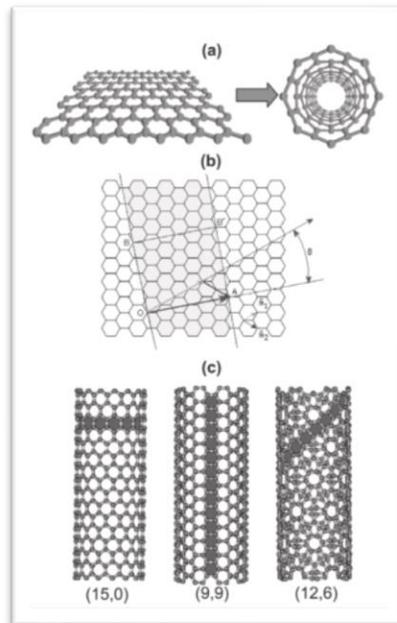


Figura 2: (a) Diagrama ilustrando como um CNT é formado a partir da folha de grafeno (b) definição do vetor quiral, para o caso de $n=4$ e $m=2$; (c) nanotubos com $\theta = 0^\circ$ (15,0), $\theta = 30^\circ$ (9,9) e $\theta = 19^\circ$ (12,6) [20].

As propriedades mecânicas extremamente interessantes dos CNTs levam a um significativo potencial de aplicações em várias áreas. Teoricamente este é um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente, e essas propriedades são decorrentes do arranjo estrutural perfeito de seus átomos de carbono e pela força de ligação sp^2 entre os átomos. Os nanotubos possuem um módulo de Young na ordem de 10^{12} Pascal [25]. Além disso são materiais altamente flexíveis e não quebram e nem sofrem danos estruturais quando dobrados ou submetidos à alta pressão. Quando MWCNTs são expostos a elevadas tensões, somente a última camada tende a romper, deslizando sobre as camadas mais internas. A

presença de defeitos em sua estrutura pode modificar esse valor, mas mesmo assim, sua resistência é extremamente alta quando comparada a outros materiais [15,26].

Os CNTs possuem alta razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) que origina inúmeros pontos de interação de Van der Waals. Quando incorporados em compósitos com polímeros, os CNT geralmente melhoram as propriedades comparadas aos materiais individuais [27,28]. No entanto, é observada falta de adesão superficial e comprometimento da dispersão devido às forças de Van der Waals intrínsecas entre os tubos, que contribuem para a formação de aglomerados, seja em solventes comuns quanto em matrizes poliméricas, características estas que prejudicam o processamento dos CNTs, a transferência de cargas entre polímero/nanotubo e, portanto, suas aplicações [29].

Para que as suas propriedades excepcionais sejam alcançadas, é necessário que os mesmos estejam na forma isolada ou formando pequenos feixes. Portanto, para a incorporação dos CNTs nos sistemas de interesse, os mesmos devem passar por procedimentos que possibilitem o rompimento dos agregados. Com isso, a preparação de dispersões estáveis de CNTs em diferentes solventes ou soluções poliméricas tem sido o grande desafio dos pesquisadores da área de compósitos. Para aplicações dos CNTs, a preparação de uma boa dispersão é fundamental para que haja ganhos em propriedades e melhora no desempenho do material gerado. As estratégias desenvolvidas devem possibilitar a dispersão dos nanotubos em suspensão, bem como no estado sólido. Além disso, há a necessidade de se melhorar a adesão carga/matriz. Diferentes estratégias são discutidas na literatura para que o cenário descrito seja alcançado [30]. Entre elas, a modificação química na superfície dos nanotubos, seja ela covalente, em defeitos no CNT ou não covalente, como ilustrado na Figura 3.

Os CNTs funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos não funcionalizados potencializando o seu uso em sensores, dispositivos eletrônicos e eletromecânicos em escala nanométrica devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica [20].

A modificação covalente da superfície dos CNTs é feita empregando-se diferentes tipos de tratamentos químicos, sendo baseada na adição covalente de moléculas específicas ou grupos funcionais, como $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{OH}$, entre outros, a defeitos na superfície ou nas terminações dos CNTs, onde a funcionalização ocorre com maior facilidade devido à alta

reatividade quando comparado a átomos de carbono de camadas no interior dos nanotubos [6]. A introdução de grupos funcionais ou moléculas na superfície dos nanotubos provoca a modificação química (Figura 4) dessas estruturas e com isso a diminuição dos agregados e o aumento na estabilidade de suspensões de CNTs, devido à uma maior compatibilidade com o solvente, solução de polímeros ou surfactantes [31]. A funcionalização pode ocorrer diretamente na superfície dos CNTs (modificações de superfície de primeira geração), ou a partir dos grupos funcionais já ligados à superfície (modificações de superfície de segunda geração) [28].

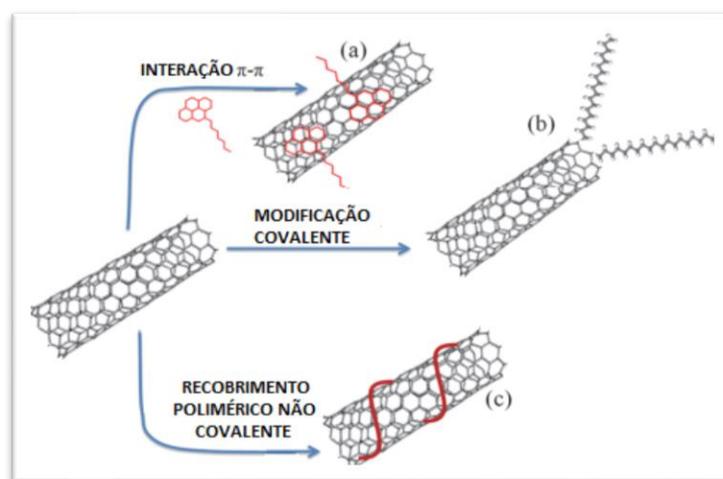


Figura 3: Funcionalização do CNT (a) interação π - π ; (b) defeito (c) não covalente [30] (adaptada).

As ligações covalentes entre os átomos de carbono são fortes, de modo que, para serem quebradas algumas das ligações nos CNTs tornam-se necessárias condições drásticas de reação, como por exemplo, com agentes oxidantes fortes [32]. Este método é baseado no tratamento dos CNTs com ácidos em refluxo ou ultrassom, que leva à inserção de grupos oxigenados em sua estrutura (lactonas, cetonas, ácidos carboxílicos, dentre outros). Os defeitos gerados na superfície dos CNTs pela oxidação torna este material mais reativo e propício para a inserção de outros grupos funcionais, o que permite ampliar o universo de aplicações desses materiais.

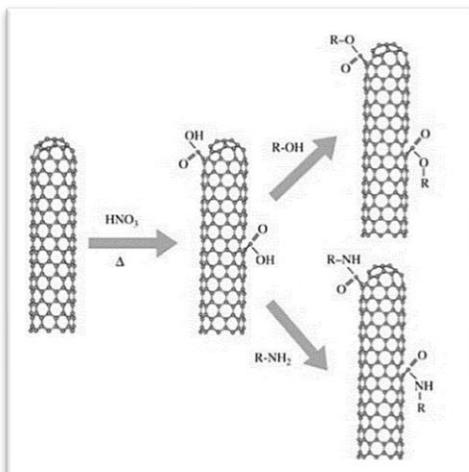


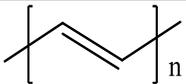
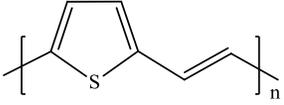
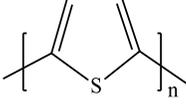
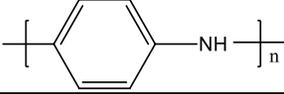
Figura 4: Modificações químicas na superfície do nanotubo de carbono [23].

1.2. Polímeros conjugados

Desde o começo do século XX é conhecido o uso de polímeros como materiais isolantes. Nas últimas três décadas, muitos polímeros têm sido bastante estudados devido as suas propriedades elétricas. Um dos intermediários desta classe de polímeros denominada polímeros conjugados (PC) foi o poliacetileno, cujo estudo foi iniciado por Shirakawa e seus colaboradores [33]. Uma das principais características dos PC é a presença de duplas ligações conjugadas na cadeia polimérica. Dentre os principais PC destacam-se a polianilina, o politiofeno e o polipirrol, mostrados na Tabela 1 [34].

A estrutura dos polímeros conjugados se deve à configuração do orbital híbrido, do tipo sp^2 , dos átomos de carbono que compõem a cadeia principal, conforme ilustrado esquematicamente pela molécula do etileno na Figura 5. Nesse arranjo, os orbitais coplanares sp^2 formam as ligações simples (σ) e os orbitais não hibridizados p_z formam as ligações duplas (π). Os orbitais p_z estão dispostos ortogonalmente ao plano dos orbitais híbridos e o espaçamento entre os átomos de carbono permite a superposição entre orbitais vizinhos, formando as ligações π . Na estrutura conjugada polimérica, a sobreposição sequenciada dos orbitais p_z promove a deslocalização da densidade eletrônica acima e abaixo do plano da cadeia de polímero [35].

Tabela 1: Estruturas químicas e lacuna de energia para alguns polímeros conjugados.

Nome	Estrutura química	Lacuna Energética / eV
Trans-poliacetileno		1,5
Poli (2,5-tiofenovinileno)		1,8
Politiofeno		2,0
Poli(para-fenileno)		3,0
Polianilina		3,2

A combinação linear dos orbitais atômicos p_z dos carbonos constituintes de uma molécula conjugada gera orbitais moleculares ocupados (ligantes - π) e desocupados (antiligantes - π^*) com uma diferença de energia característica. À medida que a conjugação aumenta a diferença de energia entre os orbitais moleculares π diminui. Em um polímero conjugado, os orbitais atômicos p_z geram orbitais moleculares ligantes (π) e antiligantes (π^*), com níveis de energia muito próximos entre si, que passam a responder de forma conjunta [24,25].

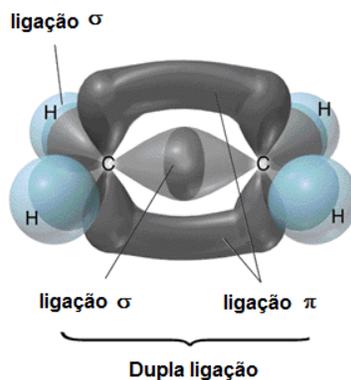


Figura 5: Representação dos orbitais moleculares σ e π formados entre dois átomos de carbono sp^2 [36].

O conjunto dos orbitais π ocupados corresponde à banda de valência, e o orbital limite (orbital de fronteira) é denominado HOMO (highest occupied molecular orbital). O conjunto dos orbitais π desocupados corresponde à banda de condução e o orbital limite (orbital de fronteira) é denominado LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). A diferença energética entre orbitais de nível LUMO e energia de nível HOMO é chamada de lacuna energética (*gap*), sendo que esta diferença energética diminui com o aumento da conjugação [26]. A representação dessa diferença energética entre as bandas de um material semiconductor pode ser vista na Figura 6.

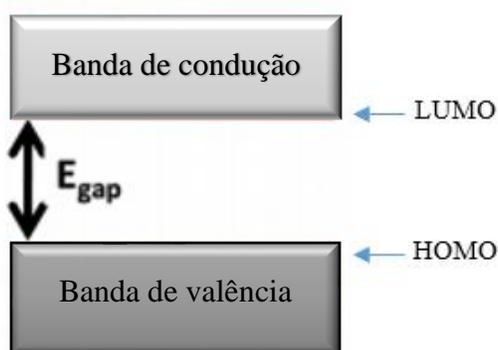


Figura 6: Representação do diagrama de energias de um material semiconductor. Fonte: Autor.

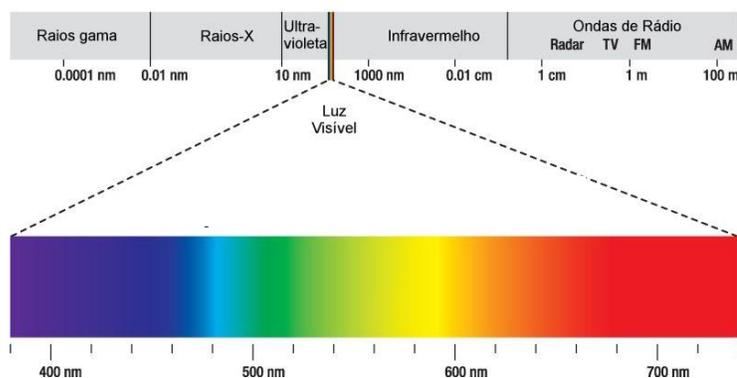


Figura 7: Espectro eletromagnético na faixa do visível [37].

Os polímeros semicondutores apresentam *gap* entre 1,5 e 3,0 eV, faixa de energia que corresponde à região visível da radiação eletromagnética, como pode se vista na Figura 7. Por essa razão, essa classe de polímeros possui potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos [27].

A absorção de um fóton promove o elétron do HOMO para o LUMO e essa energia absorvida corresponde a um comprimento de onda característico. O mesmo ocorrendo para a emissão quando o elétron volta para o estado fundamental emitindo luz. Para polímeros com gap próximos a 4 eV os fótons emitidos terão maior energia e menor comprimento de onda do que os polímero de baixo gap, menores que 2 eV, pois, como apresenta a equação de Planck (Equação 1), a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

$$\Delta E = h \phi = hc / \lambda \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: ΔE é a diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição, h é a constante de Planck ($6,6256 \cdot 10^{-27}$ erg seg), c é a velocidade da luz no vácuo ($2,997925 \cdot 10^{10}$ cm s⁻¹), ϕ é a frequência da radiação eletromagnética e λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (unidades em nanômetros).

1.2.1. Politiofenos

Dentre os PCs, os politiofenos (PTs) destacam-se como materiais potenciais para aplicação em dispositivos eletrônicos orgânicos. A relativa facilidade de modificação das estruturas do PT por meio de funcionalizações tornam estes polímeros mais atrativos visto a possibilidade de ajuste das propriedades de interesse dos polímeros através de modificações estruturais. Os derivados de PT são exemplos de PCs com aplicação tecnológica potencial devido à reunião de características como estabilidade térmica, possibilidade de processamento e condutividade elétrica. Associado a elas soma-se o custo relativamente baixo do monômero, baixa densidade e estabilidade ambiental, permitindo que sejam usados em diodos emissores de luz e células fotovoltaicas dentre outras aplicações [38–40].

A oxidação da estrutura do PT leva à sua dopagem (tipo p) e é acompanhada pela inserção de um contra-íon oriundo do oxidante; normalmente são empregados o iodo (I₂) ou FeCl₃ como dopante Na forma reduzida o PT apresenta uma coloração avermelhada, enquanto a forma oxidada ele é azul (Figura 8). Para contornar o problema de solubilidade dos PT's cadeias laterais alquílicas com um mínimo de 3 carbonos podem ser adicionadas, tornando estes materiais solúveis em solventes orgânicos comuns, como o clorofórmio [41].



Figura 8: Estrutura do tiofeno na forma dopada (vermelho) e desdopada (azul) [39].

A condutividade dos PCs está associada à presença do sistema π conjugado em sua estrutura, podendo passar de isolantes a condutores através de adição de substâncias denominadas dopantes. A capacidade dos PCs conduzir eletricidade está relacionada com a diferença de energia entre o orbital de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital de menor energia desocupado (LUMO), valor energético conhecido como *bandgap* (E_{gap}), ou Lacuna de energia (L_e). Assim sendo, quanto menor a diferença entre estes dois níveis de energia, maior será a possibilidade de o polímero formado apresentar boa condutividade (analogia à semicondutor). Um menor E_{gap} pode ser conseguido através do aumento da conjugação da estrutura polimérica ou dopante [18]. Uma das estratégias mais empregadas é a variação do padrão de substituição da cadeia lateral dos politiofenos, o que pode resultar na modulação planejada das propriedades eletrônicas do polímero, de modo a se obter compostos que, por exemplo, quando submetidos a um estímulo elétrico conduzam a várias colorações, indo do vermelho até o azul dependendo do substituinte no anel tiofênico [42].

1.2.2. Polianilina

A estrutura química da polianilina (PANI) está apresentada na Figura 9. A PANI é composta de unidades benzenóias e quinóides. Dependendo do valor de ‘y’, a PANI pode apresentar os estados de oxidação: (i) leucoesmeraldina, $y = 0$ (isolante); (ii) esmeraldina, $y = 0,5$ (condutor) e (iii) pernigranilina; $y = 1$ (isolante).

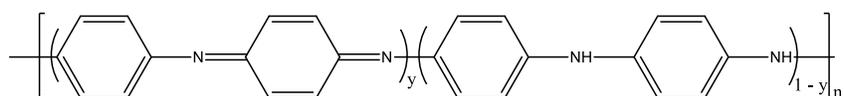


Figura 9: Estrutura da polianilina em diversos estados de oxidação. Fonte: Autor.

A aplicação tecnológica da PANI é impulsionada por características tais como condutividade elétrica da ordem de $\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$, alta estabilidade química na forma oxidada e protonada, facilidade de síntese, eletrocromismo (quando se varia o pH ou o potencial elétrico), baixo custo do monômero, rota sintética simples e alto rendimento de síntese.

A dopagem da PANI é feita de maneira diferenciada em relação aos demais PC, podendo ocorrer mediante protonação por ácidos de Brønsted-Lowry (*e.g.*, HCl, H₂SO₄, HNO₃). A remoção de elétrons da banda de valência ocorre pela formação de uma nova ligação N-H. Dependendo do nível de dopagem e conformação das cadeias, a dopagem pode ser acomodada na forma de pôlarons e bipôlarons (Figura 10) [43].

A PANI, assim como PCs em geral, são materiais insolúveis quando nas suas formas não funcionalizadas, isto é, polímeros baseados somente na estrutura conjugada, sendo necessárias diversas estratégias para torná-los solúveis como adição de surfactantes ou funcionalização lateral das cadeias.

São inúmeros os trabalhos relatados na literatura envolvendo polímeros conjugados juntamente com outros materiais como, por exemplo, NTC, visando aumentar e/ou modificar suas propriedades e com isso obter materiais e alcançar maior número de aplicações [43–46].

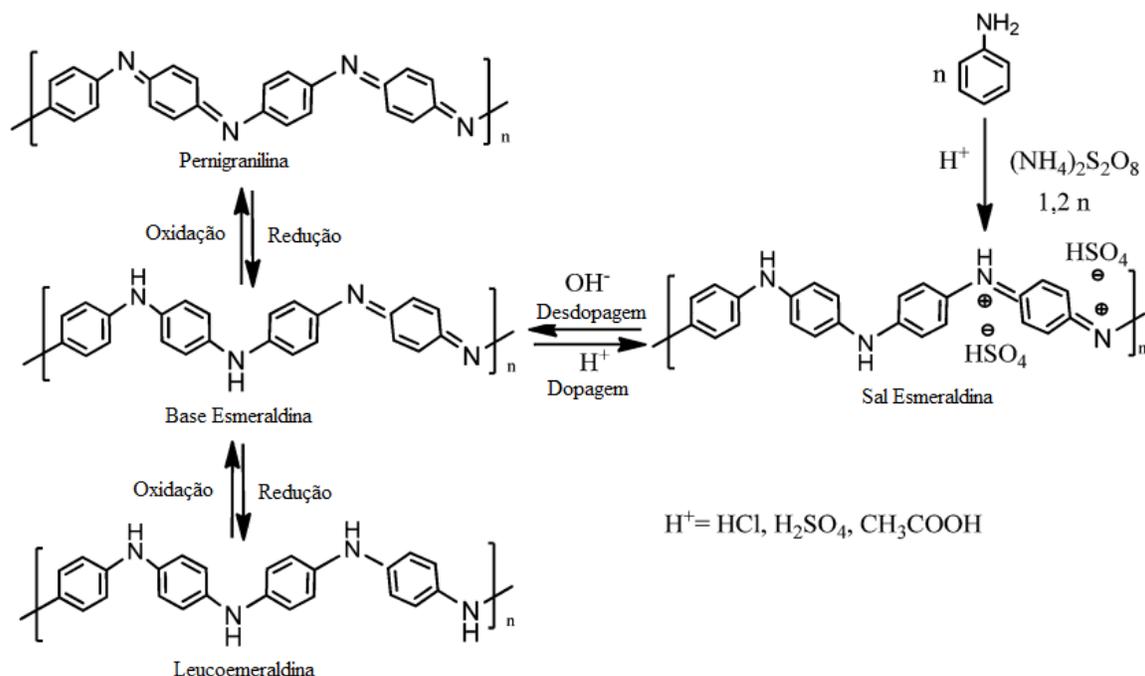


Figura 10: Estados de oxidação da PANI e formas dopadas do sal de esmeraldina [47] (adaptada).

1.3. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) têm atraído bastante atenção devido à possibilidade de serem fabricados com baixo custo e representarem uma alternativa para a utilização de novos materiais em substituição aos materiais inorgânicos usados atualmente [48].

Os dispositivos inorgânicos geralmente necessitam de etapas de processamento que exigem altas temperaturas. Em contrapartida, os materiais orgânicos são preparados por processos conduzidos à temperaturas mais baixas, ou por impressão e revestimento à temperatura ambiente, a partir de soluções. O fato desses materiais usados nos dispositivos orgânicos serem solúveis na maioria dos solventes orgânicos comuns tem contribuído para torná-los ainda mais adequados para a fabricação dos dispositivos com várias tecnologias [49].

As células fotovoltaicas orgânicas têm sido foco de muitas pesquisas, com avanços promissores na utilização de novos materiais no processamento e arquitetura dos dispositivos, levando à obtenção, em laboratórios, de células com eficiência na conversão de energia até em torno de 8% [50].

As células solares podem ser classificadas em três gerações. A primeira geração, que compreende a grande maioria das células solares que se encontram no mercado, são de junções simples de silício cristalino. Em 2015, cerca de 93% do mercado fotovoltaico pertencia ao silício cristalino (24% ao silício monocristalino e 69% ao silício policristalino). As células de segunda geração compreendem as células de filmes finos e junções múltiplas. Dentre as células de filmes finos, destacam-se as células de CdTe (telureto de cádmio) e de CIGS (CuInGaSe_2). Em 2015, elas foram responsáveis por 10% das vendas mundiais [5]. As células de terceira geração buscam associar eficiência e baixo custo. Nesse cenário, destacam-se as células orgânicas, as células sensibilizadas por corante, também conhecidas por seu nome inglês “dye-sensitized solar cell” (DSSC), as células solares baseadas em pontos quânticos (quantum dots) e as células solares baseadas em perovskita. Elas ainda estão em desenvolvimento e não desempenham um papel importante no mercado fotovoltaico. Contudo, o objetivo dessa tecnologia é distribuir eletricidade em grande escala em um preço competitivo, isto é, menor que \$0,5/Wp [51,52].

A Figura 11 apresenta um esquema geral, em camadas, da estrutura de um OPV. A estrutura padrão é composta por óxido de estanho dopado com índio – ITO (catodo)/camada injetora de elétrons (PEDOT:PSS)/camada ativa – doador/aceptor (P3HT:PCBM)/Al (ânodo). Num dispositivo orgânico, a camada fotoativa possui em sua composição materiais orgânicos, como os PC. A camada ativa possui dois componentes, um deles é um material doador de elétrons, e o outro, um aceitador de elétrons. Dessa forma, a corrente elétrica pode ser gerada no dispositivo, após uma etapa inicial em que ocorre a absorção de um fóton (normalmente pelo material doador de elétrons). Isto leva à formação de um estado excitado, ou seja, à criação dos pares elétrons-buracos.

Após absorção do fóton, o par elétron-buraco gerado precisa ser dissociado em cargas livres para originar a corrente elétrica. O éxciton no semicondutor orgânico decai com menos de 1 μ s emitindo um fóton (fotoluminescência) ou dissipa calor devido a sua forte energia de ligação, havendo a necessidade de um segundo material com uma maior afinidade eletrônica (aceptor de elétrons) para evitar perda de energia por estes processos, formando uma heterojunção entre os dois materiais. O éxciton, por ser eletricamente neutro, em primeira ordem não tem sua mobilidade afetada por campo elétrico externo, movendo-se por difusão até a interface com o material acceptor. Se a energia liberada pelo elétron, durante a transferência para o segundo material (maior afinidade eletrônica), exceder a energia de ligação coulômbica do éxciton então ocorrerá separação de cargas, deixando o buraco no material doador [53]. A lacuna energética típica (1,5 – 3 eV) entre o mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo orbital desocupado (LUMO) do material orgânico π -conjugado favorece a absorção na luz visível e, por conseguinte, a eficiência de aplicação deste material em OPV [52].

O desempenho de um dispositivo fotovoltaico orgânico é descrito pela eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica. Para conhecer esta eficiência é preciso compreender o comportamento de um dispositivo no escuro e na presença de luz a partir de um gráfico de corrente versus tensão, Figura 12. Quando não há presença de luz solar, praticamente não flui corrente no dispositivo. A curva no escuro mostra a dependência da corrente apenas devido à tensão aplicada [54].

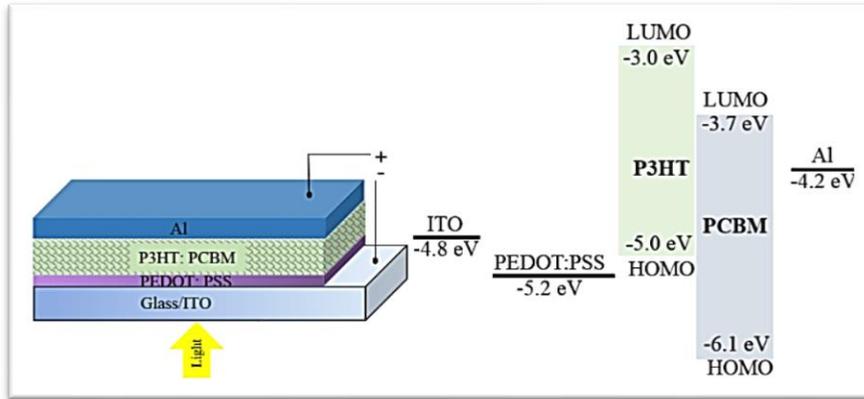


Figura 11: Esquema geral da estrutura em camadas de uma estrutura OPV e o diagrama de energia do OPV P3HT:PCBM [54].

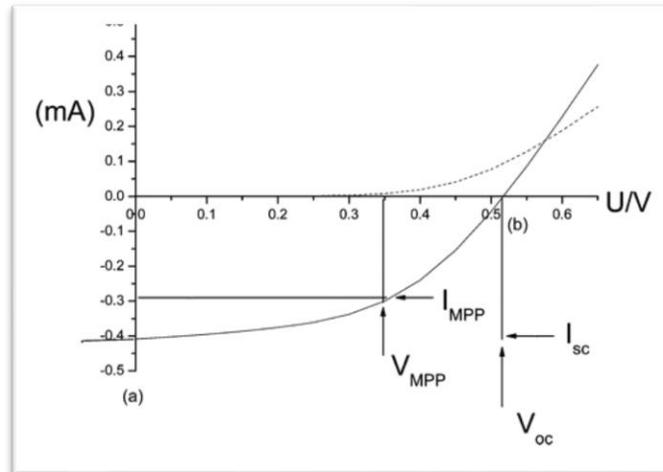


Figura 12: Curva $I \times V$ característica para uma célula solar orgânica. Legenda: (---) curva no escuro; (___) curva no claro. [55]

A tensão de circuito aberto (V_{oc}) consiste na tensão máxima que o dispositivo orgânico suporta. A corrente máxima que flui pelo dispositivo, quando está sob irradiação da luz solar e sem ação de um potencial externo, é a chamada corrente de curto-circuito (I_{sc}). Quando esses dois parâmetros (I_{sc} e V_{oc}) são máximos, o dispositivo possui uma potência máxima teórica. O fator de preenchimento (FF), é um parâmetro de relevância para estimar a eficiência da célula fotovoltaica, e é determinado pela relação entre a potência máxima teórica e a potência máxima real da célula solar.

A eficiência na conversão de energia (η) de um dispositivo fotovoltaico orgânico é diretamente proporcional ao produto entre a corrente de curto-circuito, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e o fator de preenchimento (FF), e inversamente proporcional à potência da energia solar incidente (P_{in}), como descrito na equação 2 [56].

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (\text{Equação 2})$$

A busca na melhoria da eficiência de conversão de energia numa célula fotovoltaica tem levado a estudos para maximizar os parâmetros importantes para o aumento desta eficiência. Esses parâmetros são afetados por fatores como a escolha dos materiais utilizados, a arquitetura e o modo de fabricação da célula [57].

Em relação ao uso de MWCNTs nas células fotovoltaicas, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos visando compreender, inicialmente, as propriedades fundamentais do carbono em compósitos com polímeros, e o funcionamento desse tipo de dispositivo [58,59]. Os MWCNTs podem exibir alta mobilidade de portadores de cargas e ainda têm a capacidade de absorver na região do infravermelho, o que pode contribuir para o aumento da absorção de fótons nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

Esta sessão do trabalho abordará os materiais e métodos utilizados nas etapas de funcionalização dos MWCNT e preparação de dispositivos, bem como os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais obtidos.

2.1. Materiais

Foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) de fabricação nacional, fornecidos pelo CTNano (Centro de Tecnologia em nanotubos de carbono e grafeno). Estes MWCNT foram produzidos via processo de deposição química da fase vapor (CVD); possuem pureza > 96%, sendo ~ 1% de carbonos amorfos e 4% de pó de catalisadores metálicos em suporte cerâmico ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co-Fe}$). O diâmetro externo dos nanotubos está entre 8 e 30 nm e o comprimento na faixa de 6 a 30 μm .

O ácido nítrico e o ácido sulfúrico utilizados na etapa de oxidação foram obtidos da empresa Vetec. Os reagentes 1,3-diaminopropano (DAP), tetraetilenopentamina (TEPA), ácido tiofenoacético (ATC), ácido *p*-aminobenzóico (AAB), 3-hexiltiofeno (3-HT), 3,4-etilenodióxitiofeno (EDOT), anilina (ANI), cloreto férrico (FeCl_3) e perclorato de sódio (NaClO_4) foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich. Os solventes acetonitrila (ACN), clorofórmio e dimetilformamida (DMF), foram adquiridos da marca Synth. O metanol foi adquirido da marca VETEC. Todos os solventes foram acondicionados em peneira molecular (3 Å) [61]. O clorofórmio, foi tratado por destilação simples e posteriormente armazenado em peneira molecular.

2.2. Funcionalização dos MWCNTs

O processo de funcionalização dos MWCNT foi realizada em 3 etapas, como esquematizado na Figura 13. O Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes, no qual a autora do trabalho está inserida, possui uma vasta pesquisa em funcionalização de nanomateriais de carbono, buscando sempre a otimização destes processos, como melhores

rendimentos, menor tempo de reação e conservação das propriedades dos nanomateriais de origem (diâmetro e comprimento, no caso de MWCNT).

A primeira e a segunda etapa de funcionalização do MWCNT consistiram na modificação química da superfície dos MWCNT por tratamento ácido (H_2SO_4/HNO_3 , 3:1) (MWCNT-ox) [62] seguido da etapa de amidação (inserção de diaminas, DAP e TEPA) [63] (MWCNT-amina), respectivamente, ambas com metodologias desenvolvidas e otimizadas pelo grupo de pesquisa. A terceira etapa consiste no acoplamento de monômeros de tiofeno e anilina na estrutura dos nanotubos aminados (MWCNT-mon). Foi proposta, uma nova metodologia nesta etapa de funcionalização, também aplicando reações assistidas por micro-ondas, baseadas no princípio da Química Verde que, contrário às rotas químicas convencionais, consomem menor volume de solvente, menor tempo de reação e apresentam uma boa eficiência [62]. Desta forma, este trabalho pôde dar uma forte contribuição para as pesquisas realizadas no grupo.

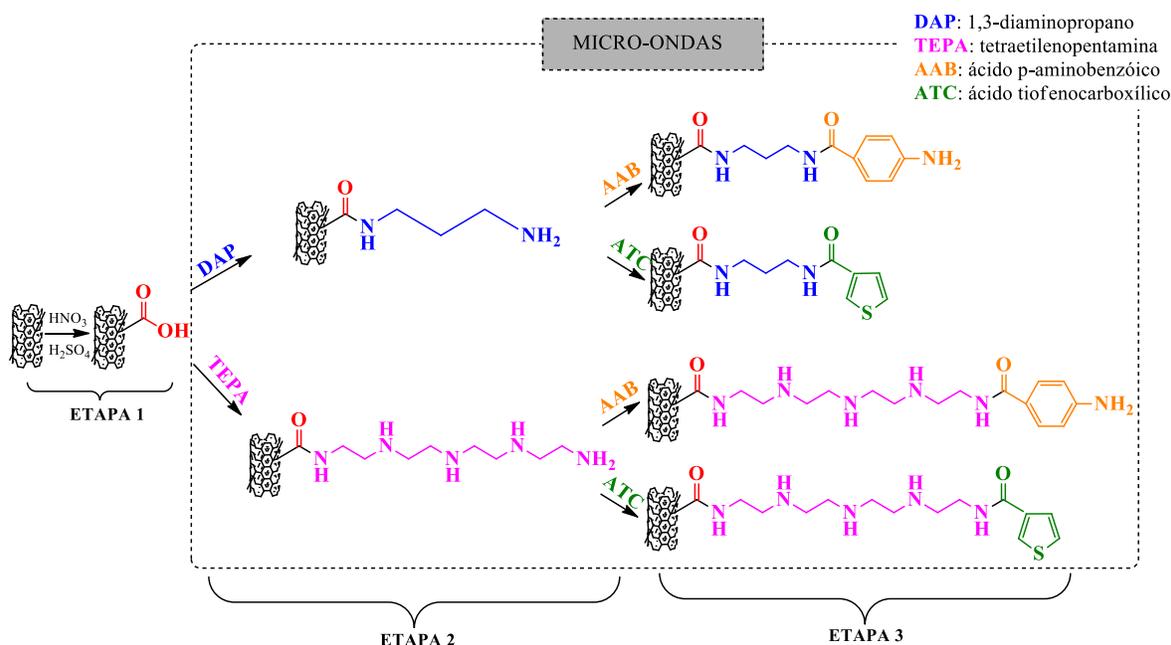


Figura 13: Representação esquemática da rota de funcionalização dos MWCNT.

Por fim, foi realizada a polimerização oxidativa *in situ* utilizando cloreto férrico ($FeCl_3$) [64] no MWCNT-mon através de ligação covalente. Estudos anteriores do grupo mostraram que os híbridos MWCNT@PC, obtidos covalentemente, possuem propriedades

melhoradas em relação aos híbridos obtidos por mistura física entre MWCNT e PC, com os polímeros enovelados em torno do MWCNT através de interações (não covalente) [65].

2.2.1. Modificação química da superfície dos MWCNT por tratamento ácido

Os MWCNT foram inicialmente submetidos a tratamento ácido utilizando para a introdução de grupos oxigenados (cetona, lactona, ácidos carboxílicos, dentre outros) nas paredes externas dos tubos; empregou-se uma metodologia desenvolvida pelo Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes, visando o aumento de escala do processo [66].

Em um balão de 2 vias, foram adicionados 12,0 g de MWCNT e, posteriormente, adicionou-se, lentamente, uma mistura H_2SO_4/HNO_3 (3:1). A reação aconteceu em ultrassom de banho à 70 °C por 20 min, sob agitação mecânica (equipamento IKA modelo RW20.N Digital - 430 rpm), conforme Figura 14.

Após o término do processo, a mistura reacional foi filtrada a vácuo utilizando funil de vidro sinterizado e lavada com água destilada até pH ~ 7. Os MWCNT oxidados (MWCNT-ox) foram secos em estufa à vácuo a 100 °C por 3 h.

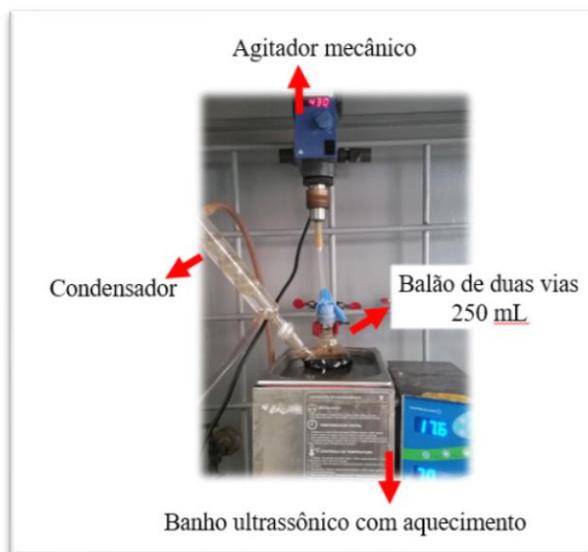


Figura 14: Imagem digital da montagem utilizada no processo de funcionalização ácida do MWCNT.

2.2.2. *Amidação dos MWCNT-ox*

A escolha das aminas DAP e TEPA está relacionada à maior processabilidade e rendimento de funcionalização obtidos em trabalhos anteriores do grupo [62,67]. Além disso, ambas possuem uma boa disponibilidade eletrônica (pares de elétrons livres do nitrogênio) que favorece a mobilidade e formação de nanoredes entre o MWCNT e PC.

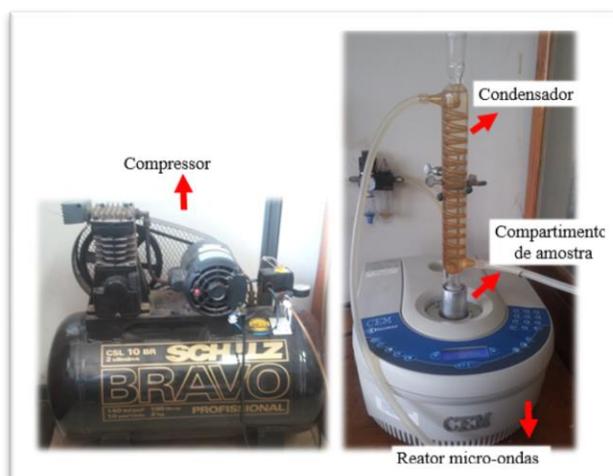


Figura 15: Imagem digital do reator de micro-ondas (Direita) e do compressor (Esquerda).

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 100 mL da amina (TEPA ou DAP) (ambas são líquidas, dispensando necessidade de solvente para realizar a dispersão) e 1,5 g de MWCNT-ox. A mistura reacional foi mantida em banho de ultrassom por 15 minutos (40 kHz) para promover a dispersão dos MWCNT-ox na amina. Em seguida, o balão foi acondicionado no reator micro-ondas (CEM Matthews, NC, modelo Discover System 908005 acoplado a um Compressor Schulz CSL 10BR, 2 cilindros, 100 litros, 140 lbf pol⁻²) e mantido sob agitação constante, conforme montagem apresentada na Figura 15. As condições de reação estão apresentadas na Tabela 2. Ao término do processo obteve-se os produtos descritos na ETAPA 2 da Figura 13, sendo eles: (i) MWCNT-DAP (ii) MWCNT-TEPA.

Procedimento similar foi utilizado para a síntese do MWCNT-Ar, referente à ligação de uma amina aromática *p*-fenildiamina (Ar) ao MWCNT-ox. Esta amina é sólida à temperatura ambiente, que demandou uma adaptação do procedimento realizado para DAP

e TEPA. Foi previamente preparada uma solução 0,1 mol L⁻¹ Ar/DMF e vertido em um balão de fundo redondo. Os demais procedimentos foram realizados conforme descrito anteriormente para as demais aminas.

Tabela 2: Condições de operação do reator micro-ondas para reação com amina DAP, TEPA e Ar.

Parâmetros	DAP	TEPA	Ar
Temperatura de reação / °C	100	100	120
Tempo de reação / min	30	40	30
Rampa de aquecimento °C / min	1	1	1
Potência / W	100	100	100

2.2.3. Acoplamento dos monômeros (tiofeno e anilina)

Para promover as polymerizações diretamente ancorada à superfície dos MWCNT por meio de ligação covalente, monômeros de tiofeno e de anilina foram ligados às extremidades dos grupamentos aminas inseridas na etapa anterior. Esta etapa foi também conduzida no reator de micro-ondas.

A inserção dos monômeros foi realizada à partir de dois diferentes compostos, sendo eles: (i) ácido 3-tiofenoacético (ATC), visando à obtenção de híbridos derivados do tiofeno (MWCNT@P3HT e MWCNT@PEDOT); e (ii) ácido *p*-aminobenzóico (AAB), visando à obtenção de híbridos derivados da anilina (MWCNT@PANI), que serão apresentados no próximo item. Para a inserção dos monômeros tiofeno ou anilina, seguiu-se o mesmo procedimento anteriormente descrito. Em um balão de fundo redondo, adicionou-se a solução do monômero preparada em dimetilformamida (DMF) (0,1 mol L⁻¹ para ATC e 1,0 mol L⁻¹ para AAB) e, posteriormente, 0,5 g de MWCNT aminado (MWCNT-DAP ou MWCNT-TEPA). Este sistema foi mantido em banho de ultrassom por 15 min (40 kHz). O balão foi então acondicionado no reator de micro-ondas o qual foi mantido a 100 °C (100 W), por 40 minutos.

Foram obtidos, ao final das etapas de funcionalização, 5 amostras, sendo elas: (i) MWCNT-DAP-AAB; (ii) MWCNT-DAP-ATC; (iii) MWCNT-TEPA-AAB; (iv) MWCNT-

TEPA-ATC e (v) MWCNT-Ar-AAB. Para facilitar as descrições a seguir estas 5 amostras serão genericamente denominadas MWCNT-mon.

2.2.4. Síntese dos híbridos MWCNT@PC

O esquema da montagem utilizada neste procedimento está apresentado na Figura 16. Serão apresentados os procedimentos para síntese dos híbridos derivados de politiofenos (P3HT e PEDOT) e o procedimento para os híbridos derivados da PANI. A montagem experimental de polimerização e purificação dos híbridos é a mesma para ambos procedimentos.

Síntese dos híbridos derivados de politiofenos (P3HT e PEDOT)

Foram preparadas as seguintes soluções/dispersões em clorofórmio (CHCl_3) anidro, todas em atmosfera de N_2 :

- Dispersão $0,015 \text{ g mL}^{-1}$ do MWCNT /monômero;
- Dispersão $0,05 \text{ g mL}^{-1}$ do FeCl_3 ;
- Solução $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero de tiofeno (3HT, 3-hexiltiofeno) ou (EDOT, 3,4-etilenodioxítiofeno).

Em um balão de três vias, adaptado com funil de adição com equalizador e um condensador de refluxo (em atmosfera de N_2), adicionou-se as dispersões de MWCNT-mon e de FeCl_3 (Figura 16). A solução do monômero (3HT ou EDOT) foi adicionada no funil de adição e foi gotejada, lentamente, no balão reacional. A reação de polimerização foi conduzida por 24 h. Após este tempo, a mistura reacional foi vertida em um béquer contendo 200 mL de metanol e deixado em repouso por 1 h. O híbrido MWCNT@PC precipitou na forma de pó, foi filtrado em funil de vidro sinterizado utilizando membrana politetrafluoretileno (PTFE) $3.0 \mu\text{m}$ comercial da Millipore e posteriormente foi lavado com metanol (3 vezes, 50 mL).

Os híbridos foram purificados em um extrator soxhlet com refluxo de metanol por 48 h, conforme esquema apresentado na Figura 17. Em seguida, foram secos em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e armazenados protegidos da luz, para evitar memória ótica nas amostras.

Síntese dos híbridos derivados de polianilina – PANI

O procedimento para síntese dos híbridos derivados da PANI foi baseado no trabalho de Gomes & Oliveira, 2012.

Foram preparadas as seguintes dispersões em ácido fórmico (HCOOH):

- Dispersão $0,015\text{g mL}^{-1}$ do MWCNT /monômero;
- Solução $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de persulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$;
- Solução $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de anilina.

A solução de anilina foi colocada em banho de gelo durante 30 min antes de iniciar a reação. Foi realizada uma purga de N_2 antes da adição dos reagentes. No balão de três vias foi vertida a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e a dispersão MWCNT/monômero, sob agitação magnética. A solução de anilina foi adicionada ao funil de adição. Lentamente adicionou-se o conteúdo do funil de adição ao balão reacional, com duração de 30 min. A reação de polimerização foi conduzida por 2 h, tendo sido mantida uma temperatura de $2\text{ }^\circ\text{C}$ durante este período.

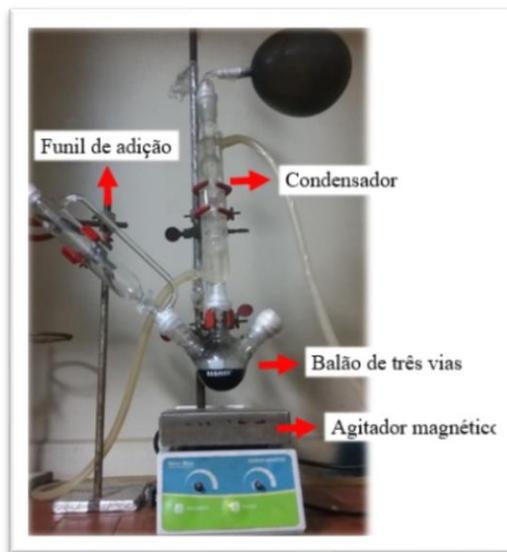


Figura 16: Imagem da montagem experimental utilizada na polimerização a partir das amostras MWCNT/monômero.

Ao fim, a mistura reacional foi filtrada com água deionizada e metanol em um sistema de filtração a vácuo utilizando membrana politetrafluoretileno (PTFE, $3.0\text{ }\mu\text{m}$ comercial da Millipore).

Os híbridos foram purificados em um extrator Soxhlet com metanol por 48 h, conforme esquema apresentado na Figura 17. Em seguida foram secos em estufa a 100 °C por 2 h e armazenados protegidos da luz, para evitar memória ótica nas amostras.

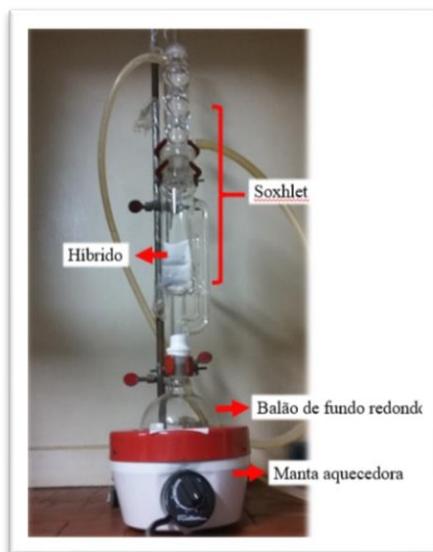


Figura 17: Imagem da montagem utilizada para a extração dos híbridos em extrator do tipo Soxhlet.

No total, foram sintetizados sete híbridos neste trabalho, sendo 2 derivados do P3HT, 2 derivados do PEDOT e 3 derivados da PANI, conforme apresentados na Tabela 3. As estruturas químicas dos materiais estão apresentadas no Anexo I.

Tabela 3: Relação dos híbridos sintetizados neste trabalho e a descrição da composição dos mesmos.

POLÍMERO	HÍBRIDO	DESCRIÇÃO
P3HT (poli(3-hexiltiofeno))	MWCNT-DC-P3HT MWCNT-TC-P3HT	MWCNT: nanotubo de carbono de parede múltipla;
PEDOT (poli(3,4-etilenodióxítiofeno))	MWCNT-DC-PEDOT MWCNT-TC-PEDOT	D : DAP – 1,3-diaminopropano T : TEPA – tetrilenopentamina
PANI (polianilina)	MWCNT-DB-PANI MWCNT-TB-PANI MWCNT-AB-PANI	B : ácido aminobenzóico C : ácido tiofenocarboxílico A : <i>p</i> -fenilenodiamino

2.3. Caracterizações físico-químicas

Todos os materiais sintetizados neste trabalho foram submetidos à caracterizações físico-químicas de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons por raio-X e espectroscopia Raman.

2.3.1. *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier*

As amostras foram analisadas em pastilha de brometo de potássio (KBr). Utilizou-se um equipamento modelo Thermo Scientific Nicolet 380, pertencente ao NIEAMBAV/DQ-UFMG. Os espectros foram coletados no modo de transmissão com aquisição de 128 varreduras, no intervalo espectral de 4000-400 cm^{-1} . Foram realizadas correções na linha de base.

2.3.2. *Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X – XPS*

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foi utilizada para verificar os elementos químicos e os tipos de ligações químicas presentes nas amostras. Espectros de XPS foram adquiridos em temperatura ambiente em um sistema Thermo Scientific Escalab 220Xi. A pressão base na câmara de vácuo foi de $2,0 \cdot 10^{-9}$ mbar e foi usado um anodo de Al gerando raios-X na linha K_{α} ($E = 1486,6$ eV). Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0-1300 eV (espectros estendidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV na região dos picos de fotoemissão de C 1s, N 1s, O 1s e S 2p. O analisador de energia de elétrons operou no modo *large area*, com energia de passagem de 50 eV para espectros estendidos e 20 eV para análise das linhas individuais. Estas análises foram realizadas em colaboração com a profa. Maria Luiza Rocco, IQ/UFRJ. Os dados foram tratados utilizando o Software Advantage. Para a determinação dos picos foram utilizados ajustes Gaussiana/ Lorentziana e o Algoritmo Powell; e para quantificação, os fatores de sensibilidade de Scofield.

2.3.3. *Espectroscopia RAMAN*

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Senterra (Bruker) pertencente ao GRUTAM/DQUFMG. Utilizou-se a linha de laser 633 nm, 5 varreduras de 5 s cada, com potência de 2 mW. Os híbridos obtidos foram caracterizados utilizando a linha de 532 nm, 2 coadições, potência 2 mW, tempo de integração de 180 s, resolução 3-5 cm^{-1} , abertura 50x1000 μm .

2.4. **Caracterização morfológica**

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - Supertwin FEI - 200 kV, pertencente ao Centro de Microscopia da UFMG. Foram preparadas suspensões dos híbridos em álcool etílico (10 min no ultrassom), as quais foram depositadas em grades de cobre recobertas com carbono do tipo Holey Carbon Copper grids – 200 mesh.

2.5. **Análise termogravimétrica**

As análises de termogravimetria foram conduzidas em um equipamento TA Instruments TGA Q5000 do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes/DQ-UFMG. Protocolo de análise: 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 25 $^{\circ}\text{C}$ até 800 $^{\circ}\text{C}$; atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 25 mL min^{-1}). As porcentagens de perda massa referente às contribuições na curva de DTG foram estimadas através da deconvolução da curva em cada sinal, por meio do software Origin 8.0.

2.6. **Caracterização elétrica**

A fim de conhecer as propriedades elétricas dos híbridos, foram realizadas medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas no equipamento Universal Probe Jandel (Engineering Ltd. Leighton Buzzard) acoplado ao Keithley 238. Para determinar os valores da resistência foram preparadas, por prensagem, 3 pastilhas de cada híbrido. Foram

coletados dados em 3 diferentes pontos de cada pastilha, totalizando 9 medidas para cada amostra. Foi realizada a determinação do coeficiente angular das curvas $V \times i$ para determinação da condutividade dos materiais.

A espessura de cada pastilha foi medida no equipamento Mitutoyo Absolute, em 5 diferentes regiões. Os valores de espessura utilizado nos cálculos para determinação da condutividade foi o valor médio obtido.

2.7. Caracterização eletroquímica dos híbridos

Foram realizados ensaios eletroquímicos dos polímeros P3HT, PEDOT e PANI e seus híbridos utilizando a voltametria cíclica (VC) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2.7.1. Voltametria cíclica

Foi utilizado um compartimento de pequeno volume (~ 2 mL), contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), disco de platina ($a = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$); contra eletrodo (CE), platina ($a \sim 5,25 \text{ cm}^2$) e um eletrodo de referência (ER), pseudo-referência Ag/Ag⁺. Filmes finos dos materiais foram depositados via *casting* sobre o eletrodo de trabalho, utilizando soluções 0,1 M dos híbridos em diclorobenzeno (DCB).

Os eletrólitos utilizados foram: (i) 0,1 mol L⁻¹ NaClO₄/ACN anidro para análise dos híbridos de tiofeno (P3HT e PEDOT) e (ii) 2,0 mol L⁻¹ HCl e H₂SO₄ para os híbridos derivados da PANI. Os experimentos foram conduzidos em um potenciostato Palm Sens modelo Lambda 25.

A técnica de voltametria cíclica foi empregada para registrar o perfil redox das amostras em diferentes velocidades de varredura. Os parâmetros de interesse foram extraídos das curvas obtidas a 50 mV s⁻¹, conforme mostrado na Figura 18. Para a medida da perda de carga durante a ciclagem, os filmes foram ciclados a 50 mV s⁻¹ por 100 ciclos. A carga (Q) de cada ciclo foi calculada segundo a equação $Q = \frac{\int I \times V}{v}$, sendo I a corrente, V o potencial,

o a velocidade de varredura. Considerando $\int IxV$ a área sob a curva do voltamograma, tem-se que a carga pode ser definida como $Q = \frac{\text{área}}{v}$.

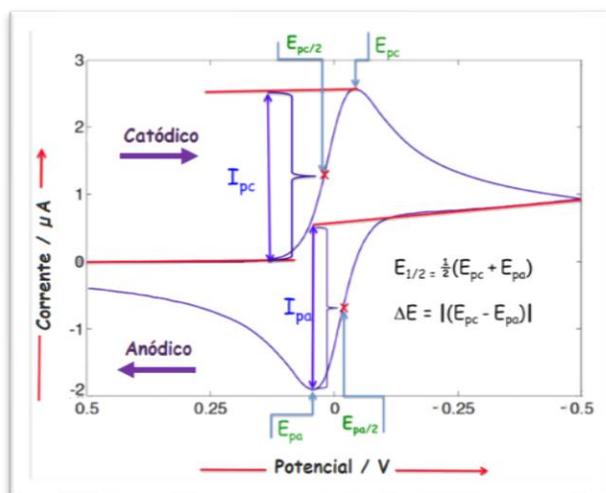


Figura 18: Voltamograma cíclico característico do ferroceno [69]. Onde: E_p potencial de pico; $E_{p/2}$ potencial de meio pico; E_{pa} potencial de pico anódico; E_{pc} potencial de pico catódico; I_{pa} corrente de pico anódico; e I_{pc} corrente de pico catódico.

2.7.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE

Medida de impedância eletroquímica foi realizada no potenciostato/galvanostato Autolab Eco Chemie, pertencente ao LAMPAC/UFMG. Os experimentos foram conduzidos na configuração de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho ($a = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$) e o contra eletrodo de platina e um fio Ag utilizado como pseudo-referência. As curvas de impedância foram obtidas no potencial de circuito aberto (OCP, *open circuit potential*) dos materiais nos eletrólitos (a) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$, para os derivados de politiofeno; e (b) $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ e H_2SO_4 , para os derivados da polianilina. Os eletrólitos foram desgaseificados com gás nitrogênio purificado e mantidos em temperatura ambiente. O procedimento para obtenção do filme fino da amostra sobre o eletrodo de trabalho é equivalente ao descrito para o experimento da voltametria.

2.8. Caracterização óptica

Os espectros de absorção e emissão dos híbridos foram registrados em soluções de contendo 1 mg da amostra dissolvida em 2 mL de solvente. O solvente utilizado para os híbridos derivados de tiofenos foi o CHCl_3 , enquanto que para os derivados de anilina utilizou-se DMF.

As análises de absorção óticas foram realizadas no equipamento UV-Visível Cary 100 Bio e as medidas de fluorescência foram realizadas no equipamento Varian Cary Eclipse, ambos pertencentes ao DQ-UFMG. Foi utilizada cubeta de quartzo (1x1 cm).

2.9. Construção e caracterização das células solares híbridas

Essa etapa do trabalho foi desenvolvida em colaboração com os professores Luiz Alberto Cury e André Ferlauto, ambos do Departamento de Física da UFMG.

A montagem de uma célula solar orgânica (OPV) requer um trabalho meticuloso, desde a preparação do substrato, otimização da deposição dos filmes da camada ativa (controle de espessura e homogeneidade) e precisão nos contatos elétricos. Todas as etapas de construção do dispositivo são de extrema importância para o perfeito funcionamento.

Neste trabalho, os dispositivos contruídos foram baseados no sistema bem conhecido na literatura FTO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al, onde a camada ativa doadora/aceptora P3HT:PCBM foi substituída pelo híbrido derivado do P3HT, MWCNT@P3HT.

2.9.1. Preparação do substrato

Como substrato, utilizou-se placas de vidro recoberto com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) – vidro/FTO ($2,5 \text{ cm}^2$), da empresa Delta Technologies. Inicialmente, realizou-se a decapagem de parte da placa de FTO para evitar a ocorrência de curto-circuito no dispositivo, Figura 20. Nesta etapa, uma região de interesse foi delimitada e protegida com fita adesiva 3M, o restante do substrato foi recoberto com uma fina camada de esmalte incolor. Após a total secagem do esmalte, a fita adesiva foi removida, expondo a região a ser decapada. A placa foi imersa por alguns poucos minutos

em uma solução saturada de cloreto de zinco (ZnCl) e em seguida gotejou-se, com auxílio de uma pipeta de *Pasteur*, uma solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl), previamente preparada. Visualmente, observou-se o desprendimento da camada de FTO. Após a decapagem, os substratos foram cuidadosamente limpos na seguinte sequência: lavagem com sabão neutro; enxágue em água corrente; imersão em banho de ultrassom por 20 min em álcool isopropílico; em seguida em acetona por mais 20 min; e por fim secagem sob fluxo N_{2(g)}.

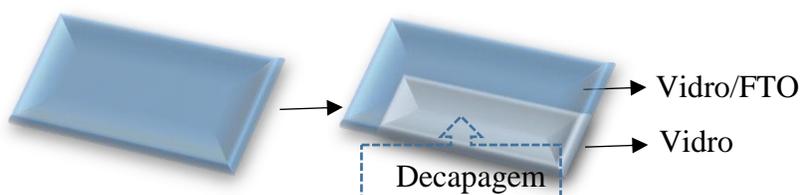


Figura 19: Decapagem do substrato FTO/vidro.

A maioria dos óxidos metálicos, incluindo o óxido de estanho dopado com índio (ITO), pode ser reduzida ao metal usando íons hidrogênio em soluções ácidas fortes. O FTO não pode ser reduzido desta maneira. No entanto, se partículas de zinco são adicionadas ao ácido, ocorre a transferência de elétrons do zinco para FTO. Neste processo, a superfície FTO é carregada negativamente pelos elétrons a partir do zinco. Íons H₃O⁺ reduzem a carga do meio, formando H₂ (justificando a formação de bolhas no meio), que se difundem na rede e reduzem o Sn⁴⁺ ao estanho metálico, resultando no desprendimento do FTO [70].

2.9.2. Deposição dos filmes por *spin-coating*

A técnica de deposição de filmes por *spin-coating* viabiliza a obtenção de filmes finos, homogêneos e com espessura controlada; condições essenciais para a obtenção de dispositivos com boas propriedades elétricas. Esta técnica, que foi descrita por Emslie et al. por volta de 1950, é bastante utilizada para a preparação de filmes, em especial, de materiais poliméricos [71].

Utilizou-se um spinner WS-65SZ-GNPP/LITE para deposição de filmes por *spin-coating*, sob atmosfera de N₂ e umidade controlada em torno de 25%.

Foi realizado um estudo sistemático para adequação da espessura dos filmes depositados, conforme as condições de deposição descritas na Tabela 4. A primeira camada depositada foi de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) - (poliestireno sulfonado) (PEDOT:PSS), sob o substrato previamente tratado. Foi realizado um tratamento térmico neste filme antes da deposição da camada ativa, MWCNT-TC-P3HT, 70 °C por 5 min. Este procedimento é feito para melhorar a morfologia do filme polimérico e com isso obter uma maior área de contato interfacial entre os componentes na confecção do dispositivo, o que potencializa a eficiência do dispositivo [36]. Em seguida foi depositada a camada ativa do dispositivo.

Células solares com valores expressivos de J_{sc} , V_{oc} e FF são montadas e analisadas em atmosfera inerte (*glove box*) à fim de evitar qualquer fonte de impureza e contaminação. É importante ressaltar que os resultados para células solares apresentadas neste trabalho não foram preparadas, em sua totalidade, e analisadas neste tipo de ambiente. Dessa forma, valores modestos já seriam esperados.

Os filmes depositados sobre o substrato FTO/vidro tiveram suas espessuras medidas em um elipsômetro J.A Wollan Co. modelo M2000.

Tabela 4: Condições de deposição de filmes de PEDOT:PSS e MWCNT-TC-P3HT por *spin-coating*.

		PEDOT:PSS	MWCNT@P3HT
Step 1	Velocidade / rpm	1500	600
	Aceleração / rpm s⁻¹	10000	400
	Tempo / s	180	180
Step 2	Velocidade / rpm	1500	600
	Aceleração/ rpm s⁻¹	10000	400
	Tempo / s	180	180
Step 3	Velocidade / rpm	-	600
	Aceleração/ rpm s⁻¹	-	400
	Tempo / s	-	180

2.9.3. Montagem e teste do dispositivo

Após a obtenção dos filmes finos por *spin-coating*, depositou-se uma fina camada de alumínio (~200 nm de espessura) por evaporação em alto vácuo empregando um evaporador térmico da Balzers modelo BAE 250. Sobre os filmes foi colocada uma máscara para que o

recobrimento fosse efetivo somente em regiões específicas adequadas para o contato elétrico. Este procedimento foi realizado na sala limpa do Departamento de Física - UFMG. Os contatos elétricos foram realizados com fios de cobre e tinta prata.

O dispositivo foi testado em um simulador solar Abet TechnologiesSun 2000. O porta-amostra foi colocado em condição de vácuo e submetido à condição de iluminação AM 1,5 (padrão de intensidade de iluminação sobre uma superfície da Terra quando o ângulo de zênite do Sol é 48° a 1000 W m^{-2}). Curvas $I \times V$ (corrente x tensão) foram obtidas conforme descrito na literatura [72,73].

2.10. Caracterização cinética da decomposição térmica do híbrido

A exposição constante das células solares às condições do ambiente requer cada vez mais materiais que sejam resistentes às adversidades como sol, chuva, variação de umidade, dentre outros fatores. O superaquecimento dos painéis solares comprometem o bom funcionamento e rendimento desta fonte alternativa de energia. Desta forma, buscou-se o melhor entendimento, neste trabalho, da cinética de decomposição do híbrido MWCNT-TC-P3HT visando avaliar sua aplicabilidade em dispositivos solares. Esta etapa do trabalho foi realizada em colaboração com a profa. Rita de Cássia Sebastião, DQ/UFMG.

As análises termogravimétricas foram conduzidas em um equipamento TA Instruments TGA Q5000 do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes/DQ-UFMG. Protocolo de análise: $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$; atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 25 mL min^{-1}). As porcentagens de perda massa referente às contribuições na curva de DTG foram estimadas através da deconvolução da curva em cada sinal, por meio do software Origin 8.0.

As curvas TG não-isotérmicas (dinâmicas) para análises cinéticas foram obtidas nas razões de aquecimento 5,0; 7,5; 10 e $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em ar atmosférico e com fluxo de ar de 50 mL min^{-1} .

Os resultados obtidos para os intermediários e os híbridos serão apresentados em dois capítulos: (i) o primeiro abordando os materiais derivados de politiofenos e (ii) o segundo sobre os materiais derivados de polianilina.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Híbridos derivados de politiofeno

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES – HÍBRIDOS DERIVADOS DE POLITIOFENO

Nesta sessão do trabalho serão apresentados os resultados obtidos para os intermediários e híbridos derivados do tiofenos, P3HT e PEDOT, sendo: os intermediários MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-amina (MWCNT-DAP e MWCNT-TEPA), MWCNT-amina-ATC; dois híbridos derivados do P3HT, MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT; e dois híbridos derivados do PEDOT, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT.

Todos os materiais foram submetidos à análises físico-químicas, eletroquímicas e ópticas. Através da espectroscopia na região do infravermelho e a espectroscopia Raman será possível identificar os grupos funcionais em cada etapa da síntese dos híbridos. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X corrobora com a presença das funcionalizações e confirma a obtenção de híbridos MWCNT/polímero conjugado ligados covalentemente. A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão permitiu observar as modificações químicas na superfície dos nanotubos bem como a polimerização. Análise termogravimétrica permitiu o conhecimento da temperatura de degradação dos materiais, estimativa do grau de funcionalização e o aumento da estabilidade térmica dos MWCNT com as funcionalizações, parâmetros importantes para aplicação em célula solar. Estudos eletroquímicos de voltametria cíclica e impedância eletroquímica revelam a faixa de eletroatividade dos materiais e propriedades relevantes para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Foi calculado o bandgap dos híbridos pelo método de Tauc, utilizando análise de absorção óptica na região do ultravioleta. Por fim, foi realizado um estudo cinético de decomposição e posterior aplicação em camada ativa de célula solar do material que apresentou melhores propriedades nas caracterizações anteriores.

3.1. Caracterizações Físico Químicas

3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

Os espectros de infravermelho obtidos para os intermediários dos híbridos derivados de politiofeno estão apresentados na Figura 20. As atribuições referentes às bandas

observadas estão relacionadas na Tabela A.1. O espectro referente à etapa de oxidação (MWCNT-ox) mostrou uma banda em 3447 cm^{-1} que pode ser atribuída à deformação axial da ligação O-H e em 1708 cm^{-1} uma banda que pode ser associada ao estiramento C=O de ácido carboxílico. Após o acoplamento com a amina 1,3-diaminopropano (amostra MWCNT-DAP), observou-se bandas em 3592 e 3245 cm^{-1} que podem ser associadas ao estiramento N-H de amina e amida [74]. A banda de estiramento axial para N-C=O de amidas foi identificada em comprimentos de onda superior ao esperado para os MWCNT funcionalizados, podendo estar relacionado com a alta funcionalização da cadeia carbônica vizinha [75]. O espectro obtido para a funcionalização com tetraetileno pentamina (TEPA) (MWCNT-TEPA) e o posterior acoplamento do monômeros ATC, apresenta banda em 1375 cm^{-1} está associada à deformação C-H em complexos de etilenodiamina (-N-CH₂-) [76]. As estruturas das aminas DAP e TEPA possuem grupos funcionais similares que resultam em bandas próximas na análise por FTIR. A série de bandas presentes entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao estiramento C=C da estrutura do nanotubo de carbono [77].

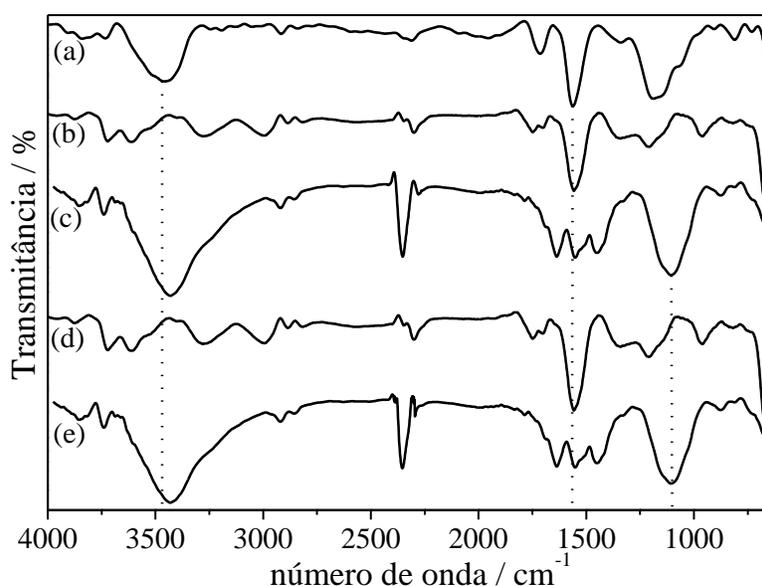


Figura 20: Espectros infravermelho obtidos para o MWCNT-ox (a) e para as amostras funcionalizadas MWCNT-DAP (b), MWCNT-DAP-ATC (c), MWCNT-TEPA (d) e MWCNT-TEPA-ATC (e).

A Figura 21 apresenta o espectro obtido para o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) puro e para os híbridos MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT. Nestes híbridos, o polímero foi crescido ligado ao MWCNT funcionalizado com um grupo tiofeno, a diferença entre estas

duas amostras está na cadeia amina antes da polimerização do P3HT; sendo o DAP para a amostra MWCNT-DC-P3HT e o TEPA para a amostra MWCNT-TC-P3HT.

Na Tabela A. 2 estão apresentadas as principais bandas identificadas e suas atribuições. O espectro obtido para o P3HT apresentou as bandas características de sua estrutura, conforme descrito na literatura [78]. A banda em 3447 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial O-H resultante da associação polimérica proveniente do processo de purificação deste polímero [75]. As amostras MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT apresentaram as bandas características associadas ao P3HT com a região $\sim 815\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à ligação C=C no plano em tiofeno β -substituído. Observou-se um deslocamento da banda referente ao estiramento C=O do MWCNT-DC-P3HT para número de onda menor em relação ao MWCNT-TC-P3HT, o que pode ser atribuído à maior influência da conjugação. As bandas associadas ao MWCNT/amina (DAP ou TEPA) também foram observadas para os híbridos, como o estiramento axial em $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ e a deformação angular N-H e o estiramento axial C-N em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ [74].

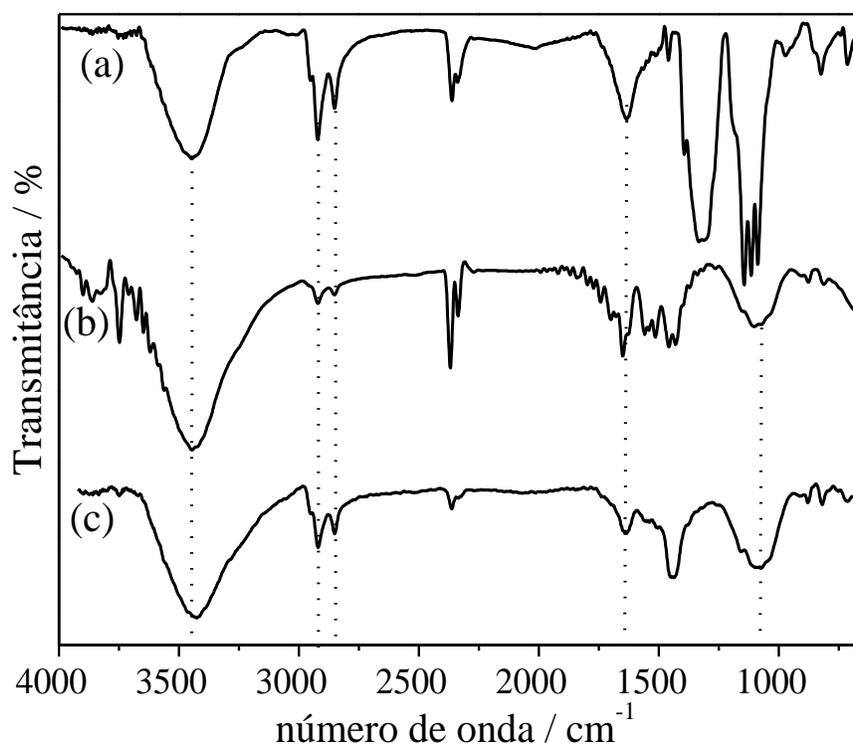


Figura 21: Espectros de infravermelho obtidos para o P3HT (a) e para os híbridos MWCNT-DC-P3HT (b) e MWCNT-TC-P3HT (c).

Na Figura 22 pode-se observar os espectros obtidos para o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) puro e para seus híbridos correspondentes, MWCNT-**DC**-PEDOT derivado contendo **DAP** em sua estrutura e MWCNT-**TC**-PEDOT derivado contendo **TEPA**. As bandas identificadas nestes espectros e suas atribuições podem ser visualizadas na Tabela A.3. O espectro obtido para o PEDOT apresenta as bandas características para a sua estrutura, conforme descrito na literatura [79–81]. Os híbridos MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT, derivados do PEDOT, revelam as bandas referentes ao polímero, além das bandas associadas aos modos vibracionais do MWCNT-amidas funcionalizados (DAP ou TEPA).

As três amostras em estudo apresentaram bandas em ~ 1064 , 1056 e 1062 cm^{-1} referentes ao estiramento C-O-C do grupo etilenodióxi [82]. Os resultados obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho corroboram para a comprovação da obtenção dos híbridos pretendidos.

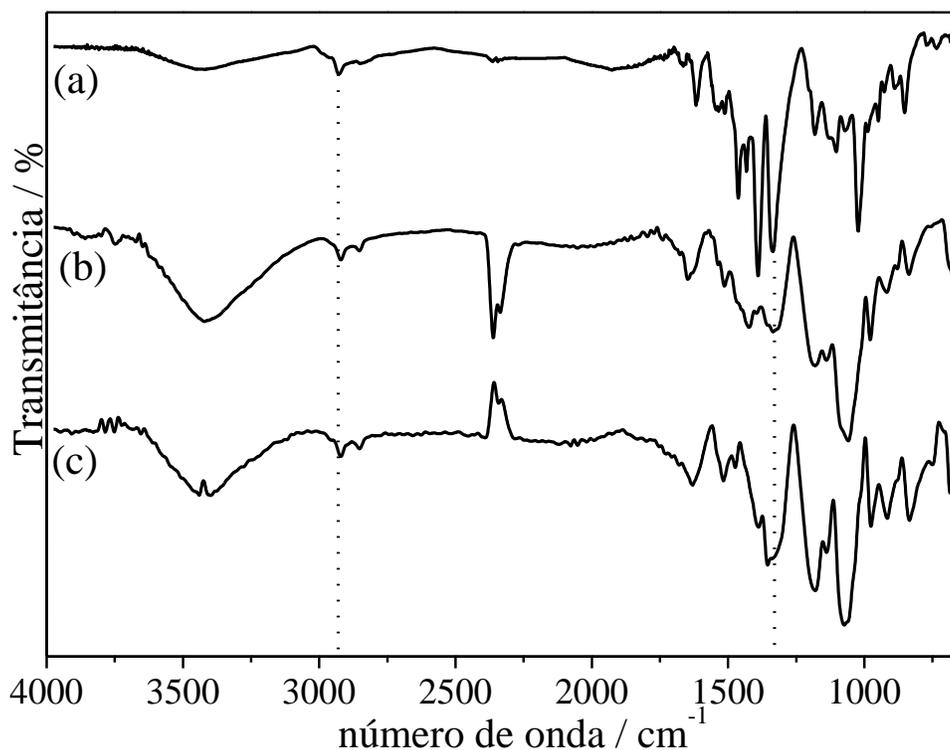


Figura 22: Espectros de infravermelho obtidos para o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) puro (a), e para os híbridos MWCNT-DC-PEDOT (b) e MWCNT-TC-PEDOT (c).

3.1.2. Espectroscopia de fotoelétron de raios – X (XPS)

Para confirmar o sucesso da síntese do polímero ancorado covalentemente na superfície do híbrido, foram realizadas medições XPS para os elementos primários de interesse, C1s, N1s, O1s e S2p, exibidos na Figura A.1 (Anexo II).

A

Figura 23 mostra os espectros de pesquisa XPS para todas as amostras das etapas de funcionalização MWCNT para obter o híbrido. Todas as amostras apresentaram picos de fotoemissão C 1s a ~ 284.5 eV. Os picos de O1s surgiram do passo de oxidação a ~ 532 eV, referente à formação da carbonila de amida. Os picos de N 1s ~ 398 eV foram observados nas amostras MWCNT-TEPA e MWCNT-TEPA-ATC, como esperado.

O espectro de XPS estendido do MWCNT puro apresentou apenas o pico de fotoemissão referente ao C 1s em ~285 eV, enquanto no espectro do MWCNT-ox, observou-se também um pico correspondente ao O 1s em ~532 eV. Nas amostras MWCNT-DAP, MWCNT-TEPA e MWCNT-amina-ATC, além dos sinais citados, observou-se também o pico do N 1s em ~400 eV [83,84]. Como em MWCNT-amina-ATC existe apenas uma unidade monomérica do tiofeno acoplada aos nanotubos, os picos de fotoemissão do S 2s e S 2p não foram observados, mas as ligações amídicas foram verificadas pela desconvolução dos espectros de XPS na região do C1s e do N 1s (Figura A. 1) [85,86].

Nos espectros de XPS do C1s para o MWCNT puro foram observados picos relacionados com as ligações C-C sp^2 das ligações conjugadas em 284,6 eV e C-C sp^3 e defeitos da superfície gráfica em 285,6 eV [29]. Além disso, ligações com oxigênio foram observadas em 286,3 eV (C-O-R) e 287,9 eV (C=O e C-O) [65], indicando a presença de alguns defeitos na estrutura dos nanotubos, resultado esse de acordo com o observado na espectroscopia Raman (banda D). Os espectros de XPS estendidos indicam que a quantidade de oxigênio nesta amostra é muito pequena, o que está de acordo com os resultados observados na caracterização térmica da amostra.

Após o tratamento ácido, verificou-se também um pico característico de ácidos carboxílicos em 288,8 eV. Em 290,6 eV foi observado um pico satélite que pode ser associado às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ [28]. Na Figura A. 1, verificou-se também um pico em 287,6 e 287,0 eV, respectivamente, de amida N-C=O.

O pico de fotoemissão na região do N1s em ~ 400.0 eV foi observado nos MWCNT-amino-modificados e no MWCNT com acoplamento do monômero tiofeno, conforme esperado. Nas amostras dos híbridos, porém, devido ao recobrimento dos nanotubos pelo polímero, a quantidade de nitrogênio observada nos espectros foi relativamente pequena (Tabela 5). A presença do pico em 400,5 e 399,9 eV de grupo amida foi identificado nos dois espectros de XPS N 1s, confirmando a ligação covalente entre a amina e os grupos carboxílicos em ambas as amostras. Após o ajuste dos picos de fotoemissão, duas contribuições foram observadas entre 398,0 e 404,0 eV, uma de amina e outra de amida [86,87]. No MWCNT-TEPA, as áreas dos picos de amina e de amida possuem valores próximos, enquanto no MWCNT-TEPA-ATC a área do pico correspondente à amida é maior que a da amina. A existência de picos relacionados com grupos aminas indica que parte dos monômeros não foram ligados covalentemente aos MWCNT.

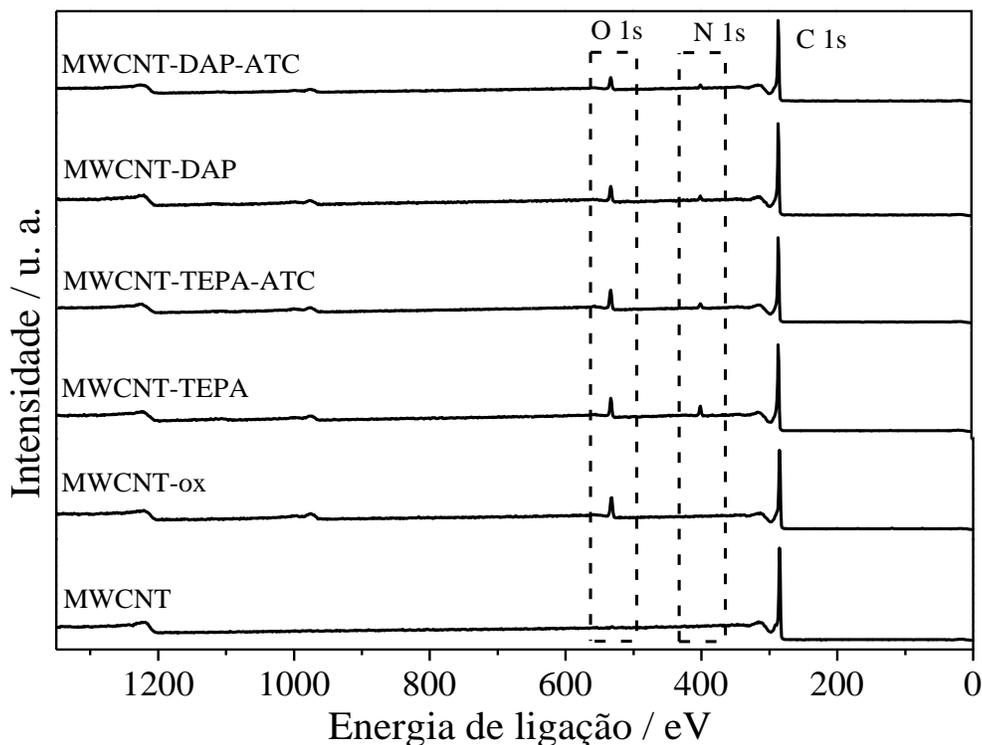


Figura 23: Espectros de XPS estendidos para o MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-TEPA, MWCNT-TEPA-ATC, MWCNT-DAP e MWCNT-DAP-ATC.

Tabela 5: Porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de MWCNT-ox, MWCNT-DAP, MWCNT-DAP-ATC, MWCNT-TEPA, MWCNT-TEPA-ATC.

MWCNT-	C 1s	O 1s	N 1s	S 2p
Puro	98,88	1,12		
Ox	89,65	10,35	-	-
DAP	89,97	6,78	3,25	-
DAP-ATC	90	6,1	3,2	0,07
TEPA	87,20	7,05	5,75	-
TEPA-ATC	87,8	9,16	2,94	0,1
DC-P3HT	88,03	2,8	1,19	8,7
TC-P3HT	87,32	5,04	0,6	7,04
DC-PEDOT	65,8	22,86	0,87	10,46
TC-PEDOT	64,51	23,68	1,43	10,38

Os espectros de fotoemissão de raios-X estendidos para os híbridos derivados do P3HT são apresentados na Figura 24-a e para os derivados do PEDOT na Figura 24-b. Nos híbridos derivados do P3HT, os picos de fotoemissão do S 2s em ~228 eV e S 2p em ~164 eV foram claramente observados [88,89], enquanto os picos referentes ao N 1s e O 1s tiveram sua intensidade reduzida consideravelmente, possivelmente devido à tendência de polimerização helicoidal do P3HT [54] em torno do funcionalizado por MWCNT, o que impede a detecção dos grupos de nitrogênio e oxigênio do híbrido.

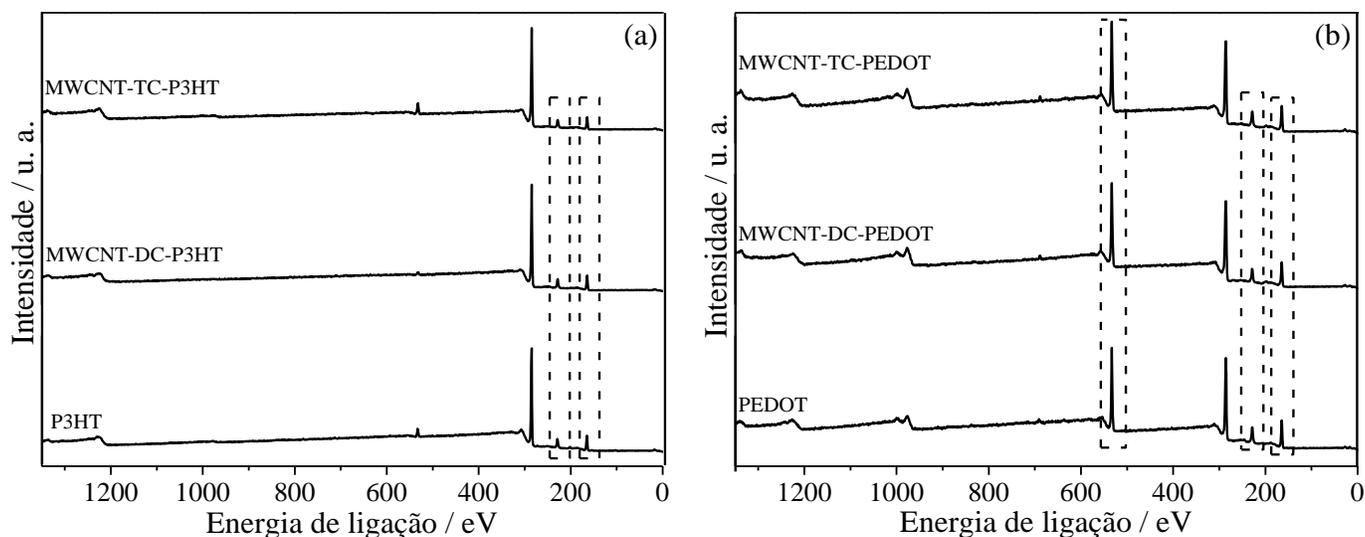


Figura 24: Espectros de XPS estendidos para (a) o P3HT, MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT; e para (b) o PEDOT, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT.

Os espectros de XPS para os elementos primários de interesse, C1s, N1s, O1s e S2p, exibidos para o PEDOT e seus híbridos estão apresentados na Figura A.3. Nota-se, para estes materiais, o aparecimento do grupo dioxano ~286,4 eV, característico do PEDOT.

A atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do C 1s para os híbridos estão apresentados na Tabela 6. A posição do pico do C 1s do átomo de carbono em todas os materiais estão centrados em ~284 eV (Figura A. 2 e Figura A. 3), exceto para o híbrido MWCNT-TC-P3HT que foi deslocado para maior energia de ligação em 0,5 eV, característicos de sistemas π -conjugados [83]. Os picos de C 1s associados com N e O estão em maiores energias de ligação do que os picos de C-C, C-S e C=C, que são próximos, devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos [84].

Tabela 6: Porcentagem atômica das atribuições dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do C 1s das amostras: MWCNT-DC-P3HT, MWCNT-TC-P3HT, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT.

Atribuições	DC-P3HT	TC-P3HT	DC-PEDOT	TC-PEDOT
C=C	41,31	53,19	19,38	15,99
C-C	37,31	28,32	10,31	10,78
C-S	12,87	7,85	11,12	11,32
C-N	3,60	3,94	9,10	10,10
C-O	1,76	2,22	32,58	32,74
N-C=O	1,93	1,62	6,81	9,08
C=O	0,32	1,64	5,10	5,10
COOH	0,28	0,74	2,93	2,72
Satélite	0,61	0,49	1,73	2,06

Os picos característicos de P3HT e PEDOT a ~ 228.3 eV e ~ 164.2 eV referentes à fotoemissão S 2s e S 2p, respectivamente, também aparecem para os híbridos, conforme Tabela 7.

Como proposto neste trabalho, a funcionalização covalente de MWCNT-TEPA com o monômero ATC via reação de microondas (livre de SOCl_2) foi eficiente. Este resultado pode ser explicado pelo aparecimento de C-S a 285,5 eV no espectro C 1s para MWCNT-TEPA-ATC e pelo aumento da proporção de grupos amida a ~ 400,4 eV pela análise de N 1s, MWCNT-TEPA e MWCNT-TEPA-ATC (Figura A.1). Mudanças estruturais derivadas do pico C-S em C 1s ao espectro do híbrido MWCNT-TC-P3HT em comparação com o

polímero P3HT e o significativo aumento percentual desse pico no híbrido sugerem polimerização covalente de P3HT no nanotubo de carbono.

Tabela 7: Atribuição dos picos de fotoemissão obtidos a partir da desconvolução dos espectros de XPS na região do S 2p das amostras: MWCNT-DC-P3HT, MWCNT-TC-P3HT, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT.

Atribuições	DC-P3HT	TC-P3HT	DC-PEDOT	TC-PEDOT
C-S (Tiofeno)	86,51	81,23	73,70	81,94
C-SO	9,15	15,92	19,0	12,92
C-SO_x	4,35	2,86	7,30	5,14

3.1.3. Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não invasiva, relativamente rápida e não destrutiva, muito utilizada em análises de CNT por revelar informações vibracionais, estruturais e eletrônicas destes materiais por meio da sensibilidade da técnica frente a sistemas de forte ressonância [49]. Tipicamente, os espectros dos CNTs apresentam as bandas D, G e G' [20]. As bandas D e D' estão associadas aos estiramentos da ligação C-C, o que indica um grau de desordem ou de defeitos nas paredes dos tubos, geralmente são observadas nas regiões de entre 1300-1400 cm⁻¹. A banda G está associada com os modos tangenciais de vibração das ligações gráficas do tipo sp² e pode ser observada na região entre 1500–1600 cm⁻¹. Já a banda G', relacionada com a cristalinidade dos CNT, é a representação de segunda ordem da banda D [90].

Os espectros Raman dos MWCNT funcionalizados estão apresentados na Figura 25. A razão entre as intensidades dessas bandas (I_D/I_G) é um parâmetro que indica o efeito de modificação nas estruturas dos CNTs [91,92]. Na Tabela 8 estão relacionados os valores para as quatro bandas características para nanotubos, as bandas D, G, D' e G', além dos valores I_D/I_G para cada curva. A banda D refere-se ao grau de desordem dos CNTs e é influenciado diretamente pelas funcionalizações [93].

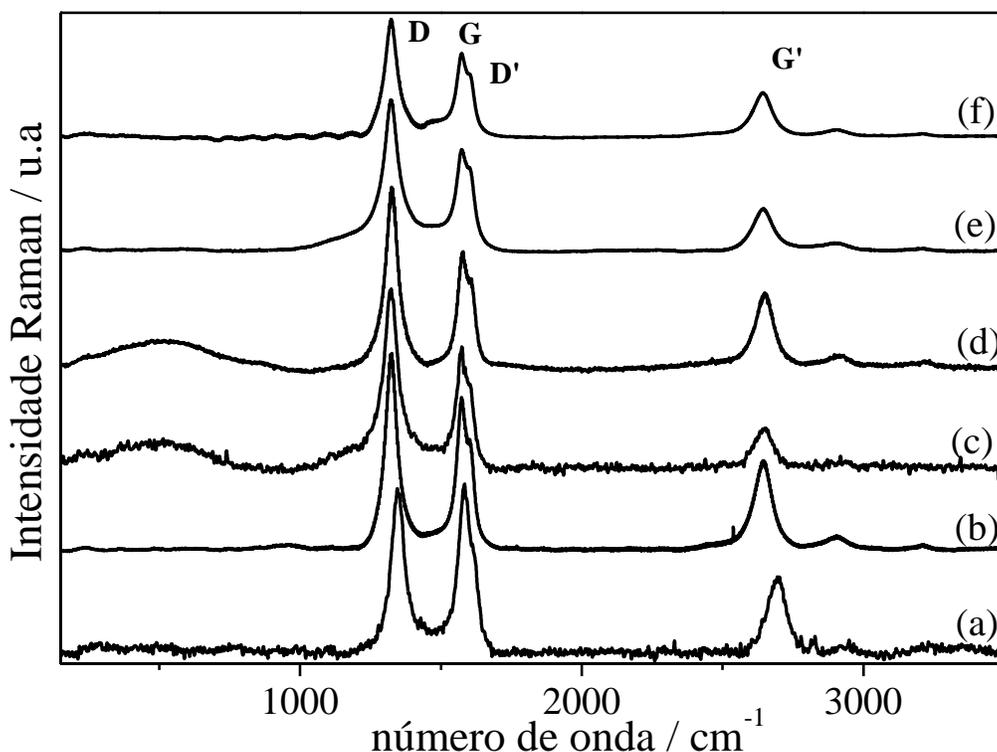


Figura 25: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNT-DAP (c) e os monômeros MWCNT-DAP-ATC (d), MWCNT-TEPA (e) e MWCNT-DAP-ATC (f). ($\lambda_0 = 633\text{nm}$).

Tabela 8: Dados obtidos dos espectros Raman para funcionalizações utilizando DAP e TEPA.

	Número de onda / cm^{-1}				I_D/I_G
	D	G	D'	G'	
MWCNT	1347	1592	1628	2698	0,99
MWCNT-ox	1320	1566	1619	2648	1,16
MWCNT-DAP	1320	1572	1619	2645	1,19
MWCNT-DAP-ATC	1329	1575	1619	2663	1,10
MWCNT-TEPA	1320	1575	1610	2645	2,56
MWCNT-TEPA-ATC	1318	1575	1604	2645	1,35

Observou-se um aumento da intensidade Raman da banda D, comparado à banda G, para todos os espectros. O tratamento ácido dos MWCNT é um processo agressivo e leva à formação de defeitos na estrutura dos tubos através da introdução de grupos funcionais nos sítios defeituosos já existentes na superfície induzindo a mudança de ligações de sp^2 para sp^3 . Esse fato está de acordo com o observado para a amostra MWCNT-ox, uma menor razão

I_D/I_G comparado ao nanotubo puro. O aumento na razão I_D/I_G para as demais etapas de funcionalização do MWCNT evidencia a incorporação de grupos funcionais na estrutura dos nanotubos de carbono.

Os espectros Raman para os híbridos derivados do P3HT e PEDOT estão apresentados nas Figuras 26 e 27, respectivamente. Estes espectros foram obtidos em condições ressonante, ou seja, com energia incidente de excitação ($\lambda = 532$ nm) próxima ao máximo de absorção das moléculas, de modo a obter espectros com maior intensidade das bandas [94].

A Figura 26 mostra os espectros Raman dos híbridos MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT. Os sinais Raman característicos do P3HT nos espectros dos híbridos estão na faixa de 600 a 1700 cm^{-1} [94]. Em adição, identificou-se as contribuições das bandas D, G e D' referente aos dos MWCNTs nos híbridos e as atribuições das bandas são apresentadas na Tabela A.4. As bandas associadas ao anel tiofênico foram identificadas em ~ 1450 cm^{-1} (estiramento simétrico C=C) e ~ 380 cm^{-1} (estiramento C-C do anel) sendo que ambas são sensíveis à extensão da deslocalização π -eletrônica (conjugação) e ao ordenamento das moléculas de P3HT. Observou-se que as bandas D e G dos híbridos deslocaram-se para um número de onda menor comparado ao MWCNT puro, o que pode ser atribuído à uma maior densidade eletrônica no orbitais antiligantes dos MWCNT por uma injeção de carga pelo P3HT, resultando em um maior comprimento de ligação C=C. Estes resultados corroboram com os dados de FTIR indicando a obtenção dos híbridos.

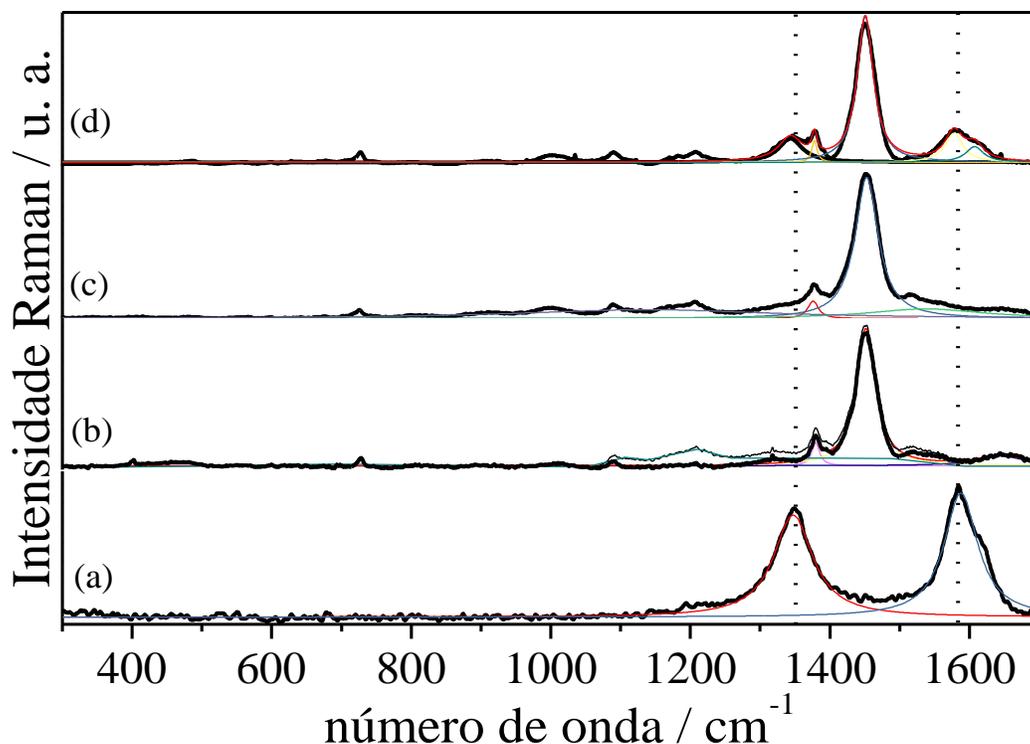


Figura 26: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a) e dos híbridos polymerizados com P3HT (b), MWCNT-DC-P3HT (c) e MWCNT-TC-P3HT (d). ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$).

A Figura 27 apresenta os espectros obtidos para os híbridos derivados do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT e as atribuições das bandas estão relacionadas na Tabela A.5. Os híbridos MWCNT-DC-PEDOT (DAP) e MWCNT-TC-PEDOT (TEPA) apresentaram as bandas características do polímero PEDOT descritas na literatura [79,82,95] e as bandas típicas do MWCNT.

A banda D' não foi identificada no espectro do MWCNT-TC-PEDOT, possivelmente devido ao aumento de simetria da molécula (maior cristalinidade). Os dois híbridos apresentaram uma banda em 1508 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico $C_\alpha=C_\beta$ vizinho à grupo epóxi [96]. A banda em $\sim 989 \text{ cm}^{-1}$ está associada à deformação vibracional proveniente de oxietileno, contribuindo para a confirmação da presença de PEDOT ligado aos MWCNT funcionalizados [96].

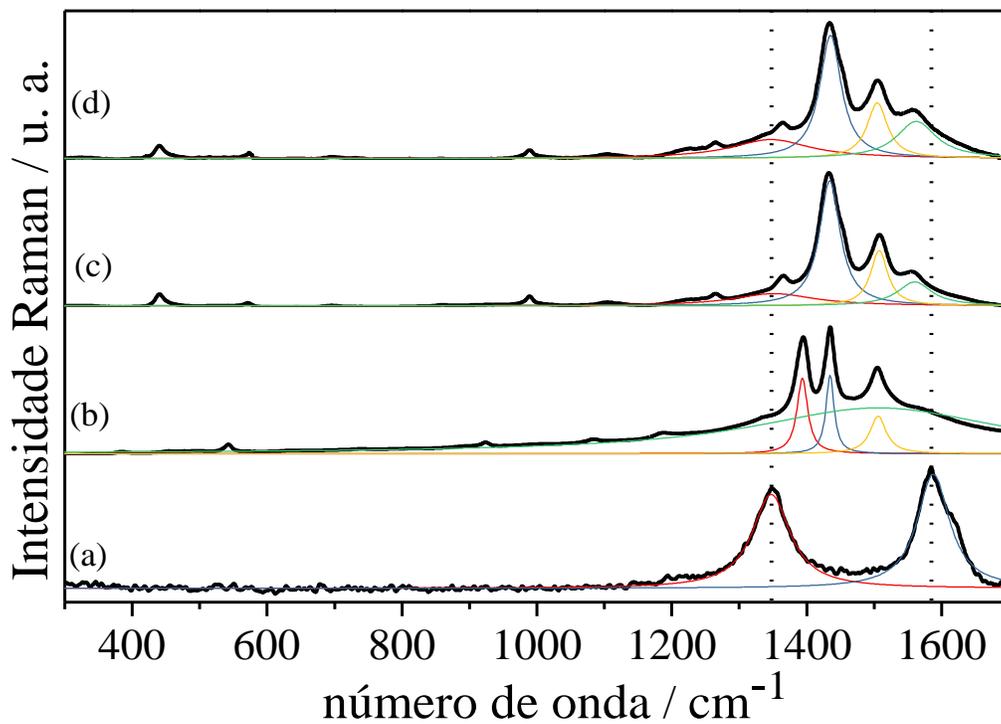


Figura 27: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a) e dos híbridos polymerizados com PEDOT, MWCNT-DC-PEDOT (b) e MWCNT-TC-PEDOT (c). ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$)

3.2. Microscopia eletrônica de transmissão

Para investigar a morfologia das amostras preparadas, as mesmas foram caracterizadas empregando a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O tratamento ácido da superfície de nanotubos é considerado um processo agressivo que causa a abertura das extremidades e/ou destruição das paredes mais externas dos nanotubos [97,98]. A metodologia de funcionalização ácida utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes - DQ/UFGM visando balancear a inserção dos grupos funcionais oxigenados e a minimização deste efeito de degradação da superfície dos nanotubos, mantendo a integridade das paredes do MWCNT. Na Figura 28 as micrografias MET são apresentadas para o MWCNT puro e para os MWCNT-ox.

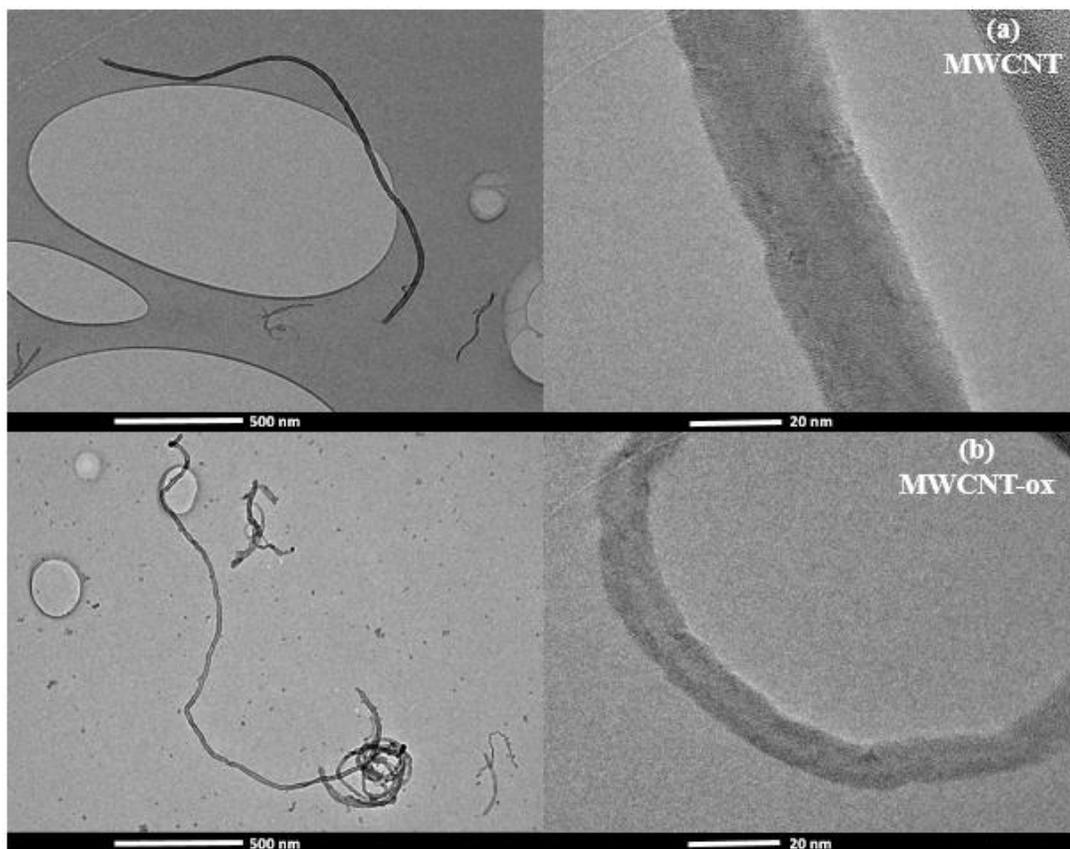


Figura 28: Micrografias MET em duas diferentes ampliações das amostras de (a) MWCNT puro e (b) MWCNT-ox.

Nas imagens apresentadas na Figura 28 observa-se a tendência dos MWCNT de formação de aglomerados. Nas imagens em maior resolução observou-se uma média de 10 tubos concêntricos com o diâmetro externo variando em torno de $9,0 \pm 1,0$ nm. Não foram observadas variações do diâmetro com a oxidação, contudo, o tratamento ácido proporciona uma melhor dispersão dos nanotubos de carbono devido a inserção de alguns pontos de defeitos formados na superfície.

Na Figura 29 estão apresentadas as imagens obtidas por MET para os híbridos em duas ampliações diferentes. Para todos os híbridos constatou-se um recobrimento dos MWCNT pelo polímero, de forma homogênea por toda a extensão do tubo [45]. Esta avaliação foi reproduzível para todas as imagens obtidas para estes materiais, cerca de vinte imagens.

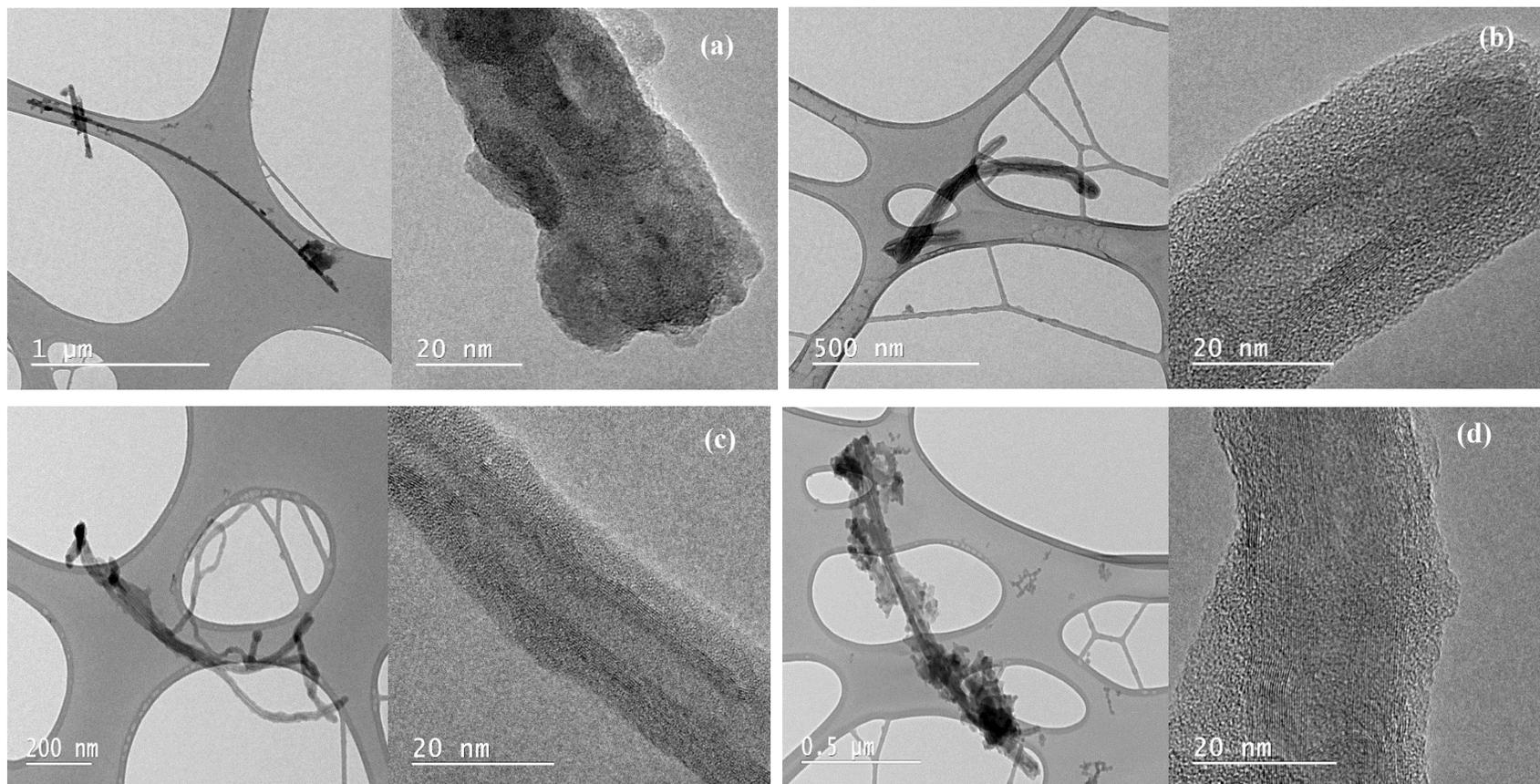


Figura 29: Micrografias MET para MWCNT-DC-P3HT (a), MWCNT-TC-P3HT (b), MWCNT-DC-PEDOT (c) e MWCNT-TC-PEDOT (d) em duas diferentes magnificações.

3.3. Caracterização térmica

A termogravimetria é uma análise que permite determinar a estabilidade térmica dos nanomateriais de carbono e obter informações a respeito do grau de funcionalização dos materiais após a inserção de novos grupos funcionais. As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas TG e DTG para as etapas de funcionalização dos MWCNTs.

O grau de funcionalização dos MWCNTs, neste trabalho, foi determinado de 120° até 400°C, referente à perda dos grupos funcionais da superfície dos nanotubos e do teor de resíduos carbonáceos (carbono amorfo) das amostras em atmosfera de ar sintético [99]. Na Tabela 9 estão relacionados os respectivos valores para porcentagem de funcionalização para estes materiais.

Pela análise das curvas termogravimétricas (curva TG) e de sua derivada (curva DTG) do MWCNT puro observou-se apenas um estágio de degradação entre 410 °C e 660 °C, com perda de massa de 96%. Como o intervalo de perda de massa é amplo, não foi possível descartar a presença de outros materiais de carbono, como carbonos amorfos e MWCNTs mais curtos e defeituosos que degradam entre 400 °C e 460 °C. O resíduo de 4% confirma a pureza informada pelo fornecedor.

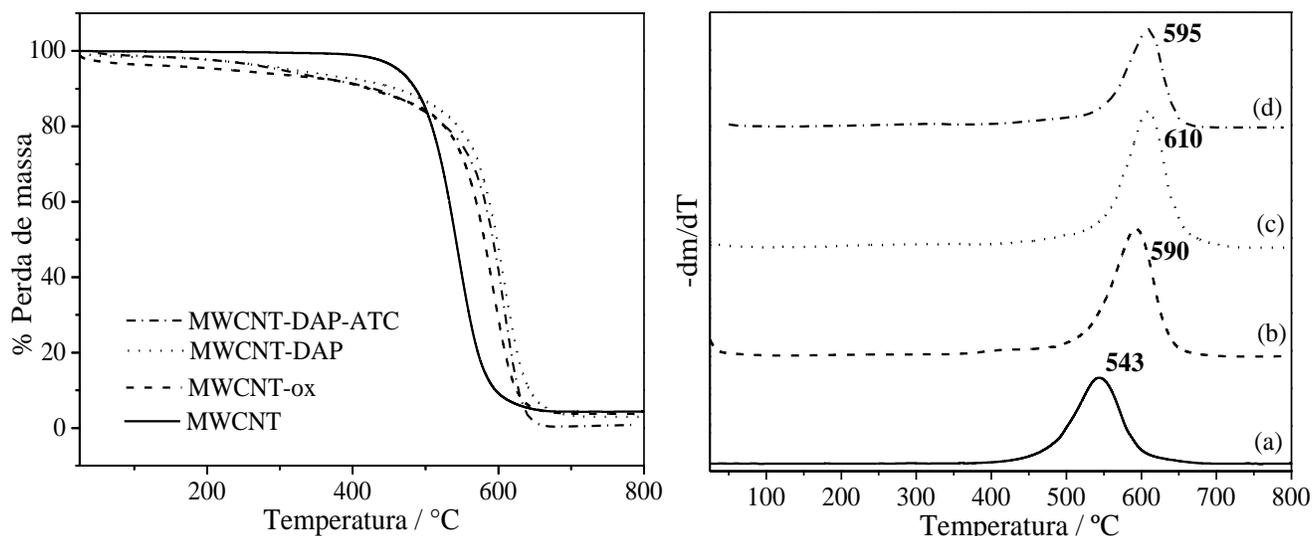


Figura 30: À esquerda: curvas TG dos MWCNTs funcionalizados com DAP. À direita: curvas DTG do MWCNT (a) e das funcionalizações MWCNT-ox (b), MWCNT-DAP (c) e MWCNT-DAP-ATC (d).

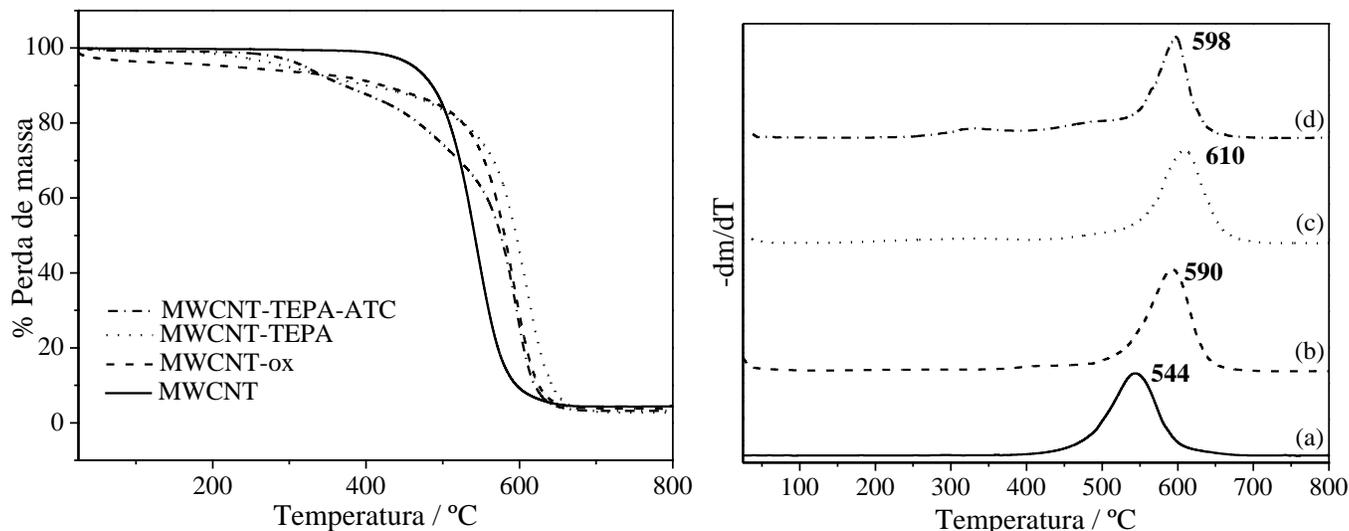


Figura 31: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs funcionalizados com TEPA. À direita: DTG do MWCNT (a) e das funcionalizações MWCNT-ox (b), MWCNT-TEPA (c), MWCNT-TEPA-ATC (d).

Tabela 9: Porcentagem de funcionalização dos MWCNTs funcionalizados com DAP, TEPA e ATC.

Amostra	Funcionalização / %
MWCNT-ox	5,0
MWCNT-DAP	5,8
MWCNT-DAP-ATC	7,2
MWCNT-TEPA	9,2
MWCNT-TEPA-ATC	11,5

À medida que as etapas de funcionalização ocorreram observou-se um aumento da estabilidade térmica das amostras em relação ao MWCNT puro, o que está relacionado com um aumento na porcentagem de funcionalização.

As curvas de TG/DTG do P3HT e dos híbridos contendo este polímero estão apresentados na Figura 32. Para o P3HT a curva DTG mostrou duas perdas de massa significativas em 313 °C e 476 °C associadas, respectivamente, à degradação térmica das cadeias alquil e principal, respectivamente [13,100,101]. Estes dois eventos de perda de massa do polímero puro (P3HT) foram observados nas curvas dos híbridos MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT, identificadas em 352 °C e 480 °C para o MWCNT-DC-P3HT, que em conjunto corresponderam à 55,6%; e em 350 °C e 453 °C para o MWCNT-TC-P3HT, que corresponderam a 57,8% de perda de massa. Isto indica que a proporção de MWCNT e

polímero conjugado é de aproximadamente 1:1. Os desvios desta proporção podem estar associados à sobreposição das curvas de degradação MWCNT e P3HT.

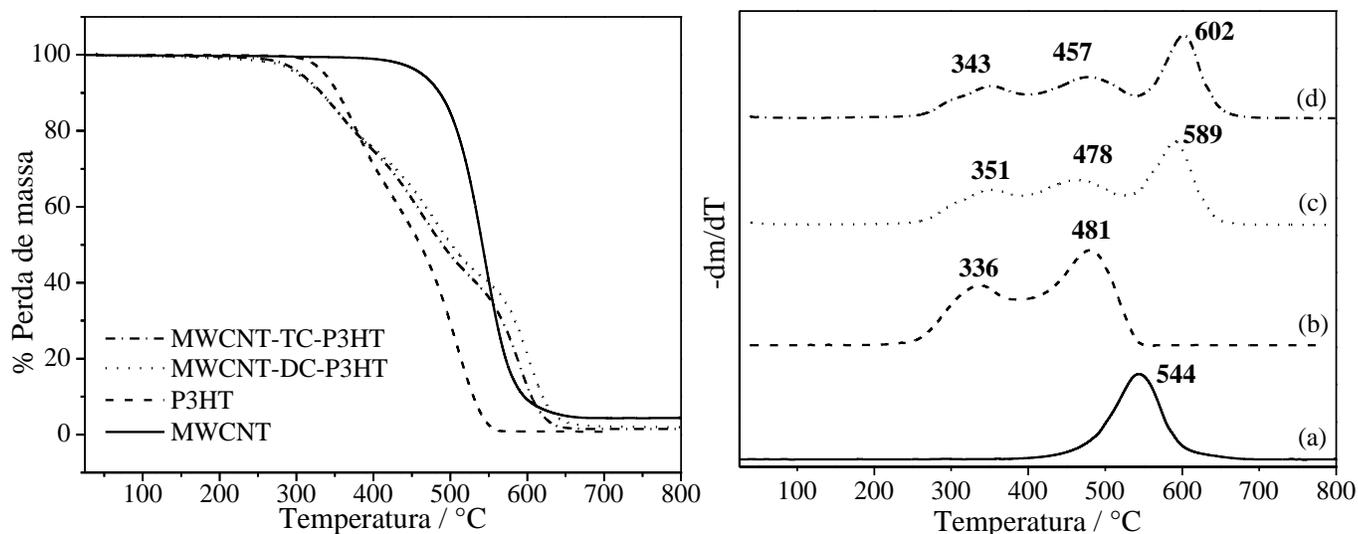


Figura 32: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs dos híbridos funcionalizados com P3HT. À direita: DTG do MWCNT (a), P3HT (b), MWCNT-DC-P3HT (c) e MWCNT-TC-P3HT (d).

As curvas de TG e DTG do PEDOT puro e dos híbridos contendo este polímero estão apresentados na Figura 33. Dois eventos foram registrados referentes à perda de massa do PEDOT, sendo eles em 338 °C e 486 °C. Os híbridos MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT apresentaram valores semelhantes ao da degradação térmica referente ao PEDOT. A perda de massa associada ao MWCNT, nestes híbridos, correspondeu a 32% e 25%, respectivamente. O MWCNT-DC-PEDOT apresentou menor estabilidade térmica comparado ao MWCNT-TC-PEDOT.

O híbrido contendo a amina DAP (MWCNT-DC-P3HT) apresentou maior estabilidade térmica frente ao MWCNT-TC-P3HT, contendo TEPA. Apesar disso, o híbridos do P3HT (Figura 32) e do PEDOT (Figura 33) que contém TEPA apresentaram um maior ganho de estabilidade comparado ao MWNCT, 58 °C e 82 °C, respectivamente. Observa-se que amina com maior cadeia carbônica e elétrons disponível formou híbridos com melhores propriedades térmicas.

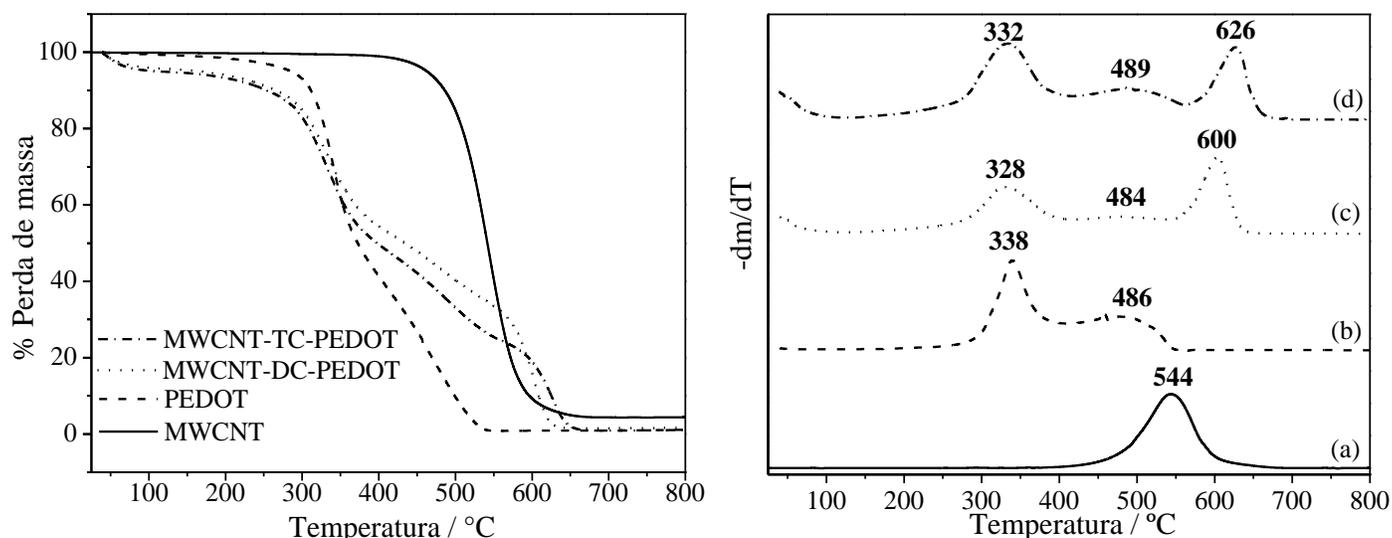


Figura 33: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs dos híbridos funcionalizados com PEDOT. À direita: DTG do MWCNT (a), PEDOT (b), MWCNT-DC-PEDOT (c) e MWCNT-TC-PEDOT (d).

3.4. Caracterização elétrica

Em paralelo às caracterizações físico química, térmica e eletroquímica dos híbridos preparados, foi também realizada a caracterização elétrica destas amostras para investigação do potencial de aplicação em células solares orgânicas.

As medidas de resistência (R) foram obtidas através do método de quatro pontas. A partir deste valores, foi possível determinar a resistividade (ρ) e a condutividade (σ) dos híbridos através das equações de 2 a 4), onde V é a tensão, i a corrente, ω a espessura e d o diâmetro, ambos da pastilha do híbrido [102].

$$\sigma = \frac{1}{\rho}; \quad (\text{Equação 3})$$

$$\rho = \frac{V}{i} \omega F_2 F_4; \quad (\text{Equação 4})$$

$$F_2 = \frac{\pi}{[\ln 2 + \ln\{[(d|s)^2 + 3][[(d|s)^2 + 3]\}]}, \quad (\text{Equação 5})$$

Onde F_2 é uma constante de correção aplicada às medidas de condutividade e F_4 uma correção relacionada com a espessura das pastilhas. Para valores de espessura menores que 0.4 mm, essa constante equivale a 1.

Os valores obtidos para condutividade dos híbridos estão relacionados na Tabela 10. A condutividade dos polímeros conjugados utilizados neste trabalho (P3HT e PEDOT) está

intimamente relacionada com a regioregularidade das cadeias (determinada nas medidas de 1H RMN – Anexo III) e com o processo de dopagem [64].

Segundo Musumeci e colaboradores [103], amostras contendo nanotubos de carbono mostram maior condutividade elétrica devido à alta contribuição dos nanomateriais para a formação de redes interconectadas MWCNT@PC. Relacionando este fato com os valores estimados para porcentagem de MWCNT nos híbridos pela análise termogravimétrica (TG), observa-se concordância com o previsto pelos autores citados acima. Pequenos desvios do esperado podem estar atribuídos à forma de interação entre os materiais, influenciando na transferência de carga e em seu comportamento elétrico.

Os híbridos que contém PEDOT apresentaram condutividade superiores em uma ordem de grandeza aos que contém P3HT. A presença de heteroátomos oxigênio nas unidades monoméricas do PEDOT aumentam significativamente a disponibilidade eletrônica no material, aumentando sua condutividade. O híbrido MWCNT-DC-PEDOT, que contém DAP, apresentou um valor 6 vezes maior ($6,08 \text{ S cm}^{-1}$) que o outro híbrido derivado do PEDOT, que pode ser explicado pela menor cadeia carbônica da amina DAP comparada à TEPA, implicando em maior mobilidade dos elétrons do polímero ao nanotubo de carbono, logo, maior interação entre o polímero/MWCNT.

Tabela 10: Parâmetros determinados na medida de condutividade de pastilha dos híbridos pelo método de quatro pontas.

	R / Ω	$\omega / 10^{-2} \text{ cm}$	$\rho / \Omega \text{ m}$	$\sigma / 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$
MWCNT-DC-P3HT	73,3	2,0	6,3	1,6
MWCNT-TC-P3HT	85,2	1,5	5,7	1,8
MWCNT-DC-PEDOT	4,4	0,8	0,2	60,8
MWCNT-TC-PEDOT	25,4	0,5	0,6	17,1

R = Resistência; ω = espessura da pastilha; ρ = Resistividade; σ = Condutividade

3.5. Caracterizações eletroquímicas

3.5.1. Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para conhecer o perfil redox dos híbridos em estudo. Durante o processo redox, o híbrido sofre oxidação, e o ânion do sal eletrólito é inserido em sua estrutura para manter a eletroneutralidade da amostra. Nos estudos realizados empregou-se 0,1 mol L⁻¹ perclorato de sódio (NaClO₄) como sal eletrólito em acetonitrila, sendo o íon ClO₄⁻ a espécie inserida na estrutura do híbrido durante o processo de oxidação do polímero [104].

As amostras de P3HT, PEDOT e seus híbridos foram estudadas em diferentes velocidades de varredura, entre 10 – 100 mV s⁻¹, e tiveram alguns parâmetros eletroquímicos avaliados como reversibilidade, perda de carga por ciclagem e mecanismo de transporte de massa através da curva $I_{pa} \times v^{1/2}$. Outros parâmetros avaliados foram potencial de pico anódico (E_{pa}); potencial de pico catódico (E_{pc}); potencial redox formal ($E^{0'}$), determinado pela relação $|(E_{pa} + E_{pc})/2|$; e a eficiência coulômbica (η_c), obtida pela razão entre as cargas anódica (Q_a) e catódica (Q_c) – determinadas pela integração dos voltamogramas. A eficiência coulômbica relaciona a quantidade de carga envolvida nos processos de oxidação (Q_a) e redução (Q_c). A partir deste parâmetro é possível dizer sobre a reversibilidade do sistema, sendo que, em um sistema reversível, $\eta = 1$, ou seja, a carga envolvida no processo de oxidação equivale à carga envolvida na redução.

Na Figura 34 estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o P3HT e os híbridos MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT a 50 mV s⁻¹. Parâmetros eletroquímicos foram extraídos dos voltamogramas e organizados na Tabela 11. Os processos eletroquímicos do P3HT ocorrem com a formação de estados polarônicos/bipolarônico, associados à extração de elétrons da estrutura eletrônica do polímero, resultando na formação do pico de oxidação, característico deste processo, centrado em 1,25 V. O P3HT e os híbridos apresentaram perfil redox semi-reversível, confirmado pelo valor de eficiência coulômbica (η) próxima de 1. Os híbridos MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT apresentaram $E^{0'}$ próximos, respectivamente de 0,27 V e 0,12 V, valores menores do que o observado para o P3HT puro (0,38 V). O abaixamento do potencial redox formal para estes híbridos pode ser atribuído a

possíveis interações do polímero com a rede de MWCNT funcionalizado. O híbrido MWCNT-TC-P3HT apresenta potencial de redução significativamente menor que do P3HT, indicando uma contribuição positiva dos MWCNT durante o processo de reinjeção de cargas durante a redução. A ampla faixa de estabilidade observada para os híbridos e a redução no valor do E_{pc} e E^0 indicam uma contribuição positiva dos MWCNT no híbrido, evidenciando maior disponibilidade eletrônica ao longo do material.

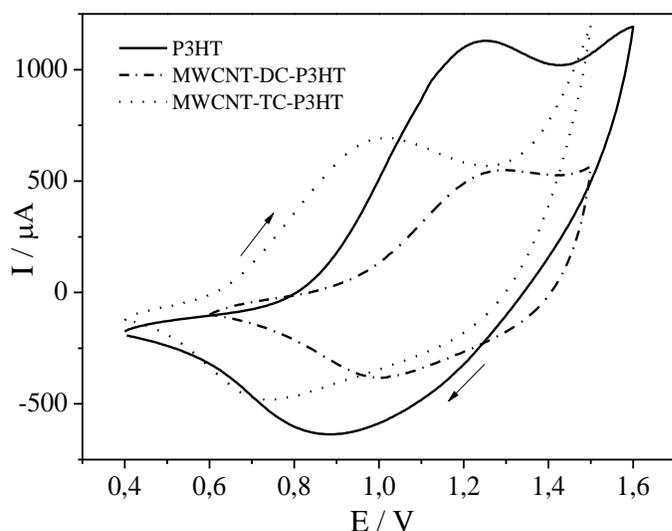


Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos para o P3HT e seus híbridos a 50mV s^{-1} .

	P3HT	DC	TC
E_{pa} / V	1,25	1,27	1,0
E_{pc} / V	0,87	1,0	0,78
$I_{pa} / \mu\text{A}$	1133	550	695
E^0 / V	1,06	1,13	0,86
η	1,4	1,1	1,3

Figura 34: Voltamogramas cíclicos para o P3HT e seus híbridos a 50mV s^{-1} . Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; $\text{Et}=\text{Pt}$, $\text{Ec}=\text{Pt}$, $\text{ER}=\text{Ag}/\text{Ag}^+$.

Na Figura 35-a está apresentado um gráfico da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Observa-se uma dependência linear tanto para o P3HT quanto para os híbridos, isto significa que as reações redox para estes híbridos dependem da difusão de íons dopantes em direção à superfície do eletrodo. O fato dos dados experimentais não passarem pela origem indica a presença de corrente residual. O híbrido MWCNT-TC-P3HT apresentou um melhor ajuste da curva ($R^2 = 0,9714$) comparado ao híbrido do P3HT que contém DAP ($R^2 = 0,8842$), podendo ser atribuído à formação de uma melhor rede interconectada MWCNT@PC na presença da funcionalização com TEPA.

A estabilidade eletroquímica dos híbridos foi avaliada através do estudo de perda de carga por ciclagem dos híbridos, 60 ciclos a 50 mV s^{-1} , Figura 35-b. À partir dos dados obtidos foi calculada a capacitância retida na ciclagem eletroquímica, conforme Equação (6) [105]:

$$\%C = \frac{\int Idv}{2S \times \Delta V \times v} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

sendo C a capacitância do materiais, $\int Idv$ a área sob as curvas (voltamogramas), S a área do eletrodo de trabalho, ΔV a janela eletroquímica e v a velocidade de varredura, obtendo-se as curvas apresentadas na Figura 35-B. Foi observada uma maior estabilidade eletroquímica para o híbrido MWCNT-TC-P3HT frente ao outro híbrido e ao polímero puro, com uma diferença de até 32% no 17º ciclo. O P3HT apresentou menor retenção da capacitância do primeiro para o segundo ciclo, em torno de 15%, enquanto para seus híbridos, contendo DAP e TEPA, esta perda foi de 8% e 5%, respectivamente.

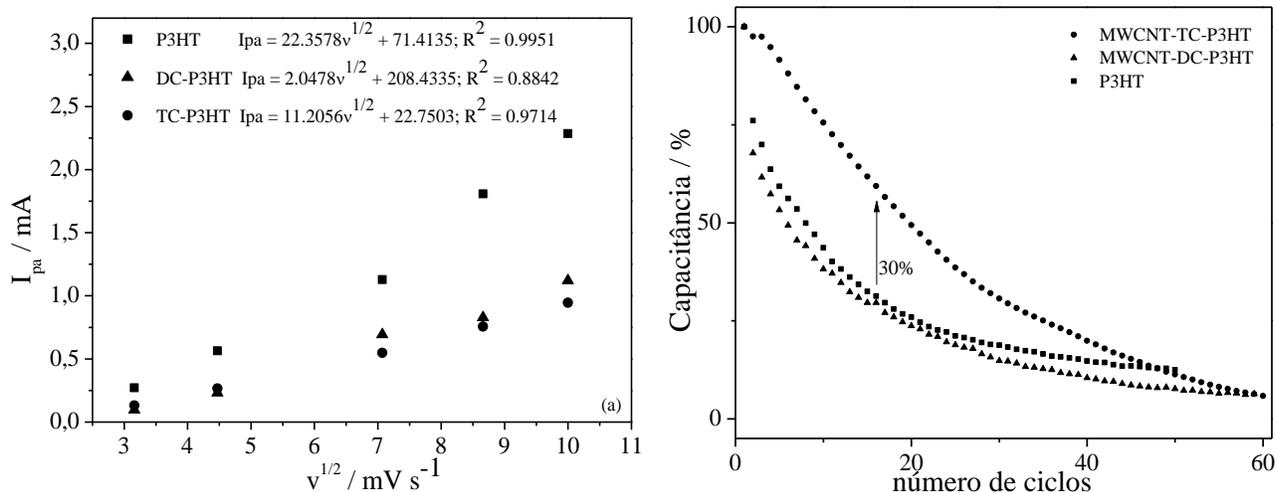


Figura 35: (a) Variação da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função do raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e (b) estudo de perda de carga por ciclagem para o P3HT(■), MWCNT-DC-P3HT (●) e MWCNT-TC-P3HT (▲). $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; Et=Pt, Ec=Pt, ER=Ag/Ag⁺.

Os voltamogramas para os híbridos derivados do PEDOT e os parâmetros eletroquímicos à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} estão apresentados na Figura 36 e Tabela 12, respectivamente. Os valores de potencial de pico anódico (E_{pa}) para os híbridos MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT foram inferiores ao do polímero puro, indicando obtenção de materiais com melhorias no processo redox. Estes híbridos apresentaram comportamento quase-reversível, com η próximo de 1. O perfil redox destes materiais possui um caráter mais capacitivo (voltamograma em formato de “caixa”) comparado ao P3HT e seus derivados híbridos.

O valor de potencial redox formal (E^0) para os híbridos MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT terem sido menores do que para os híbridos derivados do P3HT pode ser atribuído ao efeito indutivo doador de elétrons do grupo etiledioxi presente no PEDOT e ao efeito doador mesomérico dos átomos de oxigênio. Além disso, os híbridos derivados do P3HT possuem contribuição do efeito retirador de elétrons da cadeia alquil [106]. O MWCNT-TC-PEDOT possui a TEPA em sua estrutura, que possui três átomos de nitrogênio (N) a mais que a DAP presente no MWCNT-DC-PEDOT. Sendo assim, a contribuição pela interação do nitrogênio com a cadeia polimérica e a possível contribuição por efeito indutivo doador deste elemento químico é maior, resultando em menor E^0 .

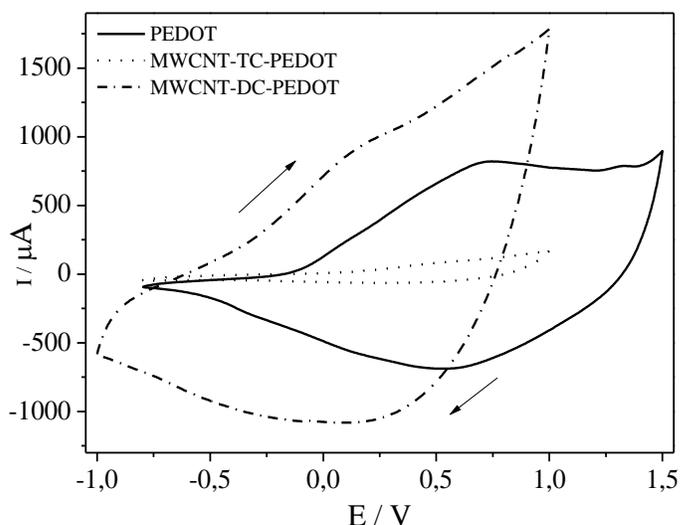


Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos para o PEDOT e seus híbridos a 50 mV s^{-1} .

	PEDOT	DC	TC
E_{pa} / V	0,72	0,53	0,16
E_{pc} / V	0,56	0,43	0,20
$I_{pa} / \mu\text{A}$	822	94	929
E^0 / V	0,64	0,48	0,18
η	1,08	1,01	0,92

Figura 36: Voltamogramas cíclicos para o PEDOT e seus híbridos a 50 mV s^{-1} . Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; Et=Pt, Ec=Pt, ER=Ag/Ag⁺.

Na Figura 37-a está apresentado um gráfico da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função do inverso da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Os híbridos MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT apresentaram bom ajuste linear ($R^2 > 0,99$), indicando que os processos redox são limitados pela difusão dos íons dopantes em direção à superfície do eletrodo. O PEDOT apresentou um grande desvio da linearidade, indicando que há influência do transporte de massa em seu mecanismo eletroquímico, atuando de uma forma mais complexa.

A estabilidade eletroquímica dos híbridos foi avaliada através do estudo de perda de carga por ciclagem dos híbridos, 100 ciclos a 50 mV s^{-1} , Figura 37-b. Também foram

calculados os valores de capacitância conforme Equação 1, obtendo-se as curvas apresentadas na Figura 37-b. Observação uma similaridade e superioridade (12% maior no 11º ciclo) dos híbridos em relação ao polímero puro quanto à porcentagem de capacitância, não havendo diferença específica entre os novos materiais neste aspecto.

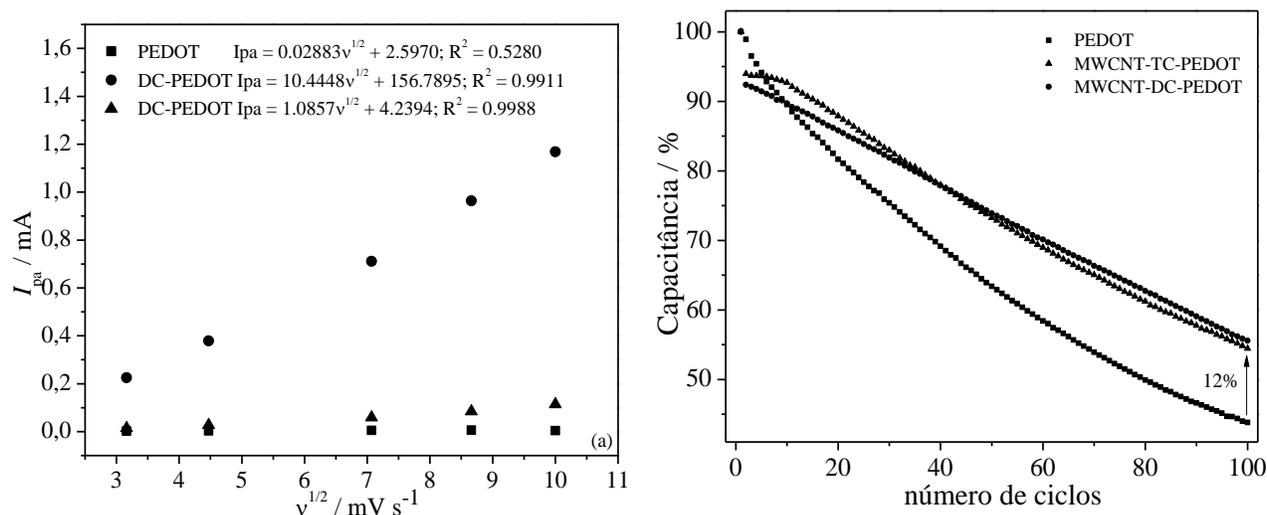


Figura 37: (a) Variação da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e (b) estudo de perda de carga por ciclagem para o PEDOT (■), MWCNT-DC-PEDOT (●) e MWCNT-TC-PEDOT (▲). $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$; Et=Pt, Ec=Pt, ER=Ag/Ag⁺.

Em geral, o híbrido MWCNT-TC-P3HT apresentou características eletroquímicas superiores aos demais híbridos derivados do tiofeno, como maior eficiência coulômbica (η), melhor reversibilidade e menor potencial de oxidação. Desta forma, este híbrido é o mais atrativo para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Todos os híbridos derivados do tiofeno, tanto do P3HT quanto do PEDOT, apresentaram propriedades eletroquímicas melhoradas em relação aos polímeros puros, ressaltando a obtenção de novos materiais mais promissores.

3.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. Atualmente, a EIE é

utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos. As reações na interface eletroquímica abrangem tópicos tais como a natureza da interface eletrodo-solução, termodinâmica e cinética de reações de eletrodo, bem como efeitos de transporte de massa. Por sua vez, as reações eletroquímicas são, em essência, reações químicas e como regra ocorrem de acordo com princípios químicos gerais.

Os processos observados em altas frequências são os mais rápidos e, dependendo da faixa de frequências, podem ser relacionados com transporte mais eficiente de elétrons. Já aqueles observados em baixas frequências são os processos mais lentos que, dependendo da faixa de frequências, são associados com o transporte de cargas elétricas limitado por diferentes fases ou defeitos dentro do material semicondutor, que leva à existência de polarização e, portanto, com fenômeno capacitivo em paralelo. No caso da transferência de elétrons muito rápida, o espectro de impedância inclui apenas a parte linear, enquanto os processos de transferência de elétrons mais lentos, geralmente exibem um semicírculo.

Na Figura 38 estão apresentadas as os diagramas de Nyquist obtidos para o P3HT e os híbridos derivados, MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT. No detalhe à direita desta figura está apresentada a região de alta frequência. Estes experimentos foram conduzidos com as amostras na forma de filmes finos dispostos sobre eletrodos de platina na presença de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$.

Na região de alta frequência é possível observar os mecanismos envolvidos na interface eletrodo/eletrólito. O primeiro ponto de interceptação ao eixo X, Z_{re} , refere-se à esta resistência de interface, chamado R_1 (conforme circuito apresentado na Figura 38, determinado pelo programa Zview). O eletrólito tem papel importante no sistema eletroquímico, sendo que alguns fatores como mecanismo de protonação/desprotonação e o raio de solvatação do íon influenciam na molhabilidade do material. Para os três materiais, P3HT e os híbridos MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT, não houve uma diferença significativa de R_1 , indicando que eles são igualmente influenciados pelo efeito do eletrólito e que $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$ é efetivo para aplicação nestes materiais.

A resistência de transferência de carga (R_{CT}) está associada a uma capacitância em paralelo que forma o semicírculo no gráfico de Nyquist, conforme apresentado no circuito. O

híbrido contendo TEPA apresentou a menor R_{CT} , logo, maior condutividade elétrica e difusão dos íons (eletrólito) no híbrido comparado ao polímero puro e ao híbrido contendo DAP e pode ser atribuído à maior disponibilidade eletrônica em TEPA.

O polímero P3HT apresentou perfil mais resistivo em regiões de baixa frequência do que seus híbridos, o que corrobora com o fato de que a presença de nanotubos de carbono favorecem o transporte de carga nos híbridos [13,65].

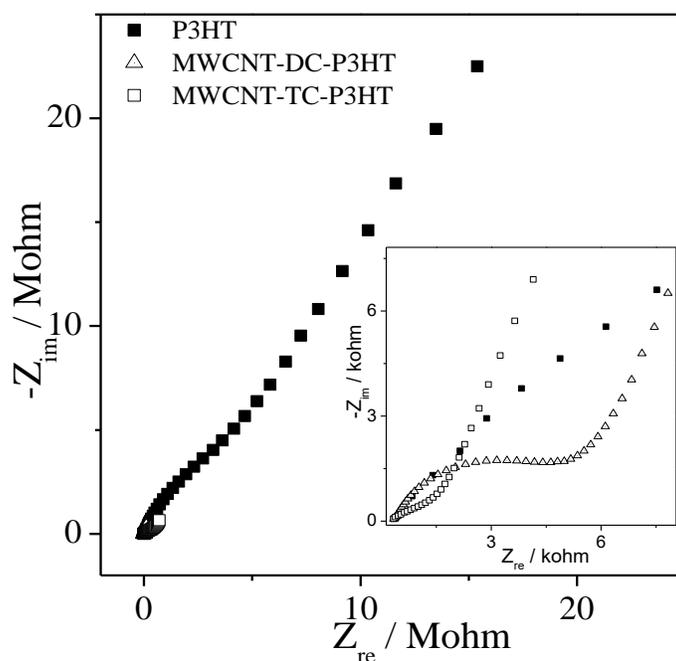


Figura 38: Diagramas de Nyquist para o P3HT e seus híbridos derivados. No detalhe está apresentada a ampliação a região de alta frequência.

Na Figura 39 estão apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para o PEDOT e os híbridos derivados, MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT. No detalhe à direita desta figura está apresentada a região de alta frequência. Estes experimentos também foram conduzidos com as amostras na forma de filmes finos dispostos sobre eletrodos de platina na presença de eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$.

Assim como para o P3HT e seus híbridos, a diferença para R_1 para o PEDOT e seus híbridos não foi expressiva, indicando que eles são igualmente influenciados pelo efeito do eletrólito e que $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$ é efetivo para aplicação nestes materiais.

O semi-círculo que caracteriza o processo de transferência de carga (R_{CT}) foi observado com menor valor para o PEDOT, referente à uma difusão mais profunda de íons do eletrólito

no interior do material comparação com os outros casos. Este polímero possuem heteroátomos em sua estrutura que formam o grupo dioxano, ligado ao anel tiofeno, e conferem rigidez à estrutura do material. Ao ser polimerizado e ligado covalentemente ao MWCNT-funcionalizado, esta característica confere menor mobilidade eletrônica pela estrutura e, portanto, maiores valores de R_{CT} .

Na região de baixas frequências em espectros de impedância, é estudado o comportamento do eletrodo, como resistência e capacitância. Observa-se que apenas o híbrido MWCNT-DB-PEDOT tem seu sistema limitado por resistência, os PEDOT e o híbrido contendo TEPA são limitados por processos capacitivos (curvas mais inclinadas, tendendo à 90°).

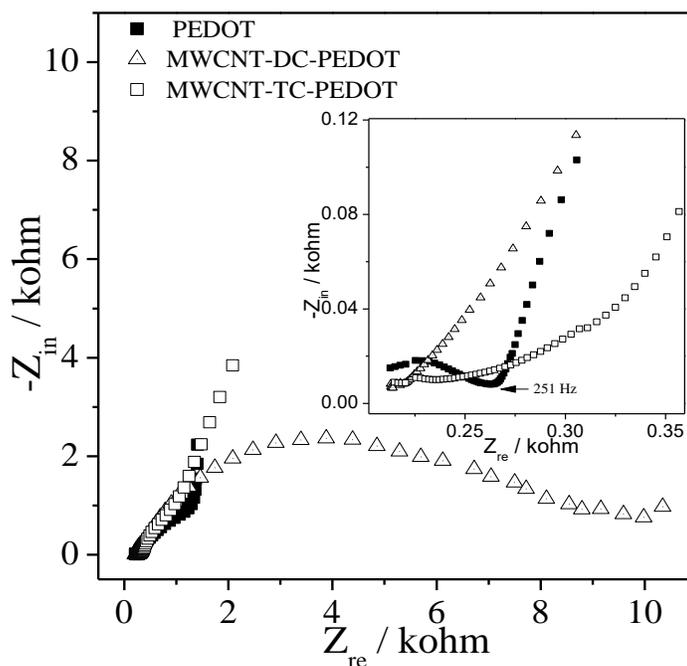


Figura 39: Diagramas de Nyquist para o PEDOT e seus híbridos derivados. No detalhe está apresentada a ampliação a região de alta frequência.

Os resultados de espectroscopia de impedância para estes materiais estão de acordo com os resultados de condutividade elétrica obtidos pelo método de 4 pontas. Para os híbridos derivados do P3HT, o que contém TEPA tem a melhor condutividade enquanto para os derivados do PEDOT a melhor condução acontece no híbrido contendo DAP.

3.6. Caracterização óptica

3.6.1. Caracterização por espectroscopia UV-Vis e fluorescência

As propriedades ópticas possuem grande relevância no estudo de materiais para aplicação como camada ativa de OPV por tornar possível o conhecimento das transições eletrônicas envolvidos quando o material é excitado por uma fonte de energia [107,108], a fim de alcançar maior eficiência de conversão de energia. Os híbridos preparados neste trabalho são característicos de um sistema doador-aceptor, onde o PC atua como doador de elétrons, e o MWCNT como acceptor.

Os híbridos derivados do P3HT e PEDOT, bem como estes polímeros puros, foram submetidos à análise de espectroscopia na região do ultravioleta- visível em solução orgânica (clorofórmio), à temperatura ambiente. Através destas análises verificou-se os máximos de absorção e de emissão em solução, e o ‘onset’ de transição $E_{\pi-\pi^*}$, determinado pela tangente à região de baixa energia, apresentados na Tabela 13. As curvas de absorção e emissão óptica para todos os híbridos preparados estão apresentadas na Figura 40.

O P3HT apresenta absorção no violeta em 412 nm (3,01 eV) e emissão no laranja em 568 nm (2,18 eV) [109,110]. Os híbridos MWCNT-DC-P3HT (Figura 38-a) e MWCNT-TC-P3HT (Figura 38-b) mostraram um máximo de absorção em 440 nm (2,82 eV), 445 nm (2,88 eV) e 487 nm (2,62 eV), respectivamente, sendo esta banda referente à transição $\pi-\pi^*$ das cadeias conjugadas do polímero P3HT [111]. O híbrido MWCNT-TC-P3HT apresentou um maior deslocamento batocrômico (“*red shift*”), de ~ 40 nm (~0,2 eV), quando comparado ao híbrido MWCNT-DC-P3HT, indicando que o sistema eletrônico daquele híbrido, contendo a amina TEPA, possui uma maior extensão de conjugação eletrônica do que o que contém DAP. Os dois híbridos apresentaram deslocamento batocrômico em relação ao P3HT puro, atribuído ao aumento da extensão da conjugação e, conseqüentemente, à maior deslocalização dos elétrons ao longo do híbrido, resultante da ligação covalente entre MWCNT/PC.

O comportamento acceptor de elétron do MWCNT pode ser avaliado pela análise do espectro de emissão dos híbridos. O MWCNT atua como uma armadilha de elétrons, resultando numa diminuição da intensidade do espectro de emissão (*quenching*). As curvas de emissão foram normalizadas para minimizar este efeito.

Os espectros de emissão para o MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT apresentaram banda de emissão na região do laranja, com banda em ~572 nm e um ombro discreto em ~620 nm. Segundo a literatura, este máximo de emissão na região de 570 nm está associado à transição $\pi-\pi^*$ das transições eletrônicas em P3HT e o ombro em cerca de 630 nm corresponde ao decaimento radiativo dos éxcitons entre os estados intermediários do polímero [72]. O deslocamento hipsocrômico da banda de emissão dos híbridos comparados ao P3HT puro pode ser relacionado a um menor empacotamento das cadeias e a perda de polaridade, resultando numa menor sobreposição dos orbitais e conseqüentemente num desvio do sinal para o azul (deslocamento hipsocrômico) [112].

Os espectros de absorção óptica/emissão para as amostras MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT, contendo PEDOT, têm suas curvas de absorção e emissão apresentadas nas Figura 40-c e Figura 40-d, respectivamente. O polímero puro apresenta um máximo de absorção em 568 nm (2,18 eV), associado à presença dos dois átomos de oxigênio em sua estrutura [60]. Para os dois híbridos identificou-se um sinal no violeta em ~300 nm (3,9 eV) associado à transição $\pi-\pi^*$ do PEDOT [113], sendo este mais intenso e melhor definido para o MWCNT-DC-PEDOT. Esta mesma amostra apresentou outro máximo de absorção largo em 400 nm (3,1 eV) se estendendo até ~450 nm (2,75 eV), associado ao PEDOT. Já nos espectros de emissão, o MWCNT-DC-PEDOT apresentou um sinal em 500 nm (2,5 eV) e o MWCNT-TC-PEDOT em 360 nm (3,4 eV) com um pequeno ombro em 374 nm (3,3 eV).

Tanto o MWCNT-DC-PEDOT quanto o MWCNT-TC-PEDOT apresentaram deslocamento hipsocrômico em relação ao polímero puro, PEDOT. Este fato pode ser atribuído à baixa solubilidade deste polímero em clorofórmio e na maioria dos solventes orgânicos o que é conhecido na literatura [114]. O MWCNT-DC-PEDOT, proveniente de MWCNT-DAP, apresentou menor valor *onset* das transições $\pi-\pi^*$ comparado ao MWCNT-TC-PEDOT, indicando que a amina de menor cadeia DAP comparado ao TEPA (MWCNT-TC-PEDOT) favoreceu a formação de redes mais interconectadas.

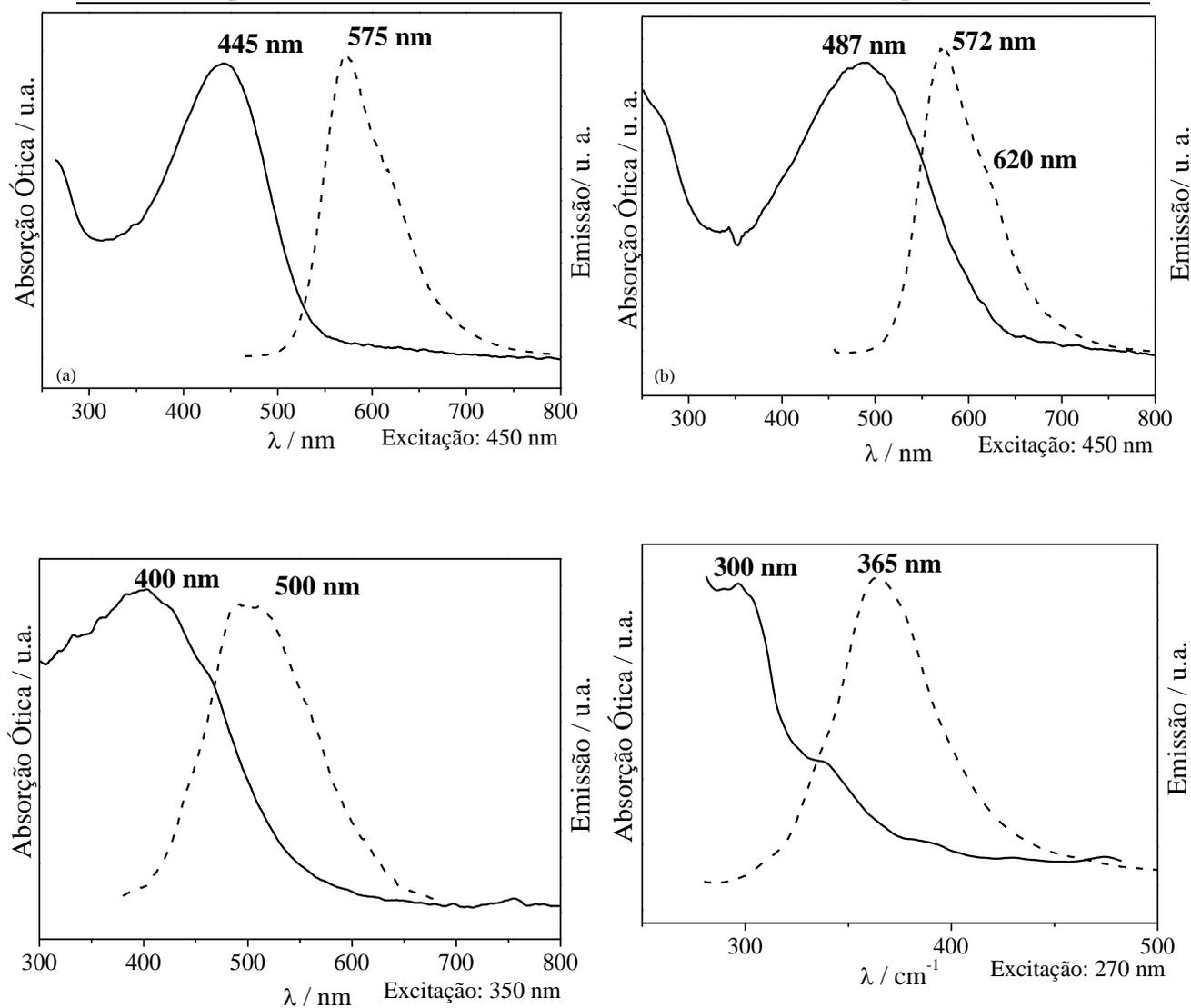


Figura 40: Curva de absorção óptica e emissão para os híbridos MWCNT-DC-P3HT (a), MWCNT-TC-P3HT (b), MWCNT-DC-PEDOT (c) e MWCNT-TC-PEDOT (d).

A diferença de energia observada entre os máximos dos espectros de absorção e emissão é conhecida como deslocamento de Stokes. Este deslocamento é consequência da rápida relaxação da espécie excitada para níveis vibracionais mais baixos. Somado a este efeito têm-se a influência das interações específicas molécula-solvente, formação de complexos e transferência de energia que também contribuem para este deslocamento [115]. Reunidos, estes fatores justificam a não sobreposição total dos espectros de absorção e emissão. Quanto maior o deslocamento de Stokes, menor a interferência no espectro de emissão da luz incidida [112]. Os deslocamentos encontrados para as amostras estão resumidos na Tabela 13. Os maiores deslocamentos observados foram para a amostra

MWCNT-DB-P3HT (134 nm) e MWCNT-DC-P3HT (130 nm), seguido de MWCNT-DC-PEDOT (100 nm), indicando que estes híbridos sofrem maior influência da luz incidida no espectro de emissão comparado aos demais.

Para as amostras em estudo, as bandas de absorção foram sempre mais largas que as bandas de emissão o que é devido ao fato das cadeias presentes em solução participam do processo de absorção, enquanto no processo de emissão participam somente as maiores cadeias (Processo de Difusão Espectral)

Tabela 13: Máximo de absorção e emissão na região do visível, deslocamento de Stokes e o onset da transição eletrônica dos híbridos.

	Máximo de absorção / nm		Deslocamento de Stokes / nm	Onset da transição $E_{\pi-\pi^*}$.	
	Absorção	Emissão		nm	eV
MWCNT-DC-P3HT	487	572	130	578	2,15
MWCNT-TC-P3HT	240	310	85	680	1,82
MWCNT-DC-PEDOT	400	500	100	608	2,04
MWCNT-TC-PEDOT	360	374	56	403	3,07

3.6.2. Determinação do bandgap pelo método de Tauc

Para o cálculo do bandgap dos materiais, foi utilizado o método de Tauc [46], onde:

$$\alpha hf = B (hu - E_g)^n \quad (\text{Equação 7})$$

onde ‘ α ’ o coeficiente de absorção, ‘ hu ’ a energia do fóton incidente, ‘ B ’ uma constante denominada constante de absorção, ‘ E_g ’ a energia do bandgap do material de interesse e ‘ n ’ o expoente determinado pelo tipo de transição eletrônica que causa a absorção, podendo assumir os valores de 1/2, 3/2, 2 e 3, para transições diretas permitidas, diretas proibidas, indiretas permitidas e indiretas proibidas, respectivamente. O bandgap pode ser obtido por meio da extrapolação do gráfico de $(\alpha hf)^{1/n}$ versus (hu) quando $\alpha = 0$, conforme apresentado na Figura 41 para o MWCNT-TC-P3HT. Para os polímeros P3HT e PEDOT, os valores de transições diretas permitidas são reportados na literatura [116].

Os valores de *bandgap* para o P3HT e para o PEDOT foram obtidos de acordo com a Figura 41, sendo de 2,48 eV 1,52 eV, respectivamente. Ambos os valores estão de acordo

com aqueles encontrados na literatura para estes polímeros [93]. Posteriormente, foi calculado o *bandgap* dos híbridos, utilizando o mesmo método (Tabela 14).

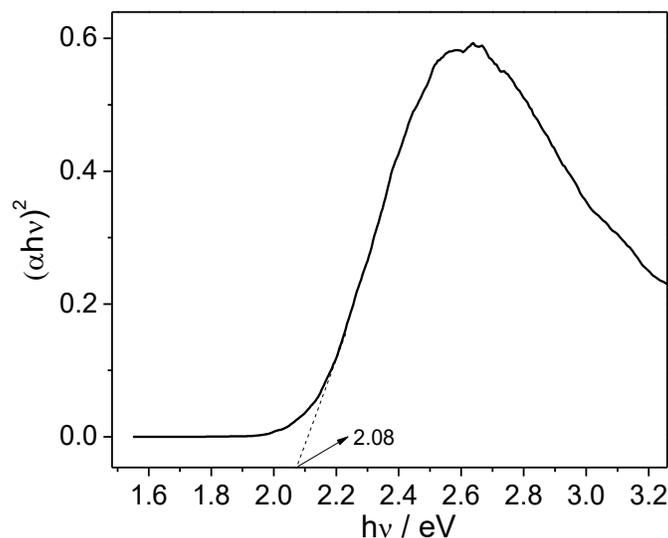


Figura 41: Gráfico da absorvância em função da energia do fóton (eV), para a determinação do *bandgap* do MWCNT-TC-P3HT.

Os níveis energéticos dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) foram calculados com auxílio da voltametria cíclica (Figura 34 e Figura 36) e da energia do *bandgap*. Para o cálculo da energia do HOMO, foi utilizado a seguinte relação [78], corrigindo para o eletrodo de referência de Ag/Ag⁺:

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{pa}} + 4,94) \quad (\text{Equação 8})$$

Para o cálculo da energia do LUMO foi utilizado a seguinte equação:

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}} \quad (\text{Equação 9})$$

Os valores das energias dos orbitais de fronteira estão organizados na Tabela 14. À partir dos dados desta tabela foram construídos os diagramas de energia para os materiais, apresentados na Figura 42. Observa-se uma significativa redução do *bandgap* para os híbridos derivados do P3HT em relação ao polímero puro, atribuído à menor energia necessária para promover um transição eletrônica e formação do par elétron-buraco. Os híbridos derivados do PEDOT apresentaram aumento do *bandgap* comparado ao polímero puro e, conseqüentemente, baixo potencial para aplicação em células solares.

Como observado na Tabela 14 e na Figura 42, o nível de energia do orbital LUMO do híbrido MWCNT-TC-P3HT é maior que o nível de energia da banda de condução do P3HT. Isso faz com que, o fluxo de elétrons do LUMO deste híbrido para a banda de

condução do anodo do dispositivos optoeletrônico seja termodinamicamente favorável, uma vez que os elétrons estão passando de um orbital mais energético, para outro menos energético.

Além disso, os valores obtidos para o orbital HOMO está de acordo com o estudo eletroquímico apresentados no item 3.5.1 deste capítulo. A energia do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) está relacionado potencial de oxidação (E_{pa}) de forma que menores valores de E_{pa} foram obtidos para híbridos com melhores propriedades optoeletrônicos.

Tabela 14: Propriedades ópticas e eletroquímicas dos polímeros e híbridos derivados do tiofeno.

	<i>Bandgap</i>	E_{pa}	E_{HOMO}	E_{LUMO}
P3HT	2,48	0,85	-5,79	-3,31
MWCNT-DC-P3HT	2,42	0,65	-5,59	-3,17
MWCNT-TC-P3HT	2,08	0,95	-5,89	-3,81
PEDOT	1,52	-0,10	-4,84	-3,32
MWCNT-DC-PEDOT	4,33	-0,25	-4,69	-0,36
MWCNT-TC-PEDOT	3,55	0,12	-5,06	-1,51

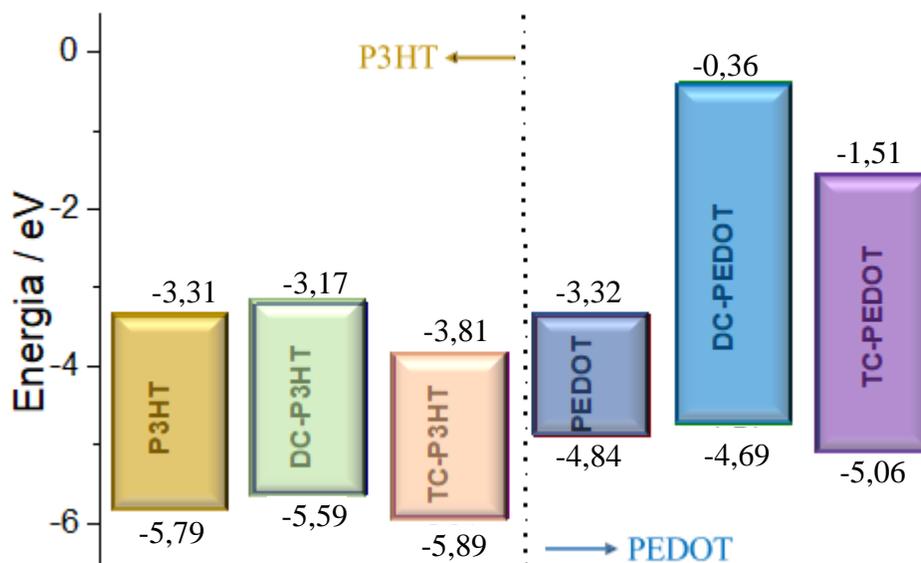


Figura 42: Diagrama de energia para os polímeros e híbridos derivados do tiofeno.

3.7. Estudo da cinética de decomposição térmica do híbrido MWCNT@P3HT

O estudo da cinética de decomposição térmica de materiais através da termogravimetria (TG) tem sido uma ferramenta útil para calcular os parâmetros cinéticos como a energia de ativação, e a estimativa do tempo de meia vida de materiais em determinadas condições, parâmetros importantes para avaliar a viabilidade de aplicação desses materiais em dispositivos optoeletrônicos.

Os métodos isoconversionais são utilizados para determinar a energia de ativação (E_a) a partir de uma equação cinética de passo único, na qual, para uma dada conversão (α), curvas em diferentes razões de aquecimento fornecem a temperatura de conversão. Essas equações explicam a formação e o crescimento dos núcleos, preferencialmente nas imperfeições da estrutura [117].

Para avaliar a energia de ativação da decomposição térmica de sólidos, o método cinético isoconvercional assume aproximações em alguns métodos tradicionais [118]. Esses métodos consideram que a taxa de conversão ($d\alpha/dt$) é função da temperatura e da conversão de forma independente [119]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{(Equação 10)}$$

em que $k(T)$ é a velocidade de reação, t é o tempo, T é a temperatura (em Kelvin) e α (fração decomposta) é a medida de conversão, que pode ser determinada a partir da análise de TG como uma perda de massa fracionada:

$$\alpha = (m_i - m_t) / (m_i - m_f) \quad \text{(Equação 11)}$$

onde:

m_i = massa inicial da amostra;

m_t = massa da amostra no tempo t ;

m_f = massa final da amostra.

A equação de Arrhenius (Equação 12) é considerada uma das equações mais apropriadas na aplicação de modelos cinéticos.

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{(Equação 12)}$$

onde o fator pré-exponencial (A) ou constante de Arrhenius ou fator de frequência, escreve a frequência de colisões de todas as moléculas, independente do seu nível de energia; e a energia de ativação (E_a) é a diferença entre a energia média das moléculas que estão sofrendo reação e a energia média de todas as moléculas reagentes [120].

A expressão geral para a taxa de conversão é encontrada substituindo a equação de Arrhenius (Equação 12) na Equação 10, obtendo-se a Equação 13.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{(-\frac{Ea}{RT})}f(\alpha) \quad (\text{Equação 13})$$

Considerando uma razão de aquecimento (β) tal que $\beta = dT/dt$, substituindo na equação 13, obtêm-se a equação linearizada à seguir:

$$\ln \beta = \ln\left[\frac{Af(\alpha)}{d\alpha/dT}\right] - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Equação 14})$$

A integral em relação à temperatura da Equação 14 não possui solução analítica [121]. Assim, métodos isoconversionais divergem na abordagem para a solução. Alguns métodos preferem estabelecer relações de aproximação para a integral, variando no grau de complexidade e erro de aproximação. Esses métodos são chamados de métodos integrais. Outros métodos são desenvolvidos na forma derivada da equação, evitando realizar a aproximação da integral, compondo o grupo dos métodos derivativos [122].

Alguns dos métodos não isotérmicos diferenciais (linear) são os métodos Friedman (FR) [123], Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [124] e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [125]. O método FWO, por exemplo, usa uma aproximação para a integral de temperatura com baixa precisão, mas o método FR não usa aproximação. No entanto, este método pode ser sensível ao ruído, especialmente quando se lida com dados integrais como a TG [126,127].

Um exemplo do método não isotérmico integral (não linear) é o de Vyazovkin [128]. Vyazovkin e Goryachko (1992) desenvolveram um método cinético (*model-free kinetics*) onde as razões de aquecimento permitem avaliar múltiplas reações cinéticas simples e complexas ao mesmo tempo. A abordagem segue todos os pontos de conversão de múltiplas experiências, em vez de um único. A reação química é medida pelo menos em três diferentes razões de aquecimento (β) e as respectivas curvas de conversão são calculadas para as curvas TG.

Os dados experimentais não-isotérmicos de α (T) obtidos com quatro diferentes razões de aquecimento (5, 7,5, 10 e 15 °C min⁻¹) para compostos MWCNT e MWCNT@P3HT, estão apresentados na Figura 43. Os eventos de perda de massa nesta análise são equivalentes às aquelas discutidas no item 3.3 deste capítulo.

Todas essas curvas foram tratadas pelo método não-linear de Vyazovkin, juntamente com as metodologias lineares dos métodos Friedman (FR), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

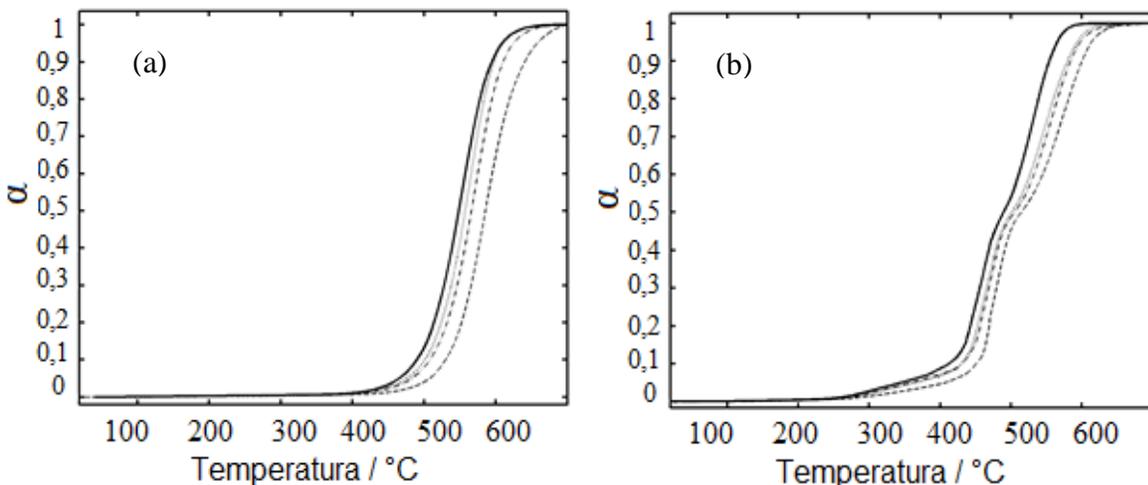


Figura 43: Dados experimentais da fração de decomposição, $\alpha(T)$, para (a) MWCNT, (b) MWCNT@P3HT. (—) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (....) $7,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (-.-.-) $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and (— — —) $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A Figura 44 mostra a energia de ativação determinada pelo método de Vyazovkin em função da fração decomposta (α). Este método foi escolhido pois possui uma abordagem bastante avançada, fornecendo parâmetros com níveis de erro extremamente baixos para a energia de ativação [129]. O modelo usa uma função não linear para aumentar a precisão dos valores de energia de ativação encontrados por métodos isoconversionais [122]. A energia de ativação da MWCNT apresentou um aumento no intervalo de $\alpha = 0,1$ a $0,6$, variando de 120 a 160 kJ mol^{-1} . Após 60% da conversão, o MWCNT apresenta decréscimo da energia de ativação, o que indica que o processo de decomposição, uma vez iniciado, é favorecido [61,62].

O híbrido apresentou um comportamento de decomposição diferente do MWCNT. Inicialmente, a energia de ativação MWCNT@P3HT apresentou uma diminuição significativa na fração decomposta $\alpha = 0,2$ devido à decomposição do grupo alquila do polímero. A decomposição do anel tiofeno aparece na conversão de $0,2 < \alpha < 0,6$, uma região de grande instabilidade indicada por E_a ; qualquer energia adicional favorece sua degradação. Por outro lado, o híbrido apresenta um processo de degradação mais difícil, com aumento da energia de ativação na conversão $\alpha = 0,6$. Nesta conversão, a temperatura para o MWCNT é

de 575 °C (Figura 43-a) e 525 °C para o híbrido (Figura 43-b). De acordo com as análises TG/DTG na Figura 32 é possível observar que, para o híbrido, a decomposição corresponde ao final do segundo pico e ao início do terceiro pico, que é específico para a decomposição de MWCNT no híbrido. Este resultado corrobora com o aumento da estabilidade térmica do MWCNT no híbrido, portanto, com o aumento da energia de ativação para 220 kJ mol^{-1} ao final do processo de decomposição.

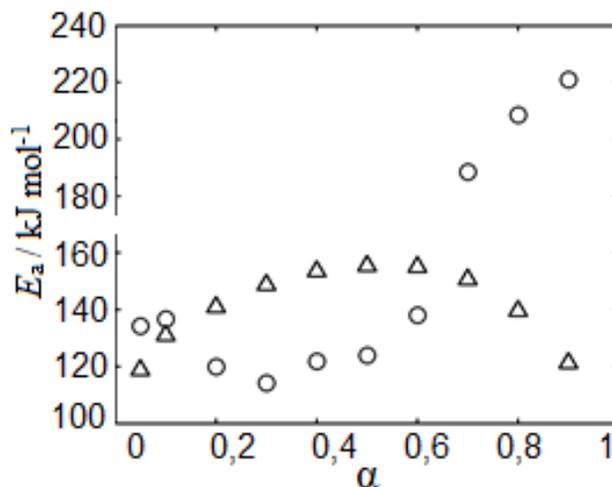


Figura 44: Energia de ativação para MWCNT (Δ) e MWCNT@P3HT (\circ) de acordo com o método de Vyazovkin.

A funcionalização do MWCNT (etapa de oxidação e adição da amina TEPA) aumenta a estabilidade térmica do MWCNT, Figura 32, e, conseqüentemente, obtêm-se maiores valores de E_a . Além disso, estas funcionalizações removem parte dos resíduos de catalisadores da síntese do MWCNT (catalisador Fe-MgO, ~ 5%) [63,64], outra contribuição possível para aumentar a energia de ativação da fração MWCNT no híbrido [65]. A presença de impurezas de síntese (catalisador) influencia significativamente sobre a cinética de decomposição térmica dos MWCNTs em condições ambientais, acelerando o processo de decomposição deste material [66]. O erro residual desta metodologia é apresentado na Tabela A. 8. Como pode ser visto a partir desses resultados, o ajuste não linear é preciso e razoável para determinação da E_a para os materiais.

Pelos parâmetros cinéticos de decomposição térmica obtidos, pode-se enfatizar a melhoria das propriedades térmicas do híbrido em relação ao MWCNT e sua viabilidade de aplicação como camada ativa de células solares.

3.7. Dispositivos

De acordo com os resultados obtidos nas caracterizações físico químicas, térmicas, elétricas e, principalmente, óptica, observou-se a superioridade nas propriedades do híbridos MWCNT-TC-P3HT frente ao demais derivados de politiofenos. Dessa forma, à partir desse item será discutido a aplicabilidade deste material em célula solar. O híbrido será abordado com uma nomenclatura simplificada, MWCNT@P3HT.

Na primeira parte do trabalho, o derivado de fulereno P3HT:PCBM foi utilizado como material modelo na camada ativa de OPV-H para aquisição de conhecimentos e habilidades necessários para a construção e caracterização deste tipo de dispositivos. Em seguida, foi aplicado o híbrido MWCNT@P3HT como camada ativa.

Fulerenos e derivados são considerados os melhores aceitadores de elétrons devido tanto à rápida transferência de carga entre eles e os PC (doador), quanto pelo fato de exibirem alta mobilidade de seus portadores de carga. Vários trabalhos estão sendo desenvolvidos com base no uso de derivados do fulereno e de nanotubos de carbono como materiais aceitadores de elétrons em dispositivos fotovoltaicos [58,59].

O método de *spin-coating* é um dos mais usados para deposição de filmes em dispositivos OPV. Isto se deve à boa uniformidade obtida na deposição dos filmes e à simplicidade do processo, além de ser um método adequado para obter filmes finos, requisito importante para o bom desempenho das OPV [130]. A velocidade de rotação, assim como a viscosidade do fluido, é muito relevante nesse processo, pois afeta a espessura final do filme depositado. Foi realizado um estudo sistemático das condições de controle do equipamento de *spin-coating*, a fim de atender as necessidades de espessura e homogeneidade para aplicação em células solares. Investigou-se os parâmetros de deposição dos filmes de PEDOT:PSS e MWCNT@P3HT, dentre eles: concentração e homogeneidade das soluções, temperatura de secagem do filme, controle da umidade (~27%) e da atmosfera (N₂) e as condições de operação do *spin-coating* (número de steps, tempo, velocidade e aceleração). A espessura dos filmes foi acompanhada por medidas de elipsometria, até alcançar a espessura de 34 nm para o poli(3,4-etilenioxitiofeno)-poliestireno (PEDOT:PSS, camada injetora de elétrons) e de 108 nm para o MWCNT@P3HT (camada ativa), condições ideais descritas na literatura [73].

A Figura 45-A mostra as lâminas de FTO após a decapagem. Após a deposição dos filmes PEDOT:PSS e P3HT:PCBM, nesta sequência, obteve-se o filme mostrado na Figura 45 (à esquerda), de coloração avermelhada. A montagem dos dispositivos foi realizada de maneira cuidadosa e sistemática, acondicionando os filmes no porta amostra e realizando os contatos elétricos conforme apresentado na Figura 45-c e Figura 45-d.

A montagem do dispositivo corresponde à configuração apresentada na Figura 46-B. Quando submetido ao simulador solar, obteve-se os gráficos apresentados na Figura 46-A, no claro e no escuro. Foram realizadas sequências de 10 dispositivos na mesma configuração, confirmando a reprodutibilidade deste resultado. O diagrama de energia apresentado na Figura 46-C ilustra a formação do par elétron-buraco e a movimentação dessas espécies para os pólos, anodo e catodo.

Os parâmetros de célula solar apresentados na Tabela 15 foram calculados de acordo com a descrição, na Introdução, da Figura 12. Apesar das condições não ideais de construção do dispositivo, obteve-se valores significativos para caracterizar uma célula solar.

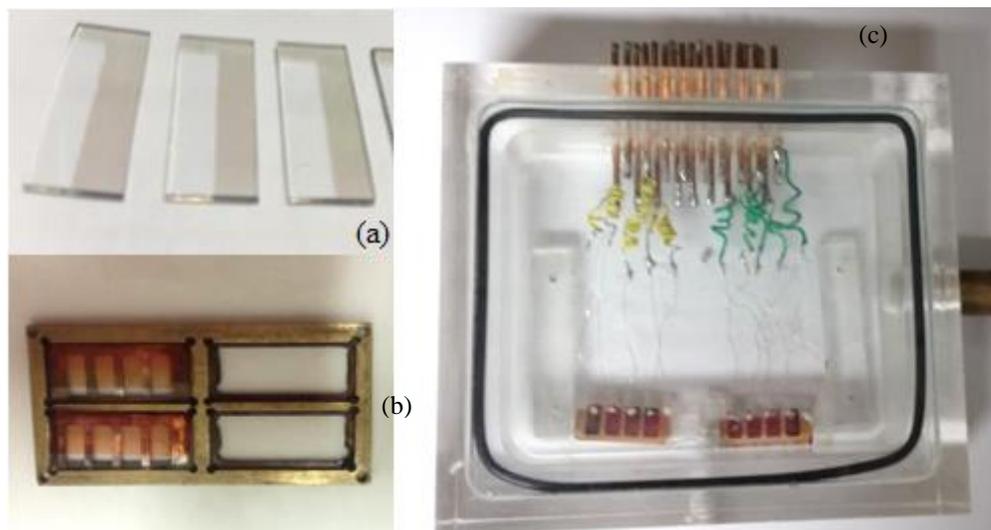


Figura 45: (a) Substrato de FTO após decapagem. (b) Filmes na máscara para metalização da amostra. (c) Filmes conectados ao porta amostra.

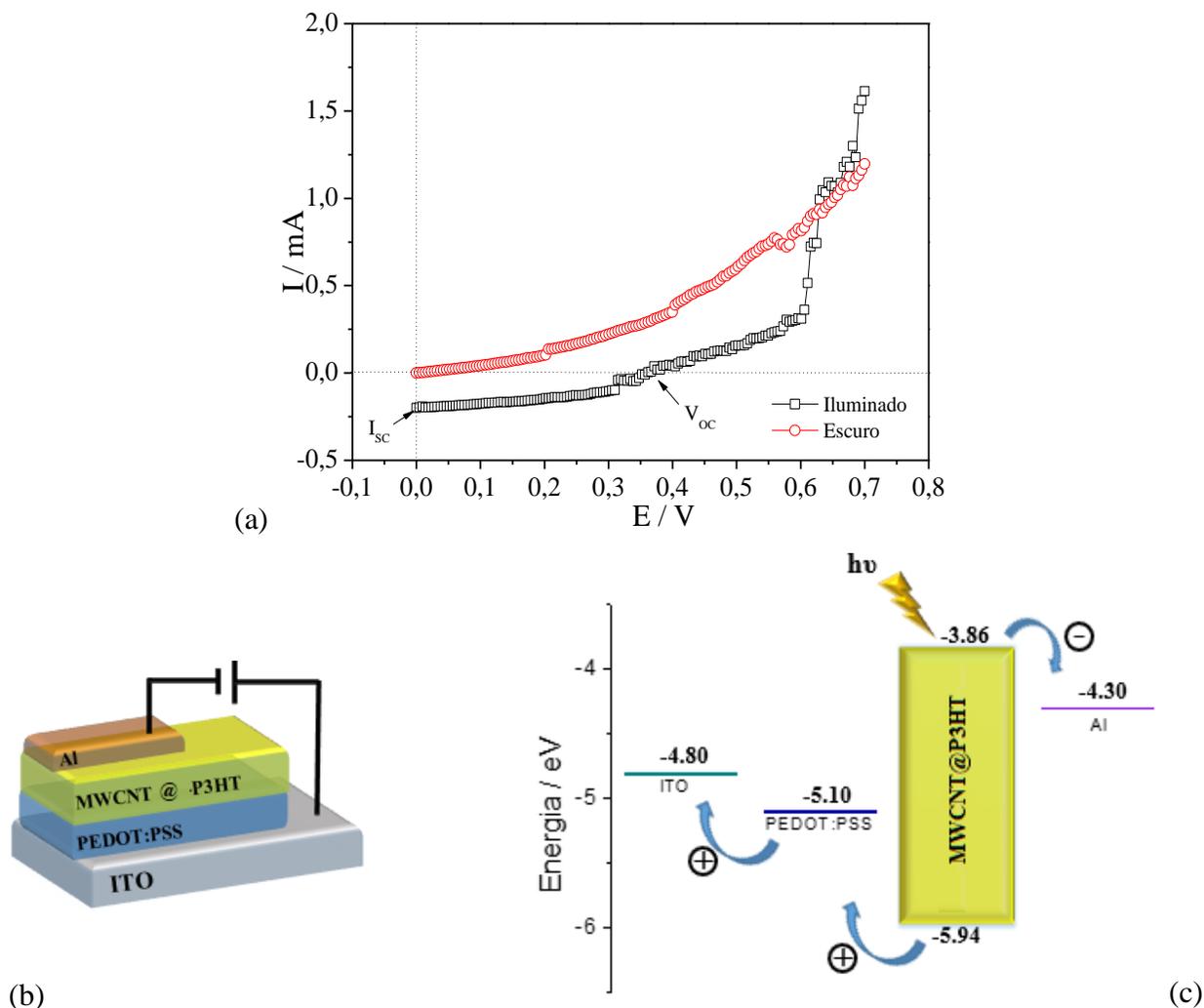


Figura 46: (a) Curva I x V para o híbrido MWCNT@P3HT. (b) Representação esquemática e (c) diagrama de energia do dispositivo.

Tabela 15: Parâmetros de desempenho do dispositivo fotovoltaico.

	I_{sc} / mA	V_{oc} / V	P_m / mW	FF / %	$\eta / \%$
MWCNT@P3HT	0,19	0,37	0,03	45	0,03

I_{sc} = Corrente de curto circuito; V_{oc} = Potencial de circuito aberto; P_m = Potência máxima; FF = Fill factor; η = Eficiência de conversão.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Híbridos derivados de polianilina

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES – HÍBRIDOS DERIVADOS DE POLIANILINA

Neste capítulo do trabalho serão apresentados os resultados obtidos para os intermediários e híbridos derivados da polianilina, PANI, sendo: os intermediários MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-amina (MWCNT-DAP, MWCNT-TEPA e MWCNT-Ar), MWCNT-amina-AAB. Os híbridos foram nomeados MWCNT-DB-PANI, MWCNT-TB-PANI e MWCNT-AB-PANI.

Todos os intermediários foram submetidos à análises físico-químicas (espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, espectroscopia Raman) e análise térmica (TG/DTG). Além dessas análises, a PANI e seus híbridos também foram submetidos à caracterizações elétrica, eletroquímicas e óptica.

4.1. Caracterizações Físico Químicas

4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR

Os espectros de infravermelho obtidos para os intermediários dos híbridos derivados de polianilina estão apresentados na Figura 47. As atribuições referentes às bandas observadas estão relacionadas na Tabela A.4. O espectro referente à etapa de oxidação e adição de amina, DAP e TEPA, a discussão é similar à apresentada no capítulo anterior.

As amostras funcionalizadas com os monômeros ácido *p*-aminobenzóico (MWCNT-DAP-AAB,) apresentaram bandas similares ao material de partida, MWCNT-DAP (Figura 20-b). As bandas de pequena intensidade em $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ foram identificadas para todas as estruturas aminadas, e podem ser associadas ao desdobramento C-H alifático da cadeia carbônica do DAP.

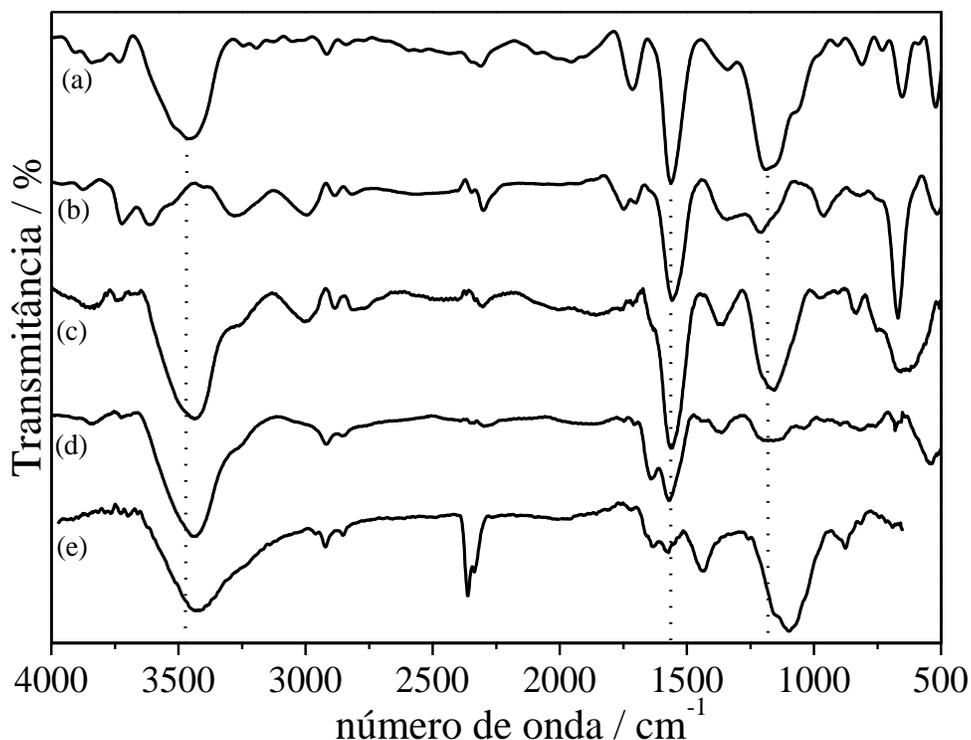


Figura 47: Espectros infravermelho obtidos para o MWCNT-ox (a) e para as amostras funcionalizadas MWCNT-DAP (b), MWCNT-DAP-AAB (c), MWCNT-TEPA (d) e MWCNT-TEPA-AAB (e).

Os espectros obtidos para os híbridos derivados da PANI, bem como o do polímero puro, estão apresentados na Figura 48. Os híbridos MWCNT-DB-PANI, MWCNT-TB-PANI e MWCNT-AB-PANI, derivados da PANI, revelam as bandas referentes a este polímero, além das bandas associadas aos modos vibracionais do MWCNT/DAP ou TEPA) de origem, conforme discutido nos espectros de FTIR apresentados anteriormente e apresentado na Tabela A. 4.

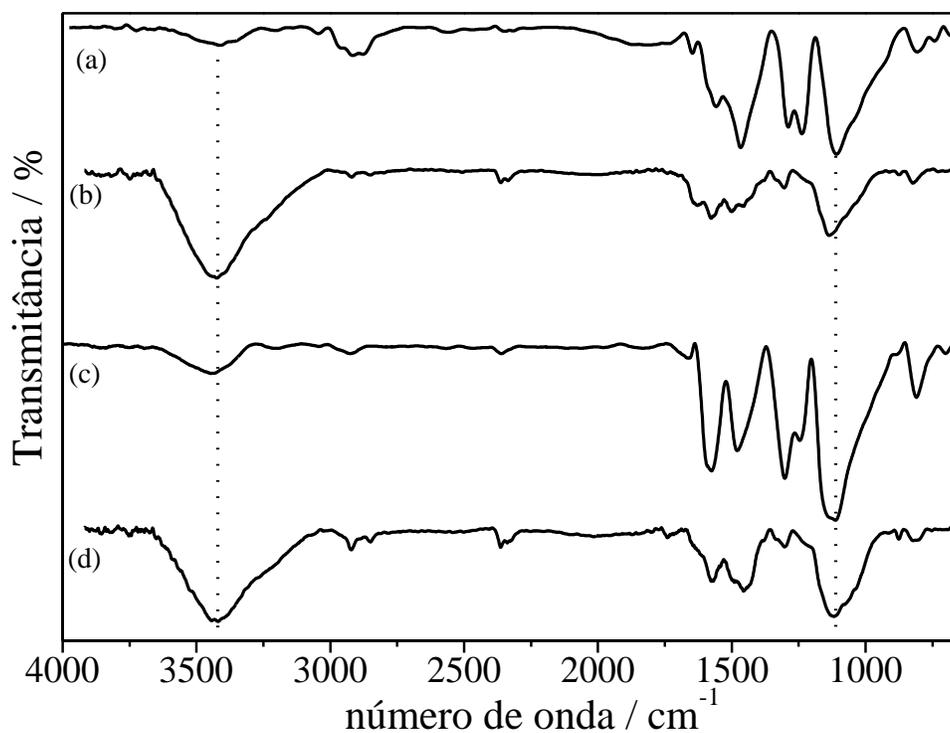


Figura 48: Espectros de infravermelho obtidos para a PANI pura (a), e para os híbridos MWCNT-DB-PANI (b), MWCNT-TB-PANI (c) e MWCNT-AB-PANI (d).

4.1.2. Espectroscopia de fotoelétrons de raios – X (XPS)

A espectroscopia XPS tem se mostrado uma ferramenta útil na quantificação dos nitrogênios imina ($-N=$) e amina ($-NH-$) ligados a anéis quinóides e benzenóides, respectivamente, nas cadeias poliméricas da polianilina, além de diferenciar a presença de nitrogênios carregados positivamente. Desta forma, essa técnica possibilita identificar diferentes as formas de PANI [131] e caracterizar os híbridos sintetizados neste trabalho.

A Figura 49 mostra os espectros XPS para todas as amostras das etapas de funcionalização MWCNT para obter os híbridos derivados da PANI. Os espectros de XPS para os elementos primários de interesse, C1s, N1s, O1s e S2p, estão apresentados na Figura A.3. Todas as amostras apresentaram picos de fotoemissão C1s e O1s a $\sim 284,5$ eV e ~ 532 eV, respectivamente. O pico de N1s a ~ 400 eV foi observado em amostras PANI, MWCNT-TEPA, MWCNT-TEPA-AAB e MWCNT-TB-PANI, como esperado. A presença de picos de O 1s estão relacionados com a etapa de oxidação, enquanto os picos de N 1s em MWCNT-

TEPA, MWCNT-TEPA-AAB e MWCNT-TB-PANI são atribuídos à incorporação eficiente de aminas e PANI na matriz MWCNT.

A polianilina pode atingir o seu estado de condução tanto através da protonação dos átomos de nitrogênio de imina ($-N=$) do estado de oxidação esmeraldina (EM) quanto da oxidação dos átomos de nitrogênio de amina ($-NH-$) do estado totalmente reduzida leucoesmeraldina (LM). O nível central N 1s (ionização do elétron 1s do nitrogênio) dos espectros XPS para a PANI e híbridos MWCNT-DB-PANI, MWCNT-TB-PANI e MWCNT-AB-PANI, Figura A. 4.

O pico de baixa energia de ligação (398,35 eV) para a polianilina é atribuído aos nitrogênios do grupo imina ($-N=$), enquanto que em 399,40 eV é devido a nitrogênios do grupo amina ($-NH-$). As outras duas contribuições em 400,17 eV e 401,31 eV são atribuídos a nitrogênios carregados positivamente (espécies catiônicas). Os valores apresentam um bom acordo com a literatura [88,131].

A formação dos híbridos podem ser confirmadas pelo aumento na contribuição do pico C-N e pela mudança no perfil do espectro C1s que se tornou mais semelhante ao PANI em comparação ao espectro MWCNT-TEPA (Tabela 16).

Para os espectros de N1s de MWCNT-TEPA e MWCNT-TEPA-AAB, mostra cinco picos característicos em 398,8 eV, 399,8 eV, 400,5 eV, 401,6 eV e 402,9 eV, atribuídos à $-N=$, $-NH-$, $N-C=O$, $-N^+$ e $-N^+$, respectivamente. O híbrido PANI também exibe cinco picos com as mesmas atribuições, mas com energias de ligação ligeiramente menores como a apresentada pelo PANI puro. Como resultado, o XPS mostrou que o MWCNT foi dopado com sucesso com PANI, o que pode resultar em um aumento nas propriedades eletroquímicas de o híbrido.

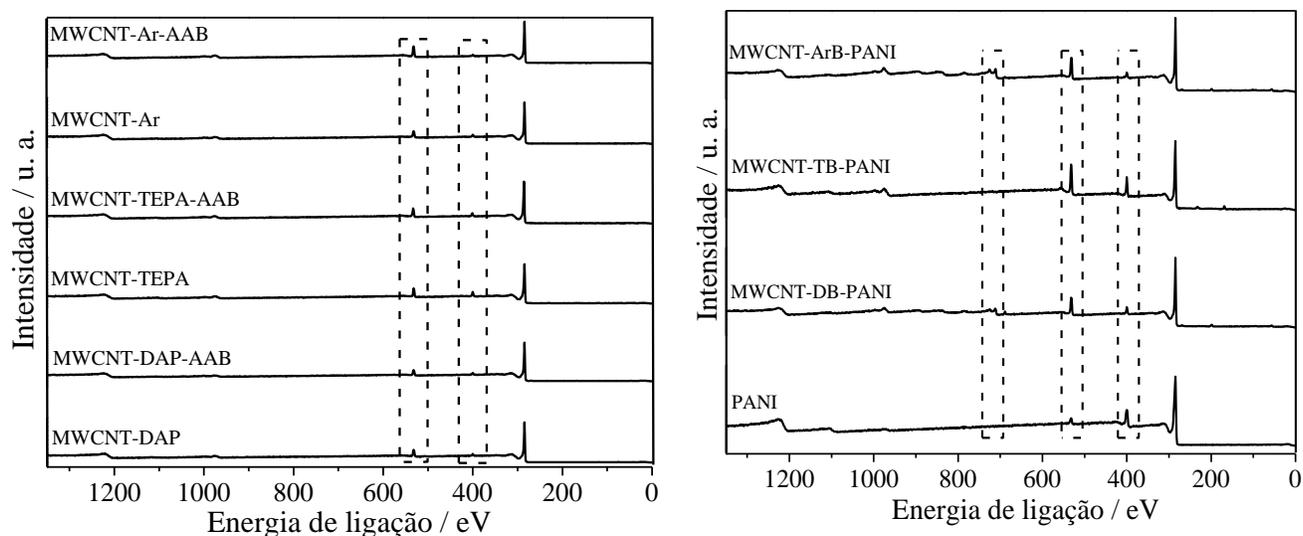


Figura 49: Espectros de XPS estendidos para o (a) MWCNT, MWCNT-ox, MWCNT-TEPA, MWCNT-TEPA-AAB, MWCNT-DAP, MWCNT-DAP-AAB, MWCNT-Ar e MWCNT-Ar-AAB; (b) PANI, MWCNT-DB-PANI, MWCNT-TB-PANI e MWCNT-AB-PANI.

Tabela 16: Contribuição dos grupos nitrogênio em porcentagem atômica para N1s.

Amostras	-N=	-NH ⁺	N-C=O	N ⁺	N ⁺
PANI	32,53	61,23	-	3,00	2,32
DB	12,53	40,23	25,50	9,00	5,32
TB	8,76	52,38	26,17	8,72	3,98
AB	13,38	37,39	31,05	12,03	5,24

4.1.3. Espectroscopia RAMAN

O espectro Raman para as funcionalizações do MWCNT intermediário aos híbridos da PANI estão apresentados na Figura 50. A discussão para o MWCNT, MWCNT-ox e MWCNT-aminas é equivalente ao discutido no capítulo anterior. O aumento na razão I_D/I_G para os MWCNT funcionalizados evidencia a incorporação de grupos funcionais na estrutura dos nanotubos de carbono. Observou-se um aumento da intensidade Raman da banda D, comparado à banda G. A banda D refere-se ao grau de desordem dos CNTs e é influenciado diretamente pelas funcionalizações.

Na Figura 51 estão apresentados os espectros Raman para a PANI e seus híbridos. Os modos de vibração típicos de polianilina dopada, sob a forma: 1180 cm^{-1} , C-H de torção; 1250 cm^{-1} , C-N estiramento; 1342 cm^{-1} , C-N⁺ estiramento em unidades polarônicas; 1520

cm^{-1} , C=N estiramento em unidades quinóide; 1593 cm^{-1} , C=C estiramento em unidades quinoide [142].

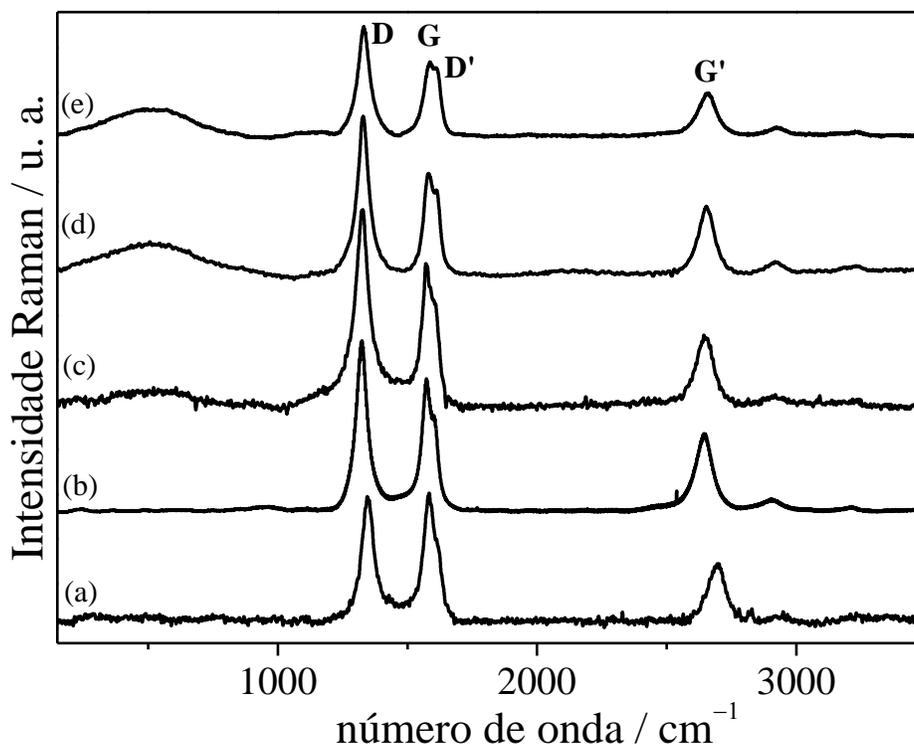


Figura 50: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a), MWCNT-ox (b), MWCNT-DAP-AAB (c), MWCNT- TEPA -AAB (d) e MWCNT-Ar-AAB (e) ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$).

Os espectros Raman dos híbridos derivados da polianilina (PANI) estão mostrados na Figura 51 e as atribuições das bandas na Tabela 17, respectivamente. As bandas características dos MWCNTs foram identificadas nos espectros dos híbridos MWCNT-DB-PANI, MWCNT-TB-PANI, MWCNT-AB-PANI, conforme esperado. O alargamento da banda G para os espectros está associada à interação entre os elétrons livres e os fônons dos MWCNTs (Gomes & Filho, 2007).

As bandas em 1485 cm^{-1} [132], 1215 cm^{-1} [133] e 1160 cm^{-1} [133] são referentes às bandas características de PANI estiramento C=N, estiramento C-N e à deformação da ligação C-H do anel quinóide (característico do estado de oxidação da PANI), respectivamente.

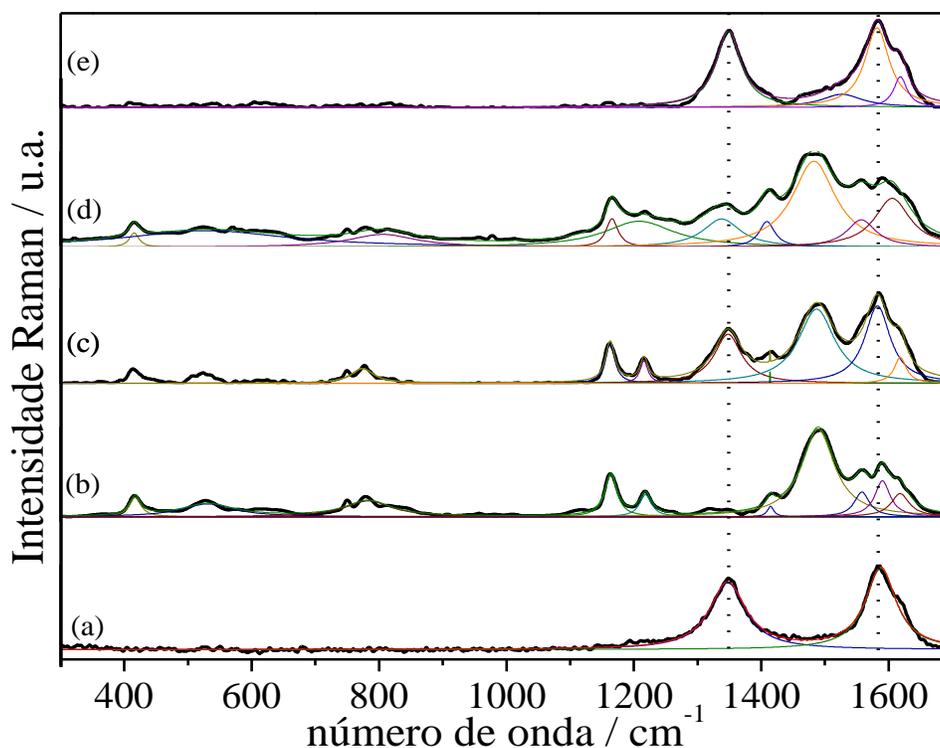


Figura 51: Espectros Raman das amostras do MWCNT (a) e dos híbridos polimerizado com PANI, MWCNT-DB-PANI (b), MWCNT-TB-PANI (c) e MWCNT-AB-PANI (d). ($\lambda_0 = 532\text{nm}$)

Tabela 17: Dados obtidos dos espectros Raman para funcionalizações utilizando DAP, TEPA e Ar.

	Bandas / cm^{-1}				I_D/I_G
	D	G	D'	G'	
MWCNT	1347	1592	1628	2698	0,99
MWCNT-ox	1320	1566	1619	2648	1,16
MWCNT-DAP	1320	1572	1619	2645	1,19
MWCNT-DAP-AAB	1320	1575	1610	2645	1,11
MWCNT-TEPA	1320	1575	1610	2645	2,56
MWCNT-TEPA-AAB	1327	1584	1619	2654	1,45
MWCNT-Ar	1328	1581	1618	2656	1,13
MWCNT-Ar-AAB	1328	1590	1618	2656	1,07

4.2. Microscopia eletrônica de transmissão

Na Figura 52 estão apresentadas as imagens obtidas por MET para os híbridos da PANI em duas ampliações diferentes. Para todos os híbridos constatou-se um recobrimento dos MWCNT pelo polímero, de forma homogênea por toda a extensão do tubo [45]. Esta avaliação foi reprodutível para todas as imagens obtidas para estes materiais, cerca de vinte imagens. A adição de MWCNT altera a morfologia da camada de PANI aumentando a densidade de estruturas tubulares no filme nanocompósito. Este efeito ocorre porque a polimerização preferencial da PANI na parede dos nanotubos resulta em uma cobertura de polímero sobre o nanotubo .

Entre os híbridos de PANI contendo DAP ou TEPA, observa-se o maior diâmetro do tubo deste comparado àquele. Além disso, é possível observar uma melhor distribuição da polimerização ao redor do tubo, mantendo as propriedades iniciais como diâmetro interno e comprimento, conforme discutido no capítulo anterior.

Para o MWCNT-AB-PANI, Figura 52-C, observa-se a formação de um emaranhado de nanotubos de carbono. Em diversos pontos analisados da amostra não foi possível a detecção de um híbrido isolado. Este comportamento é indicativo de MWCNT pouco funcionalizado, onde as interações de van der Waals entre os tubos são predominantes. Moléculas aromáticas, como a p-fenildiamina, apesar da grande disponibilidade eletrônica (que motivou a utilização desta diamina neste trabalho) possuem alta rigidez de anel, que justificam os baixos rendimentos de funcionalização e, portanto, menor quantidade de polímero PANI ligado ao MWCNT.

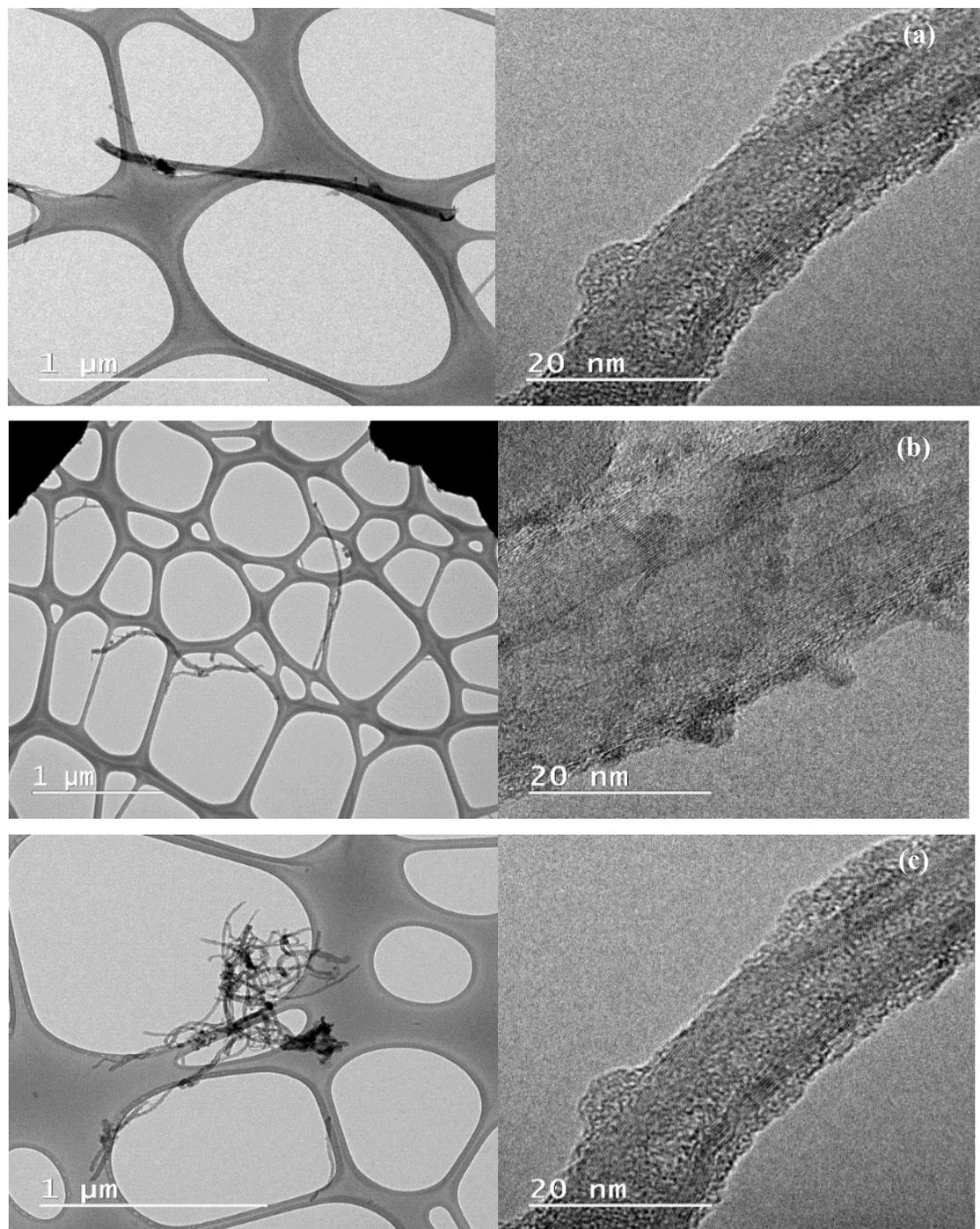


Figura 52: Micrografias MET para MWCNT-DB-PANI (a), MWCNT-TB-PANI (b) e MWCNT-AB-PANI (c) em duas diferentes magnificações.

4.3. Caracterização térmica

As curvas TG/DTG para os intermediários de síntese dos híbridos derivados da PANI estão apresentados na Figura 53. À medida que as etapas de funcionalização ocorreram observou-se um aumento da porcentagem de funcionalização (Tabela 18) e uma diminuição da estabilidade térmica das amostras em relação ao MWCNT puro, o que está relacionado com um aumento na porcentagem de funcionalização.

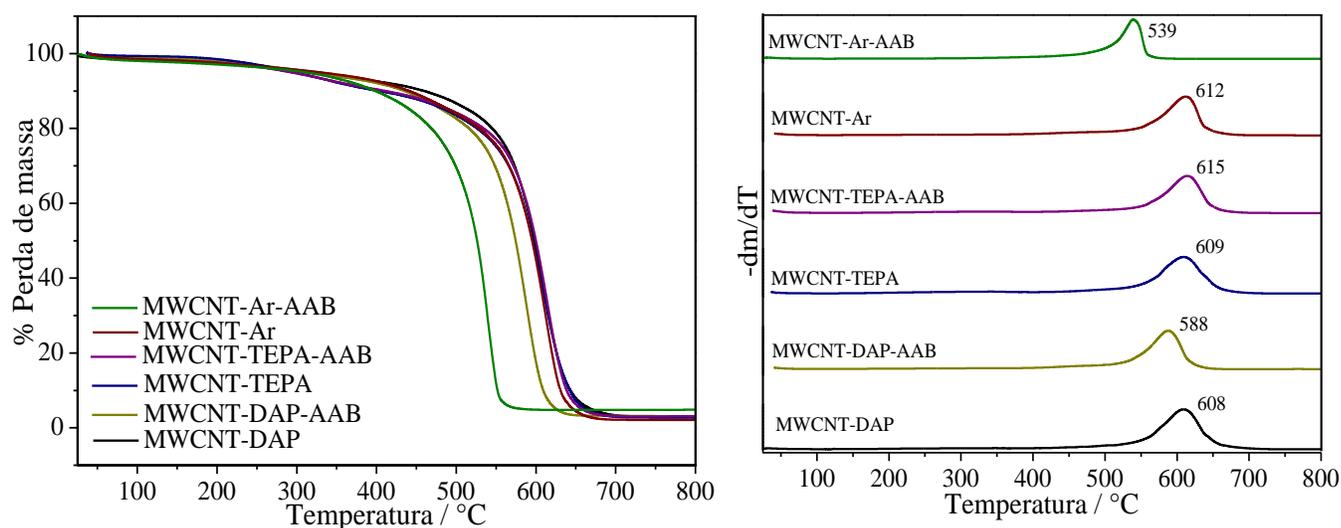


Figura 53: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs funcionalizados com TEPA. À direita: DTG do MWCNT (a) e das funcionalizações MWCNT-ox (b), MWCNT-TEPA (c) e MWCNT-TEPA-AAB (d).

As curvas de TG e DTG do PANI e seus híbridos derivados estão apresentados na Figura 54. Observou-se duas perdas de massa para a PANI em 259 °C e 490 °C. Os híbridos apresentaram ganho em estabilidade térmica em relação ao MWCNT. Foi observada perda de massa em 385 °C para o MWCNT-DB-PANI, em 386 °C e 450 °C para o MWCNT-TB-PANI e em 379 °C e 446 °C para o MWCNT-AB-PANI. A perda de massa associada ao MWCNT para o MWCNT-DB-PANI correspondeu a 75,0%, MWCNT-TB-PANI a 58,5% e para o MWCNT-AB-PANI a 70,0%. Nota-se que os híbridos contendo amina DAP e *p*-fenildiamina (Ar) apresentaram uma proporcionalidade MWCNT/PANI maior que o híbrido contendo TEPA, ou seja, uma menor quantidade de polímero foi ligada ao material, em conformidade com o observado nas imagens de MET.

Tabela 18: Porcentagem de funcionalização dos MWCNTs funcionalizados com DAP, TEPA e AAB.

	Funcionalização / %
MWCNT-ox	5,0
MWCNT-DAP	5,8
MWCNT-DAP-AAB	6,7
MWCNT-TEPA	9,2
MWCNT-TEPA-AAB	7,9
MWCNT-Ar	6,7
MWCNT-Ar-AAB	5,2

A maior estabilidade térmica dentre os híbridos derivados da PANI foi observada para o MWCNT-TB-PANI, que difere dos demais híbridos pela amina TEPA em sua estrutura. Os híbridos MWCNT-TB-PANI e MWCNT-AB-PANI apresentaram estabilidades térmica próximas.

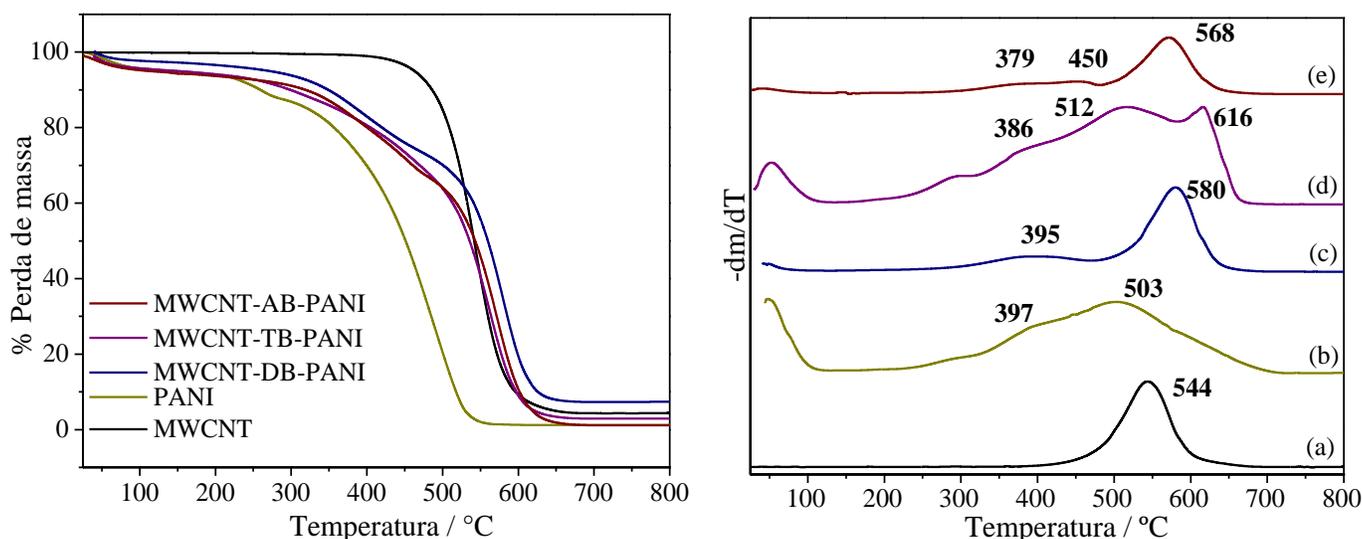


Figura 54: À esquerda: curvas de TG dos MWCNTs dos híbridos funcionalizados com PANI. À direita: DTG do MWCNT (a), PANI (b), MWCNT-DB-PANI (c), MWCNT-TB-PANI (d) e MWCNT-AB-PANI (e).

4.4. Caracterização elétrica

Segundo Musumeci e colaboradores [103], amostras contendo nanotubos de carbono mostram maior condutividade elétrica devido à alta contribuição dos nanomateriais para a formação de redes interconectadas MWCNT/PC. Relacionando este fato com os valores

estimados para porcentagem de MWCNT nos híbridos pela análise termogravimétrica (TG), observa-se concordância com o previsto pelos autores citados acima, como apresentado na Tabela 19. Pequenos desvios do esperado podem estar atribuídos à forma de interação entre os materiais, influenciando na transferência de carga e em seu comportamento elétrico. A rede interconectada do MWCNT-TB-PANI apresentou maior eficiência de mobilidade de carga na estrutura e melhor valor de condutividade, 6,83 S cm⁻¹.

Tabela 19: Parâmetros determinados na medida de condutividade dos híbridos pelo método de quatro pontas.

	R / Ω	ω / 10 ⁻² cm	ρ / Ω m	σ / 10 ⁻¹ S cm ⁻¹
MWCNT-DB-PANI	6,6	0,7	0,2	46,9
MWCNT-TB-PANI	2,6	1,2	0,1	68,3
MWCNT-AB-PANI	4,1	0,8	0,1	64,8

R = Resistência; ω = espessura da pastilha; ρ = Resistividade; σ = Condutividade.

4.5. Caracterizações Eletroquímicas

Através das caracterizações apresentadas anteriormente para a PANI e seus híbridos derivados pode-se observar que a polimerização da PANI covalentemente ligada ao MWCNT funcionalizado apresentou baixa eficiência para as amins DAP e Ar. Consequentemente, estes híbridos apresentaram baixa solubilidade em solventes orgânicos, o que compromete as análises eletroquímicas e óticas. Desta forma, à partir deste item serão apresentados os resultados para o híbrido MWCNT-TC-PANI e será referido como híbrido MWCNT@PANI.

4.5.1. Voltametria Cíclica

Votametria cíclica de polianilina já é bem consolidada na literatura. Sabe que a oxidação eletroquímica da anilina em eletrólitos ácidos aquosos produz PANI de acordo com a reação:



onde para cada 1 mol de PANI são liberados 2 elétrons. Dessa forma, num voltamograma típico são observados dois pares de pico redox.

Na Figura 55 estão apresentados os voltamogramas cíclicos da PANI e do híbrido MWCNT@PANI em dois eletrólitos: $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ e $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Para ambos materiais observou-se a presença de três pares redox, sendo eles A/A', B/B' e C/C'. A/A' e C/C' originam-se da transição do sal de leucoesmeraldina (LS) para sal de esmeraldina (ES) e sal de esmeraldina (ES) para sal de pernigranilina (PS), respectivamente. O par redox médio, B/B', está relacionado à existência de anéis de fenazina formados por uma reação de reticulação entre cadeias de polianilina ou a inserção de cátions nitrênio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$) de anilina na matriz polimérica [105].

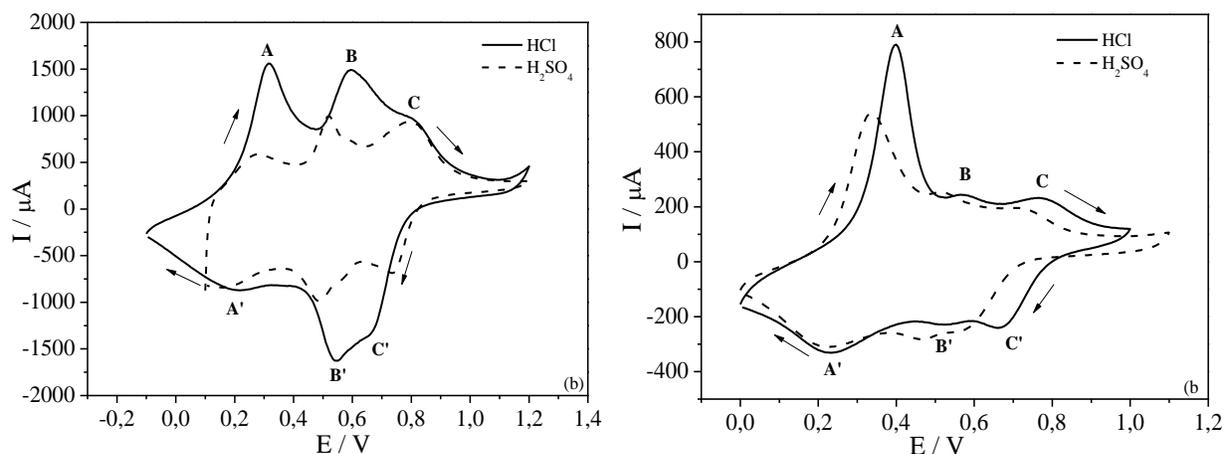


Figura 55: Voltamogramas cíclicos para o (a) PANI e (b) MWCNT@PANI à 50 mV s^{-1} . Eletrólitos: $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ e $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Et=Pt, Ec=Pt, ER=Ag/Ag⁺.

A separação pico à pico (do inglês *peak-to-peak*) para um par redox indica a reversibilidade do material em VC. Os valores deste parâmetro para a PANI e o híbrido estão apresentados na Tabela 20. Todos os materiais, nos dois eletrólito, apresentaram característica semi-reversível. Para o par A-A', a separação pico à pico do PANI é a menor em eletrólito de HCl, enquanto para o híbrido a maior reversibilidade acontece em H_2SO_4 .

O eletrólito de ácido sulfúrico apresentou menor eletroatividade no processo de injeção/reinjeção de carga do que o de HCl, evidenciado pelas menores capacitâncias das curvas dos mesmos materiais. Essa comparação não é válida para compararmos a capacitância entre a PANI e o híbrido. O preparo da solução dos híbridos para obtenção do filme fino sobre o eletrodo de trabalho trata-se de uma suspensão. Portanto, a concentração final da solução é menor do que a estimada inicialmente. Diferente do que acontece para a

PANI, que é tem a concentração conhecida. Este fato justifica maiores valores de corrente para o polímero puro.

Na Figura 56-a estão apresentadas as variações da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v), 10-100 mV s^{-1} para a PANI e MWCNT@PANI nos dois eletrólitos. Observa-se que o melhor ajuste da curva ($R^2 > 0,99$), tendendo à linearidade, acontece para os dois materiais em HCl. Isto indica que estes processos redox ocorrem com reações superficiais nos quais o transporte de massa é desprezível.

Tabela 20: Relação potencial de pico anódico e catódico para cada transição da PANI e MWCNT@PANI à 50 mV s^{-1} .

		E_{pa} / V			E_{pc} / V			A-A'	B-B'	C-C'
		A	B	C	A'	B'	C'			
PANI	HCl	0,31	0,59	0,81	0,20	0,54	0,68	0,11	0,05	0,09
	H ₂ SO ₄	0,27	0,52	0,80	0,17	0,47	0,74	0,20	0,58	0,06
TC-PANI	HCl	0,40	0,58	0,77	0,23	0,52	0,67	0,17	0,06	0,10
	H ₂ SO ₄	0,33	0,53	0,74	0,22	0,47	0,57	0,11	0,04	0,17

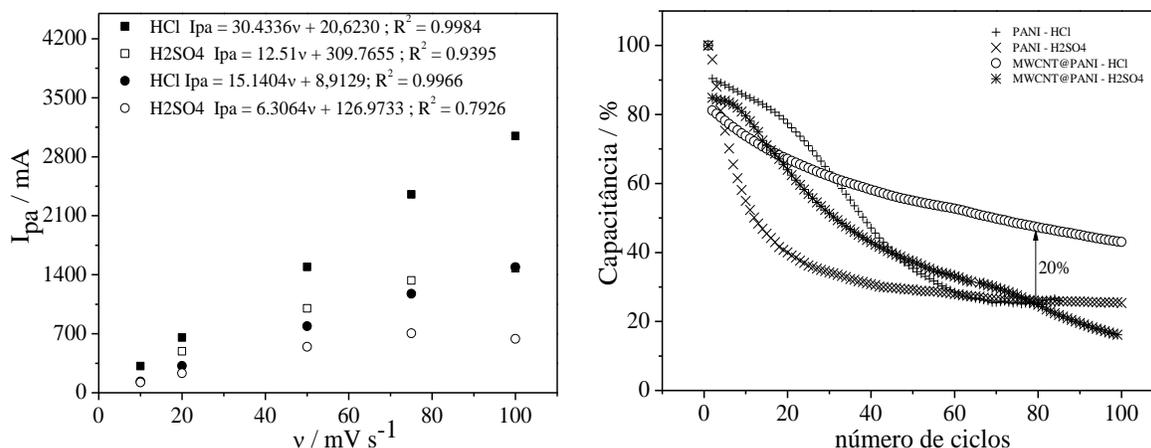


Figura 56: (a) Variação da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v) para o PANI-HCl (■), PANI-H₂SO₄ (□), MWCNT-TB-PANI - HCl (●) e MWCNT-TB-PANI - PANI-H₂SO₄ (○). (b) Estudo de perda de carga por ciclagem. Eletrólitos: 2 mol L⁻¹ HCl e 2 mol L⁻¹ H₂SO₄; Et=Pt, Ec=Pt, ER=Ag/Ag⁺.

O estudo de perda de carga por ciclagem foi realizado para o polímero e para o híbrido por 100 ciclos à 50 mV s^{-1} , conforme apresentado na Figura 56-b. Observa-se uma expressiva superioridade para o híbrido em HCl em relação aos demais sistemas, correspondendo à uma

vantagem de 20% de capacitância. Este resultado confirma a obtenção de um híbrido de MWCNT e PANI com melhores propriedades eletroquímicas e potencial para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

4.5.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE

Na Figura 57 estão apresentadas as os diagramas de Nyquist obtidos para o PANI e o híbrido MWCNT-TB-PANI, em dois eletrólitos: 2 mol L⁻¹ HCl e 2 mol L⁻¹ H₂SO₄. No detalhe à direita desta figura está apresentada a região de alta frequência. Estes experimentos foram conduzidos com as amostras na forma de filmes finos dispostos sobre eletrodos de platina na presença de eletrólito.

Na região de alta frequência é possível observar os mecanismos envolvidos na interface eletrodo/eletrólito. O primeiro ponto de interceptação ao eixo X, Z_{re}, refere-se à esta resistência de interface, chamado R₁. Nota-se que, para ambos materiais, há uma maior influência do efeito do eletrólito. As resistências R₁ para PANI e o híbrido em 2 mol L⁻¹ HCl foram 55,6 Ω e 41,5 Ω, respectivamente; enquanto em 2 mol L⁻¹ H₂SO₄ foram de 60,77 Ω e 56,76 Ω. Em H₂SO₄, o comportamento dos materiais foi mais resistivo quando comparado às análises para os mesmos materiais em HCl. Além disso, os híbridos apresentaram melhores resultados nos dois eletrólitos comparado ao polímero puro, o que indica melhor contato eletrodo/eletrólito e favorece a condutividade deste material, fato este atribuído à inserção de nanotubo de carbono na matriz polimérica.

As curvas para os híbridos nos diferentes eletrólitos apresentam diferenças significativas, que pode ser atribuído ao processo de compensação de carga realizado pelo eletrólito. Neste processo, alguns fatores como a protonação/desprotonação e o raio de solvatação do íon influenciam na molhabilidade do material, diretamente relacionado com a injeção/reinjeção das cargas no processo redox. Para o híbrido MWCNT@PANI em HCl estes processos são mais efetivos, resultando em melhores valores para resistência.

Dentre os materiais, PANI-HCl apresenta menor resistência na transferência de carga (R_{CT}), evidenciado pela formação de um semi-círculo. Isso implica uma difusão mais profunda de íons no interior do material em comparação com os outros casos. Este resultado

está de acordo com as medidas de voltametria cíclica, em que este material apresenta menor valor de E_{pa} .

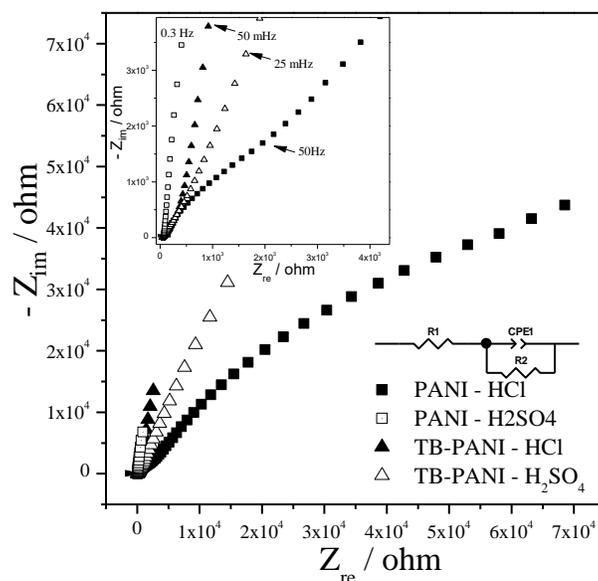


Figura 57: Diagramas de Nyquist para o PANI e para o híbrido MWCNT@PANI. No detalhe está apresentada a ampliação da região de alta frequência.

Na região de baixas frequências em espectros de impedância, é estudado o comportamento do eletrodo, como resistência e capacitância. Observa-se que apenas a PANI em HCl tem seu sistema controlado por resistência, os demais são limitados por processos capacitivos (curvas mais inclinadas, tendendo à 90°).

Neste estudo, observa-se que a presença de nanotubos de carbono no híbrido favorece os processos na interface eletrodo/eletrólito, melhorando a condutividade elétrica devido à melhor transferência de carga associada à conexão entre os tubos [31].

4.6. Caracterização óptica por UV-Vis e cálculo bandgap

A Figura 58-a apresenta o espectro de absorção óptica para PANI e o híbrido MWCNT@PANI. A PANI possui máximo de absorção em 297 nm referente às transições $\pi-\pi^*$ do polímero associada aos elétrons no anel aromático, relacionado à cadeia na estrutura benzoidal; e em 563 nm associado ao seu estado polarônico [88]. Observa-se um *red shift* do espectro do híbrido MWCNT@PANI comparado ao do polímero puro. A formação de uma

rede interconectada entre o nanotubo de carbono e o polímero promove a maior mobilidade de elétrons na cadeia do material, tornando as transições eletrônicas mais facilitadas.

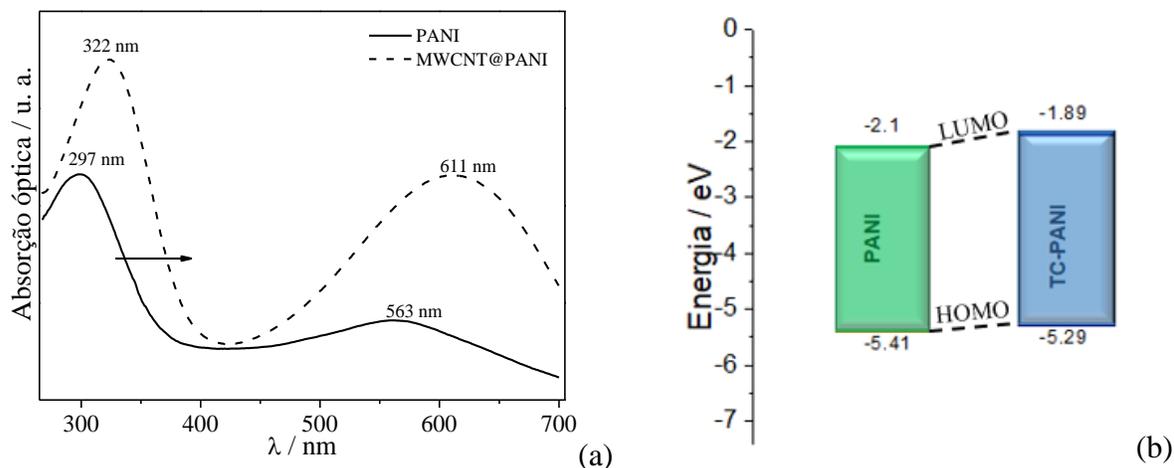


Figura 58: (a) Curva de absorção óptica e emissão para o PANI e o híbrido MWCNT-TB-PANI. No detalhe, o diagrama de energia para estes materiais. (b) Diagrama de energia para a PANI e o híbrido MWCNT@PANI.

À partir do gráfico de absorção óptica, foi determinado o *bandgap* do polímero e do híbrido pelo método de Tauc, conforme discutido no capítulo anterior. O diagrama de energia para estes dois materiais está apresentado na Figura 58-b, assim como as energias dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. Houve um abaixamento do valor de *bandgap* do MWCNT@PANI para a PANI, 3,31 e 3,40 eV, respectivamente, indicando a obtenção de uma material híbrido com propriedades melhoradas em relação ao polímero puro. Menores valores de *bandgap* representam materiais que requerem menor energia para formação de éxcitons em dispositivos optoeletrônicos. Em relação aos orbitais de fronteira, observou-se um deslocamento positivo dos orbitais HOMO e LUMO do híbrido comparado ao da PANI, fato que deve ser considerado à escolha do melhor anodo e catodo para construção de uma célula solar utilizando este material.

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

O propósito de construção de células solares como busca de energia alternativa “limpa” torna-se mais promissor quando os novos materiais são desenvolvidos para busca de maior eficiência de conversão com a preocupação voltada no equilíbrio do meio ambiente.

Na primeira etapa do trabalho, MWCNT de origem nacional foram funcionalizados com sucesso via microondas. Esta alternativa de síntese eliminou o uso de cloreto de tionila, reagente altamente tóxico, reduziu o tempo de síntese e a quantidade de solvente orgânico empregado na etapa de purificação.

Foram obtidas as amostras MWCNT-DAP, MWCNT-TEPA e MWCNT-Ar, resultantes do processo de amidação; e MWCNT-DAP-AAB, MWCNT-DAP-ATC, MWCNT-TEPA-AAB, MWCNT-TEPA-ATC e MWCNT-Ar-AAB resultantes do processo de acoplamento com os monômeros, de tiofeno (ATC) e anilina (AAB).

Todas as amostras foram caracterizadas FTIR, XPS, Raman e análise térmica (TG/DTG). Os resultados obtidos corroboraram para a comprovação das estruturas pretendidas com a ligação covalentemente aos nanotubos. Para os híbridos, além destas análises, foram também realizadas análises morfológica (MET) e caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC) e impedância (EIS). Foram determinados os *bandgaps* para os materiais através do método de Tauc usando espectroscopia UV-Vis.

As imagens obtidas por MET mostraram recobrimento homogêneo dos MWCNT pelos polímeros, P3HT, PEDOT e PANI, o que favorece a dispersão dos híbridos em solventes orgânicos comuns, facilitando o processamento na forma de filmes finos. Em adição, pôde-se ver que o processo de funcionalização não alterou as propriedades iniciais do MWCNT, como comprimento e diâmetro, preservando as propriedades elétricas e mecânicas destes materiais.

As curvas TG para os híbridos mostraram uma média de 40% de funcionalização polimérica nos híbridos MWCNT/PC, próximo à proporção 1:1 em razão mássica. Os estudos de FTIR e Raman revelaram interações do tipo π - π e CH- π entre o polímero e o MWCNT nos híbridos.

As medidas de condutividade pelo método de quatro pontas revelaram concordâncias com as proporções mássicas obtidas pela análise térmica. Os híbridos com maior porcentagem mássica de MWCNT são mais condutores.

As caracterizações eletroquímicas por voltametria cíclica para os híbridos, de modo geral, apresentaram redução nos potenciais redox, melhor rendimento coulômbico e maior estabilidade de perda de carga por ciclagem comparado aos mesmo estudos realizados para os polímeros puros (P3HT e PEDOT), indicando a contribuição do MWCNT nas transferências de carga do material. Além destas observações, para a PANI e o híbrido MWCNT-TB-PANI foi possível observar a melhor eficácia do eletrólito $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ para o sistema eletroquímico estudado. Espectros de impedância corroboraram com os resultados obtidos nas medidas de condutividade elétrica pelo método de 4 pontas.

A conformação e o empacotamento das cadeias poliméricas ligadas ao MWCNT indicam *red shift* das curvas de absorção e, conseqüentemente, diminuição do *bandgap* dos materiais, o que sugere uma efetiva doação eletrônica do polímero para o MWCNT, favorecendo a dissociação de éxcitons. Este resultado é promissor no cenário de células solares, por favorecer as transições eletrônicas na estrutura do material. Os híbridos que apresentaram melhores propriedades ópticas foram que contém TEPA, indicando que a formação da rede interconectada entre o MWCNT e o polímero foi mais eficiente.

A análise cinética de decomposição térmica demonstrou que o híbrido MWCNT-TC-P3HT possui boas propriedades térmicas e potencial para aplicação em camada ativa de células solares híbridas. A energia de ativação para este material é cerca de 3,4 vezes maior que a energia encontrada para o MWCNT puro.

Por fim, filmes finos do híbrido MWCNT@P3HT foram otimizados e adequados para aplicação em camada ativa de células solares na configuração ITO/PEDOT:PSS/MWCNT@P3HT/Al. Os testes realizados no simulador solar mostraram que foi possível a obtenção de um dispositivo utilizando o híbrido através da análise da curva $I \times V$ gerada. A construção do dispositivo em condições ideais é uma perspectiva para a obtenção de melhores resultados de eficiências deste dispositivo.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F.H. Dupont, F. Grassi, *Energias Renováveis : buscando por uma matriz energética sustentável Renewable Energies : seeking for a sustainable energy matrix*, (n.d.) 70–81.
- [2] O. Lucon, *Energias renováveis: um futuro sustentável*, (n.d.).
- [3] Aneel, (n.d).
<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm> (accessed March 12, 2019).
- [4] F.R. Martins, E.B. Pereira, S.L. De Abreu, S. Colle, *BRAZILIAN ATLAS FOR SOLAR ENERGY RESOURCE : SWERA RESULTS*, (n.d.).
- [5] A.R.J. Esparta, O.S. Lucon, A. Uhlig, *Energia Renovável no Brasil Energia Renovável no Brasil*, (n.d.).
- [6] G. Alvarado-Tenorio, H.J. Cortina-Marrero, M.E. Nicho, P.A. M??rquez Aguilar, H. Hu, Improvement of photovoltaic performance of inverted hybrid solar cells by adding single-wall carbon nanotubes in poly(3-hexylthiophene), *Mater. Sci. Semicond. Process.* 56 (2016) 37–42. doi:10.1016/j.mssp.2016.07.018.
- [7] Q. Fan, Q. Zhang, W. Zhou, X. Xia, F. Yang, N. Zhang, S. Xiao, K. Li, X. Gu, Z. Xiao, H. Chen, Y. Wang, H. Liu, W. Zhou, S. Xie, Novel approach to enhance efficiency of hybrid silicon-based solar cells via synergistic effects of polymer and carbon nanotube composite film, *Nano Energy.* 33 (2017) 436–444. doi:10.1016/j.nanoen.2017.02.003.
- [8] R.R. Miranda, A.G. Bezerra, C.A.O. Ribeiro, M.A.F. Randi, C.L. Voigt, L. Skytte, K.L. Rasmussen, F. Kjeldsen, F.F. Neto, Toxicological interactions of silver nanoparticles and non-essential metals in human hepatocarcinoma cell line, *Toxicol. Vitro.* 40 (2017) 134–143. doi:10.1016/j.tiv.2017.01.003.
- [9] A. Paula, P. Alves, R. Koizumi, A. Samanta, L.D. Machado, A.K. Singh, D.S. Galvao, G.G. Silva, C.S. Tiwary, *Nano Energy* rGO and polypyrrole with enhanced supercapacitor performance, 31 (2017) 225–232.
- [10] S. Negi, A. Chandra, Transition metal oxides in etched ion tracks: Surface morphological studies, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 322 (2014) 41–47. doi:10.1016/j.nimb.2013.12.018.

- [11] G. Goyal, J. Hwang, J. Aviral, Y. Seo, Y. Jo, J. Son, J. Choi, Green synthesis of silver nanoparticles using β -glucan, and their incorporation into doxorubicin-loaded water-in-oil nanoemulsions for antitumor and antibacterial applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 47 (2016) 179–186. doi:10.1016/j.jiec.2016.11.029.
- [12] S. Wu, Y. Du, S. Sun, Transition metal dichalcogenide based nanomaterials for rechargeable batteries, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 189–207. doi:10.1016/j.cej.2016.08.044.
- [13] J.P.C. Trigueiro, R.L. Lavall, G.G. Silva, Nanocomposites of Graphene Nanosheets/Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrodes for In-plane Supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 187 (2016) 312–322. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.053.
- [14] L. Groenendaal, G. Zotti, P.H. Aubert, S.M. Waybright, J.R. Reynolds, Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives, *Adv. Mater.* 15 (2003) 855–879. doi:10.1002/adma.200300376.
- [15] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu, Mechanical properties of carbon nanotubes: Theoretical predictions and experimental measurements, *Comptes Rendus Phys.* 4 (2003) 993–1008. doi:10.1016/j.crhy.2003.08.001.
- [16] M. Terrones, Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications, *Int. Mater. Rev.* 49 (2004) 325–377. doi:10.1179/174328004X5655.
- [17] S.A. Bakar, A.A. Aziz, P. Marwoto, S. Sakrani, Amorphous hydrogenated carbon films, *Carbon N. Y.* 77 (1987) 311–320. doi:10.1007/8611.
- [18] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1533–1539. doi:10.1590/S0100-40422013001000009.
- [19] B. Guo, M. Song, J. Yi, S. Ni, T. Shen, Y. Du, Improving the mechanical properties of carbon nanotubes reinforced pure aluminum matrix composites by achieving non-equilibrium interface, *Mater. Des.* 120 (2017) 56–65. doi:10.1016/j.matdes.2017.01.096.
- [20] A. Gomes, D.S. Filho, *Revisão*, 30 (2007) 1695–1703.
- [21] D. Hu, Y. Xing, M. Chen, B. Gu, B. Sun, Q. Li, Ultrastrong and excellent dynamic mechanical properties of carbon nanotube composites, *Compos. Sci. Technol.* 141 (2017) 137–144. doi:10.1016/j.compscitech.2017.01.019.
- [22] R. Baughman, A. Zakhidov, W. de Heer, Carbon Nanotubes: The Route Toward Applications, *Science* (80-.). 297 (2002) 787–792. doi:10.1126/science.1060928.

- [23] K. Balasubramanian, M. Burghard, Chemically functionalized carbon nanotubes, *Small*. 1 (2005) 180–192. doi:10.1002/sml.200400118.
- [24] X. Gao, B. Zhou, Y. Guo, Y. Zhu, X. Chen, Y. Zheng, W. Gao, X. Ma, Z. Wang, Synthesis and characterization of well-dispersed polyurethane/CaCO₃ nanocomposites, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 371 (2010) 1–7. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.08.036.
- [25] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 69 (1999) 255–260. doi:10.1007/s003390050999.
- [26] V.C. and A. Gupta, Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, *Carbon Nanotub. Polym. Nanocomposites*. (2011) 410. doi:10.5772/18423.
- [27] N. Roy, R. Sengupta, A.K. Bhowmick, Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 781–819. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.02.002.
- [28] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S.J. Yang, C.R. Park, Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3–33. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.011.
- [29] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye, Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A*. 464 (2007) 151–156. doi:10.1016/j.msea.2007.02.091.
- [30] P.X. Hou, C. Liu, H.M. Cheng, Purification of carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 2003–2025. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.009.
- [31] X. Lu, Y. Hu, L. Wang, Q. Guo, S. Chen, S. Chen, H. Hou, Y. Song, Macroporous Carbon/Nitrogen-doped Carbon Nanotubes/Polyaniline Nanocomposites and Their Application in Supercapacitors, *Electrochim. Acta*. 189 (2016) 158–165. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.099.
- [32] Y.P. Sun, K.F. Fu, Y. Lin, W.J. Huang, Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1096–1104. doi:10.1021/er010160v.
- [33] Fridman, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578–580. doi:10.1039/C39770000578.

- [34] M.S. Freund, B.A. Deore, Self-doped conducting polymers, 20 (2007) 151–159. doi:10.1016/0379-6779(87)90554-6.
- [35] Y. Woo, A.J. Heeger, Conducting polymers for carbon electronics themed issue Semiconducting polymers : the Third Generation w, (2010). doi:10.1039/b914956m.
- [36] S.D.E.M. Casseiro, Síntese , caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos ., (2013).
- [37] F.J. Holler, S.R. Crouch, D.M. West, Fundamentos de Química Analítica, 8ª ed., 2006, São Paulo, n.d.
- [38] P. Josse, P. Chávez, C. Dindault, C. Dalinot, S.M. McAfee, S. Dabos-Seignon, D. Tondelier, G. Welch, P. Blanchard, N. Leclerc, C. Cabanetos, Thiophene vs thiazole: Effect of the π -connector on the properties of phthalimide end-capped diketopyrrolopyrrole based molecular acceptors for organic photovoltaics, Dye. Pigment. 137 (2016) 1–8. doi:10.1016/j.dyepig.2016.10.046.
- [39] T. Chen, B. Zhang, Z. Liu, L. Duan, G. Dong, Y. Feng, X. Luo, D. Cui, Synthesis and properties of a thiophene-substituted diaza[7]helicene for application as a blue emitter in organic light-emitting diodes, Tetrahedron Lett. 58 (2017) 531–535. doi:10.1016/j.tetlet.2016.12.069.
- [40] Z. Zhang, W. Hu, R. He, W. Shen, M. Li, The influence of inserted thiophene into the (π -A'- π)-bridge on photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells, Mater. Chem. Phys. 191 (2017) 121–128. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.01.042.
- [41] D. Fichou, Handbook of oligo- and polythiophenes, Wiley-CVH, 2007.
- [42] M.R. De Abreu Alves, H.D.R. Calado, T. Matencio, C.L. Donnici, Olig??meros e pol??meros derivados do tiofeno: S??ntese e aplica??es, Quim. Nova. 33 (2010) 2165–2175. doi:10.1590/S0100-40422010001000029.
- [43] M. Eising, C.E. Cava, R.V. Salvatierra, A.J. Gorgatti Zarbin, L.S. Roman, Doping Effect on Self-assembled Films of Polyaniline and Carbon Nanotube applied as Ammonia Gas Sensor, Sensors Actuators B Chem. 245 (2017) 25–33. doi:10.1016/j.snb.2017.01.132.
- [44] J. Yang, X. Wang, X. Wang, R. Jia, J. Huang, Preparation of highly conductive CNTs/polyaniline composites through plasma pretreating and in-situ polymerization, J. Phys.

Chem. Solids. 71 (2010) 448–452. doi:10.1016/j.jpcs.2009.12.008.

[45] F. Huang, E. Vanhaecke, D. Chen, In situ polymerization and characterizations of polyaniline on MWCNT powders and aligned MWCNT films, *Catal. Today*. 150 (2010) 71–76. doi:10.1016/j.cattod.2009.05.017.

[46] P. Saha, D.K. Pyne, M. Pal, S. Datta, P.K. Das, P. Dutta, A. Halder, pH dependent tunable photoluminescence of Polyaniline grafted Graphene Oxide (GO–PANI) nanocomposite, *J. Lumin.* 181 (2017) 138–146. doi:10.1016/j.jlumin.2016.08.068.

[47] M.H. Mohamed, A. Dolatkah, T. Aboumourad, L. Dehabadi, L.D. Wilson, RSC Advances Investigation of templated and supported polyaniline adsorbent materials, (2015) 6976–6984. doi:10.1039/c4ra07412b.

[48] P. Bhanja, A. Bhaumik, Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy, *Fuel*. 185 (2016) 432–441. doi:10.1016/j.fuel.2016.08.004.

[49] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, Characterizing Graphene , Graphite , and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy, (2010). doi:10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919.

[50] S.W. Tsang, S. Chen, F. So, Energy level alignment and sub-bandgap charge generation in polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2434–2439. doi:10.1002/adma.201204495.

[51] I. Jeon, S. Seo, Y. Sato, C. Delacou, A. Anisimov, K. Suenaga, E.I. Kauppinen, S. Maruyama, Y. Matsuo, Perovskite Solar Cells Using Carbon Nanotubes Both as Cathode and as Anode, *J. Phys. Chem. C*. (2017) acs.jpcc.7b10334. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10334.

[52] E. Manna, T. Xiao, J. Shinar, R. Shinar, Organic Photodetectors in Analytical Applications, 2015. doi:10.3390/electronics4030688.

[53] W. Cai, X. Gong, Y. Cao, Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 94 (2010) 114–127. doi:10.1016/j.solmat.2009.10.005.

[54] T.L. Benanti, D. Venkataraman, Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology, *Photosynth. Res.* 87 (2006) 73–81. doi:10.1007/s11120-005-6397-9.

[55] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–1338. doi:10.1021/cr050149z.

- [56] X. Guo, N. Zhou, S.J. Lou, J. Smith, D.B. Tice, J.W. Hennek, R.P. Ortiz, J.T.L. Navarrete, S. Li, J. Strzalka, L.X. Chen, R.P.H. Chang, A. Facchetti, T.J. Marks, Polymer solar cells with enhanced fill factors, *Nat. Photonics*. 7 (2013) 825–833. doi:10.1038/nphoton.2013.207.
- [57] R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *MRS Bull.* 30 (2005) 33–36. doi:10.1557/mrs2005.6.
- [58] A. Ltaief, A. Bouazizi, J. Davenas, Charge transport in carbon nanotubes-polymer composite photovoltaic cells, *Materials (Basel)*. 2 (2009) 710–718. doi:10.3390/ma2030710.
- [59] A.J. Ferguson, J.L. Blackburn, N. Kopidakis, Fullerenes and carbon nanotubes as acceptor materials in organic photovoltaics, *Mater. Lett.* 90 (2013) 115–125. doi:10.1016/j.matlet.2012.08.145.
- [60] A.L. Botelho, Y. Shin, J. Liu, X. Lin, Structure and optical bandgap relationship of ??-conjugated systems, *PLoS One*. 9 (2014). doi:10.1371/journal.pone.0086370.
- [61] D.B.G. Williams, M. Lawton, Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8351–8354. doi:10.1021/jo101589h.
- [62] W.M. Silva, H. Ribeiro, L.M. Seara, H.D.R. Calado, A.S. Ferlauto, R.M. Paniago, C.F. Leite, G.G. Silva, Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 1078–1086. doi:10.1590/S0103-50532012000600012.
- [63] P.E. Usos, * (51) *Int.Cl.*, 2 (2012).
- [64] H.D.R. Calado, T. Matencio, C.L. Donnici, L.A. Cury, J. Rieumont, J.M. Pernaut, Synthesis and electrochemical and optical characterization of poly(3-octadecylthiophene), *Synth. Met.* 158 (2008) 1037–1042. doi:10.1016/j.synthmet.2008.07.003.
- [65] A.P.P. Alves, J.P.C. Trigueiro, H.D.R. Calado, G.G. Silva, Poly(3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1:1) hybrids: Structure and electrochemical properties, *Electrochim. Acta*. 209 (2016) 111–120. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.187.
- [66] M.C. Lopes, Br 102014025966-0 a2, (2016).
- [67] W.M. Da Silva, H. Ribeiro, J.C. Neves, H.D.R. Calado, F.G. Garcia, G.G. Silva, Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy

dimensional thermal stability, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 1021–1027. doi:10.1007/s10973-013-3519-z.

[68] E. C. Gomes, M. A. S. Oliveira, Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines, *Am. J. Polym. Sci.* 2 (2012) 5–13. doi:10.5923/j.ajps.20120202.02.

[69] M. Samonte, eDAQ Potentionstat, Standard Operating Procedure, (2009) 6.

[70] C. Tolner, Harm; Feldman, Bernard; McLean, Douglas; Cording, Transparent Conductive Oxides for Display Applications, (2008). <http://informationdisplay.org/IDArchive/2008/April/TransparentConductiveOxidesforDisplayApplicat.aspx> (accessed February 17, 2017).

[71] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N.B. Larsen, 6 Studies of spin-coated polymer films, *Annu. Reports Sect. "C" (Physical Chem.* 101 (2005) 174. doi:10.1039/b408857n.

[72] R. Bhatia, L. Kumar, Functionalized carbon nanotube doping of P3HT:PCBM photovoltaic devices for enhancing short circuit current and efficiency, *J. Saudi Chem. Soc.* (2016). doi:10.1016/j.jscs.2016.11.003.

[73] A. Rodrigues, M.C.R. Castro, A.S.F. Farinha, M. Oliveira, J.P.C. Tom??, A. V. Machado, M.M.M. Raposo, L. Hilliou, G. Bernardo, Thermal stability of P3HT and P3HT:PCBM blends in the molten state, *Polym. Test.* 32 (2013) 1192–1201. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.07.008.

[74] F. Khodadadei, H. Ghourchian, M. Soltanieh, *Electrochimica Acta* Rapid and clean amine functionalization of carbon nanotubes in a dielectric barrier discharge reactor for biosensor development, *Electrochim. Acta.* 115 (2014) 378–385. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.039.

[75] R.M. Silverstein, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7^a, Rio de Janeiro, 2007. <http://www.saraiva.com.br/identificacao-espectrometrica-de-compostos-organicos-1564590.html>.

[76] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group frequencies*, 4^a, New York, 2004.

[77] E. V Basiuk, I.J. Ramírez-calera, V. Meza-laguna, E. Abarca-morales, L.A. Pérez-rey, M. Re, P. Prete, N. Lovergine, E. Álvarez-zauco, V.A. Basiuk, *Applied Surface Science*

Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1355–1368. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.252.

[78] A.A. Hussein, A.A. Sultan, M.T. Obeid, A.T. Abdalnabi, M.T. Ali, Synthesis and Characterization of poly (3-hexylthiophene), (2015) 33–38.

[79] M. Amirul, A. Mohd, A. Nur, N. Hawa, N. Azman, Y. Sulaiman, Fabrication of PEDOT coated PVA-GO nano fi ber for supercapacitor, 192 (2017) 161–169. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.01.058.

[80] D. Hewidy, A. Gadallah, G.A. Fattah, Electroluminescence enhancement of glass / ITO / PEDOT : PSS / MEH-PPV / PEDOT : PSS / Al OLED by thermal annealing, *J. Mol. Struct.* 1130 (2017) 327–332. doi:10.1016/j.molstruc.2016.10.040.

[81] H. Liu, W. Zhou, X. Ma, S. Chen, S. Ming, K. Lin, B. Lu, J. Xu, *Electrochimica Acta* Capacitive performance of electrodeposited PEDOS and a comparative study with PEDOT, *Electrochim. Acta.* 220 (2016) 340–346. doi:10.1016/j.electacta.2016.10.113.

[82] K.H. Choi, H.B. Kim, K. Ali, M. Sajid, G.U. Siddiqui, D.E. Chang, H.C. Kim, J.B. Ko, H.W. Dang, Y.H. Doh, Hybrid Surface Acoustic Wave- Electrohydrodynamic Atomization (SAW-EHDA) For the Development of Functional Thin Films, *Nat. Publ. Gr.* (2015) 1–14. doi:10.1038/srep15178.

[83] B. Systems, Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems, 3 (2005) 1290–1295. doi:10.1021/cm048357f.

[84] J. Wang, Z. Fang, A. Gu, L. Xu, F. Liu, Effect of Amino-Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes on the Dispersion with Epoxy Resin Matrix, (2006). doi:10.1002/app.22647.

[85] A.M.C. Nanotubes, Surface Properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes, 23 (2012) 1078–1086.

[86] C.M. Damian, C.C. Ciobotaru, H. Iovu, Effect of POSS-NH₂ functionalization of MWNTs on reinforcing properties in epoxy nanocomposites, 25 (2013) 566–575. doi:10.1177/0954008313475831.

[87] H. Ribeiro, W.M. Da Silva, J.C. Neves, H.D.R. Calado, R. Paniago, L.M. Seara, D. Das Mercês Camarano, G.G. Silva, Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy, *Polym. Test.* 43 (2015) 182–192.

doi:10.1016/j.polymertesting.2015.03.010.

[88] L.C. Mariano, V.H.R. Souza, E.L. Kowalski, M.L.M. Rocco, A.J.G. Zarbin, M. Koehler, L.S. Roman, Electrical and morphological study of carbon nanotubes/polyaniline composite films: A model to explain different tunneling regimes induced by a vertical electric field, *Thin Solid Films*. 636 (2017) 314–324. doi:10.1016/j.tsf.2017.06.030.

[89] Z. Han, J. Zhang, X. Yang, W. Cao, Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/cadmium sulfide nanocomposite, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 483–490. doi:10.1016/j.solmat.2010.09.006.

[90] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, 409 (2005) 47–99. doi:10.1016/j.physrep.2004.10.006.

[91] M.Y. Chang, Y.H. Huang, Y.K. Han, Aggregation, crystallization, and resistance properties of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) solid films gel-cast from CHCl₃/p-xylene mixed solvents, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 15 (2014) 251–259. doi:10.1016/j.orgel.2013.10.027.

[92] N.M. Barkoula, B. Alcock, N.O. Cabrera, T. Peijs, Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites, *Polym. Polym. Compos.* 16 (2008) 101–113. doi:10.1002/pc.

[93] C.D. Liu, D.Y. Shu, C.T. Tsao, J.L. Han, F.Y. Tsai, F.C. Chen, W.C. Chen, K.H. Hsieh, Synthesis and characterization of well-dispersed multi-walled carbon nanotube/low-bandgap poly(3,4-alkoxythiophene) nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 1242–1248. doi:10.1016/j.compscitech.2010.03.012.

[94] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S. Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.S. Kim, The nature of in-plane skeleton Raman modes of P3HT and their correlation to the degree of molecular order in P3HT:PCBM blend thin films, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 9834–9843. doi:10.1021/ja2013104.

[95] Z. Stempien, E. Rybicki, T. Rybicki, M. Kozanecki, Reactive inkjet printing of PEDOT electroconductive layers on textile surfaces, 217 (2016) 276–287.

[96] N.K. Sidhu, A.C. Rastogi, Bifacial carbon nanofoam- fibrous PEDOT composite supercapacitor in the 3-electrode configuration for electrical energy storage, 219 (2016) 1–10.

- [97] X. Pan, X. Bao, Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes., *Chem. Commun. (Camb)*. (2008) 6271–81. doi:10.1039/b810994j.
- [98] Vesali NM, K. AA, M. Y, Functionalization of carbon nanotubes using nitric acid oxidation and DBD plasma, *Eng. Technol.* 49 (2009) 177–9.
- [99] D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M.S. Meier, J.P. Selegue, Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry, *Nano Lett.* 2 (2002) 615–619. doi:10.1021/nl020297u.
- [100] W.M. Silva, I.H. Ribeiro, I.L.M. Seara, I.I. Hallen, *Revista da Sociedade Brasileira de Química aminados nanotubos de carbono de paredes múltiplas*, (2015) 1–13.
- [101] A.P.P. Alves, J.P.C. Trigueiro, H.D.R. Calado, G.G. Silva, *Electrochimica Acta Structure and electrochemical properties*, 209 (2016) 111–120.
- [102] E.M. Giroto, I.A. Santos, D. De F, U. Federal, S. De, C. Sp, *Divulgação*, 25 (2002) 639–647.
- [103] A.W. Musumeci, G.G. Silva, J.W. Liu, W.N. Martens, E.R. Waclawik, Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 1667–1678. doi:10.1016/j.polymer.2007.01.027.
- [104] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R.M. Torresi, *Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio*, *Quim. Nova.* 25 (2002) 287–299. doi:10.1590/S0100-40422002000200017.
- [105] H. Wei, H. Gu, J. Guo, S. Wei, Z. Guo, Electropolymerized Polyaniline Nanocomposites from Multi-Walled Carbon Nanotubes with Tuned Surface Functionalities for Electrochemical Energy Storage, 160 (2013) 3038–3045. doi:10.1149/2.006307jes.
- [106] M. Fall, L. Assogba, J.J. Aaron, M.M. Dieng, Revisiting the electropolymerization of 3,4-dimethoxythiophene in organic and micellar media, *Synth. Met.* 123 (2001) 365–372. doi:10.1016/S0379-6779(01)00344-7.
- [107] A. Guillén-López, M. Robles, J. Muñoz, Electronic structure and non-linear optical properties of organic photovoltaic systems with potential applications on solar cell devices: A DFT approach, (2017) 1–33. <http://arxiv.org/abs/1701.03250>.
- [108] T. Nakanishi, Y. Shirai, L. Han, Synthesis and optical properties of photovoltaic

materials based on the ambipolar dithienonaphthothiadiazole unit †, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 3 (2015) 4229–4238. doi:10.1039/C4TA05101G.

[109] L. De Lazari Ferreira, H.D.R. Calado, Electrochromic and spectroelectrochemical properties of polythiophene β -substituted with alkyl and alkoxy groups, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1507–1515. doi:10.1007/s10008-017-3840-8.

[110] E. Realizado, C.O.M. Gestores, D.O. Setor, Belo Horizonte 2015, (2015).

[111] B.K. Kuila, K. Park, L. Dai, Soluble P3HT-grafted carbon nanotubes: Synthesis and photovoltaic application, *Macromolecules.* 43 (2010) 6699–6705. doi:10.1021/ma100917p.

[112] A. Åslund, Designing thiophene-based fluorescent probes for the study of neurodegenerative protein aggregation diseases From test tube to in vivo experiments, 2009.

[113] J. Gu, S. Gao, Y. Xue, J. Li, C. Wang, Q. Ren, G. Sheng, Synthesis and characterization of PEDOT aqueous dispersions with sulfonated polyfluorene as a template and doping agent, *React. Funct. Polym.* 100 (2016) 83–88. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.009.

[114] C.H. Wu, T.M. Don, W.Y. Chiu, Characterization and conversion determination of stable PEDOT latex nanoparticles synthesized by emulsion polymerization, *Polymer (Guildf).* 52 (2011) 1375–1384. doi:10.1016/j.polymer.2011.01.034.

[115] V.A. Gilbert, J. Baggott, Essentials of Molecular Photochemistry, *Angew. Chemie.* 103 (1991) 1554–1555. doi:10.1002/ange.19911031143.

[116] C. Chotsuwan, U. Asawapirom, Y. Shimoi, H. Akiyama, A. Ngamaroonchote, T. Jiemsakul, K. Jiramitmongkon, Investigation of the electrochromic properties of tri-block polyaniline-polythiophene-polyaniline under visible light, *Synth. Met.* 226 (2017) 80–88. doi:10.1016/j.synthmet.2017.02.001.

[117] P.C. KAPUR, Kinetics of Solid-State Reactions of Particulate Ensembles with Size Distributions, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (2018) 79–81. doi:10.1111/j.1151-2916.1973.tb12362.x.

[118] S. Vyazovkin, Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes, 2015. doi:10.1007/978-3-319-14175-6.

[119] The Arrhenius formula in kinetic theory and Witten 's spectral asymptotics The diffusion equation and the Schrödinger equation, (2018).

[120] J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*

Biomass pyrolysis kinetics : A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 91 (2011) 1–33. doi:10.1016/j.jaap.2011.01.004.

[121] G. Vtirhegyi, M.J. Antal, E. Jakab, P. Szab, Kinetic modeling of biomass pyrolysis ', 2370 (1997).

[122] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta*. 520 (2011) 1–19.

[123] H.L. Friedman, New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 7 (1969) 41–46.

[124] B.D. Bárbara, N.R.S. Araújo, R.F. Ligório, F.J.P. Pujatti, M.I. Yoshida, R.C.O. Sebastião, Comparative kinetic study of automotive polyurethane degradation in non-isothermal and isothermal conditions using artificial neural network, *Thermochim. Acta*. 666 (2018) 116–123. doi:10.1016/j.tca.2018.06.014.

[125] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706. doi:10.1021/ac60131a045.

[126] P. De Wilde, *Neural network models: theory and projects*, Springer Science & Business Media, 2013.

[127] S. Haykin, *Neural networks: a comprehensive foundation*, Prentice Hall PTR, 1994.

[128] A.I. Method, S. Vyazovkin*, 49 (1997) 1493–1499.

[129] B. Jankovi, Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods, 139 (2008) 128–135. doi:10.1016/j.cej.2007.07.085.

[130] Y.-J. Kang, K. Lim, S. Jung, D.-G. Kim, J.-K. Kim, C.-S. Kim, S.H. Kim, J.-W. Kang, Spray-coated ZnO electron transport layer for air-stable inverted organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 96 (2012) 137–140. doi:10.1016/j.solmat.2011.09.045.

[131] H. Zhang, H.X. Li, H.M. Cheng, Water-soluble multiwalled carbon nanotubes functionalized with sulfonated polyaniline, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 9095–9099. doi:10.1021/jp060193y.

[132] M.R.A. Alves, H.D.R. Calado, C.L. Donnici, T. Matencio, Electrochemical polymerization and characterization of new copolymers of 3-substituted thiophenes, *Synth.*

Met. 160 (2010) 22–27. doi:10.1016/j.synthmet.2009.09.024.

[133] T. Pandiyarajan, R. V. Mangalaraja, B. Karthikeyan, Enhanced ultraviolet fluorescence in surface modified ZnO nanostructures: Effect of PANI, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 147 (2015) 280–285. doi:10.1016/j.saa.2015.02.088.

[134] S. Ludwigs, P3HT revisited - from molecular scale to solar cell devices, Germany, 2014.

[135] B.K. Kuila, S. Malik, S.K. Batabyal, A.K. Nandi, In-situ synthesis of soluble poly(3-hexylthiophene)/multiwalled carbon nanotube composite: Morphology, structure, and conductivity, *Macromolecules.* 40 (2007) 278–287. doi:10.1021/ma061548e.

[136] V. Saini, Z. Li, S. Bourdo, E. Dervishi, Y. Xu, X. Ma, V.P. Kunets, G.J. Salamo, T. Viswanathan, A.R. Biris, D. Saini, A.S. Biris, Electrical, Optical, and Morphological Properties of P3HT-MWNT Nanocomposites Prepared by in Situ Polymerization, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8023–8029. doi:10.1021/jp809479a.

[137] A. Elschener, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, PEDOT: Principles and applications of an intrinsically conductive polymer, 2010.

ANEXO I

Cartilha

ANEXO II

Espectroscopia na região do infravermelho

Tabela A. 1: Atribuição das bandas observadas no FTIR para os MWCNT oxidados e funcionalizados com DAP e com os monômeros AAB e ATC.

Número de onda / cm ⁻¹							Atribuição
MWCNT-							
ox	DAP	DAP-AAB	DAP-ATC	TEPA	TEPA-AAB	TEPA-ATC	
3447	-	-	-	-	-	-	v (O-H)
-	3592, 3245	3493, 3261	3491	3433, 3247	3418,3217	3433	v (N-H) amida e amina
-	2980	2993, 2891	2924, 2843	2915	2923,2837	2919, 2853	v (C-H) alifático
1708	1740	1643	1635	1637	1645	1637	v (C=O)
1560	1555	1563	1555	1552	1436	1568, 1428	δ _{sim} (N-H) / v (C-C) aromático
-	1201	1168	1096	1375	1160, 1096	1166	v (C-N)
-	-	-	980	-	-	910	v (=C-S)
806	816	854	879	794	879		δ _{fora do plano} (C-H) aromático
-	670	645	664	670	677		δ _{sim} fora do plano (N-H) / δ _{assim} (CH ₂)

v = estiramento; δ = deformação

Tabela A. 2: Atribuição das bandas observadas no FTIR para o P3HT puro e para os híbridos MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT.

Número de onda / cm⁻¹			
P3HT	MWCNT-DC-P3HT	MWCNT-TC-P3HT	Atribuição
3515	3519	3495	v (N-H) de amida e amina
3054,3008,2923	3023,2948	3046,3015,2953	v (C-H) alifático
-	1803	1808	v (C=O)
1383,1322	1449,1438	1432	δ (N-H) / v (C-C) aromático
1147,1106	1147,1087	1152,1075	δ (N-H) + v (C-N)
	812	816	v _{plano} (C-S)

v = estiramento; δ = deformação

Tabela A. 3: Atribuição das bandas observadas no FTIR para o PEDOT puro e para os híbridos MWCNT-DC-PEDOT MWCNT-TC-PEDOT.

Número de onda / cm⁻¹			Atribuição
PEDOT	MWCNT-DC-PEDOT	MWCNT-TC-PEDOT	
-	3410	3440	v (N-H) de amida e amina
2969, 2922	2922, 2852	2914, 2845	v (C-H) alifático
1676, 1614	1647	1629	v (C=O)
1381, 1335	1389, 1327	1381, 1343	δ (N-H) / v (C-C) aromático
-	1188	1182	δ (N-H) / v (C-N)
1064	1056	1062	v (C-O-C)
840	817	824	v _{plano} (C-S)

v = estiramento; δ = deformação

Tabela A. 4: Atribuição das bandas observadas no FTIR para o PANI puro e para os híbridos MWCNT-DB-PANI, MWCNT-DC-PANI e MWCNT-TC-PANI.

Número de onda / cm^{-1}				Atribuição
MWCNT-				
PANI	DB-PANI	TB-PANI	AB-PANI	
3400	3418	3410	3425	ν_{as} (N-H)
-	2915, 2853	2923, 2853	2915, 2853	ν (C-H) alifático
1608, 1550	1629, 1568	1640, 1560	1637, 1552	ν (C=C) aromático
1463	1475	1460	1444	δ (N-H)
1299, 1240	1292	1294	1297	ν (C-N) de aminas aromáticas
1106	1134	1122	1119	ν (C-H) de aromático 1,4 dissubst. (no plano)

ν = estiramento; δ = deformação

Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

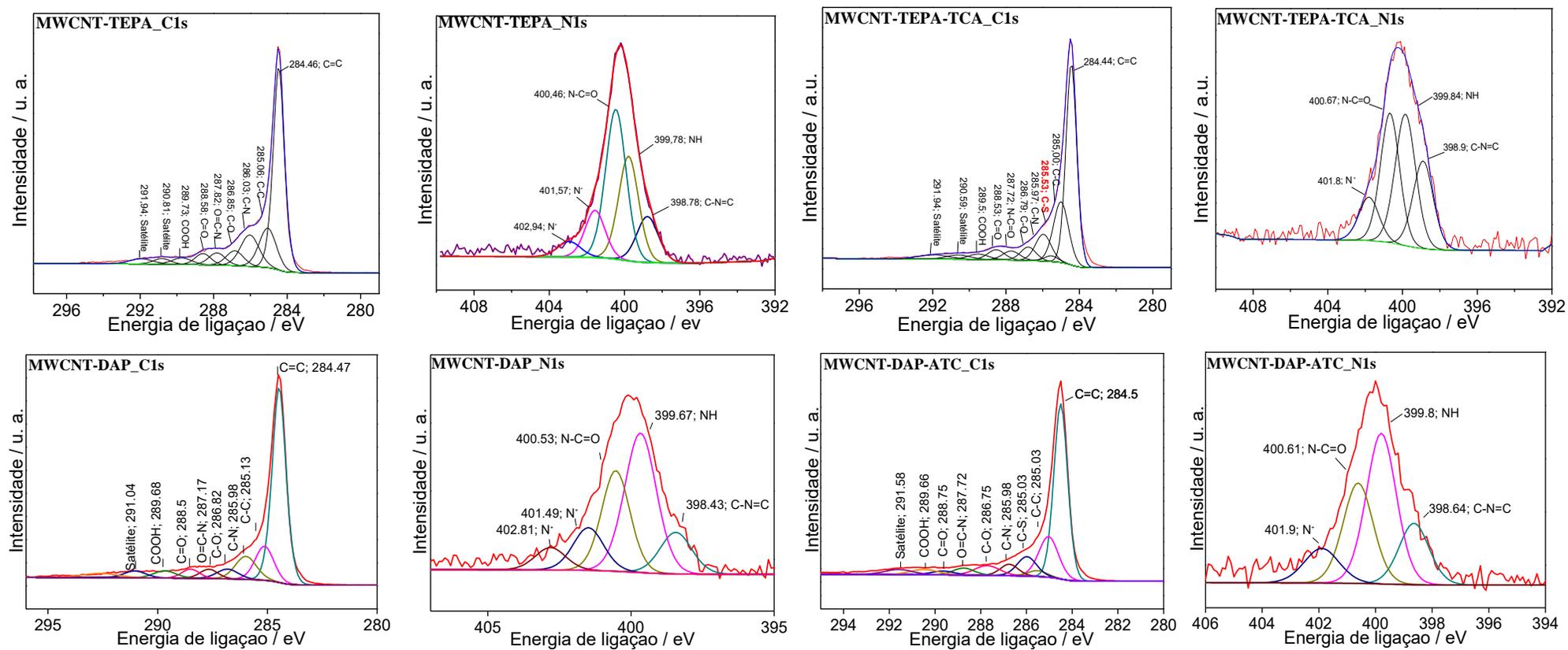


Figura A. 1: Espectro de XPS C 1s e N 1s para MWCNT-TEPA, MWCNT-DAP, MWCNT-TEPA-ATC e MWCNT-DAP-ATC.

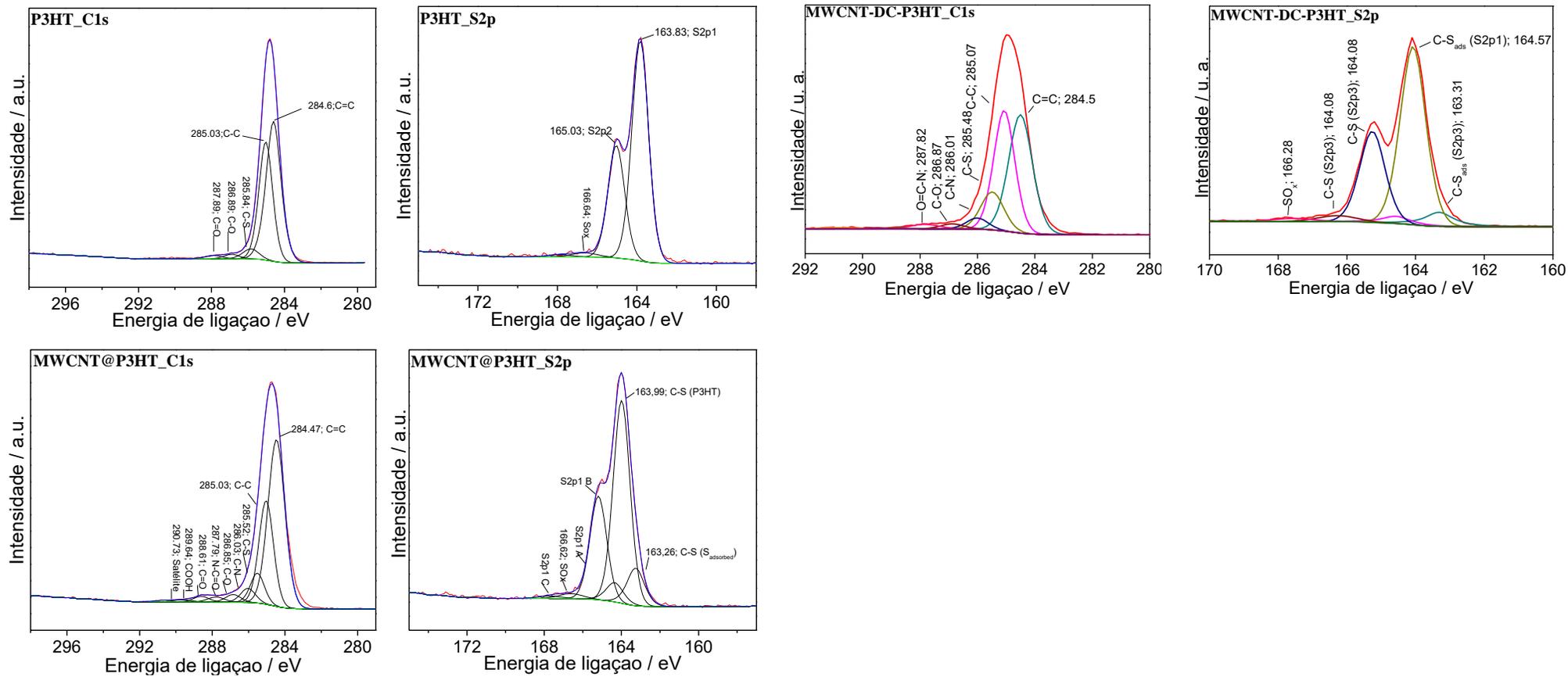


Figura A. 2: Espectro de XPS C 1s e S 2p para P3HT e seus híbridos.

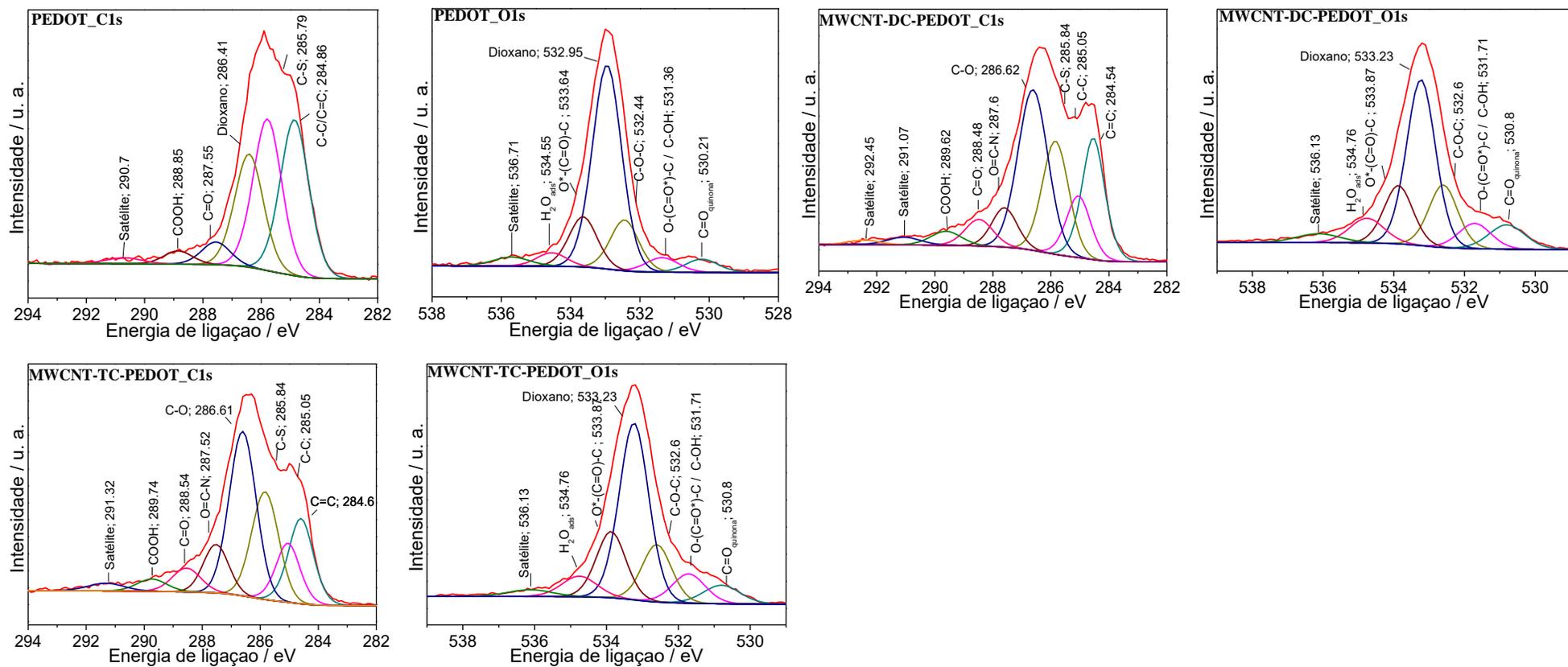


Figura A. 3: Espectro de XPS C 1s e O 1s para PEDOT e seus híbridos.

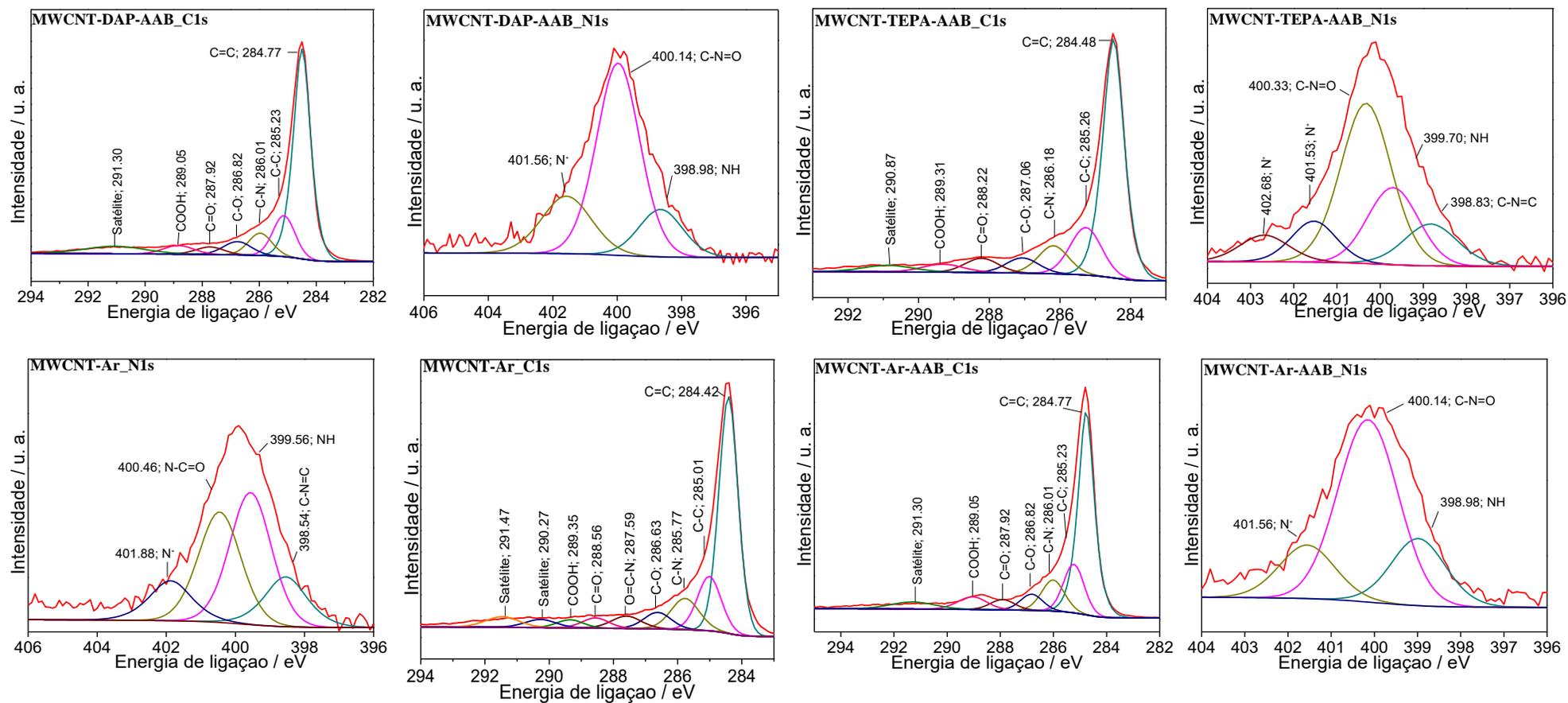


Figura A. 4: Espectro de XPS C 1s e N 1s para MWCNT-DAP-AAB, MWCNT-TEPA-AAB, MWCNT-Ar e MWCNT-Ar-AAB.

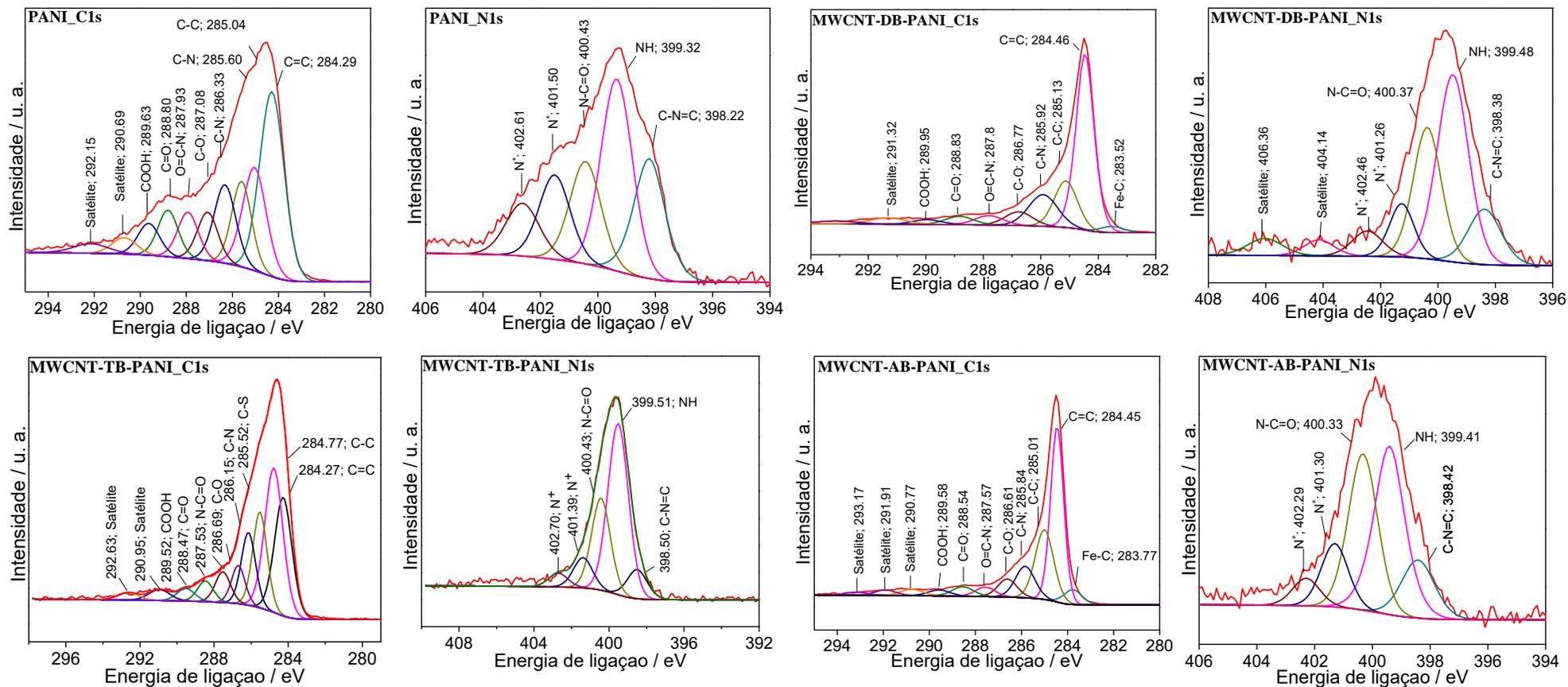


Figura A. 5: Espectro de XPS C 1s e N 1s para PANI e seus híbridos.

Espectroscopia Raman

Tabela A. 5.: Atribuição das bandas Raman para os híbridos derivados de P3HT.

Bandas / cm⁻¹			Atribuição
MWCNT-			
MWCNT	DC-P3HT	TC-P3HT	
1620	1616	1570	Banda D'
1590	1578	1516	Banda G
-	1450	1442	ν (C=C) aromático
-	1380	1375	ν _{fora do anel (C-C) / torção (C-H)}
1348	1341	1315	Banda D
-	1086	996	ν (C-S)
-	727	729	δ (C-S-C)

ν = estiramento; δ = deformação

Tabela A. 6: Atribuição das bandas Raman para os híbridos derivados de PEDOT.

Bandas / cm⁻¹			Atribuição
MWCNT-			
MWCNT	DC-PEDOT	TC-PEDOT	
1620	1630	-	Banda D'
1590	1560	1567	Banda G
-	1508	1508	ν _{ass} (C _α =C _β)(-O)
-	1433	1433	ν (C=C) aromático
-	1362	1363	ν _{fora do anel (C-C) / torção (C-H)}
1348	1341	1333	Banda D
-	992	989	ν (C-S) + ν (C-O-C)
-	698	694	δ (C-S-C)

ν = estiramento; δ = deformação

Tabela A. 7: Atribuição das bandas Raman para os híbridos derivados de PANI.

Bandas / cm⁻¹				Atribuição
MWCNT-				
MWCNT	DB-PANI	TB-PANI	AB-PANI	
1620	1616	1620	1605	Banda D'
1590	1593	1585	1566	Banda G
-	1488	1484	1453	δ (C-H) quinóide
1348	1346	1346	1320	Banda D
-	1215	1211	-	ν (C-N)
-	1164, 778	1160, 778	1155, 816	ν_{ass} (C=C)

ν = estiramento; δ =deformação

Cinética de decomposição térmica

Tabela A. 8: Erros residuais e desvio padrão de Vyazovkin para o ajuste não-linear dos dados experimentais of MWCNT e MWCNT@P3HT.

Conversão / %	MWCNT		MWCNT@P3HT	
	Erro residual	Desvio padrão	Erro residual	Desvio padrão
5	0,01093	0,06036	2,031e ⁻⁰⁵	0,002601
10	0,006164	0,04532	5,298e ⁻⁰⁵	0,004202
20	0,005047	0,04101	1,457e ⁻⁰⁵	0,002204
30	0,004173	0,03730	8,786e ⁻⁰⁵	0,005412
40	0,004725	0,03969	2,086e ⁻⁰⁴	0,008339
50	0,006517	0,04660	1,595e ⁻⁰⁴	0,007291
60	0,01043	0,05896	3,6283e ⁻⁰⁴	0,01100
70	0,02033	0,08232	5,181e ⁻⁰⁴	0,01314
80	0,04594	0,1237	1, 5069e ⁻⁰⁴	0,007088
90	0,1287	0,2071	7,5439e ⁻⁰⁴	0,01586

ANEXO III

Ressonância magnética nuclear de próton - ^1H RMN

As análises de ^1H RMN foram realizadas em um espectrômetro Bruker Biospin 400 MHz. As amostras foram dispersas em CDCl_3 (0,015 g em 600 μL de solvente) e mantidas sob agitação por 4 h, centrifugadas por 10 min (4000 rpm) e filtradas antes das análises.

O solvente utilizado nas análises foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3), que apresenta deslocamento químico (δ) em δ 7,24 ppm, presente em todos os espectros. O clorofórmio deuterado utilizado para as análises dos híbridos MWCNT-DB-PANI e MWCNT-TC-PEDOT não tinha padrão interno (TMS – δ 0 ppm), portanto os espectros destes híbridos foram calibrados pelo sinal do solvente.

Os acoplamentos característicos da cadeia polimérica de um poli(3-alkiltiofenos) são do tipo: cabeça-cauda - cabeça-cauda (HT-HT, δ 6,98 ppm, organização que leva a materiais mais condutores), cauda-cauda-cabeça-cauda (TT-HT, δ 7,00 ppm), cabeça-cauda – cabeça-cabeça (HT-HH, δ 7,02 ppm) e cauda-cauda – cabeça-cabeça (TT-HH, δ 7,05 ppm) (Figura A. 6) [134]. Destes acoplamentos para os tiofenos β -substituídos, o HT-HT é o que possui a maior regioregularidade das cadeias poliméricas. Na Figura A. 7 e na Figura A. 8 estão apresentados os espectros de ^1H RMN para os híbridos derivados do P3HT, os sinais identificados estão de acordo com a literatura [135,136]. Os dois híbridos apresentaram um deslocamento referente ao acoplamento HT-HT, em δ 6,98 ppm, indicando a obtenção de híbridos contendo polímeros de alta regioregularidade. Este é um parâmetro de grande relevância no que diz respeito à aplicação dos híbridos em OPVs visto que, um polímero regioregular possui boas propriedades elétricas e ópticas.

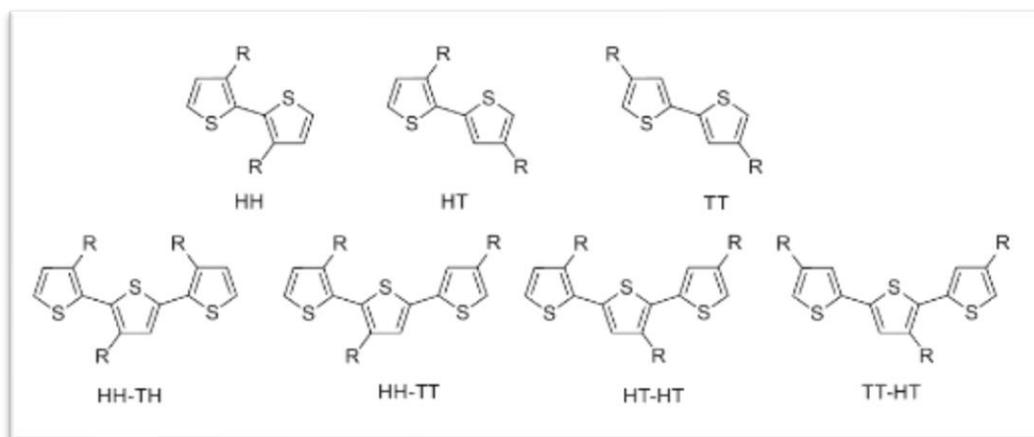


Figura A. 6: Tipos de acoplamento das cadeias poliméricas de poli(3-alkiltiofenos).

Para os híbridos MWCNT-DC-P3HT (Figura A. 7) e MWCNT-TC-P3HT (Figura A. 8), observou-se o deslocamento químico atribuído ao grupo CH_3 terminal da cadeia do P3HT em δ 0,83 ppm, referente ao hidrogênio mais blindado das estruturas [136]. Sinais entre δ 1,20-1,65 ppm correspondem aos grupos metilenos da cadeia β -alquil do tiofeno (H8-13 para MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT)).

O híbrido MWCNT-DC-P3HT, que possui DAP em sua estrutura, apresenta deslocamento químico referente ao grupo metileno vizinho ao nitrogênio (H2) em δ 3,65 e 3,63 ppm, respectivamente. O MWCNT-TC-P3HT, que contém TEPA, apresentou sinal em δ 3,4 ppm e δ 2,1 ppm, referentes aos H3 e H2, respectivamente.

Os espectros não apresentaram resolução de sinais para os prótons mais desprotegidos, (não sendo possível verificar a presença dos sinais referentes ao monômero de tiofeno (ATC) para MWCNT-DC-P3HT e MWCNT-TC-P3HT, em δ 8,8 ppm para H5 e δ 7,7 ppm para H6.

Os prótons do NH entre os prótons H2 no espectro do MWCNT-TC-P3HT, na estrutura da TEPA, apresenta sinal característico em δ 2,0 ppm. No espectro este deslocamento químico apareceu em δ 2,16 ppm. Esse deslocamento de 0,16 ppm para região mais desblindada do espectro é reflexo da contribuição do MWCNT, tornando estes prótons mais desprotegidos na estrutura do híbrido. Os alargamentos do pico dos hidrogênios aromáticos podem ser atribuídos às interações π - π entre o anel tiofeno e o anel benzeno do MWCNT [32].

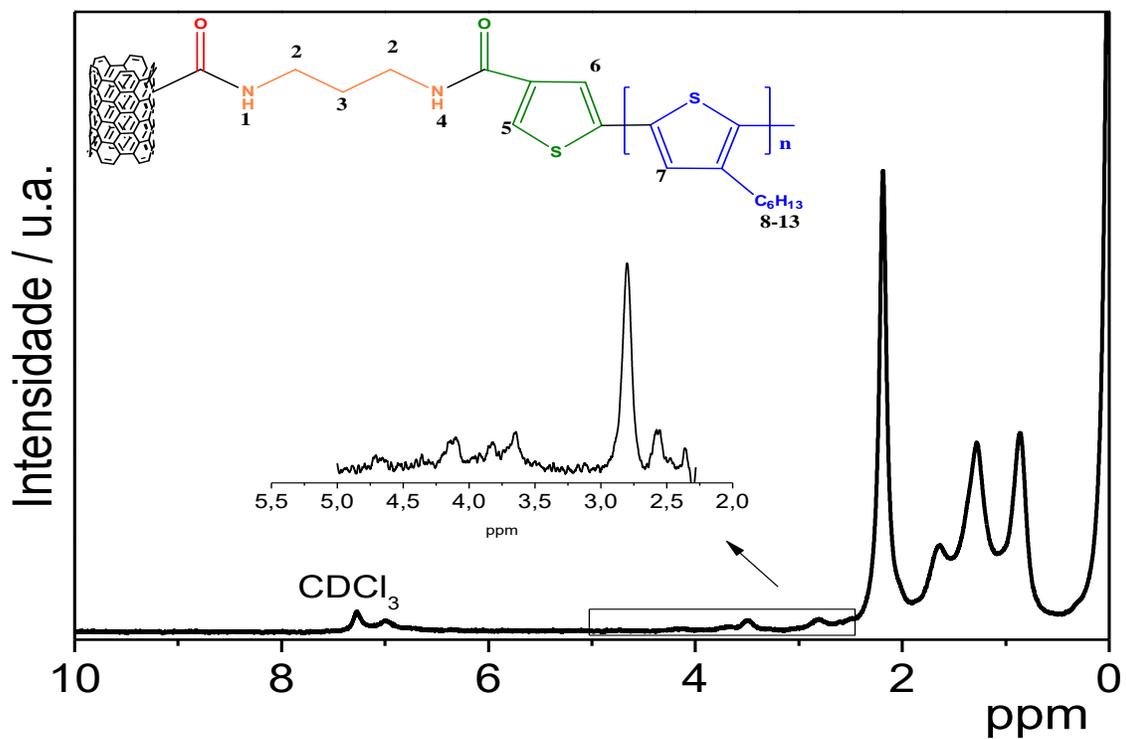


Figura A. 7: Espectros de ^1H RMN para o híbrido MWCNT-DC-P3HT.

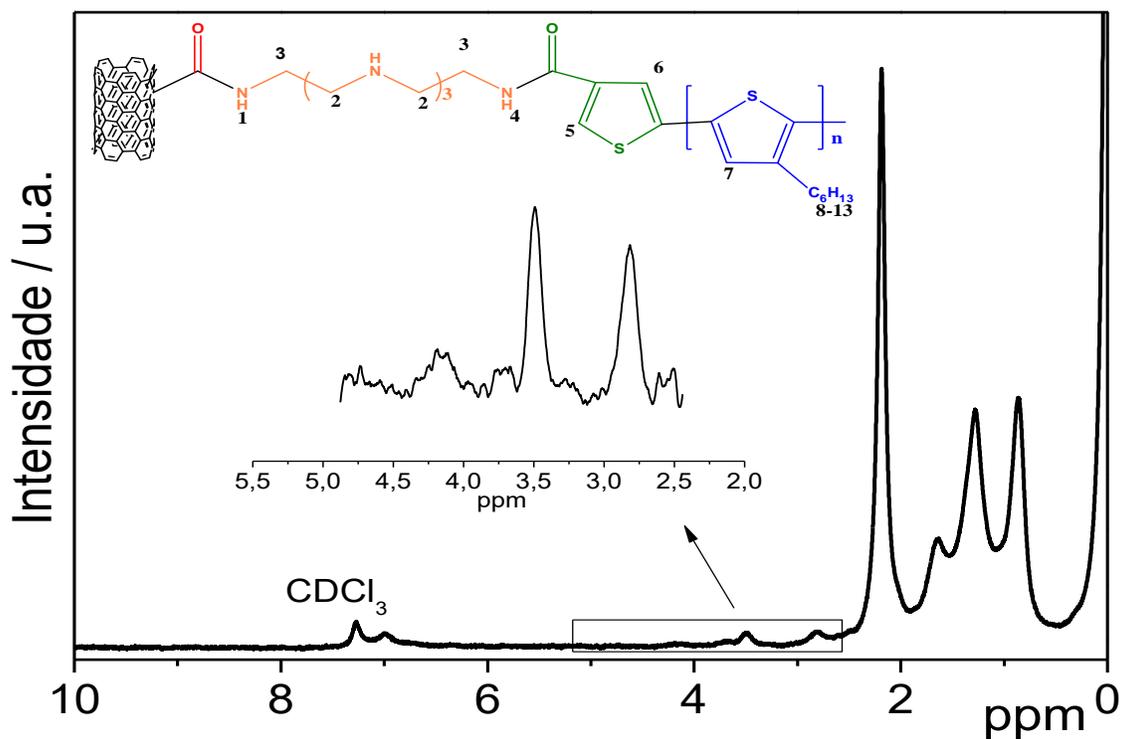


Figura A. 8: Espectros de ^1H RMN para o híbrido MWCNT-TC-P3HT.

As Figura A. 9 e a Figura A. 10 apresentam os espectros para os híbridos derivados do PEDOT. O polímero puro possui sinal característico em δ 4,17 ppm, referente ao próton do grupo etilenodióxi [137]. Nos espectros dos híbridos MWCNT-DC-PEDOT e MWCNT-TC-PEDOT, o sinal referente a este grupamento (H7) aparece em δ 4,17 ppm e δ 4,14 ppm, respectivamente.

O espectro para o MWCNT-DC-PEDOT mostrou um grande alargamento dos sinais o que pode ser atribuído à grande interação CH- π entre a cadeia polimérica do PEDOT com o MWCNT.

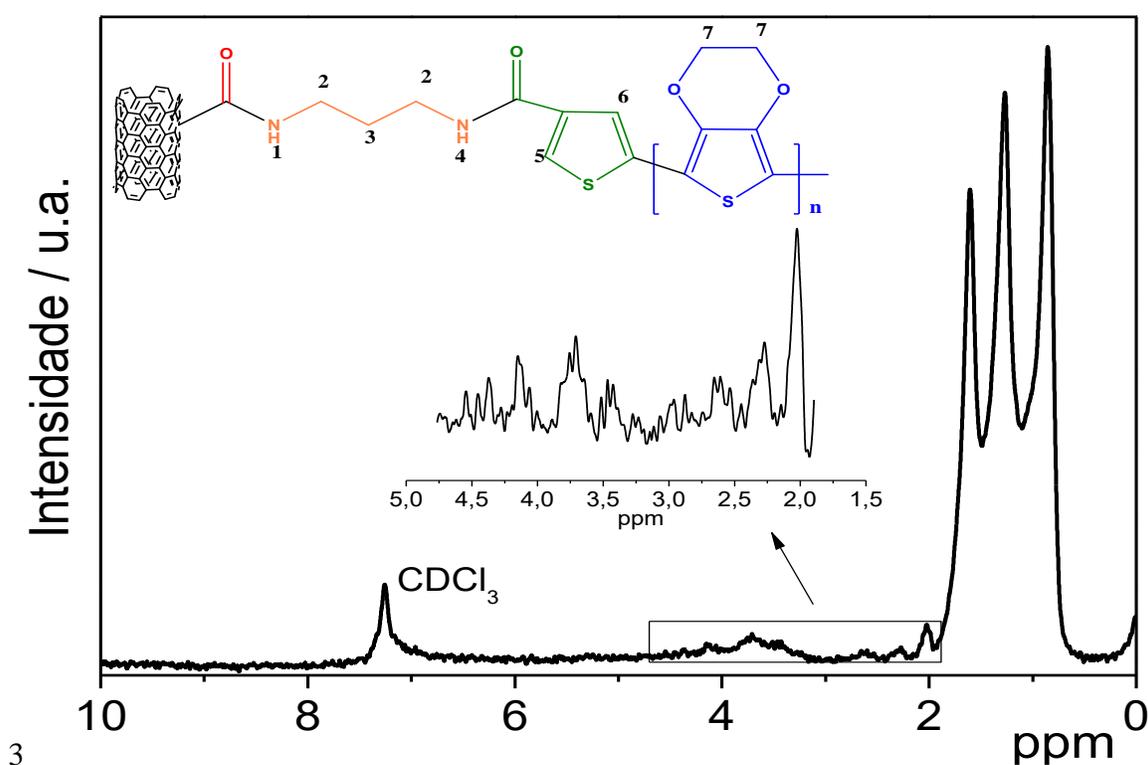


Figura A. 9: Espectros de ^1H RMN para o híbrido MWCNT-DC-PEDOT.

No espectro do MWCNT-TC-PEDOT foi possível observar em δ 2,04 ppm o sinal referente ao próton do NH entre os prótons H3; em δ 3,50 ppm referente aos prótons H2; δ 7,37 e em 7,66 ppm os sinais referentes aos prótons H5 e H6. A interação da cadeia polimérica com o MWCNT funcionalizado gera uma maior proteção dos sinais do H5 e H6 e seus sinais aparecem mais blindados que o previsto para este grupamento.

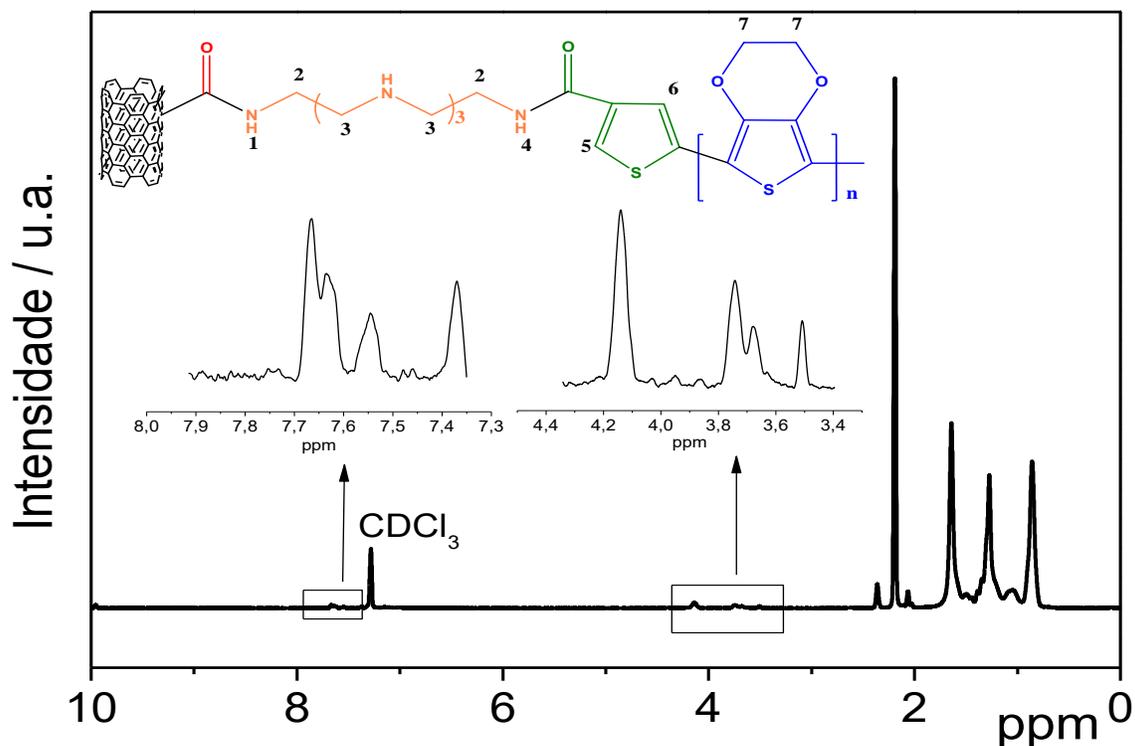


Figura A. 10: Espectros de ^1H RMN para o híbrido MWCNT-TC-PEDOT.

Os sinais de ^1H RMN observados para os híbridos corroboram com os resultados de espectroscopia na região de infravermelho para elucidação das estruturas destes materiais, o que sugere que a formação de ligação covalente nas etapas de funcionalização e polimerização.

Os espectros dos híbridos derivados da PANI estão apresentados nas Figuras 29 a 32. Os deslocamentos químicos característicos para este polímero puro estão bem descritos na literatura. O polímero puro apresenta sinais em δ 6,2 e 6,4 ppm referentes aos prótons H8 e H9 do anel aromático. Dentre os híbridos derivados da PANI, estes sinais apareceram apenas para o MWCNT-AB-PANI, em δ 6,57 ppm e δ 6,48 ppm, regiões mais desblindada que para o polímero puro. A baixa solubilidade do MWCNT-DB-PANI e o MWCNT-TB-PANI em clorofórmio limitou a resolução destes sinais. Para contornar este problema, outros solventes devem ser testados e repetido o experimento com um tempo de aquisição maior. Os prótons do fenileno dissustituído do monômero AAB apareceram em δ 7,26 e 7,45 ppm para o MWCNT-DB-PANI, δ 7,27 e 7,43 ppm para o MWCNT-TB-PANI e em δ 7,1 e 7,3 ppm para o MWCNT-AB-PANI, para H5 e H6, respectivamente.

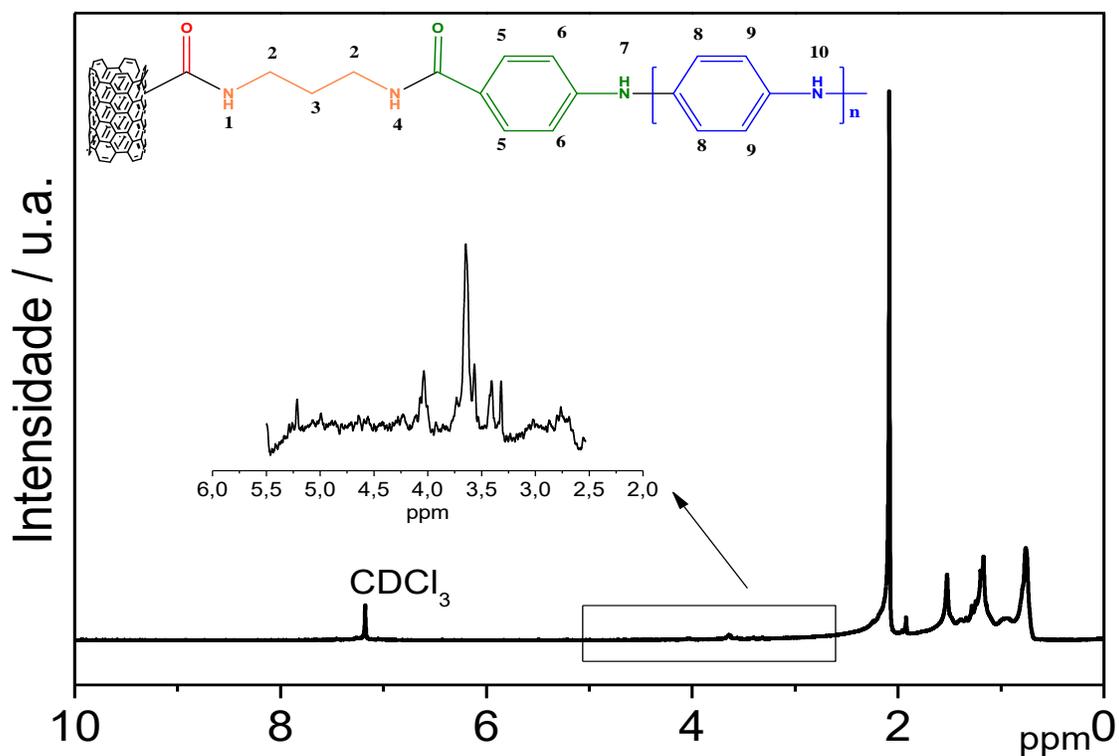


Figura A. 11: Espectros de ¹H RMN para o híbrido MWCNT-DB-PANI.

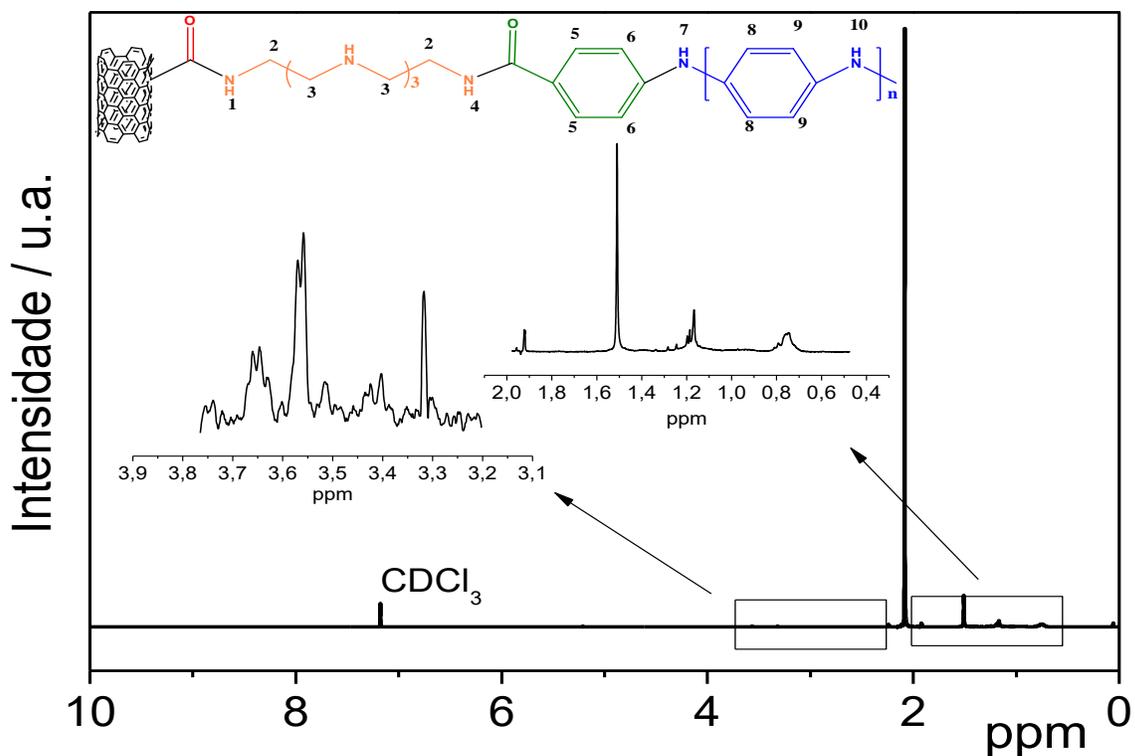


Figura A. 12: Espectros de ¹H RMN para o híbrido MWCNT-TB-PANI.

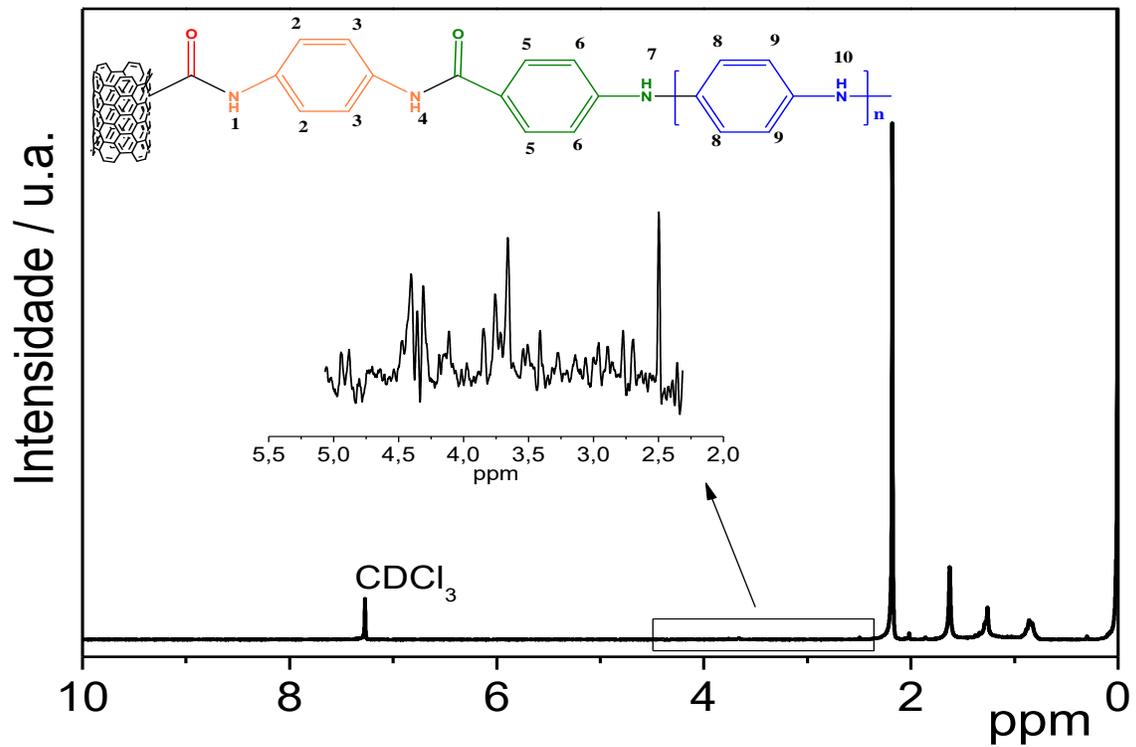


Figura A. 13: Espectros de ^1H RMN para o híbrido MWCNT-AB-PANI.