

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Pós-Graduação em Química

Pedro Victor Almeida Pessanha

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E DA CONDUTIVIDADE DO  
PEDOT:PSS MODIFICADO COM NANOESTRUTURAS PLASMÔNICAS**

Juiz de Fora  
2018

Pedro Victor Almeida Pessanha

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E DA CONDUTIVIDADE DO  
PEDOT:PSS MODIFICADO COM NANOESTRUTURAS PLASMÔNICAS**

Dissertação apresentada ao departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana

Coorientadora: Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi

Juiz de Fora

2018

Dedico aos meus pais, Norma e Nardeli, pela boa nutrição e saúde, ao meu irmão, Guilherme, pelos guarda-chuvas e à minha esposa, Naira, pelos ombros, lenços e flores.

*“A estrada em frente vai seguindo  
Deixando a porta onde começa.  
Agora longe já vai indo,  
Devo seguir nada me impeça;  
Em seu encalço vão meus pés,  
Até a junção com a Grande Estrada,  
De muitas sendas através.  
Que vem depois? Não sei mais nada”*

*J. R. R. Tolkien*

## AGRADECIMENTOS

Embora seja fácil agradecer de forma sincera, garantir a honestidade das palavras grafadas se mostra um trabalho hercúleo. A parte determinante da dificuldade reside no fato de que quase sempre é impossível pesar com clareza todas as contribuições, tanto na área do conhecimento, quanto no lado espiritual, físico ou psicológico. Isto nos leva geralmente a subestimar, de forma inconsciente e sintomática, a contribuição e a presença das pessoas em nosso entorno.

Acontece que as palavras simplesmente não bastam.

Porém, mesmo sofrendo com o limite lexical da comunicação textual para caracterizar a presença e a contribuição de pessoas tão singulares e fascinantes, este é um risco que devemos correr, e que fique claro que embora as palavras sejam insuficientes, o sentimento que as motiva é absoluto.

À minha família, meus pais Norma e Nardeli, e meu irmão Guilherme, pelos braços sempre abertos nos momentos de alegria e dificuldade, e pela disposição para remar em unidade por todas as tempestades.

À minha esposa, Naira, minha querida amiga e confidente, que incentiva minhas idas e acolhe minhas voltas, sempre de coração aberto.

Aos meus queridos sogros, Marlene e Hércules, dos quais sem os braços fortes, o castelo teria ruído em meio às tempestades.

Ao professor Antônio Carlos Sant'Ana, que além de orientador, amigo, guru e psicólogo, reforçou em minha alma o sentimento de que a educação é a maior de todas as armas políticas.

À professora Celly Mieko, pela coorientação e disposição da estrutura laboratorial.

Aos professores Gustavo Andrade e Alexandre Leitão pelas sugestões e colaborações durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Welber Quirino e ao aluno Bruno Randall pela colaboração indispensável.

Aos (muitos!) amigos do Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas (LabNano), nos quais o conhecimento se acumula e flui de forma irrestrita.

Aos professores do departamento de química da UFJF que em muito contribuíram para a minha formação. Muito obrigado!

À UFJF, FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato)) é um polímero condutor da classe dos politiofenos amplamente utilizado como camada aceitadora de lacunas na confecção de dispositivos fotovoltaicos. Neste trabalho estudou-se via espectroscopia Raman ressonante, SERS e de absorção UV-VIS-NIR as propriedades ópticas do PEDOT:PSS puro e na presença de AuNPs.

O PEDOT:PSS foi sintetizado por polimerização oxidativa com persulfato de sódio e da mistura de persulfato com sulfato férrico hidratado, seguida de purificação com resina de troca iônica ou diálise em água deionizada. A evolução das sínteses foi monitorada através de espectroscopia UV-VIS-NIR, pela qual evidenciou-se a existência de dois regimes eletrônicos distintos para o processo de síntese do PEDOT:PSS, com uma cinética de reação mais rápida para as sínteses realizadas com a mistura de sais. Os polímeros formados apresentam elevado grau de oxidação, caracterizado pela forte absorção de radiação eletromagnética pelas espécies que contém pólarons em torno de 800 nm e bipólarons em cerca de 950 nm.

Verificou-se a eficiência dos métodos de purificação por agitação com resina de troca iônica e diálise em água deionizada. A purificação por diálise mostrou-se distinta da obtida por agitação com resinas de troca iônica, rendendo polímeros menos dopados que aqueles purificados com resinas, o que foi atribuído à reorganização das cadeias do polímero mediante a migração via difusão simples e pressão osmótica de íons pequenos e das menores cadeias de PSS para a solução de alimentação.

A evolução do perfil vibracional foi monitorada através da espectroscopia Raman ressonante com comprimento de excitação de 633, 785 e 1064 nm. A variação para região de maior número de onda das bandas atribuídas ao grupo tiofeno, responsável pela alta deslocalização de carga das espécies condutoras, indicou que os polímeros formados possuem alto grau de oxidação, com a existência de dois regimes para a evolução do perfil vibracional. A dopagem que ocorre durante o processo de síntese favorece a formação das espécies mais oxidadas na matriz polimérica, e o processo de purificação do PEDOT:PSS altera a estrutura do polímero. Filmes finos e opacos foram obtidos, e apresentaram resistência de folha comparável àquela obtida com polímeros disponíveis comercialmente.

Observou-se ainda, através da espectroscopia SERS de cadeias pequenas de PEDOT:PSS adsorvidas sobre nanopartículas de ouro, com radiação incidente de 1064 e 785 nm, a intensificação de modos vibracionais característicos das espécies oxidadas, mais próximos da superfície metálica, embora não exista evidência de interação específica entre o polímero e as nanoestruturas.

Palavras-chave: PEDOT:PSS, SERRS, Raman, Propriedades Ópticas

## ABSTRACT

PEDOT: PSS is a conductive polymer of the polythiophene class widely used as the hole injection layer in photovoltaic devices. In this work, resonance Raman, SERS and UV-VIS-NIR spectroscopies were used to study the optical properties of pure PEDOT: PSS and modified with AuNPs.

PEDOT: PSS was synthesized via oxidative polymerization with sodium persulfate and with persulfate mixture with ferric sulfate hydrate, followed by purification with ion exchange resin or dialysis in deionized water. The evolution of the syntheses was monitored via UV-VIS-NIR spectroscopy, in which the existence of two distinct electronic regimes for the synthesis process was evidenced, with a faster kinetics for the syntheses performed with the mixture of salts. The polymers formed exhibited a high level of oxidation, characterized by a strong absorption of electromagnetic radiation by the species that contain polarons and bipolarons.

The efficiency of purification methods with ion exchange resin compared to dialysis in deionized water was also evaluated. Purification by dialysis proved to be distinct from stirring with ion exchange resins, yielding less doped polymers than those purified with resins, which was attributed to the rearrangement of the polymer chains by migration of small ions and the small PSS chains for the feed solution.

The evolution of the vibrational profile was monitored by resonant Raman spectroscopy with excitation wavelength of 633, 785 and 1064 nm. The variation for the region of high wavenumber of the bands attributed to the thiophene group, responsible for the high delocalization of charge in the conducting species, indicated that the polymers formed have a high degree of oxidation, with the existence of two regimes for the evolution of the vibrational profile. Doping that occurs during the synthesis process favored the formation of more oxidized species in the polymeric matrix, and the purification process of PEDOT: PSS changed the structure of the polymer. Thin and opaque films were obtained, and showed sheet resistance comparable to that obtained with commercially available polymers.

It was also observed, through SERS spectroscopy of small chains of PEDOT:PSS adsorbed on gold nanoparticles, using incident radiation of 1064 and 785 nm, the intensification of vibrational modes characteristic of the oxidized species, probably near the metallic surface, although there was no evidence of specific interaction between the polymer and the nanostructures.

Keywords: PEDOT:PSS, SERRS, Raman, Optical Properties

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície, do inglês <i>Surface Enhanced Raman Scattering.</i>
SERRS	Espalhamento Raman ressonante intensificado por superfície, do inglês <i>Surface Enhanced Resonance Raman Scattering.</i>
LSPR	Ressonância de plásmon de superfície localizada, do inglês <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
ITO	Óxido de estanho e índio.
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno.
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno).
PSS	Poli(estirenosulfonato) de sódio.
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) em solução aquosa de Poli(estirenosulfonato) de sódio.
mW	Miliwatt.
nm	Nanometro.
AuNPs	Nanopartículas de ouro.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Capacidade instalada de geração de energia elétrica por fonte.....	18
<b>Figura 2</b> – Esquema de uma célula solar de heterojunção bulk. ....	20
<b>Figura 3</b> – Estruturas do polímero condutor PEDOT:PSS em sua estrutura polarônica, evidenciando a deslocalização das ligações no esqueleto do polímero.....	21
<b>Figura 4</b> – Formas do PEDOT em diferentes graus de oxidação. (I) Polímero totalmente reduzido, estrutura benzenoide; (II) Polímero parcialmente oxidado, forma quinoide, existência de pólarons; (III) Polímero totalmente oxidado, forma quinoide, existência de bipólarons. ....	22
<b>Figura 5</b> – Esquemas representativos para os espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. ....	25
<b>Figura 6</b> – Esquema representativo dos processos de espalhamento Stokes ressonante e de decaimento por fluorescência. ....	28
<b>Figura 7</b> – Esquema das sínteses realizadas com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .....	35
<b>Figura 8</b> – Esquema das sínteses realizadas com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . ....	36
<b>Figura 9</b> – Espectros eletrônicos da solução de EDOT em AcN e da solução de PSS em água deionizada. ....	38
<b>Figura 10</b> – Espectros eletrônicos (I) normalizados pelo máximo de absorção e (II) não modificados das dispersões de PEDOT:PSS (a) comercial (Aldrich), e dispersões obtidas via síntese com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (b) imediatamente ao final da síntese sem purificação, e dispersões dialisadas em água deionizada por (c) um dia, (d) uma semana e (e) uma semana seguida de filtração em papel quantitativo com poro de 25 $\mu\text{m}$ . ....	40
<b>Figura 11</b> - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas com a mistura de sais, via purificação com diálise em água deionizada por 24 horas (I) e via agitação com resinas de troca iônica (II) para diferentes tempos de reação. (a) 2 horas, (b) 12 horas e (c) 24 horas. Espectros obtidos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com as dispersões diluídas em água deionizada na proporção 1:10. ....	41
<b>Figura 12</b> - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas em diferentes tempos de reação, variando entre 3 e 12 horas. ....	43
<b>Figura 13</b> - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas com a mistura de sais para diferentes tempos de reação, variando entre 3 e 12 horas. Espectros obtidos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com as dispersões diluídas em água deionizada na proporção 1:10, sem correções. ....	44

<b>Figura 14</b> - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas com a mistura de sais para diferentes tempos de reação, variando entre 3 e 12 horas. Espectros obtidos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com as dispersões diluídas em água deionizada na proporção 1:10 com correção do fundo. ....	45
<b>Figura 15</b> – Variação temporal nas intensidades das bandas em (a) 254, (b) 291, (c) 350 e (d) 800 nm. Máximos de extinção normalizados pelo respectivo valor máximo na série temporal de cada banda. ....	46
<b>Figura 16</b> – Gráfico da razão entre as intensidades das bandas em 800 e 350 nm para diferentes tempos de reação $I_{800}/I_{350}$ . ....	47
<b>Figura 17</b> – Gráfico da razão entre as intensidades das bandas em 920 e 600 nm para diferentes tempos de reação ( $I_{920}/I_{600}$ ). ....	48
<b>Figura 18</b> – Gráfico da razão entre as intensidades bandas em 920 e 800 nm para diferentes tempos de reação ( $I_{920}/I_{800}$ ). ....	49
<b>Figura 19</b> – Esquema de atribuição dos carbonos do PEDOT. ....	51
<b>Figura 20</b> – Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS purificadas por diálise em água deionizada e por agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação com radiação excitante de 1064 nm. ....	52
<b>Figura 21</b> – Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS purificadas com diálise em água deionizada, obtidas em diferentes tempos de síntese, com radiação excitante de 1064 nm. ....	53
<b>Figura 22</b> - Espectros Raman ressonante para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, nas regiões de (I) alta frequência e (II) baixa frequência com comprimento de onda de excitação de 1064 nm. ....	54
<b>Figura 23</b> - Espectros Raman ressonante para as dispersões, com tempo de reação variando entre 3 e 12 h, com excitação por comprimento de onda de 1064 nm. ....	56
<b>Figura 24</b> - Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS, com tempo de reação variando entre (a) 6 e 9 h e (b) 10 e 12 h, com excitação por comprimento de onda de 1064 nm. Espectros normalizados pelo máximo de intensidade em $1428\text{ cm}^{-1}$ após correção da linha-base. ....	56
<b>Figura 25</b> - Espectros Raman ressonante para as dispersões, maximizados na região entre $1440$ e $1410\text{ cm}^{-1}$ para tempos de reação variando entre 6 e 9 horas, com excitação com comprimento em 1064 nm. Espectros normalizados pelo máximo da banda em $1428\text{ cm}^{-1}$ após correção da linha-base. Comprimento de onda de excitação em 1064 nm. ....	57

<b>Figura 26</b> - Deslocamento Raman da banda em aproximadamente $1428\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento $C_{\alpha}=C_{\beta}$ simétrico, para diferentes tempos de reação, sem controle de temperatura. Espectros obtidos com $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ , normalizados pelo máximo da banda em $1428\text{ cm}^{-1}$ após correção da linha-base. Anexo: gráfico da primeira derivada para os espectros apresentados nas figuras 9 e 10. ....	58
<b>Figura 27</b> - Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, normalizados pela intensidade máxima da banda em $1425\text{ cm}^{-1}$ , com radiação excitante de comprimento de onda de $785\text{ nm}$ .....	59
<b>Figura 28</b> - Espectros Raman ressonante para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, nas regiões de (I) alto número de onda e (II) baixo número de onda, normalizados pelo máximo de intensidade da banda em $1425\text{ cm}^{-1}$ , com excitação de comprimento de onda de $785\text{ nm}$ . ....	60
<b>Figura 29</b> - Espectros Raman ressonante para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, normalizados pelo máximo de intensidade da banda em $1426\text{ cm}^{-1}$ , com radiação de comprimento de onda de $633\text{ nm}$ . ....	62
<b>Figura 30</b> - Espectros Raman ressonante do PEDOT:PSS para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, em temperatura ambiente, nas regiões de (I) alto e (II) baixo número de onda, normalizados pelo máximo de intensidade da banda em $1426\text{ cm}^{-1}$ , com excitação via radiação com comprimento de onda de $633\text{ nm}$ . ....	63
<b>Figura 31</b> – Espectros Raman ressonante na região de alto número de onda, obtidos com linhas de excitação de $633, 785$ e $1064\text{ nm}$ para filmes opacos obtidos via drop coating das dispersões sintetizadas em 12 horas e dialisadas em água deionizada por uma semana. ....	64
<b>Figura 32</b> – Espectros Raman ressonante na região de baixo número de onda obtidos com linhas de excitação de $633, 785$ e $1064\text{ nm}$ para filmes opacos obtidos via drop coating das dispersões sintetizadas em 12 horas e dialisadas em água deionizada por uma semana. ....	66
<b>Figura 33</b> – Espectros Raman ressonante na região de frequência alta obtidos com comprimento de onda de radiação excitante de $1064\text{ nm}$ para as dispersões obtidas com	

pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pelo máximo da banda em $1428\text{ cm}^{-1}$ após a correção da linha-base.....	68
<b>Figura 34</b> – Deslocamento da banda em torno de $1428\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento $C_{\alpha}=C_{\beta}$ simétrico em função do tempo. Anexo: ampliação dos espectros da figura 16 na região do máximo da banda em $1428\text{ cm}^{-1}$ .....	69
<b>Figura 35</b> – Espectros Raman ressonante na região de alto número de onda, obtidos com comprimento de onda de radiação excitante de comprimento de onda de $785\text{ nm}$ para as dispersões obtidas com pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pelo máximo da banda em $1428\text{ cm}^{-1}$ após a correção da linha-base.....	71
<b>Figura 36</b> – Razão das intensidades das bandas em $1428\text{ cm}^{-1}$ e $1440\text{ cm}^{-1}$ ( $I_{1428}/I_{1440}$ ), nos espectros obtidos em função do tempo com radiação excitante de comprimento de onda de $785\text{ nm}$ . .....	73
<b>Figura 37</b> – Espectros Raman ressonante (em preto) e SERRS (em azul) na região alto número de onda obtidos do PEDOT:PSS disperso em AuNPs, com comprimento de onda de radiação excitante de $785\text{ nm}$ para as dispersões obtidas com pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pela máximo de intensidade após a correção da linha-base. ....	75
<b>Figura 38</b> – Espectros Raman ressonante (em preto) e SERRS (em azul), com a correção de linha-base, na região entre $1060$ e $900\text{ cm}^{-1}$ , obtidos em AuNPs sintetizadas pelo método do citrato, com comprimento de onda de radiação excitante de $785\text{ nm}$ , obtidos para pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pela banda intensa do PEDOT:PSS em $1428\text{ cm}^{-1}$ .....	77
<b>Figura 39</b> – Espectros Raman ressonante (em preto) e SERRS (em azul), com a correção de linha-base, na região entre $1060$ e $900\text{ cm}^{-1}$ , obtidos em AuNPs sintetizadas pelo método do citrato, com comprimento de onda de radiação excitante de $785\text{ nm}$ , obtidos para pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pela banda intensa do PEDOT:PSS em $990\text{ cm}^{-1}$ .....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Atribuição das bandas UV-VIS-NIR do EDOT, PSS, PEDOT e PEDOT:PSS e atribuição baseada na literatura.....	39
<b>Tabela 2</b> – Principais bandas do espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS, em $\text{cm}^{-1}$ , e suas atribuições baseadas na literatura, observadas nos espectros obtidos com a radiação excitante com comprimentos de onda em 785 e 1064 nm.....	51
<b>Tabela 3</b> – Medidas de resistência de folha para filmes depositados com as dispersões obtidas em 2, 12 e 24 horas, purificadas via diálise e agitação com resina de troca iônica e depositadas via spin coating e drop coating.....	81

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1</b> – Vetor do Momento de Dipolo Induzido. ....	26
<b>Equação 2</b> – Polarizabilidade como variação da coordenada interna.....	26
<b>Equação 3</b> – Probabilidade do momento de transição entre dois estados vibracionais. 26	
<b>Equação 4</b> – Dependência da intensidade Raman com a probabilidade do momento de transição e com a frequência à quarta potência para dois estados vibracionais a e b distintos.....	27
<b>Equação 5</b> – Dependência da intensidade com a frequência e com a probabilidade do momento de transição vibrônica.....	28
<b>Equação 6</b> – Modelo do campo elétrico no exterior de uma nanoestrutura metálica esferoide, utilizando a aproximação quase-estática.....	29
<b>Equação 7</b> – Equação para a intensidade SERS. ....	30

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS .....	19
1.2 PEDOT:PSS .....	20
1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	23
<b>1.3.1 Espectroscopia Raman Ressonante</b> .....	27
1.4 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE.....	29
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	32
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	32
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	33
3.1 VIDRARIAS E UTENSÍLIOS .....	33
3.2 REAGENTES .....	33
3.3 EQUIPAMENTOS .....	33
3.4 LAVAGEM DE VIDRARIAS .....	34
3.5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PEDOT:PSS .....	34
<b>3.5.1 Síntese e purificação do PEDOT:PSS com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> .....	34
<b>3.5.2 Síntese do PEDOT:PSS com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O</b> .....	35
<b>3.5.3 Caracterização espectroscópica do PEDOT:PSS</b> .....	36
3.5.3.1 Espectroscopia UV-VIS-NIR .....	36
3.5.3.2 Espectroscopia Raman ressonante com radiação excitante de 633 e 785 nm .....	36
3.5.3.3 Espectroscopia Raman ressonante com radiação excitante de 1064 nm .....	37
<b>3.5.4 Medidas de Condutividade</b> .....	37
3.6 GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
4.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR DOS POLÍMEROS CONDUTORES.....	38
<b>4.1.1 Síntese de PEDOT:PSS, com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em temperatura ambiente</b> .....	39
<b>4.1.2 Síntese de PEDOT:PSS, com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O em temperatura ambiente</b> .....	41
<b>4.1.3 Evolução temporal da absorção UV-VIS-NIR das sínteses de PEDOT:PSS</b> ..	42
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS DISPERSÕES DE PEDOT:PSS .....	50
<b>4.2.1 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS com radiação excitante com comprimento de onda em 1064 nm</b> .....	52

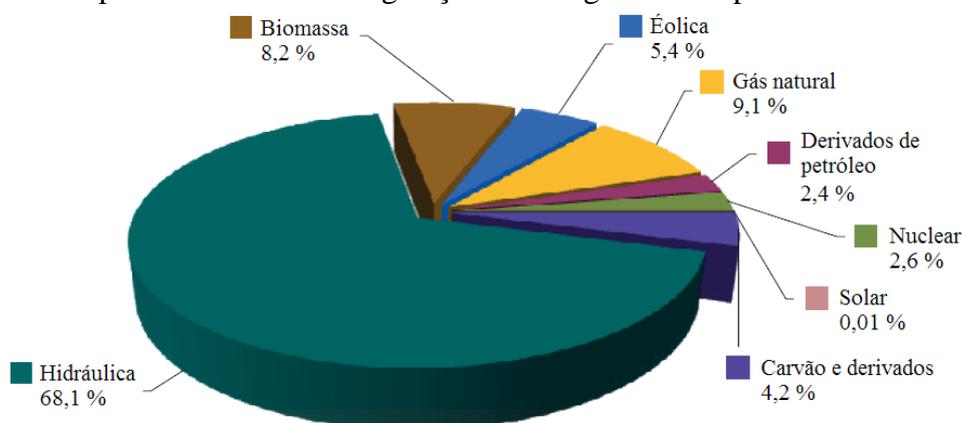
4.2.1.1 Evolução Temporal do Espectro Vibracional do PEDOT:PSS .....	55
<b>4.2.2 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS com radiação excitante de comprimento de onda em 785 nm .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.3 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS com radiação excitante de comprimento de onda em 633 nm .....</b>	<b>62</b>
4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE DE FILMES DE PEDOT:PSS ....	64
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN E SERRS DE OLIGÔMEROS DE EDOT .....	67
<b>4.4.1 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS, em diferentes tempos de reação, com radiação excitante de 1064 nm. ....</b>	<b>67</b>
<b>4.4.2 Espectroscopia SERRS do PEDOT:PSS, em diferentes tempos de reação, com radiação excitante de 785 nm. ....</b>	<b>73</b>
4.5 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE .....	80
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial ocorre atrelado a uma demanda energética crescente em todos os setores civis. A necessidade de sustentar economias com crescimento cada vez mais acelerado e as perspectivas de aumento no consumo, tanto energético como de bens, exigem cada vez mais maior capacidade instalada de geração de energia, o que, em conjunto com a necessidade de avaliação de fatores ambientais e estruturais, têm guiado a busca por fontes de energia limpa e renováveis, com alta eficiência aliada à baixa emissão de gases agravadores do efeito estufa (CAMIOTTO, 2016; ZAMAN 2016).

O Brasil é um país de matriz energética tipicamente renovável. Segundo o Balanço Energético Nacional de 2017, ano-base 2016, publicado pelo Ministério de Minas e Energia (MME) em conjunto com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), órgão vinculado que presta serviços e realiza estudos na área de planejamento energético, 68,1 % de toda a capacidade instalada de geração de energia elétrica é de matriz hidrelétrica (BRASIL, 2017). A comparação com os dados publicados para o ano-base de 2015 (BRASIL, 2016) mostra que, a despeito dos novos leilões de energia solar realizados em 2016 pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) (BRASIL, 2016), houve um crescimento de 20 % na capacidade instalada de energia solar, culminando com um aumento de 21 para 24 MW. Este aumento torna-se modesto quando comparado com a capacidade instalada de geração de energia elétrica total (150338 MW), embora o crescimento relativo anual seja expressivo para esta fonte de energia.

**Figura 1** – Capacidade instalada de geração de energia elétrica por fonte.



FONTE: adaptado de BRASIL, 2017.

O Brasil possui alto potencial para instalação de usinas de energia solar fotovoltaica, de pouco caráter sazonal, o que torna investimentos nessa fonte de energia extremamente atrativos estruturalmente (MARTINS, 2008). Entretanto, o desafio da implementação de usinas de energia solar e, sobretudo, de pequenas instalações residenciais, encontra-se principalmente nos altos custos de produção e montagem dos dispositivos fotovoltaicos, geralmente dispositivos inorgânicos compostos por camadas de silício policristalino (BRABEC, 2004). Por outro lado, o interesse em dispositivos de matriz orgânica vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, apoiado pelo baixo custo dos materiais e pelo desenvolvimento de técnicas adequadas de processamento em solução, que permitem a montagem de dispositivos em camadas ultrafinas sobre áreas relativamente grandes e em substratos de alta mobilidade (GAN, 2013).

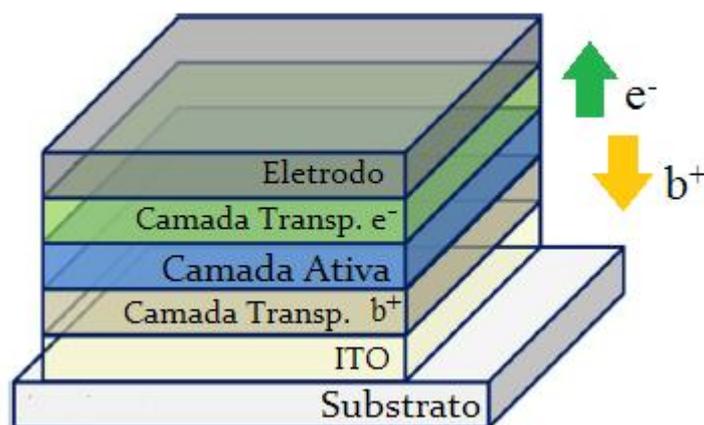
Este trabalho apresenta uma proposta de estudo das propriedades ópticas do polímero semicondutor PEDOT:PSS desde a síntese até a modificação com nanoestruturas plasmônicas.

## 1.1 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos mais estudados são montados através do conceito de células de heterojunção *bulk*, que utilizam moléculas doadoras e aceitadoras de carga, geralmente corantes ou polímeros com alto grau de conjugação eletrônica, nos quais um éxciton (par ligado elétron-lacuna) é formado pela incidência de radiação solar e migra através do material até recombinar-se espontaneamente em função das fortes atrações coulômbicas ou dissociar-se na interface entre dois materiais. Estes éxcitons possuem tempo de vida da ordem de nanossegundos (SCHARBER, 2013).

A figura 2 apresenta o esquema de uma célula de heterojunção *bulk* típica. Os substratos dispostos na camada ativa sofrem o processo de formação do par ligado elétron-lacuna, que separa-se em elétron ( $e^-$ ) e lacuna ( $b^+$ ) livres, recombinando-se ou migrando de forma separada pelo material, movidos pelas diferenças de potencial elétrico nas interfaces, até que a coleta nas camadas transportadoras de elétron e de lacuna aconteça. O circuito então é fechado pelo eletrodo superior e pela camada de óxido metálico semicondutor inferior (ITO) (REDLEY et al, 2017).

**Figura 2** – Esquema de uma célula solar de heterojunção *bulk*.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Tanto a natureza do polímero semiconductor quanto a dimensão dos filmes processados nas camadas ativa, aceitadora de elétrons e aceitadora de lacunas exercem grande influência na eficiência em conversão de energia dos dispositivos orgânicos, uma vez que a distância média de migração dos éxcitons dissociados deve ser levada em conta (SCHARBER, 2013).

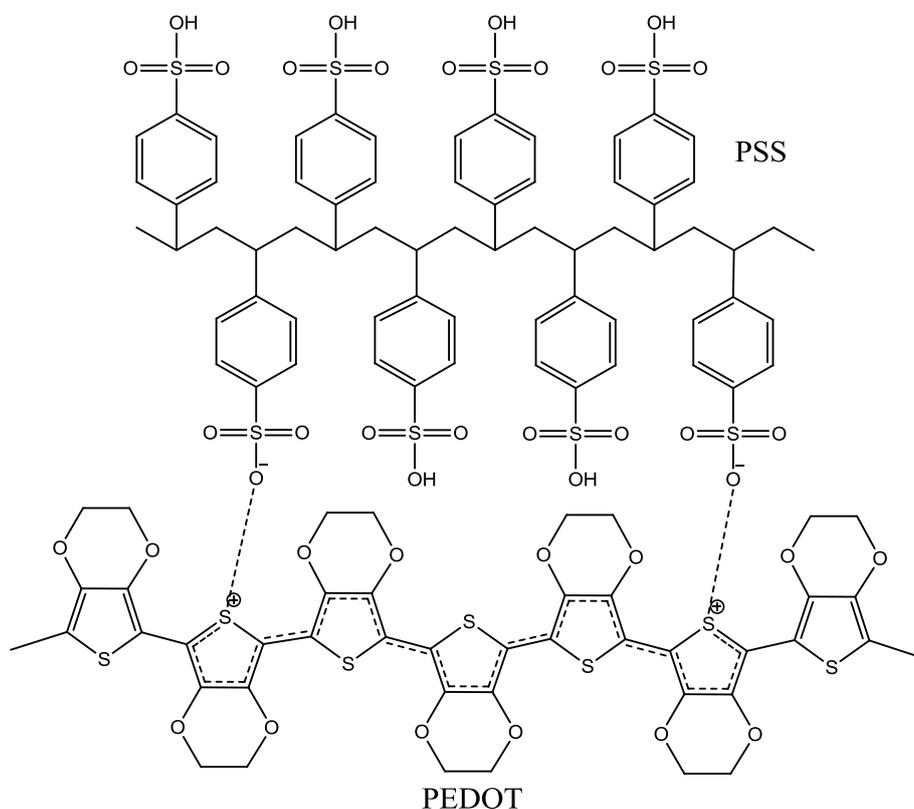
O PEDOT:PSS é um polímero amplamente utilizado como camada aceitadora de lacunas em dispositivos fotovoltaicos.

## 1.2 PEDOT:PSS

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é um polímero semiconductor da classe dos politiofenos com uma vasta gama de aplicações, sendo utilizado na confecção desde camadas antiestáticas para filmes fotográficos e dielétricos em capacitores, até dispositivos eletroluminescentes com funções variadas, como eletrodos transparentes e camadas injetoras de lacunas, baseados em sua grande estabilidade às intempéries (KIRCHMEYER, 2015). Contudo, o processo de síntese do PEDOT produz polímeros de baixa solubilidade em meio aquoso; uma estratégia para contornar a baixa solubilidade em água e manter sua processabilidade consiste na realização do procedimento de polimerização em uma matriz de poli(estirenosulfonato de sódio) (PSS), um polímero altamente solúvel em água, que ajuda a manter a neutralidade de carga por interação com grupos hidrofílicos e disposição de contraíons na matriz polimérica formando assim uma dispersão. Embora este procedimento renda polímeros altamente estáveis e processáveis,

o PSS é um polímero conhecido por ser um bom isolante, o que diminui consideravelmente a condutividade dos filmes processados. A dispersão do PEDOT em matriz de PSS apresentada na figura 3, conhecida como PEDOT:PSS, reduz consideravelmente o alinhamento das cadeias poliméricas, que tendem a se organizar em conformação helicoidal, diminuindo dramaticamente o empacotamento  $\pi$  dos grupos tiofeno e, assim, as condutividades horizontal e vertical dos filmes finos (SARATH KUMAR, 2016). Muito tem sido feito com o intuito de obter-se polímeros processáveis em solução aquosa com alta estabilidade eletrônica e térmica. O uso de outras substâncias, poliméricas ou não, como dopantes secundárias vem sendo amplamente estudado por muitos grupos ao redor do mundo, que já reportaram aumentos consideráveis na condutividade elétrica do PEDOT:PSS quando na presença de etilenoglicol e sorbitol (TAKANO, 2012), além de solventes polares, como dimetilsulfóxido (DMSO) em solução aquosa (DEETUAM, 2015). A dopagem secundária pode facilitar a remoção do excesso do PSS isolante, o que resulta em substratos mais organizados, reduzindo drasticamente a resistência elétrica do material.

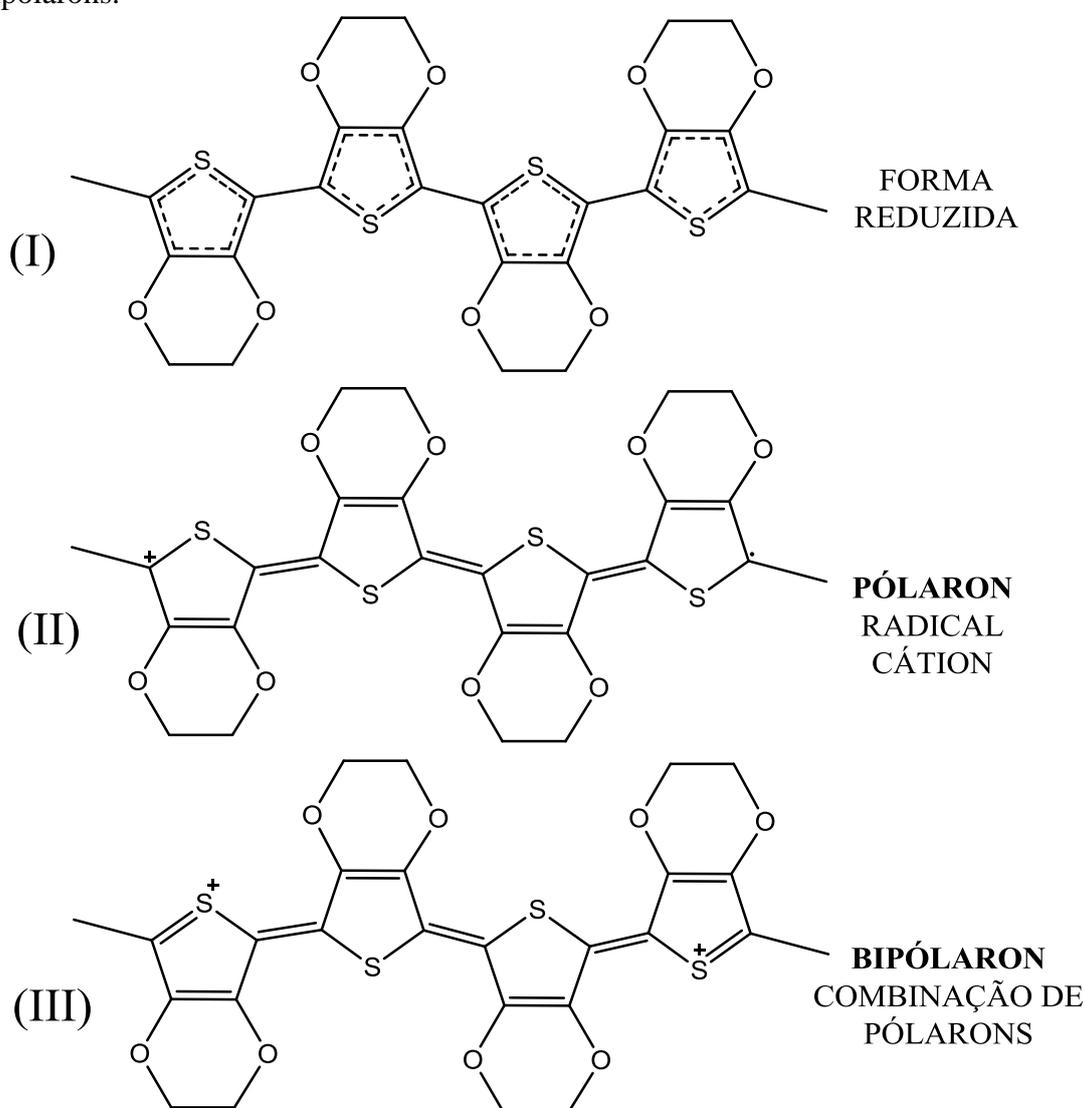
**Figura 3** – Estruturas do polímero condutor PEDOT:PSS em sua estrutura polarônica, evidenciando a deslocalização das ligações no esqueleto do polímero.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Alguns fatores governam o desempenho de um polímero condutor em dispositivos fotovoltaicos, tais como o arranjo espacial e o grau de oxidação do polímero. O PEDOT é conhecido por três formas distintas de oxidação, apresentadas na figura 4. Estas formas combinam-se para formar cadeias que possuem diferentes propriedades ópticas.

**Figura 4** – Formas do PEDOT em diferentes graus de oxidação. (I) Polímero totalmente reduzido, estrutura benzenoide; (II) Polímero parcialmente oxidado, forma quinoide, existência de pólarons; (III) Polímero totalmente oxidado, forma quinoide, existência de bipólarons.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A estrutura reduzida do PEDOT, apresentada na figura 4 (I), organiza-se espacialmente visando minimizar as repulsões eletrônicas do volumoso anel

etilenodióxido. Assim, as cadeias perdem em planaridade, reduzindo as possibilidades de formação de duplas ligações deslocalizadas entre as unidades. Porém, nas espécies oxidadas a ligação interanéis possui alto caráter de dupla ligação (figura 4 (II) e (III)), tornando mais rígido o esqueleto polimérico, possibilitando assim tanto o transporte coerente de elétrons quanto o transporte através de saltos intercamadas (CHANDRASEKHAR, 1999).

O espectro de absorção do PEDOT:PSS é fortemente dominado pela absorção na região do infravermelho próximo e uma parte do visível. Como já reportado na literatura (LAPKOWSKI, 2000), o PEDOT apresenta uma forte absorção na região de 600 nm, atribuída às transições  $\pi^* \leftarrow \pi$ . Para sistemas quimicamente mais oxidados, esta banda perde intensidade e pode-se observar, ainda no infravermelho próximo, o surgimento da banda associada às transições interbandas de pólarons em torno de 800 nm e, no infravermelho mais distante (>1100 nm) das espécies bipolarônicas.

Um pólaron pode ser definido como um radical cátion, oriundo de deformações estruturais no esqueleto polimérico que inserem energias bem definidas no *gap* entre as bandas de valência e de condução. Um bipólaron é uma espécie similar, formada pela recombinação de dois pólarons, caracterizado pela ausência de dois elétrons. Pólarons e bipólarons podem ser formados através de deformações no arranjo espacial polimérico, quando a comparação entre as energias necessárias para a ionização, seguindo o princípio de Franck-Condon, possuem balanço favorável entre a energia de relaxação e a energia de distorção. Entretanto, pólarons e bipólarons também podem ser formados nas próprias reações de polimerização, que em muitos casos envolvem processos oxidativos, fornecendo polímeros com diferentes níveis de oxidação. Da mesma maneira, o uso de dopantes também pode ocasionar a estabilização de pólarons via interações eletrostáticas; a interação com uma base de Lewis é capaz de inserir elétrons nos novos níveis de energia, o que resulta na formação de novas bandas que podem ser monitoradas via técnicas espectrométricas (CHANDRASEKHAR, 1999).

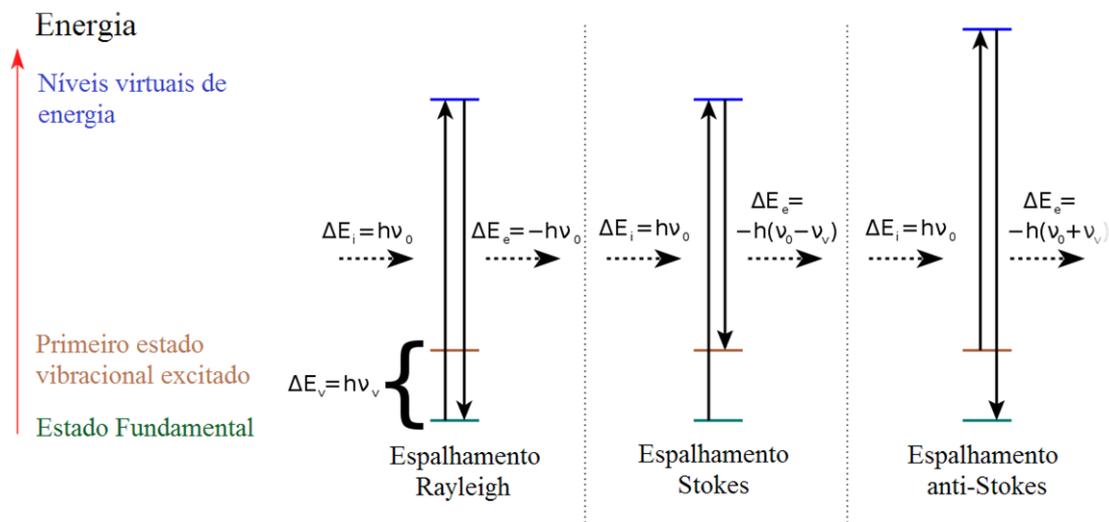
### 1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O efeito Raman é a base de variadas técnicas de espectroscopia vibracional, que fornecem informações sobre o ambiente químico e a estrutura molecular dos mais variados tipos de amostra. A espectroscopia Raman, baseada inteiramente neste efeito, mede as diferenças de energia entre os fótons da radiação incidente e os fótons espalhados

pela amostra, baseando-se na natureza de dois fótons do fenômeno. O efeito Raman foi descoberto por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, e seu trabalho publicado mais tarde lhe renderia, em 1930, o prêmio Nobel em física (RAMAN, 1928).

O fenômeno do espalhamento de luz através da interação molecular com a radiação monocromática incidente pode ocorrer de forma elástica ou inelástica. O espalhamento elástico de luz, também chamado de espalhamento Rayleigh, ocorre sem que haja diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado, e possui intensidade cerca de  $10^3$ - $10^4$  vezes maior que os fótons espalhados com diferenças de energia detectáveis. O espalhamento inelástico de luz, ou seja, espalhamento em que parte da energia é transferido para a amostra, é chamado de espalhamento Stokes quando a diferença é negativa, isto é, quando os fótons são espalhados com frequência menor que os fótons da radiação incidente, e espalhamento anti-Stokes para os fótons que possuem energia maior do que a energia da radiação incidente. Esta diferença de energia pode ser atribuída a modos vibracionais específicos. Através de processos de transferência de energia, a molécula ou cristal é levada a um estado virtual de energia, de rápido decaimento. Este decaimento pode levar a molécula ao primeiro estado vibracionalmente excitado para o espalhamento Stokes, com ganho de energia igual à diferença entre a energia dos dois fótons envolvidos no processo. O espalhamento anti-Stokes ocorre quando a excitação para o estado virtual contempla moléculas já excitadas vibracionalmente, em que o processo radiativo de relaxamento pode levar a molécula a um estado fundamental de energia vibracional. A diferença de energia entre os dois fótons fornece a mesma energia da transição fundamental, mas com intensidade muito menor e proporcional ao número de moléculas que se encontram excitadas ao interagirem com a radiação excitante (SALA, 1996). A Figura 5 ilustra o mecanismo de espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

**Figura 5** – Esquemas representativos para os espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.



FONTE: ADAPTADO DE SALA, 1996.

A partir de um processo de excitação com incidência de radiação monocromática plano-polarizada com frequência  $\nu_0$ , a molécula sofre excitação para um estado virtual de maior energia com  $\Delta E_i = h\nu_0$ , que decai para o estado fundamental rapidamente com o espalhamento de um novo fóton, perdendo energia com módulo igual a  $\Delta E_e = h\nu_0$ . Em alguns casos, o decaimento radiativo acontece para um nível vibracional excitado com energia de transição  $\Delta E_v = h\nu_v$ , que pode ser atribuída à diferença de energia entre os níveis vibracionais específicos. A excitação para o estado virtual também pode ocorrer com espécies que já se encontram em níveis vibracionais excitados, com energia  $\Delta E_v = h\nu_v$ , conforme a distribuição de Boltzmann para estados de energia. Neste caso, o relaxamento pode ocorrer para um estado vibracional fundamental, e a diferença de energia entre os fótons incidentes e espalhados, com as energias  $\Delta E_i = h\nu_0$  e  $\Delta E_e = h(\nu_0 + \nu_v) = h\nu_e$ , fornece a energia da transição vibracional.

O efeito Raman está relacionado com a variação nos momentos de dipolo induzidos através da excitação por um campo elétrico externo. Os vetores de momento de dipolo induzido ( $\vec{P}$ ), apresentados na equação 1, apresentam dependência vetorial com o vetor campo elétrico ( $\vec{E}$ ) da radiação incidente ponderado pela polarizabilidade molecular  $\alpha$  (SALA, 1996).

**Equação 1** – Vetor do Momento de Dipolo Induzido.

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

A polarizabilidade molecular  $\alpha$ , numa primeira aproximação para osciladores harmônicos, pode ser expandida em série de Taylor em função da coordenada interna  $q$ , que apresenta as variações em torno da distância de equilíbrio existente para uma configuração em que um dos osciladores encontra-se no centro de um conjunto de coordenadas espaciais (SALA, 1996), conforme a equação 2.

**Equação 2** – Polarizabilidade como variação da coordenada interna.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \alpha}{\partial q^3}\right)_0 q^3 \dots$$

Para o oscilador harmônico simples, as derivadas de maior ordem tomam tamanhos muito pequenos quando comparados com os dois primeiros termos e podem ser desprezadas.

A atividade Raman de cada modo normal ( $q$ ) depende do momento de transição ou polarizabilidade de transição  $(\alpha_{ij})_{ab}$  envolvendo dois estados vibracionais distintos, com funções de onda  $\psi_a$  e  $\psi_b$ . O momento de transição é obtido para cada componente do tensor polarizabilidade  $(\alpha_{ij})$  em que  $i$  e  $j$  são as coordenadas cartesianas x, y ou z (SALA, 1996).

**Equação 3** – Probabilidade do momento de transição entre dois estados vibracionais.

$$\begin{aligned} (\alpha_{ij})_{ab} &= \langle \psi_a | \alpha_{ij} | \psi_b \rangle \\ (\alpha_{ij})_{ab} &= \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q}\right)_0 \langle \psi_a | q | \psi_b \rangle \end{aligned}$$

Conforme a regra de ouro de Fermi, é necessário que a integral formada pelo conjugado complexo da função de onda do estado vibracional  $a$ ,  $\langle \psi_a |$ , e pela transformação da função de onda  $\psi_b$  pelo operador ( $q$ ),  $|q| \Psi_b$ , seja não nula para que a transição seja permitida. Para isso, as paridades das funções de onda devem ser opostas.

Do mesmo modo, ao menos uma das componentes do tensor polarizabilidade deve variar com o modo normal, isto é, com a vibração ao redor do ponto de equilíbrio, isto é,  $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q}\right) \neq 0$  (SALA, 1996).

A intensidade Raman ( $I_{ab}$ ), como apresentado na equação 4, depende do quadrado do momento de transição, somado em cada componente do tensor, além da proporcionalidade direta com a intensidade da radiação incidente ( $I_0$ ) e com a quarta potência da frequência da radiação espalhada ( $\nu_e$ ) (SALA, 1996).

**Equação 4** – Dependência da intensidade Raman com a probabilidade do momento de transição e com a frequência à quarta potência para dois estados vibracionais  $a$  e  $b$  distintos.

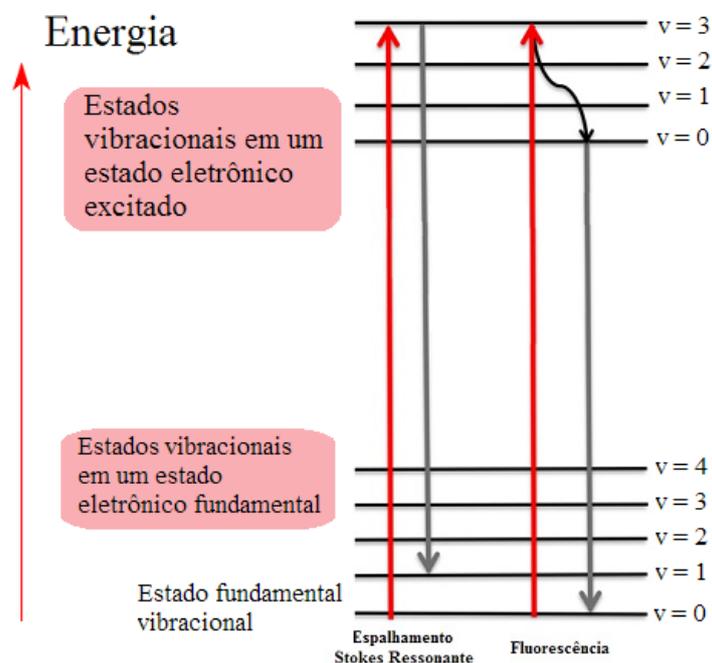
$$I_{ab} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 \nu_e^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{ab}|^2$$

Para sistemas reais é necessário, porém, considerar a anarmonicidade dos osciladores, que pode ser descrita pela presença de um termo que considera o amortecimento das vibrações. É necessário então considerar as derivadas de maior ordem nas séries de Taylor para a polarizabilidade, o que fornece novos autovalores para a energia do oscilador harmônico corrigidos por uma constante de amortecimento (SALA, 1996).

### 1.3.1 Espectroscopia Raman Ressonante

A espectroscopia Raman ressonante utiliza, para a excitação, radiação em ressonância ou pré-ressonância com transições eletrônicas existentes na molécula ou no cristal. A interação entre a radiação eletromagnética e a molécula ou cristal leva a estados virtuais energeticamente próximos a estados eletrônicos próprios que favorecem tanto o efeito de Raman ressonante quanto processos de fluorescência de cromóforos distintos, o que em geral ocorre com muita intensidade em função da elevada distribuição de estados de energia entre as moléculas ou cristais (STROMMEM, 1977). A figura 6 apresenta um esquema representativo para o espalhamento Stokes ressonante e o decaimento por fluorescência.

**Figura 6** – Esquema representativo dos processos de espalhamento Stokes ressonante e de decaimento por fluorescência.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A intensidade das transições eletrônicas acopladas às transições vibracionais possui dependência com a quarta potência da soma das frequências associadas à transição eletrônica e vibracional (STROMMEM, 1977), conforme apresentado na equação 5.

**Equação 5** – Dependência da intensidade com a frequência e com a probabilidade do momento de transição vibrônica.

$$I_{gb,ga} = \frac{128\pi^5}{9c^4} I_0 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{ga,gb}|^2 (v_0 \pm v_v)^4$$

Na equação 5,  $v_0$  é a frequência associada ao fóton de excitação e  $(v_v)$  é a frequência associada a uma transição vibracional de  $v = 0$  para  $v = 1$ ;  $i$  e  $j$  são as coordenadas espaciais individuais de cada componente versorial do tensor polarizabilidade;  $g$  faz referência ao estado fundamental eletrônico e  $a$  e  $b$  são quaisquer par de números quânticos vibracionais envolvidos numa transição hipotética (STROMMEM, 1977). A expressão  $(\alpha_{ij})_{ga,gb}$  é a polarizabilidade de transição que

envolve as integrais com as funções de onda dos estados eletrônicos fundamental e excitado e os estados vibracionais correspondentes.

#### 1.4 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE

Embora a espectroscopia Raman forneça informações sobre a estrutura molecular e o ambiente químico para variados tipos de amostras, seu desempenho por vezes é limitado pela baixa seção de choque Raman das espécies de interesse analítico e pela dificuldade de se obter espectros para amostras que absorvem radiação em diversas linhas de excitação no visível. Observou-se, porém, que nanoestruturas metálicas, em especial dos metais de cunhagem ouro, prata e cobre, apresentam intensas bandas de absorção eletrônica na região do visível, e estas bandas podem ser atribuídas à ressonância de plásmon de superfície localizado (do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance* – LSPR). Este fenômeno provoca uma forte intensificação do campo elétrico local adjunto às nanoestruturas, levando a intensificações nos espectros Raman de espécies adsorvidas na superfície dos substratos metálicos, chegando inclusive a ordens de  $10^8$  em alguns casos. A equação 6 apresenta o modelo do campo para a intensificação de campo elétrico por superfície (WILLETS, 2007).

**Equação 6** – Modelo do campo elétrico no exterior de uma nanoestrutura metálica esferoide, utilizando a aproximação quase-estática.

$$\vec{E}_{ext} = E_0 \hat{k} - \left( \frac{\varepsilon_{int}(\nu_0) - \varepsilon_{ext}}{\varepsilon_{int}(\nu_0) + 2\varepsilon_{ext}} \right) a^3 E_0 \left( \frac{1}{r^3} \hat{k} - \frac{3k}{r^5} (i\hat{i} + j\hat{j} + k\hat{k}) \right)$$

Numa primeira aproximação, a intensificação de campo elétrico exterior às partículas pode ser determinada através da aplicação das equações de Maxwell a um modelo esferoide metálico de raio  $a$  e constante dielétrica  $\varepsilon_{int}(\nu_0)$  dependente da frequência da radiação incidente, imerso em um meio de constante dielétrica fixa ( $\varepsilon_{ext}$ ), em que  $r$  é o módulo do vetor que liga o centro da esfera a todos pontos do seu exterior,  $(\hat{i})$ ,  $(\hat{j})$  e  $(\hat{k})$  são versores de coordenadas cartesianas com módulos  $(i)$ ,  $(j)$  e  $(k)$  e  $(E_0)$  é o módulo do campo elétrico na direção perpendicular à superfície .

Na condição de ressonância, ou seja, quando a constante dielétrica do interior da esfera metálica iguala-se a  $-2\varepsilon_{ext}$ , o campo elétrico é enormemente intensificado. A intensificação, entretanto, cai rapidamente com o aumento da distância  $r$  entre o ponto de medida e a esfera metálica (WILLETS, 2007). A intensificação do fenômeno SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering* – Espalhamento Raman Intensificado por Superfície) depende da ressonância entre a frequência da radiação incidente e as transições intrabandas do plásmon-poláriton metálico. Além disso, a intensidade SERS depende também do número de moléculas espalhadoras ( $N$ ) no volume útil e da seção de choque Raman  $\sigma_{RS}$ ; depende da intensidade da radiação incidente  $I(\nu_0)$  e do quadrado dos módulos dos campos elétricos incidente e espalhado,  $|\vec{E}(\nu_0)|^2$  e  $|\vec{E}(\nu_s)|^2$ , respectivamente; a dependência pode ser expressa matematicamente pela equação 7.

**Equação 7** – Equação para a intensidade SERS.

$$I_{SERS}(\nu_s) = N \times I(\nu_0) |\vec{E}(\nu_0)|^2 \times |\vec{E}(\nu_s)|^2 \sigma_{RS}$$

As propriedades eletrônicas de nanoestruturas metálicas são fortemente determinadas por sua morfologia e tamanho, resultando em intensificações de campo elétrico local diferentes quando na presença de excitação por radiação eletromagnética, o que permite a escolha da forma e tamanho das nanopartículas de maneira a adequá-las às diferentes aplicações (KELLY, 2003). Como resultado, muitos autores que buscaram a otimização da forma e do tamanho das nanoestruturas, como nanoesferas, estruturas núcleo-casca e nanocubos de ouro e prata e nanoprismas de ouro relataram aumentos dramáticos da eficiência na conversão de energia de dispositivos fotovoltaicos (BAEK, 2014; BROWN, 2011; STAVYSTSKA-BARBA, 2011).

O uso de nanoestruturas metálicas de metais de cunhagem vem sendo largamente explorado como alternativa para melhorar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos (GOH, 2016). Nanoestruturas dispersas na matriz polimérica podem, após o relaxamento das transições eletrônicas associadas ao plásmon, emitir luz em direções preferenciais na superfície do polímero, além de espalhar consideravelmente a radiação incidente. Muitos resultados promissores têm sido publicados recentemente, relatando aumento da eficiência quântica de conversão de energia para células fotovoltaicas de

matriz orgânica na presença de dispersões de nanoestruturas metálicas (KULKARNI, 2010; AL-AZAWI, 2016; IMAI, 2015). Tanto na camada ativa quanto nas camadas aceitadora de elétrons e aceitadora de lacunas, o uso de nanoestruturas metálicas pode aumentar a eficiência do processo de dissociação de éxcitons (pares elétron-lacunas ligados) em cargas livres por vários mecanismos de aprisionamento de energia na forma de ondas eletromagnéticas longitudinais na interface do metal e do condutor (TIWARI, 2014). No entanto, a compreensão destes fenômenos deve levar em consideração o estudo das diferentes interações químicas envolvendo estas espécies. Neste aspecto a espectroscopia SERS, aliada à espectroscopia eletrônica, é uma técnica única para observar interações específicas entre o adsorbato e a superfície metálica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar o polímero semicondutor PEDOT:PSS em diferentes condições reacionais e estudar as propriedades ópticas do polímero puro e da mistura com nanoestruturas plasmônicas de ouro e possíveis relações com a condutividade do material.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar o polímero semicondutor PEDOT:PSS através do método de polimerização oxidativa com os sais persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) e sulfato férrico hidratado ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), além de temperatura.
2. Caracterizar o PEDOT:PSS pelas espectroscopias Raman e UV-VIS-NIR e as dispersões obtidas por mistura física dos polímeros com as nanoestruturas metálicas por espectroscopia SERRS com as linhas de excitação de 1064, 785 e 633 nm.
3. Obter filmes finos do PEDOT:PSS sobre vidro comum, através de deposição por *spin-coating* e *drop coating*.
4. Obter, via espectroscopia Raman, dados sobre a evolução cinética da síntese do PEDOT:PSS através do monitoramento das alterações dos perfis espectrais.
5. Caracterizar os filmes obtidos por espectroscopia Raman em diferentes linhas de excitação disponíveis.
6. Correlacionar os valores de condutividade observados com as informações estruturais fornecidas pelas técnicas de espectroscopia vibracional e eletrônica.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 VIDRARIAS E UTENSÍLIOS

Foram utilizados béqueres de 10, 25, 50 e 500 mL, balões volumétricos de 10,00, 25,00 e 50,00 mL, funis de vidro, frascos tipo Eppendorf de 2,00 mL, micropipetas de volume variável (2-20  $\mu\text{L}$ , 20-200  $\mu\text{L}$  e 100-1000  $\mu\text{L}$ ), barras magnéticas, termômetros analógicos de mercúrio e etanol, cubetas de quartzo de 0,1 e 1 cm, papel de filtração quantitativo, membrana de celulose para diálise (25 mm, 60 mL/ft, massa de corte 14.000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Sigma-Aldrich), resinas de troca catiônica e aniônica (Amberlite IR 120 e IRA 400, Sigma-Aldrich), lâminas e lamínulas de vidro e agitador magnético com controle de temperatura.

#### 3.2 REAGENTES

Foram utilizados 3,4-Etilenodioxitiofeno (EDOT; 97%, Sigma-Aldrich), poli(3,4-Etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS; PEDOT 0,5 % m/m, PSS 0,8 % m/m, Sigma-Aldrich), persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;  $\geq 98,0$  %, Sigma-Aldrich), poli(estirenosulfonato) de sódio (PSS;  $\sim 70.000$   $\text{g mol}^{-1}$ , Sigma-Aldrich), sulfato férrico hidratado ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; P. A, Êxodo Científica), acetonitrila (anidra, 99,8 %, Vetec), álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $\geq 99,5$  %, Sigma-Aldrich), ácido clorídrico (HCl; 37 %, Vetec), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ; 65 %, Vetec) e óleo de silicone.

#### 3.3 EQUIPAMENTOS

Espectrômetro Senterra Bruker dispersivo, com radiações excitantes de 532, 632,8 e 785 nm, com microscópio óptico acoplado e detector CCD resfriado termoeletricamente; Espectrômetro FT-Raman RFS 100, com laser Nd:YAG emitindo linha de radiação excitante de comprimento de onda de 1064 nm, e detector de germânio resfriado a nitrogênio líquido; Espectrofotômetro Shimadzu modelo UVPC 1800, com faixa de operação entre 190 e 1100 nm. Espectrofotômetro Ocean Optics modelo USB2000+XR1-ES com fonte Ocean Optics modelo DH-2000-BAL; Estufa à vácuo Quimis modelo Q819V2; Centrífuga Eppendorf Centrifuge 2418; Balança semi-analítica Shimadzu modelo AY220.

### 3.4 LAVAGEM DE VIDRARIAS

Todos os materiais e vidrarias utilizados neste trabalho foram lavados com água e sabão neutro, seguidos de lavagem em banho de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 50 % v/v e posterior lavagem com água deionizada.

Os materiais e vidrarias utilizados com nanoestruturas metálicas foram lavadas com água deionizada, seguida de posterior lavagem com água régia ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , 1:3 v/v) e água deionizada.

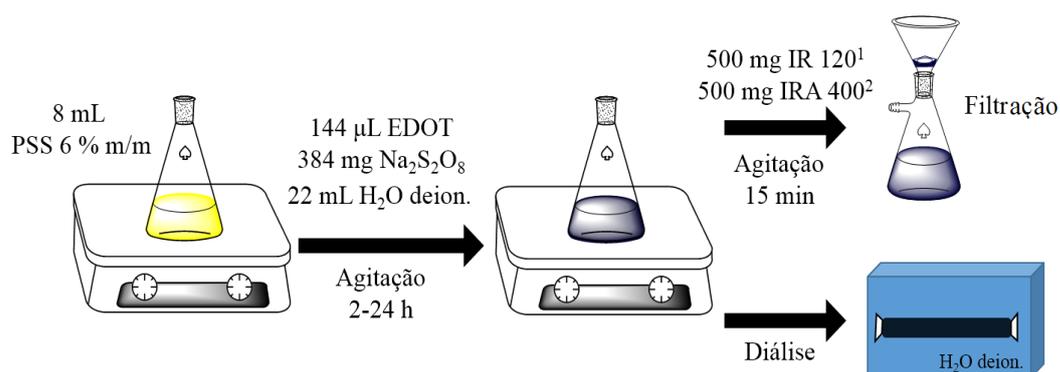
### 3.5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS foi sintetizado pelo método químico no Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas do departamento de química da UFJF com e sem controle de temperatura. Manteve-se a temperatura controlada para avaliarem-se os efeitos do tempo de reação e da concentração dos reagentes utilizados como iniciador e agente oxidante.

#### **3.5.1 Síntese e purificação do PEDOT:PSS com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$**

As sínteses de PEDOT:PSS foram baseadas nos trabalhos de Diah et al (2016). Adicionou-se 144  $\mu\text{L}$  de EDOT e 384 mg de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sólido a 8 mL de solução aquosa de PSS (6 % m/v). Em seguida, adicionou-se 22 mL de água deionizada. As sínteses permaneceram em agitação por tempos que variaram entre 2 e 24 horas. As dispersões obtidas foram purificadas via agitação com resinas de troca iônica, com adição direta no próprio frasco reacional de 500 mg de cada resina e agitação por 15 minutos, seguida de filtração com papel quantitativo, onde apenas o filtrado foi mantido; e diálise em água deionizada com período de troca da solução de alimentação de 3 vezes por dia, com tempo de diálise variando de 1 a 90 dias. Os polímeros foram armazenados na geladeira, sob refrigeração em cerca de 5 °C.

**Figura 7** – Esquema das sínteses realizadas com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .



<sup>1</sup>Resina de troca iônica catiônica ( $\text{H}^+$ )

<sup>2</sup>Resina de troca iônica aniônica ( $\text{Cl}^-$ )

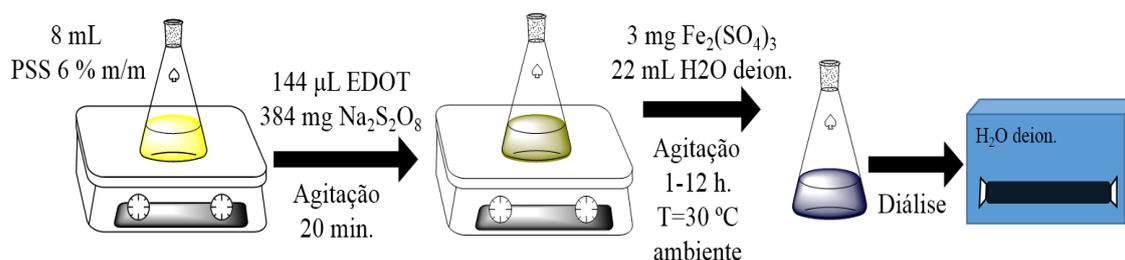
FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

### 3.5.2 Síntese do PEDOT:PSS com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Adicionou-se 144 µL de EDOT e 384 mg de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sólido a 8 mL de solução aquosa de PSS (6 % m/v), e manteve-se o frasco reacional sob agitação por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se 3 mg de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sólido diretamente no frasco reacional, seguido da adição de 22 mL de água deionizada. Nesta proporção de reagentes, o sulfato férrico catalisa a reação de oxidação dos monômeros. As sínteses permaneceram em agitação por tempos que variaram entre 2 e 24 horas. As dispersões obtidas foram purificadas via diálise em água deionizada com período de troca da solução de alimentação de 3 vezes por dia, com tempo de diálise variando de 1 a 90 dias. Os polímeros foram armazenados sob refrigeração em cerca de 5 °C.

As sínteses com a mistura de sais também foram realizadas com controle de temperatura, fixada em 30,0 °C ± 0,5 °C.

**Figura 8** – Esquema das sínteses realizadas com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

### 3.5.3 Caracterização espectroscópica do PEDOT:PSS

Os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia UV-VIS-NIR e espectroscopia Raman ressonante com linhas de excitação em 633, 785 e 1064 nm. Todas as medidas foram realizadas com o polímero diluído na proporção 1:10 em água.

#### 3.5.3.1 Espectroscopia UV-VIS-NIR

Os espectros UV-VIS-NIR foram obtidos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm. Os espectros de absorção do EDOT foram realizados em cubetas de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com o EDOT dissolvido em DMF na proporção 1:10.

#### 3.5.3.2 Espectroscopia Raman ressonante com radiação excitante de 633 e 785 nm

Os espectros Raman ressonante com linhas de excitação em 633 e 785 nm foram obtidos em cubetas de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com foco manualmente selecionado na interface inferior entre o quartzo e a dispersão líquida de polímero. Para a radiação excitante de 633 nm utilizou-se potência de 5 mW, com tempo de acumulação de 100 segundos e 2 varreduras. As medidas com radiação excitante de 785 nm foram realizadas com potência de 25 mW, com tempo de acumulação de 100 segundos e 2 varreduras com resolução de  $3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$  em ambas as radiações.

### 3.5.3.3 Espectroscopia Raman ressonante com radiação excitante de 1064 nm

As medidas espectroscópicas das dispersões obtidas com linha de excitação em 1064 nm foram realizadas com suportes de tubos de Duran, com potência de 100 mW, 500 varreduras e resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros dos filmes foram obtidos com potência de 10 mW, com 200 varreduras e resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.5.4 Medidas de Condutividade

A obtenção dos filmes e as medidas de resistência de folha se deu em colaboração com o Laboratório de Eletrônica Orgânica do Departamento de Física da UFJF. Os filmes foram obtidos pelo aluno do programa de mestrado em física, Bruno Randall, supervisionado pelo prof. Dr. Welber Quirino, utilizando-se o método das quatro pontas, ou efeito Hall.

## 3.6 GERENCIAMENTO DOS RESÍDUOS

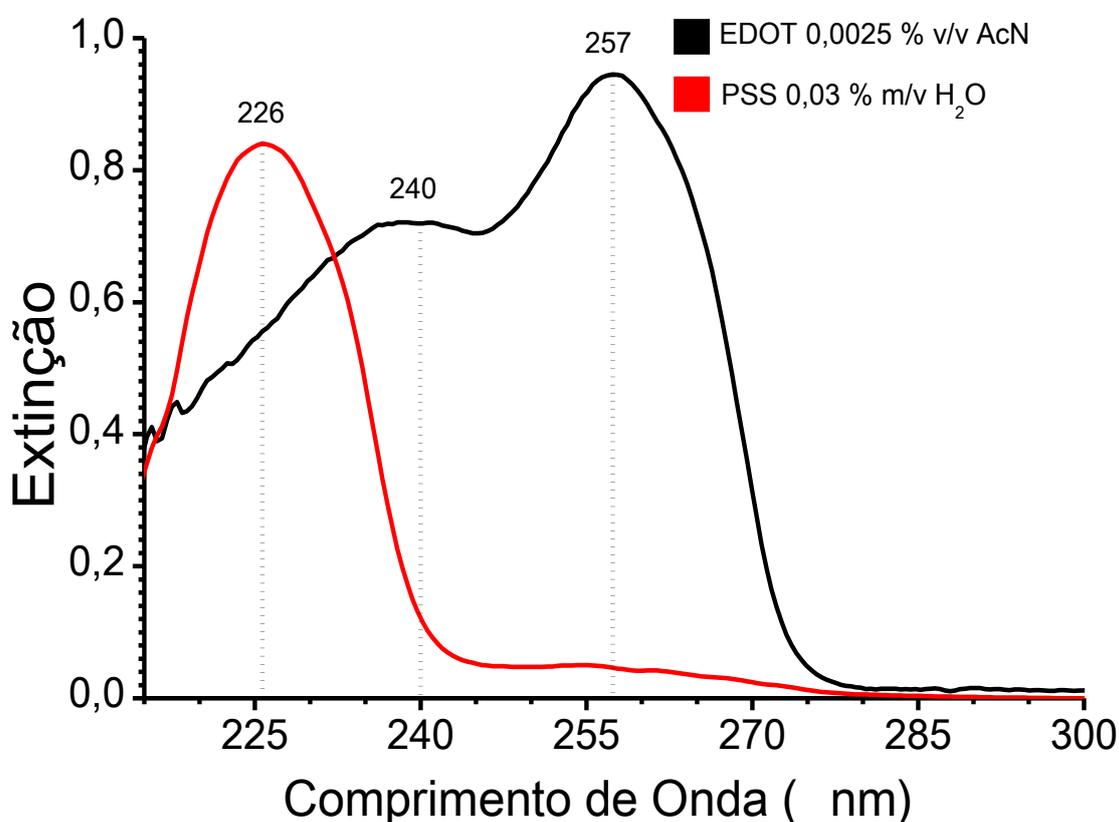
Os resíduos gerados neste trabalho foram categorizados e separados de acordo com as normas internas da Universidade Federal de Juiz de Fora. Os resíduos das sínteses purificadas por agitação com resina de troca iônica foram descartados em frascos específicos para a coleta de resíduos clorados. Os demais resíduos de sínteses do PEDOT:PSS foram descartados em frascos específicos para a coleta de resíduos não clorados. As dispersões obtidas pela mistura dos polímeros com as nanoestruturas metálicas foram descartadas em frascos específicos para a coleta de resíduos não clorados contendo metais pesados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR DOS POLÍMEROS CONDUTORES

A espectroscopia UV-VIS-NIR fornece dados que podem ser relacionados com as transições eletrônicas específicas das espécies existentes no esqueleto polimérico. A figura 9 apresenta os espectros eletrônicos da solução de EDOT em acetonitrila e da solução de PSS em água deionizada.

**Figura 9** – Espectros eletrônicos da solução de EDOT em AcN e da solução de PSS em água deionizada.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

O EDOT apresenta uma intensa banda de absorção eletrônica com máximo centrado em 257 nm, e um ombro menos intenso em 240 nm. O PSS possui máximo de absorção em 226 nm. O uso dos polímeros condutores em dispositivos fotovoltaicos é dependente do grau de dopagem e da natureza do dopante. Assim, não é possível descartar que, além da dopagem oriunda dos processos oxidativos da síntese, em meio de PSS,

ocorra também dopagem secundária, causada pela interação química entre os reagentes utilizados na síntese. É sabido também que a eficiência quântica de conversão de energia de dispositivos fotovoltaicos baseados em polímeros pode ser drasticamente reduzida por metais dispersos na matriz polimérica, que podem agir como centros de recombinação de carga. Assim, optou-se pela realização das sínteses inicialmente sem a adição de Fe(III) (na forma de sulfato hidratado) e do uso da diálise em água deionizada como procedimento de purificação padrão, capaz de remover os subprodutos da reação de oxidação.

#### 4.1.1 Síntese de PEDOT:PSS, com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em temperatura ambiente

A tabela 1 apresenta as bandas de absorção eletrônica das diferentes espécies que populam a reação de polimerização, e sua atribuição baseada na literatura.

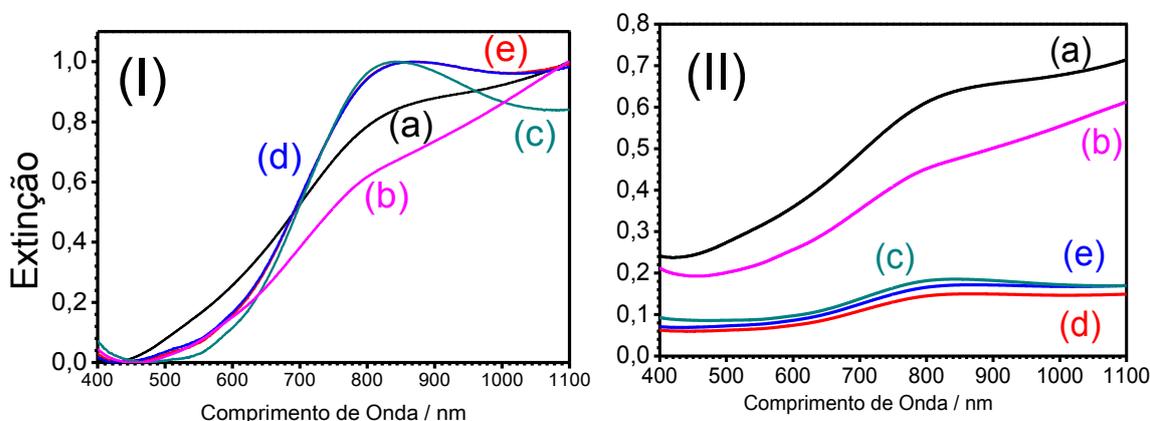
**Tabela 1** – Atribuição das bandas UV-VIS-NIR do EDOT, PSS, PEDOT e PEDOT:PSS e atribuição baseada na literatura.

Comprimento de Onda (nm)	Espécie	Atribuição
257	EDOT	-
240	EDOT	-
225	PSS	-
350	PEDOT:PSS	Formação da interação entre PEDOT e PSS
600	PEDOT reduzido	Transição $\pi^* \leftarrow \pi$
800	PEDOT parcialmente oxidado	Transições intrabandas de elétrons <i>sub-gap</i> - pólaron
>1000	PEDOT completamente oxidado	Transições intrabandas de elétrons <i>sub-gap</i> - bipólaron

FONTE: ADAPTADO DE DIMITRIEV, 2011

A figura 10 apresenta os espectros UV-VIS-NIR para algumas sínteses de PEDOT:PSS sem o uso de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O, obtidas à temperatura ambiente (24 °C ± 2 °C).

**Figura 10** – Espectros eletrônicos (I) normalizados pelo máximo de absorção e (II) não modificados das dispersões de PEDOT:PSS (a) comercial (Aldrich), e dispersões obtidas via síntese com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (b) imediatamente ao final da síntese sem purificação, e dispersões dialisadas em água deionizada por (c) um dia, (d) uma semana e (e) uma semana seguida de filtração em papel quantitativo com poro de  $25\ \mu\text{m}$ .



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

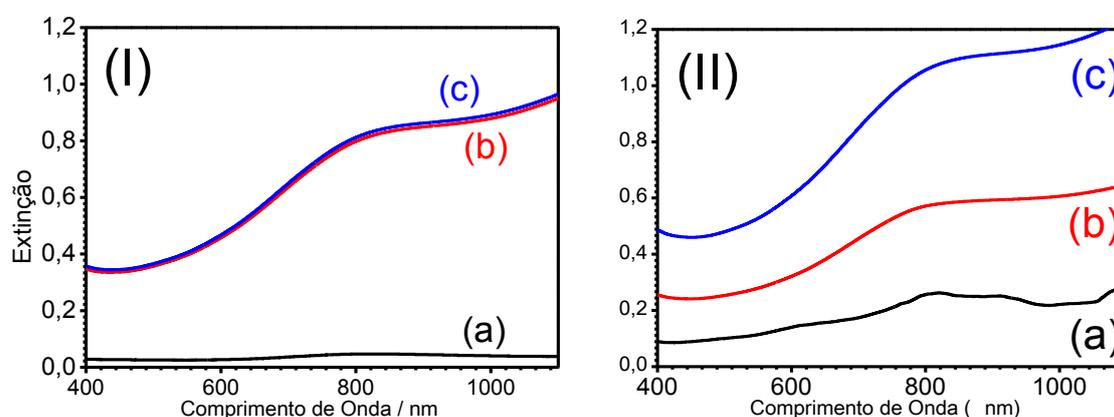
Obteve-se o espectro UV-VIS-NIR do polímero disponível comercialmente para efeitos de comparação. Há certas semelhanças entre as dispersões poliméricas obtidas comercialmente e as sintetizadas neste trabalho, com intensas absorções em comprimentos de onda acima de 700 nm.

A purificação utilizando diálise em água deionizada, além do efeito de diluição provocado pela mudança da variação da força iônica entre o interior das membranas de diálise e o exterior, causada principalmente pelo trânsito de moléculas de água para o interior da membrana e pelo trânsito de espécies carregadas para o exterior da membrana, favorecendo a ocorrência de processos internos de reorganização espacial para estruturas terciárias que minimizam a repulsão eletrostática, modifica o perfil eletrônico dos polímeros. Este fato é evidenciado pelo aumento das intensidades das transições interbandas de pólarons ( $\sim 800\ \text{nm}$ ), o que pode ser relacionado com as diferenças nas bandas de pólaron para as diferentes etapas de purificação, como observadas na figura 10 (I).

#### 4.1.2 Síntese de PEDOT:PSS, com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em temperatura ambiente

A figura 11 apresenta os espectros de absorção UV-VIS-NIR para dispersões obtidas utilizando-se a mistura de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , para diferentes tempos de reação, purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica.

**Figura 11** - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas com a mistura de sais, via purificação com diálise em água deionizada por 24 horas (I) e via agitação com resinas de troca iônica (II) para diferentes tempos de reação. (a) 2 horas, (b) 12 horas e (c) 24 horas. Espectros obtidos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com as dispersões diluídas em água deionizada na proporção 1:10.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA.

O monitoramento da banda das transições *sub-gap* polarônicas, entre 700 e 1100 nm, evidencia a existência da dependência temporal da evolução da formação em de espécies oxidadas durante a reação de polimerização. A análise dos espectros de absorção das dispersões purificadas via diálise em água deionizada revela que, para tempos baixos de reação, a quantidade de material que absorve em comprimentos de onda maiores é baixa; para 12 horas o espectro apresenta o comportamento comumente observado nas dispersões de PEDOT:PSS, porém a parte eletrônica não parece evoluir quando comparado com a alíquota de 24 horas, o que indica que as dispersões tendem a um estado eletrônico que não evolui além de um determinado tempo. Como as reações de polimerização em geral possuem etapas que envolvem reações radiculares, deve existir um tempo ótimo para o fim da etapa de propagação da reação, resultando em um estado eletrônico de equilíbrio.

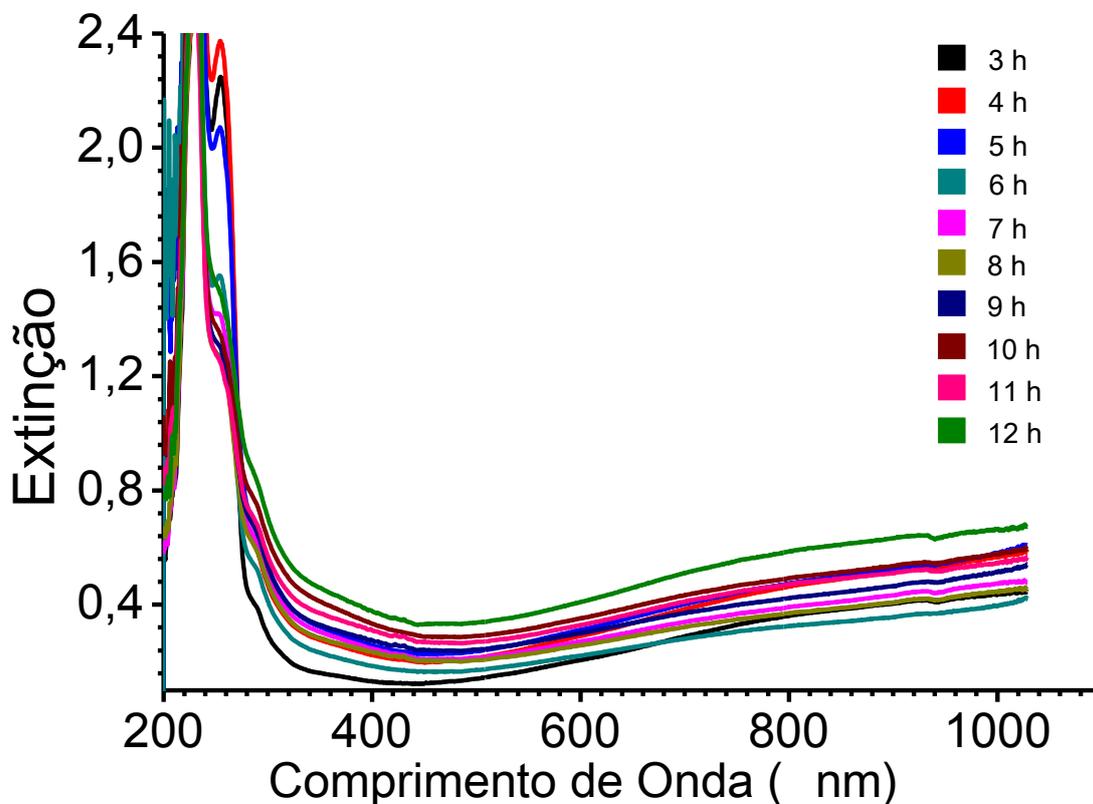
A purificação via resina de troca iônica parece afetar de maneira diferente as dispersões nos diferentes tempos de reação. O procedimento de síntese forneceu dispersões de altíssima viscosidade, com cadeias longas, o que baixou consideravelmente o rendimento das filtrações aplicadas para a remoção das resinas. Dessa forma, o material foi deixado em repouso após a agitação com as resinas de troca iônica e o sobrenadante foi coletado. Assim, supõe-se que a separação dos materiais envolvidos na reação e dos oligômeros menores não se deu de forma satisfatória, resultando em um material com uma intensa absorção para todos os tempos de reação, embora o padrão de evolução temporal mantenha-se presente.

Por apresentarem um regime cinético convenientemente mais rápido, as sínteses realizadas com a mistura de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  foram utilizadas para realizar o restante do trabalho. Além disto, observou-se uma forte dependência da evolução da síntese com a temperatura, relatada nos experimentos a seguir. As demais sínteses foram obtidas com controle de temperatura, em  $30\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.1.3 Evolução temporal da absorção UV-VIS-NIR das sínteses de PEDOT:PSS**

A análise dos espectros UV-VIS-NIR das dispersões de PEDOT:PSS revela um forte domínio temporal na evolução das bandas características de absorção do polímero. A figura 12 apresenta os espectros UV-VIS-NIR para dispersões obtidas com diferentes tempos de síntese.

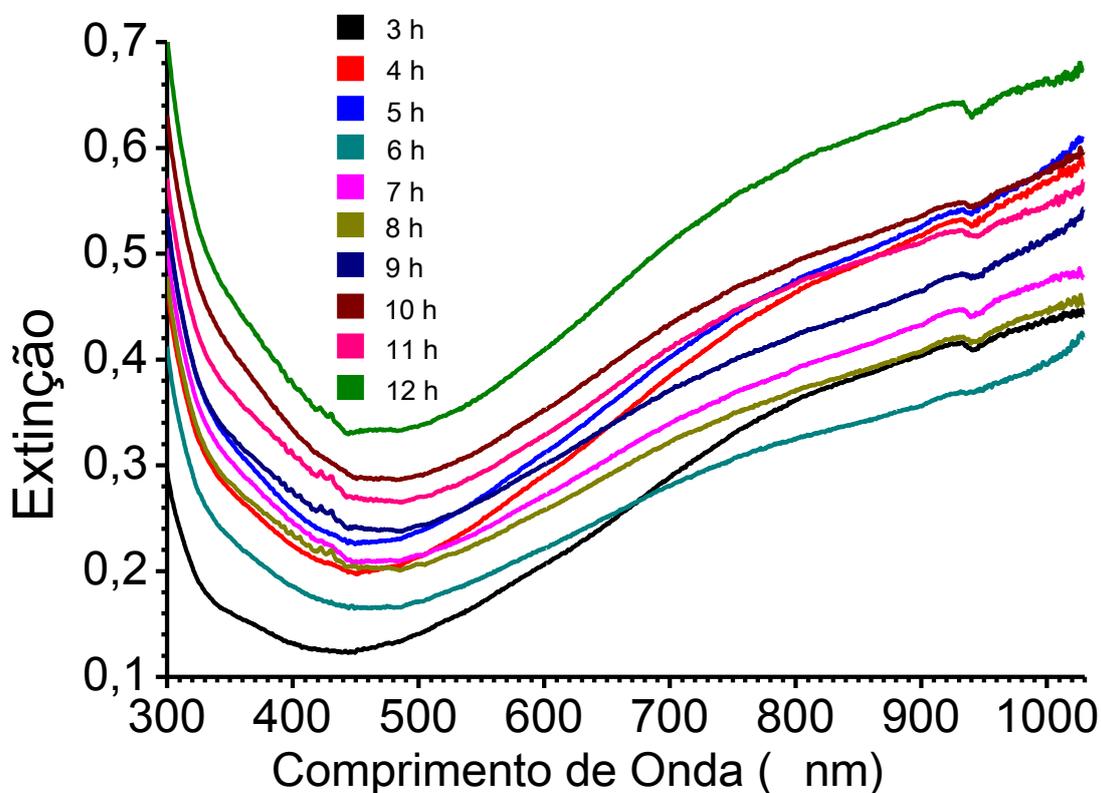
**Figura 12** - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas em diferentes tempos de reação, variando entre 3 e 12 horas.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

À queda de intensidade relativa da banda em  $254\text{ cm}^{-1}$  pode-se atribuir a evolução da síntese, com consumo do EDOT disponível na dispersão através dos mecanismos de polimerização oxidativa, em que os monômeros são oxidados e condensam-se inicialmente em dímeros, que são responsáveis pelo crescimento posterior da síntese. É possível observar que os espectros para tempos entre 3 e 5 horas de síntese apresentam um padrão de linha diferente dos demais.

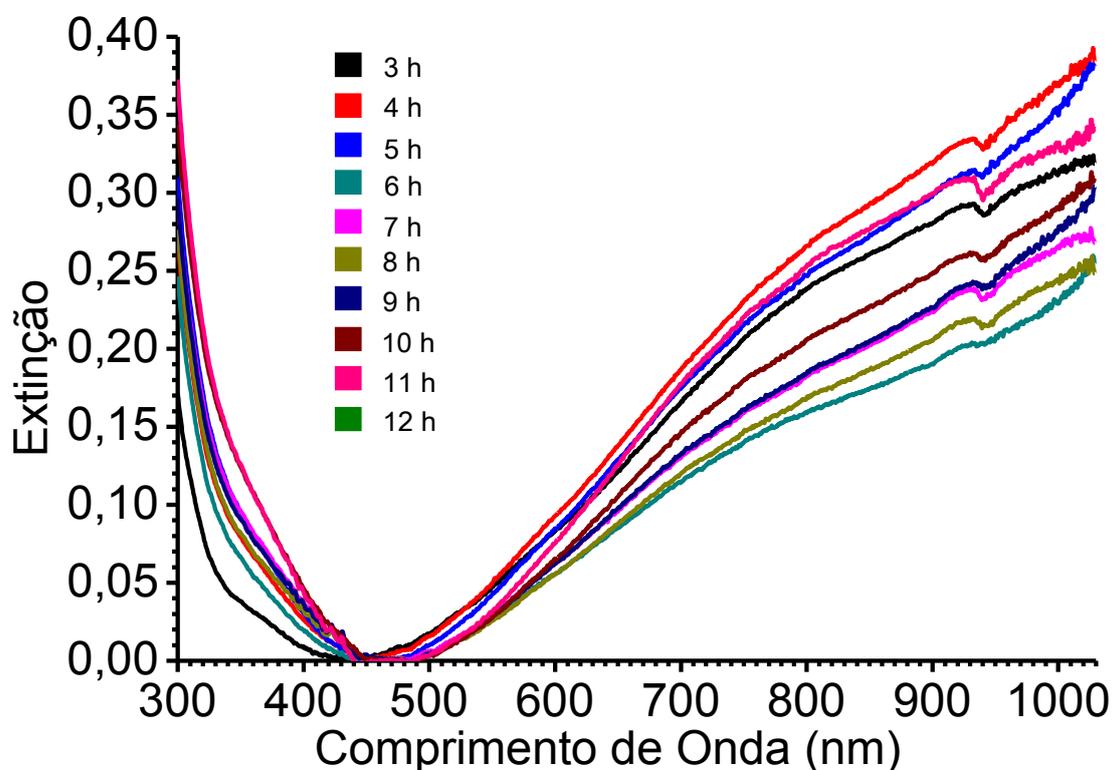
**Figura 13** - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas com a mistura de sais para diferentes tempos de reação, variando entre 3 e 12 horas. Espectros obtidos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com as dispersões diluídas em água deionizada na proporção 1:10, sem correções.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 13 apresenta os espectros UV-VIS-NIR mostrados na figura 12, porém ampliados. É possível notar uma forte tendência de aumento no fundo de extinção dos espectros, com a evolução temporal. Este aumento pode ser atribuído aos processos de espalhamento de luz, que aumentam com o crescimento dos tamanhos de cadeia, característicos de dispersões aquosas. O aumento das regiões oxidadas reflete-se no aumento da população de espécies que absorvem luz nas janelas de maior comprimentos de onda, a que correspondem maiores comprimentos de conjugação de ligações com caráter de ligação dupla.

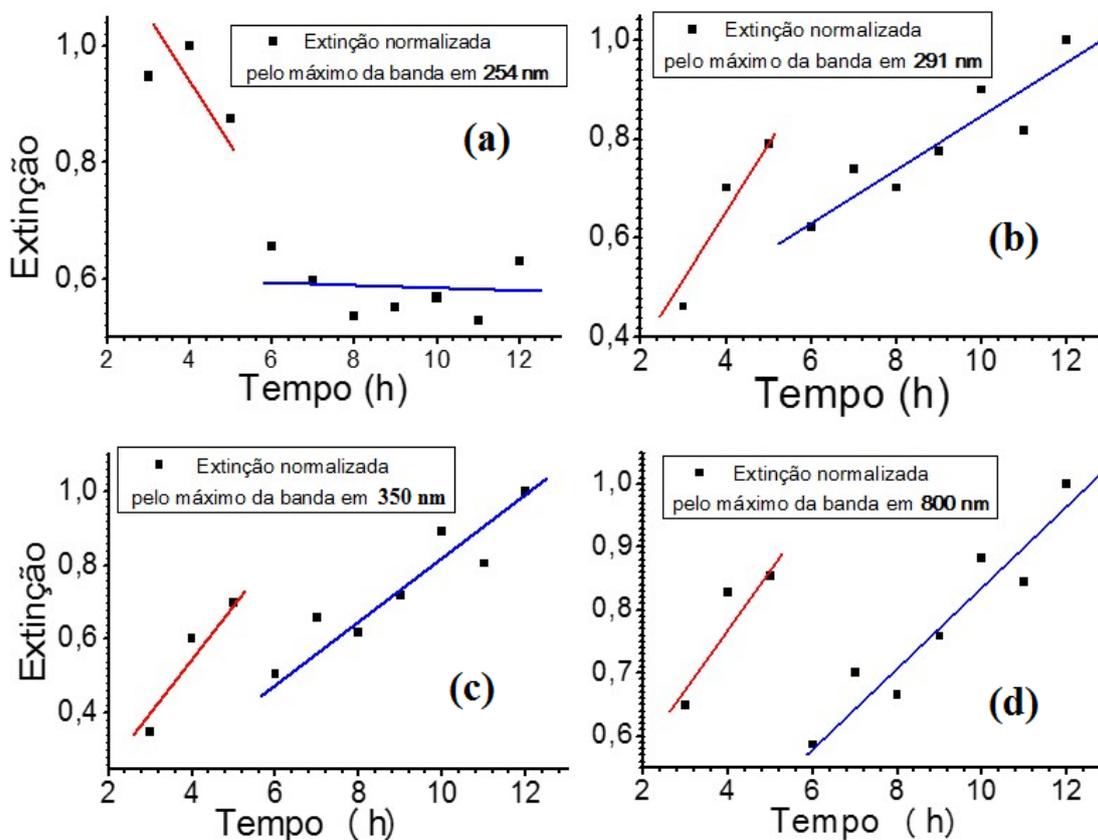
**Figura 14** - Espectros UV-VIS-NIR das dispersões obtidas com a mistura de sais para diferentes tempos de reação, variando entre 3 e 12 horas. Espectros obtidos em cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, com as dispersões diluídas em água deionizada na proporção 1:10 com correção do fundo.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 14 apresenta os espectros UV-VIS-NIR apresentados nas figuras 12 e 13 após normalização pela subtração do fundo. O PEDOT:PSS apresenta uma forte absorção na região de 600 nm, relativa às transições eletrônicas  $\pi^* \leftarrow \pi$  das espécies não oxidadas da cadeia polimérica. É possível observar também uma forte absorção na região de 800 nm, que se estende para as regiões adjuntas de comprimento de onda maior e menor, relativa às transições de *sub-gap* do pólaron de espécies oxidadas parcialmente, com a deslocalização da região de absorção causada pela existência de múltiplas espécies com diferentes tamanhos de cadeia. A absorção das espécies bipolarônicas acontece de forma intensa em todo o infravermelho próximo. Na região do violeta e do ultravioleta próximo também é possível apontar uma mudança no perfil de absorção da banda em cerca de 350 nm. A figura 15 apresenta a evolução da extinção das bandas em 254 e 291 nm (figura 12), que podem ser atribuídas às transições  $\pi^* \leftarrow \pi$  do PEDOT totalmente reduzido e oxidado, respectivamente; e a intensidade das bandas em 350 e 800 nm.

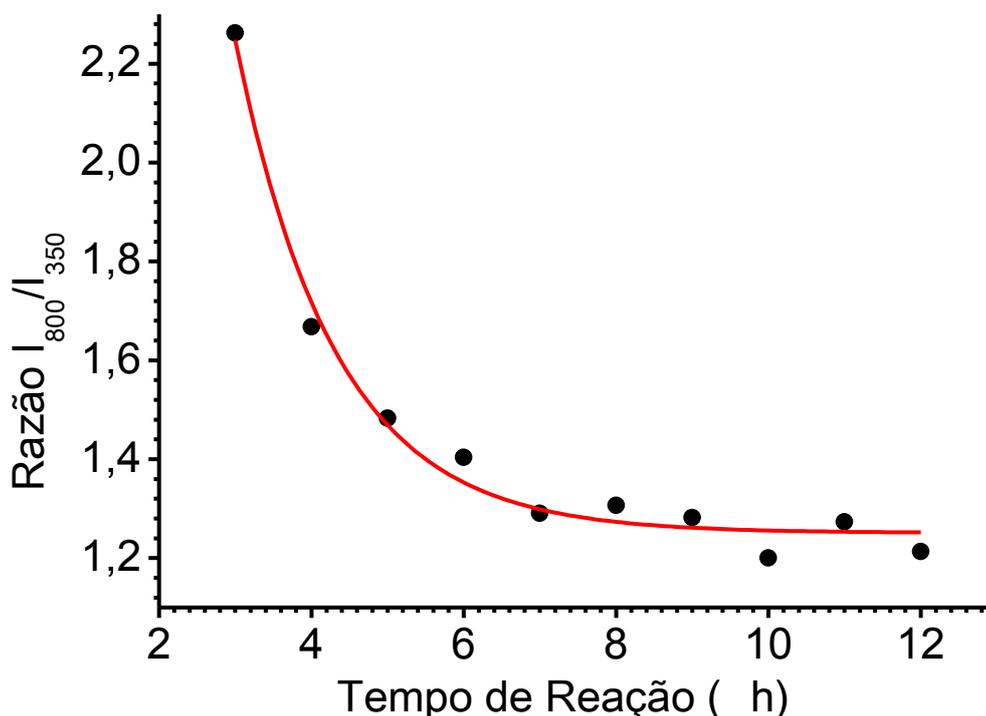
**Figura 15** – Variação temporal nas intensidades das bandas em (a) 254, (b) 291, (c) 350 e (d) 800 nm. Máximos de extinção normalizados pelo respectivo valor máximo na série temporal de cada banda.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

É possível perceber a existência de dois regimes eletrônicos distintos para a evolução da estrutura eletrônica do PEDOT:PSS. As sínteses do PEDOT:PSS possuem mecanismos complexos, com diferentes etapas de oxidação dos monômeros e crescimento do polímero (KIRSCHMEYER, 2005). A etapa determinante da reação é a etapa de oxidação do monômero, seguida pela condensação dos monômeros em dímeros. Os dímeros, por sua vez, são novamente oxidados e condensam-se em oligômeros maiores com monômeros oxidados ou outros dímeros. Esta reação propaga-se através da oxidação das unidades terminais das cadeias, porém com velocidade maior. A análise da evolução temporal do perfil de absorção eletrônica do PEDOT:PSS revela que a absorção eletrônica das espécies nos tempos iniciais de síntese fornece espectros com diferentes perfis de absorção, que evoluem de acordo com diferentes tendências temporais.

**Figura 16** – Gráfico da razão entre as intensidades das bandas em 800 e 350 nm para diferentes tempos de reação  $I_{800}/I_{350}$ .

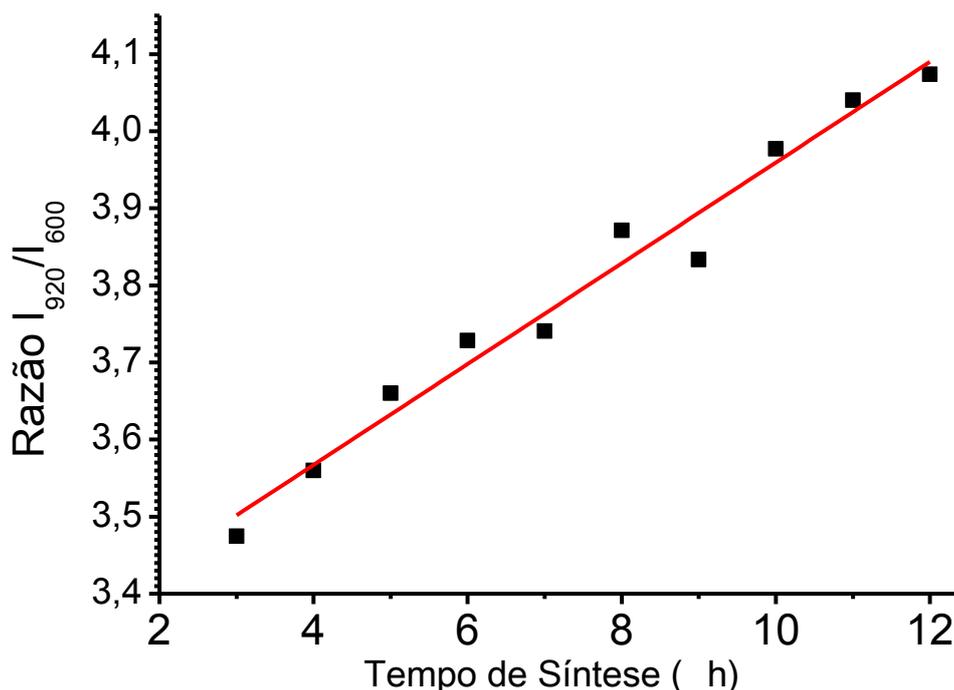


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 16 apresenta a razão entre as intensidades das bandas UV-VIS-NIR em 800 e 350 nm ( $I_{800}/I_{350}$ ). A comparação da intensidade da banda em 800 nm com a banda em cerca de 350 nm, crescente segundo as duas tendências observadas na figura 15 (c), revela uma acentuada variação na intensidade relativa entre as bandas, tendendo à estabilização para maiores tempos de reação. A banda em 350 nm pode ser atribuída às interações entre as unidades carregadas de EDOT (EDOT+) e o contraíon, as unidades de estireno sulfonato (PSS-) nas cadeias de PEDOT:PSS. Dessa forma, o monitoramento temporal das intensidades das bandas em 350 e 800 nm permite acompanhar não apenas a evolução do processo de condensação das unidades de EDOT, como também fornece uma evidência do andamento do processo de dopagem que ocorre ao longo do procedimento de síntese.

Juntamente com o processo de dopagem, a análise das intensidades relativas entre as bandas em 920 e 600 nm, relativas respectivamente às transições *sub-gap* polarônicas e às transições eletrônicas  $\pi^* \leftarrow \pi$  das espécies não oxidadas da cadeia polimérica, fornece indicativos do grau de oxidação que o polímero obtém em decorrência do procedimento sintético.

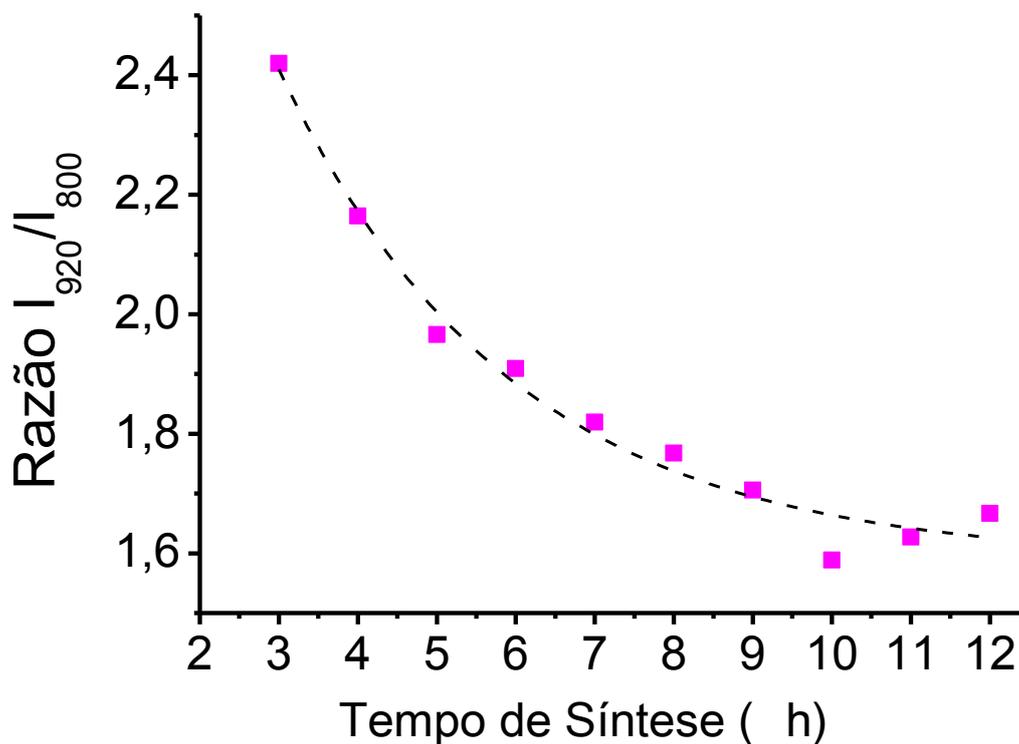
**Figura 17** – Gráfico da razão entre as intensidades das bandas em 920 e 600 nm para diferentes tempos de reação ( $I_{920}/I_{600}$ ).



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 17 apresenta as razões entre as intensidades das bandas em 920 e 600 nm ( $I_{920}/I_{600}$ ) para os diferentes tempos de reação. À medida que a síntese transcorre e as cadeias poliméricas crescem, ocorre também um aumento na distribuição de estados eletrônicos de energia, aumentando consideravelmente a largura da banda de absorção localizada em 920 nm, estendendo-se por todo o infravermelho próximo. Da mesma maneira, o menor aumento da intensidade da banda de absorção na região de 600 nm, relativa às transições  $\pi^* \leftarrow \pi$  nas unidades reduzidas de EDOT na cadeia polimérica, quando comparada com a absorção na região de 920 nm, indica que o crescimento das cadeias poliméricas favorece o processo de oxidação e dopagem, rendendo polímeros com alto grau de oxidação e combinação de carga com o poliânion, gerando assim polímeros capazes de conduzir corrente elétrica e alta processabilidade.

**Figura 18** – Gráfico da razão entre as intensidades bandas em 920 e 800 nm para diferentes tempos de reação ( $I_{920}/I_{800}$ ).



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 18 apresenta a razão entre as intensidades das bandas em 920 e 800 nm ( $I_{920}/I_{800}$ ). A banda em 800 nm é atribuída às transições *sub-gap* polarônicas das espécies que contém pólarons deslocalizados, e a banda em 920 nm corresponde a absorção das espécies bipolarônicas, totalmente oxidadas. É possível observar também a existência de uma tendência da razão entre as intensidades destas bandas ao longo da evolução da síntese. A banda em 920 nm permanece com intensidade relativa maior para todos os tempos de reação, embora perca intensidade ao longo da evolução da síntese. A banda em 800 nm ganha intensidade. A tendência observada indica que, apesar do mecanismo de polimerização favorecer a formação de polímeros fortemente oxidados, o tempo de síntese favorece a formação de espécies parcialmente oxidadas. Estes resultados sugerem que existe um dinamismo no balanço de cargas do processo de síntese, com variação constante entre os sítios oxidados e reduzidos.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS DISPERSÕES DE PEDOT:PSS

A espectroscopia Raman é uma ferramenta usada para realizar inferências sobre os diferentes aspectos moleculares das dispersões e dos filmes, finos e opacos, de polímeros condutores. A atribuição das bandas do espectro vibracional, especificamente do PEDOT e das suas espécies dispersas com o PSS como contraíon e em diferentes graus de oxidação, foi amplamente explorada nos trabalhos de Garreau e colaboradores (GARREAU, 1999), através da comparação entre os dados experimentais para espécies oxidadas eletroquimicamente e dos dados de simulações computacionais, bem como cálculos de modos normais de vibração e distribuição de energia potencial, e nos trabalhos de Chiu e colaboradores (CHIU, 2006), em que estudou-se o efeito dos dopantes na morfologia dos filmes finos de PEDOT.

No estudo de polímeros condutores a ampla sobreposição de estados eletrônicos, associados com diferentes estruturas químicas ao longo da cadeia, faz com que a incidência de radiação eletromagnética monocromática de excitação leve a molécula excitada a um estado virtual de energia próximo a estados eletronicamente excitados próprios, configurando a ocorrência do fenômeno Raman ressonante. Todavia o espectro do PEDOT e, por conseguinte, do PEDOT:PSS é bem conhecido, salvo algumas diferenças que podem ocorrer em função da ressonância eletrônica envolvendo diferentes grupos cromóforos capazes de excitarem-se com a absorção da radiação incidente. A tabela 2 apresenta um resumo das atribuições das bandas vibracionais do PEDOT:PSS, como colocadas na literatura.

**Tabela 2** – Principais bandas do espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS, em  $\text{cm}^{-1}$ , e suas atribuições baseadas na literatura, observadas nos espectros obtidos com a radiação excitante com comprimentos de onda em 785 e 1064 nm.

1064 $\text{nm}^a$	785 $\text{nm}^b$	Atribuição
1530-80	1530-70	Estir. Anti-sim. $C_\alpha=C_\beta$ espécies benzenoides
1520-50	1530-40	Estir. Anti-sim. $C_\alpha=C_\beta$ espécies quinoides
1490	1490-5	Estir. Anti-sim. $C_\alpha=C_\beta$ desdopado/reduzido
1460	1460	Estir. Sim. $C_\alpha=C_\beta$ PEDOT oxidado/desdopado
1440	1440	Estir. Sim. $C_\alpha=C_\beta$ PEDOT oxidado/dopado
1410-30	1410-30	Estir. Sim. $C_\alpha=C_\beta$ PEDOT reduzido/dopado
1369	1370	Estir. $C_\beta=C_\beta$
1270	1252	Estir. $C_\alpha=C_\alpha'$ inter anéis
1226	1252	Estir. $C_\alpha=C_\alpha'$
1111	1097	Deformação C-O-C
991	990	Def. do anel etilenodióxido
692	699	Def. C-S-C Sim.
571	578	Def. do anel etilenodióxido

\*Modos que aparecem como uma combinação de bandas para 785 nm como radiação incidente.

$C_\alpha$  carbonos das ligações interanéis das unidades de EDOT.

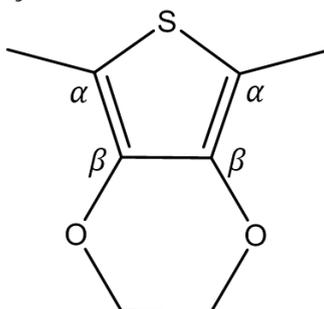
$C_\beta$  carbonos que pertencem a ambos os anéis tiofeno e etilenodióxido

FONTE: <sup>a</sup>GARREAU (1999)

<sup>b</sup>CHIU (2002)

A figura 19 apresenta o esquema das designações utilizadas para a atribuição e referência das bandas do espectro vibracional do PEDOT.

**Figura 19** – Esquema de atribuição dos carbonos do PEDOT.

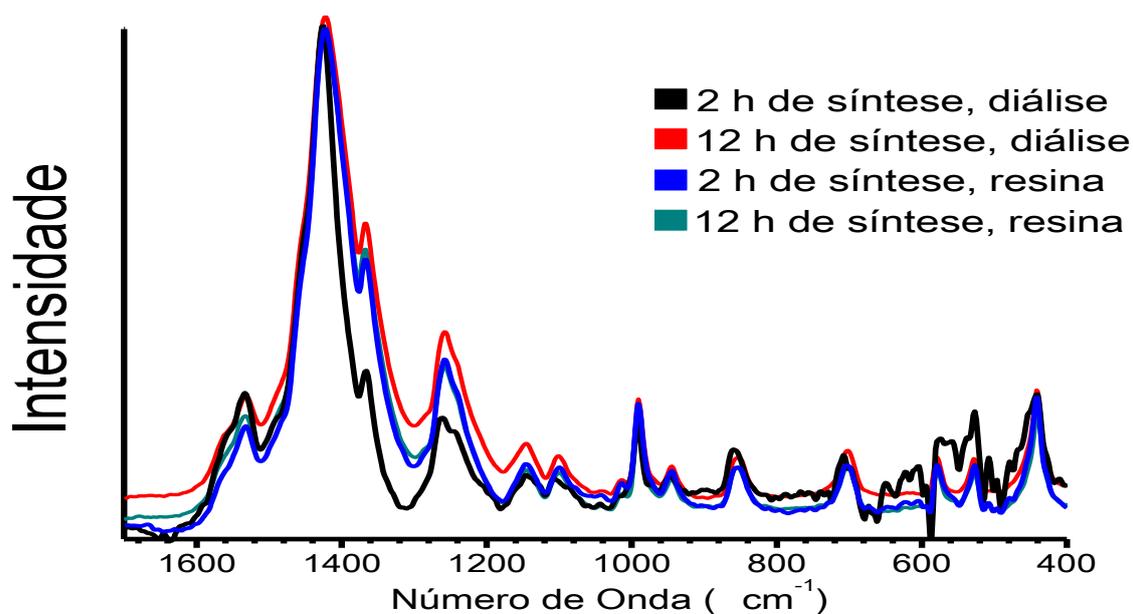


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

#### 4.2.1 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS com radiação excitante com comprimento de onda em 1064 nm

A análise dos dados fornecidos pela espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR após uma semana de diálise em água deionizada não evidencia diferenças eletrônicas significativas entre as alíquotas de sínteses obtidas com 12 horas e com 24 horas. Por tal efeito, comparou-se aqui os espectros Raman ressonante obtidos para as alíquotas sintetizadas em 2 e 12 horas, tanto para a diálise em água deionizada como para a agitação em resina de troca iônica. A figura 20 apresenta o espectro Raman típico, com comprimento de excitação de 1064 nm para as dispersões obtidas nas condições acima.

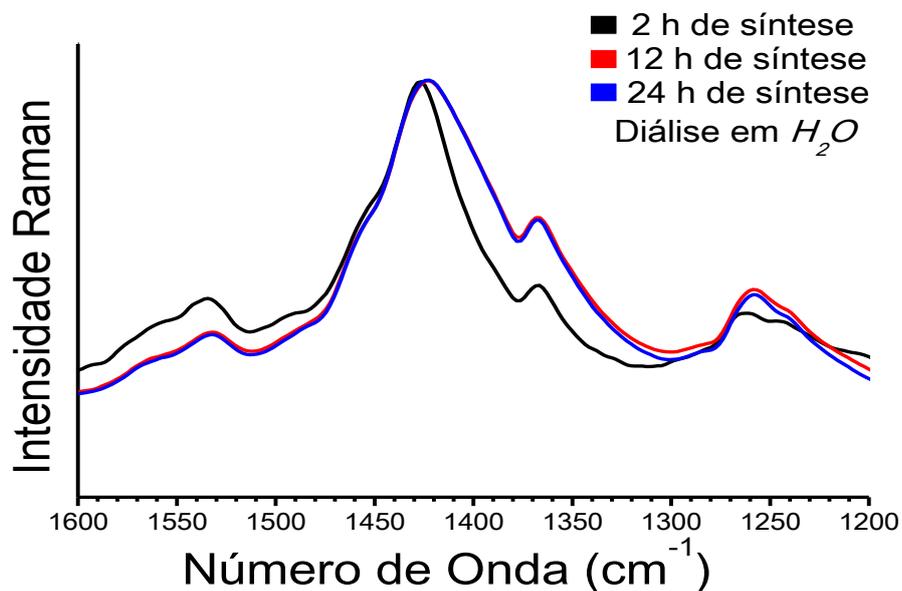
**Figura 20** – Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS purificadas por diálise em água deionizada e por agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação com radiação excitante de 1064 nm.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

O espectro Raman ressonante para as dispersões obtidas com duas horas de síntese apresenta ruídos na região de baixo número de onda que não permitem a identificação das bandas associadas a vibrações que possam ser atribuídas com base na literatura. Entretanto, todos os espectros apresentam o padrão similar na região de alto número de onda, com a presença bem notada das bandas em 1520, 1431, 1369, 1270 e 1226  $\text{cm}^{-1}$ , salvo pequenos deslocamentos e algumas diferenças de intensidade relativa que podem ser correlacionadas às diferenças estruturais no polímero.

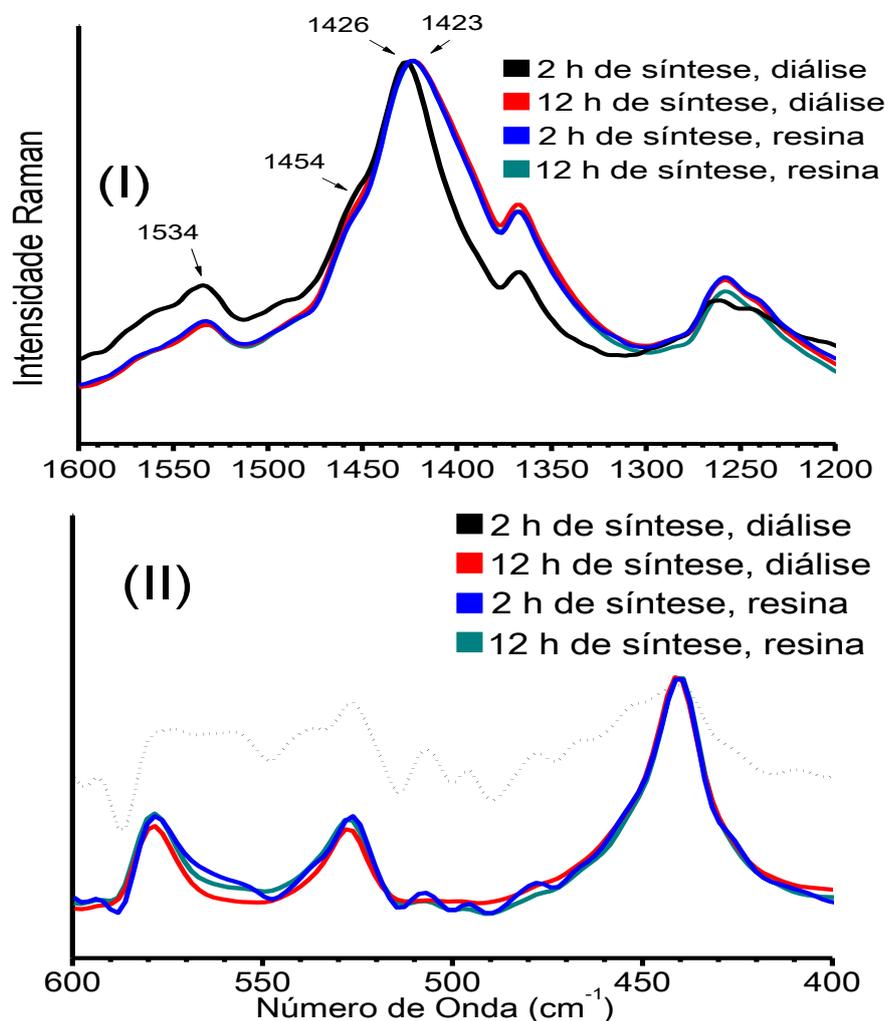
**Figura 21** – Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS purificadas com diálise em água deionizada, obtidas em diferentes tempos de síntese, com radiação excitante de 1064 nm.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 21, apresenta o espectro Raman ressonante para dispersões obtidas em três tempos diferentes de reação. A figura 21 corrobora os resultados apresentados na figura 11, uma vez que não parece existir diferença significativa entre os espectros vibracionais e eletrônicos entre as dispersões de obtidas com 12 horas e com 24 horas. Isto sugere que a reação se completa em algum tempo intermediário entre os tempos de 2 e 12 horas, o que também configura um parâmetro para otimização da síntese levando-se em conta a cinética da reação, que pode ser monitorada facilmente através das variações observadas via espectroscopia eletrônica das bandas associadas às transições  $\pi^* \leftarrow \pi$  e às transições polarônicas.

**Figura 22** - Espectros Raman ressonante para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, nas regiões de (I) alta frequência e (II) baixa frequência com comprimento de onda de excitação de 1064 nm.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

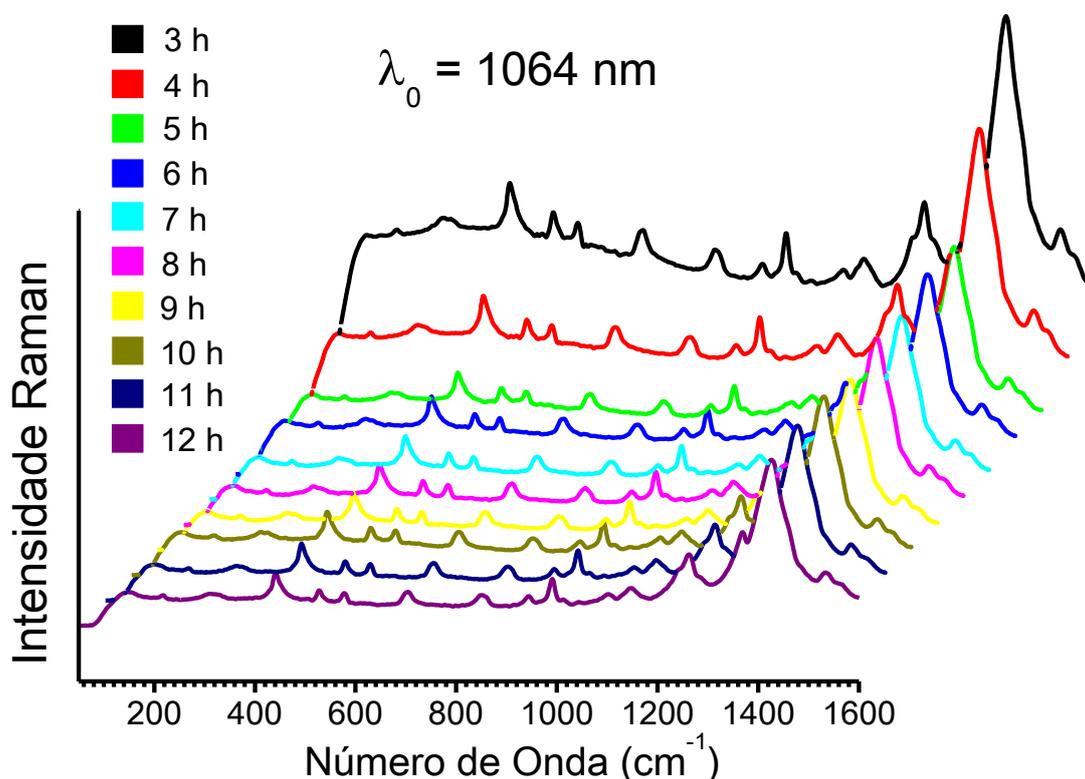
A figura 22 apresenta os espectros Raman ressonante com comprimento de onda de 1064 nm para as regiões de alto e baixo número de onda. Os espectros, apresentados na figura 22, obtidos para as alíquotas adquiridas com 2 horas de síntese e purificadas por diálise apresentaram-se ruidosos para a análise do perfil vibracional na região de baixo comprimento de onda. Todavia, o comportamento observado nos espectros de absorção eletrônica evidencia-se também através dos espectros Raman das dispersões; o procedimento de diálise parece alterar a organização molecular do polímero; a banda que aparece em 1423 cm<sup>-1</sup>, relativa ao estiramento simétrico C<sub>α</sub>=C<sub>β</sub>, que de acordo com Garreau e colaboradores (GARREAU, 1999) pode sofrer deslocamentos para maiores números de onda em função do grau de oxidação e de dopagem do polímero

aparece, para a alíquota obtida com duas horas de síntese, em  $1426\text{ cm}^{-1}$ , indicando ressonância com as cadeias menores presentes, o que é corroborado também com a relação entre a largura de meia banda quando comparado com as outras alíquotas, que pode indicar uma menor dispersão de tamanhos de cadeia. A banda que aparece em  $1534\text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ , também aparece com grande diferença de intensidade relativa à banda em  $1426\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser racionalizado como uma evidência dos mecanismos de polimerização oxidativa que envolvem etapas em que a forma mais oxidada, a forma quinoide, possui uma concentração maior no início da síntese quando comparada à forma mais reduzida, benzenoide, confirmada também pela diferença de intensidade da banda em  $1370\text{ cm}^{-1}$  relativa à banda em  $1426\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento entre os carbonos  $C_{\beta}=C_{\beta}$ . Dessa forma, é possível que o processo de diálise altere a estrutura polimérica, afetando a dopagem e o grau de oxidação do substrato. Na região de alta frequência, os espectros praticamente sobrepõem-se para as alíquotas com 12 horas e ambos os procedimentos de purificação.

#### 4.2.1.1 Evolução Temporal do Espectro Vibracional do PEDOT:PSS

A figura 23 apresenta os espectros Raman ressonante para as dispersões obtidas em diferentes tempos de reação. Os espectros Raman do PEDOT:PSS com radiação excitante de  $1064\text{ nm}$  apresentam pequenas variações em função do tempo de síntese. Em linhas gerais, os espectros não apresentam diferenças significativas de intensidade relativa; a principal mudança, contudo, reside no fundo de fluorescência que, com o avanço da reação, diminui em intensidade.

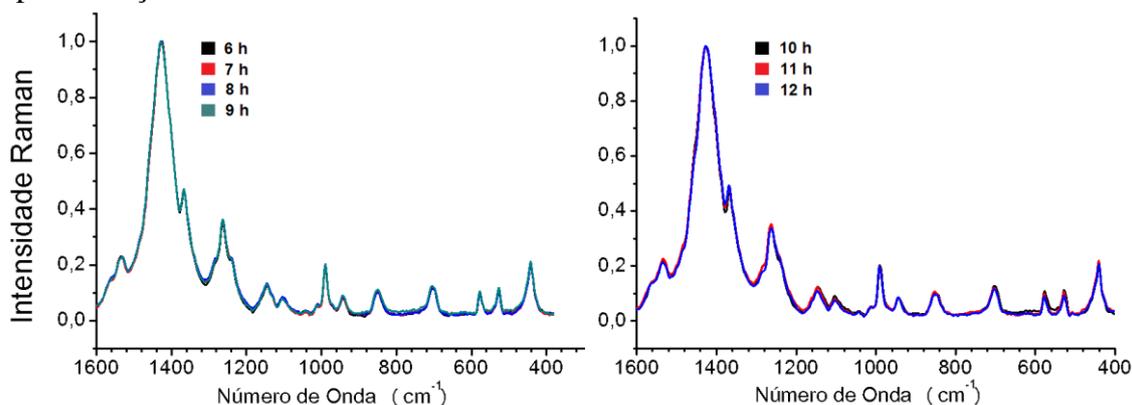
**Figura 23** - Espectros Raman ressonante para as dispersões, com tempo de reação variando entre 3 e 12 h, com excitação por comprimento de onda de 1064 nm.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 24 apresenta os espectros para a dispersões obtidas com tempos variando entre 6 e 12 horas, após correção de linha base e normalização pela intensidade da banda em 1428  $\text{cm}^{-1}$ .

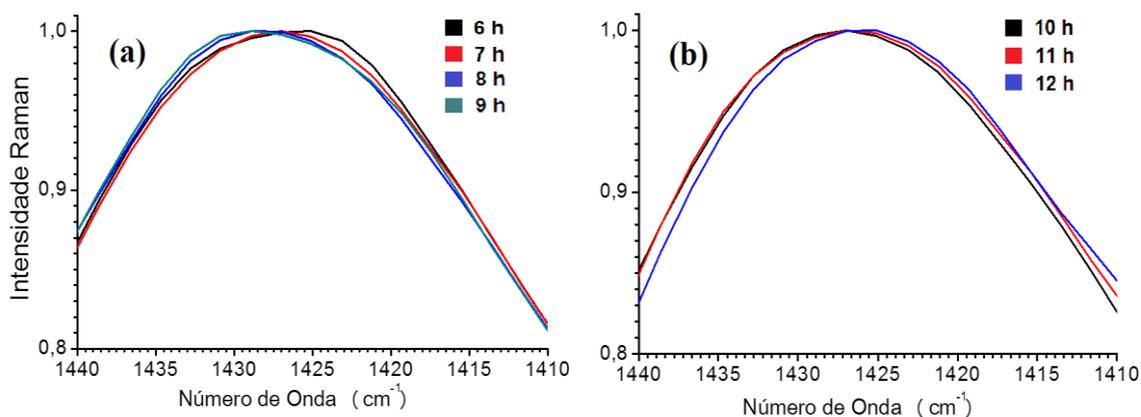
**Figura 24** - Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS, com tempo de reação variando entre (a) 6 e 9 h e (b) 10 e 12 h, com excitação por comprimento de onda de 1064 nm. Espectros normalizados pelo máximo de intensidade em 1428  $\text{cm}^{-1}$  após correção da linha-base.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Em todas as linhas, o espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS apresenta uma banda intensa na região de  $1428\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ , o modo com a maior atividade Raman. Para polímeros com maior grau de oxidação, esta banda perde intensidade, desloca-se para região de maior número de onda e divide-se em outras bandas também características do estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ , relativas às espécies com maior localização de carga positiva no esqueleto polimérico.

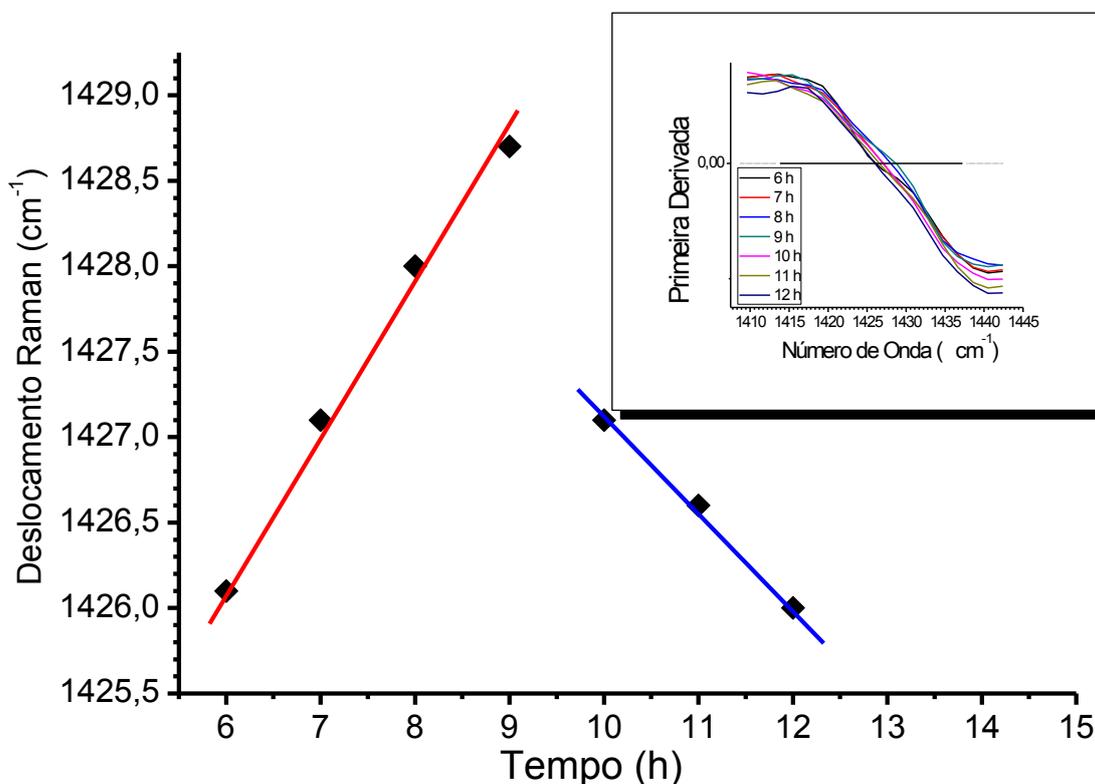
**Figura 25** - Espectros Raman ressonante para as dispersões, maximizados na região entre  $1440$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  para tempos de reação variando entre 6 e 9 horas, com excitação com comprimento em  $1064\text{ nm}$ . Espectros normalizados pelo máximo da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  após correção da linha-base. Comprimento de onda de excitação em  $1064\text{ nm}$ .



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 25 apresenta os espectros Raman ressonante das dispersões com diferentes tempos de reação, maximizados na janela entre  $1440$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros Raman ressonante das dispersões de PEDOT:PSS em evolução no processo de síntese apresentam pequenos deslocamentos na banda localizada em aproximadamente  $1428\text{ cm}^{-1}$ . Os pequenos deslocamentos ocorrem para a região de maior frequência para tempos de reação variando entre 6 e 9 horas, e para região de menor frequência para os espectros obtidos com janela de tempo de reação entre 10 e 12 horas.

**Figura 26** - Deslocamento Raman da banda em aproximadamente  $1428\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  simétrico, para diferentes tempos de reação, sem controle de temperatura. Espectros obtidos com  $\lambda_0 = 1064\text{ nm}$ , normalizados pelo máximo da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  após correção da linha-base. Anexo: gráfico da primeira derivada para os espectros apresentados nas figuras 9 e 10.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 26 apresenta o valor do máximo da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  obtido através da aplicação da primeira derivada, em que tomou-se o valor para o ponto em que a derivada foi nula. A etapa lenta da síntese do PEDOT:PSS, de caráter fortemente oxidativo, é responsável por gerar os dímeros que mais tarde condensam-se em oligômeros e em espécies maiores. As etapas posteriores, porém, seguem com velocidades consideravelmente maiores. O aumento na proporção de espécies oxidadas no meio reflete-se no deslocamento da banda em torno de  $1428\text{ cm}^{-1}$  para região de maior energia. No processo de síntese, porém, parte das espécies oxidadas é reduzida para a forma neutra. A análise do deslocamento Raman da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  fornece evidências de que, para tempos de reação menores do que 10 horas de síntese, a etapa de crescimento, realizada com consumo das espécies oxidadas, é predominante.

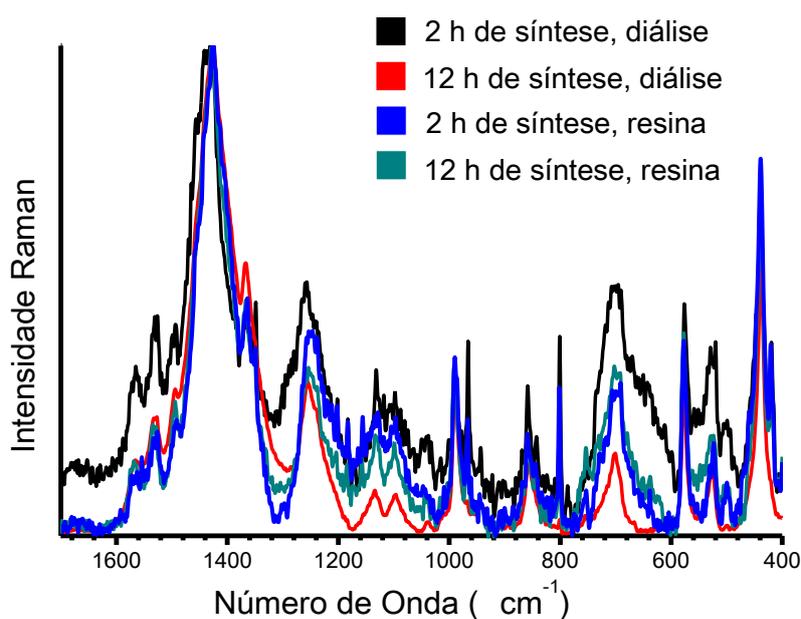
A dopagem também é um processo lento e dinâmico e, para tempos acima de 10 horas, há uma combinação dos efeitos de reorganização espacial e de carga das

unidades que estão sendo reduzidas e de dopagem química que altera a estrutura eletrônica, com a inserção de elétrons do poliânion nos novos níveis de energia criados pela ausência de elétrons das formas polarônicas. Apesar dos valores dos números de onda da banda em torno de  $1428\text{ cm}^{-1}$  estarem variando dentro da faixa de resolução espectral do espectrômetro de  $4\text{ cm}^{-1}$ , as tendências observadas podem ser levadas em consideração, visto que corroboram as tendências observadas nos resultados anteriores.

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS com radiação excitante de comprimento de onda em 785 nm

A absorção do PEDOT:PSS quando excitado com radiação de 785 nm é menor que àquela quando excitado com comprimentos de onda na região do infravermelho próximo; porém, observa-se ainda forte efeito Raman ressonante pela proximidade com a banda da transição eletrônica  $\pi^* \leftarrow \pi$  e estados intermediários inseridos na região interbandas pelos pólarons e bipólarons. A figura 27 apresenta o espectro do PEDOT:PSS obtido para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e via agitação com resinas de troca iônica.

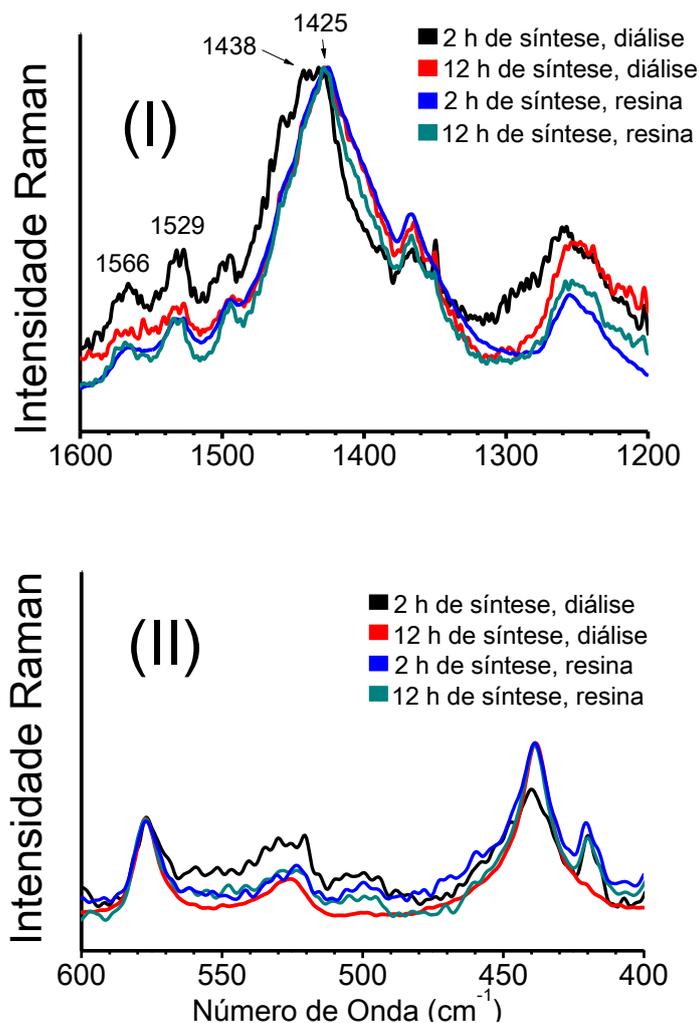
**Figura 27** - Espectros Raman ressonante para as dispersões de PEDOT:PSS purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, normalizados pela intensidade máxima da banda em  $1425\text{ cm}^{-1}$ , com radiação excitante de comprimento de onda de 785 nm.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Os espectros obtidos com a radiação excitante em 785 nm apresentam um padrão semelhante àqueles obtidos com radiação excitante no infravermelho, ressaltando aqui as diferenças na região de alta frequência, em que a banda em  $1520\text{ cm}^{-1}$  aparece deslocada e desdobrada em duas bandas, que são atribuídas ao desdobramento do modo de estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ , um indicativo do grau de oxidação do polímero como uma estrutura intermediária entre o polímero totalmente oxidado e o polímero totalmente reduzido (GARREAU, 1999). Os espectros obtidos nesta radiação incidente para baixo tempo de reação apresentam uma baixa razão sinal ruído, tornando difícil a atribuição das bandas com base na literatura.

**Figura 28** - Espectros Raman ressonante para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, nas regiões de (I) alto número de onda e (II) baixo número de onda, normalizados pelo máximo de intensidade da banda em  $1425\text{ cm}^{-1}$ , com excitação de comprimento de onda de 785 nm.

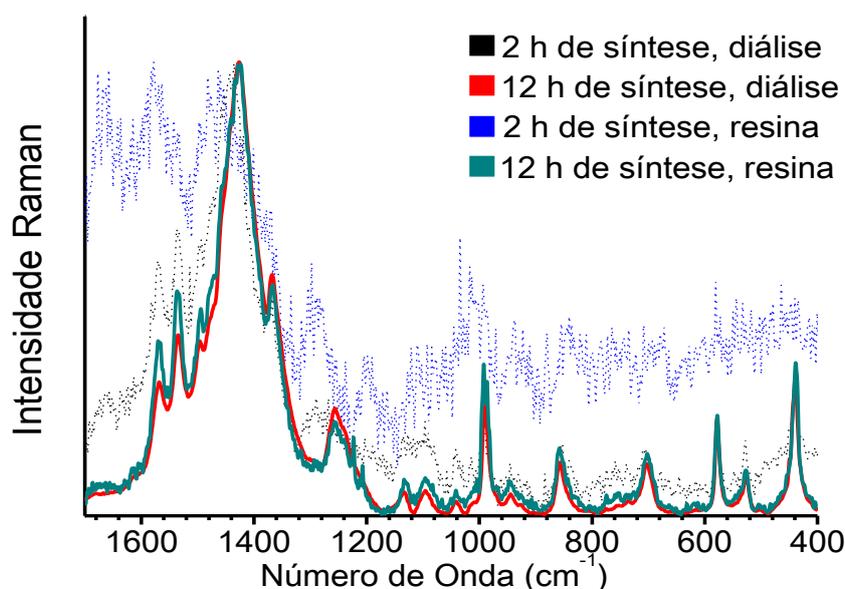


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 28 apresenta os espectros Raman ressonante para as dispersões de polímeros condutores nas regiões de alto e baixo número de onda, obtidos com a radiação excitante de 785 nm. As dispersões obtidas com maior tempo de síntese apresentam o máximo da banda relativa ao estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  localizado em  $1425\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a dispersão obtida com duas horas de síntese e purificada com diálise apresenta essa banda em aproximadamente  $1438\text{ cm}^{-1}$ , além da perda de intensidade do ombro na região de aproximadamente  $1414\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das espécies totalmente reduzidas, o que pode ser uma evidência da ressonância com cadeias menores. Além disso, é notável a diferença de intensidades relativas quando compara-se a banda localizada em  $1425\text{ cm}^{-1}$  com as bandas em  $1529$  e  $1566\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das espécies oxidadas e reduzidas combinadas e dopadas, e também da banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das espécies totalmente reduzidas, como um resquício da reação de polimerização oxidativa de obtenção do PEDOT:PSS, que forma majoritariamente cadeias oxidadas no início da síntese e, com o transcorrer do processo, as reduz parcialmente. O afinamento da banda em  $1438\text{ cm}^{-1}$  para a dispersão sintetizada em duas horas também é um indicativo de uma maior ressonância com a população de espécies de cadeia curta. Os deslocamentos observados são condizentes com o aumento proporcional das espécies oxidadas durante o processo de purificação. Resultados semelhantes foram obtidos através da espectroscopia Raman ressonante com aplicação de potencial elétrico. (CHIU, 2006). As dispersões foram obtidas em um tempo curto de reação encontraram-se mais oxidadas, levando a um processo de dopagem proporcionalmente maior durante os tempos iniciais de síntese, em uma combinação de processos que dependem da reorganização estrutural entre o polication e o poliânion, governada por fatores estéricos e por atrações coulômbicas.

#### 4.2.3 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS com radiação excitante de comprimento de onda em 633 nm

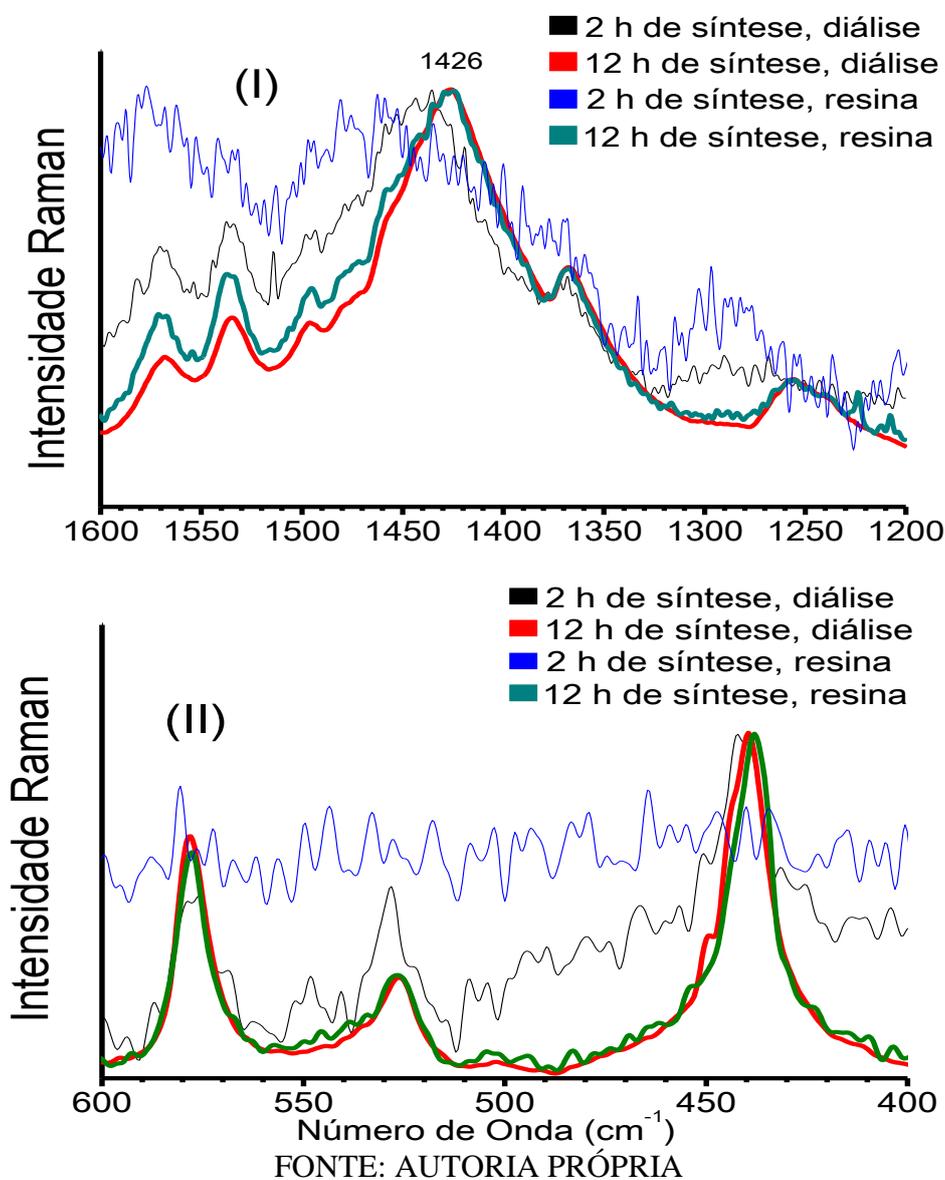
**Figura 29** - Espectros Raman ressonante para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, normalizados pelo máximo de intensidade da banda em  $1426\text{ cm}^{-1}$ , com radiação de comprimento de onda de 633 nm.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 29 apresenta os espectros para as dispersões de PEDOT:PSS obtidas através da purificação por diálise ou agitação com resina de troca iônica, em 2 e 12 horas de síntese, com a radiação em 633 nm. Os espectros obtidos para a radiação excitante em 633 nm confirmam as tendências observadas para as radiações incidentes de 785 e 1064 nm. Estes espectros apresentam-se com uma baixa razão sinal-ruído, o que reduz as chances de realização de uma atribuição completa. Além disso, conforme observado nos espectros eletrônicos da subseção anterior, a radiação possui a menor ressonância com as transições  $\pi^* \leftarrow \pi$ , porém apresenta maior intensidade relativa das bandas na região de alto número de onda, ou seja, as dispersões possuem grupos cromóforos com diferentes ressonâncias com radiações específicas do espectro eletromagnético. A figura 30 apresenta os espectros Raman ressonante para as dispersões de polímeros condutores nas regiões de alto e baixo número de onda.

**Figura 30** - Espectros Raman ressonante do PEDOT:PSS para as dispersões purificadas com diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica para diferentes tempos de reação, em temperatura ambiente, nas regiões de (I) alto e (II) baixo número de onda, normalizados pelo máximo de intensidade da banda em  $1426\text{ cm}^{-1}$ , com excitação via radiação com comprimento de onda de  $633\text{ nm}$ .



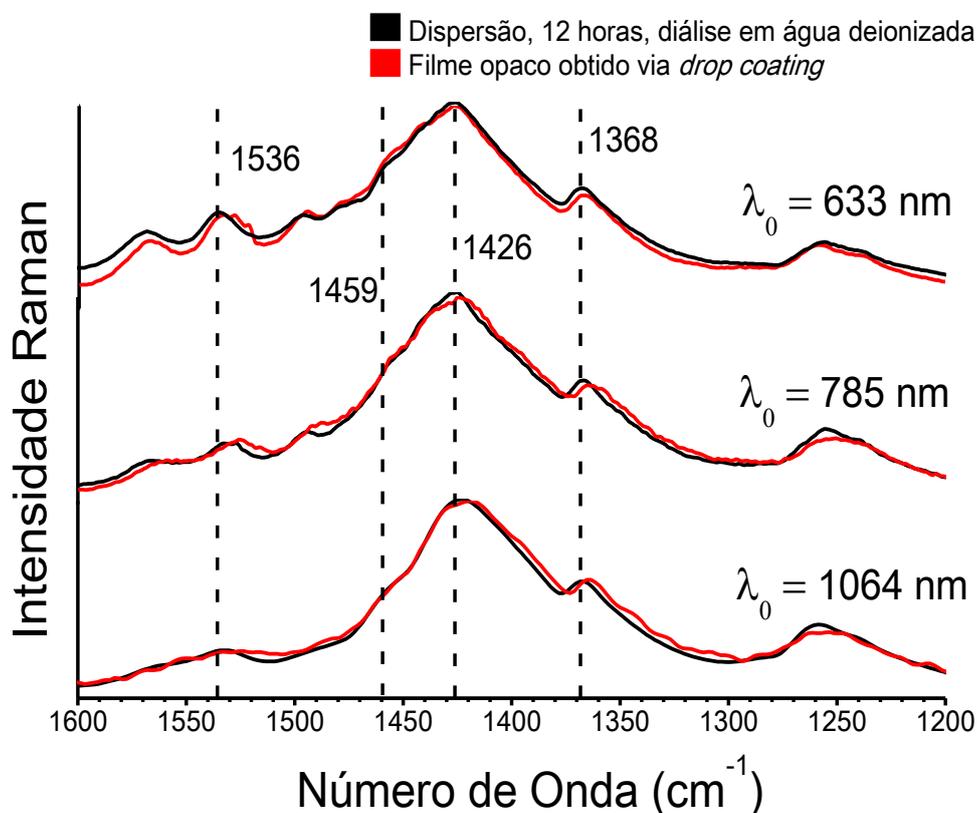
Os resultados obtidos para as dispersões utilizando-se  $633\text{ nm}$  como radiação incidente também apresentaram, para o espectro obtido da dispersão com 2 horas de síntese e diálise, o deslocamento para maior número de onda na banda em aproximadamente  $1426\text{ cm}^{-1}$ . Há também uma diferença significativa, quando comparadas as duas alíquotas de maior tempo de síntese, de intensidade relativa entre as bandas em  $1426\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento simétrico do grupo  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ , e as duas bandas em  $1532$  e  $1568\text{ cm}^{-1}$ , relativas aos estiramentos antissimétricos dos carbonos

$C_{\alpha}=C_{\beta}$ , o que evidencia o fracionamento comparado dos níveis oxidativos das cadeias poliméricas entre os dois métodos de purificação.

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE DE FILMES DE PEDOT:PSS

O monitoramento das bandas Raman ressonante em filmes opacos pode ser uma poderosa ferramenta para correlacionar as medidas de condutividade com mudanças estruturais ocorridas no processo de montagem do filme, via *spin coating*, em que o filme é distribuído sobre o substrato via uma diferença de energia potencial mecânica causada por uma aceleração centrípeta, e *drop coating*, em que o polímero é depositado em dispersão e seco direto no substrato via aquecimento e pressão reduzida. A figura 31 apresenta os espectros Raman ressonante para os filmes obtidos a partir de *drop coating* das dispersões sintetizadas em 12 horas e purificadas via diálise em água deionizada na região de alta frequência.

**Figura 31** – Espectros Raman ressonante na região de alto número de onda, obtidos com linhas de excitação de 633, 785 e 1064 nm para filmes opacos obtidos via *drop coating* das dispersões sintetizadas em 12 horas e dialisadas em água deionizada por uma semana.



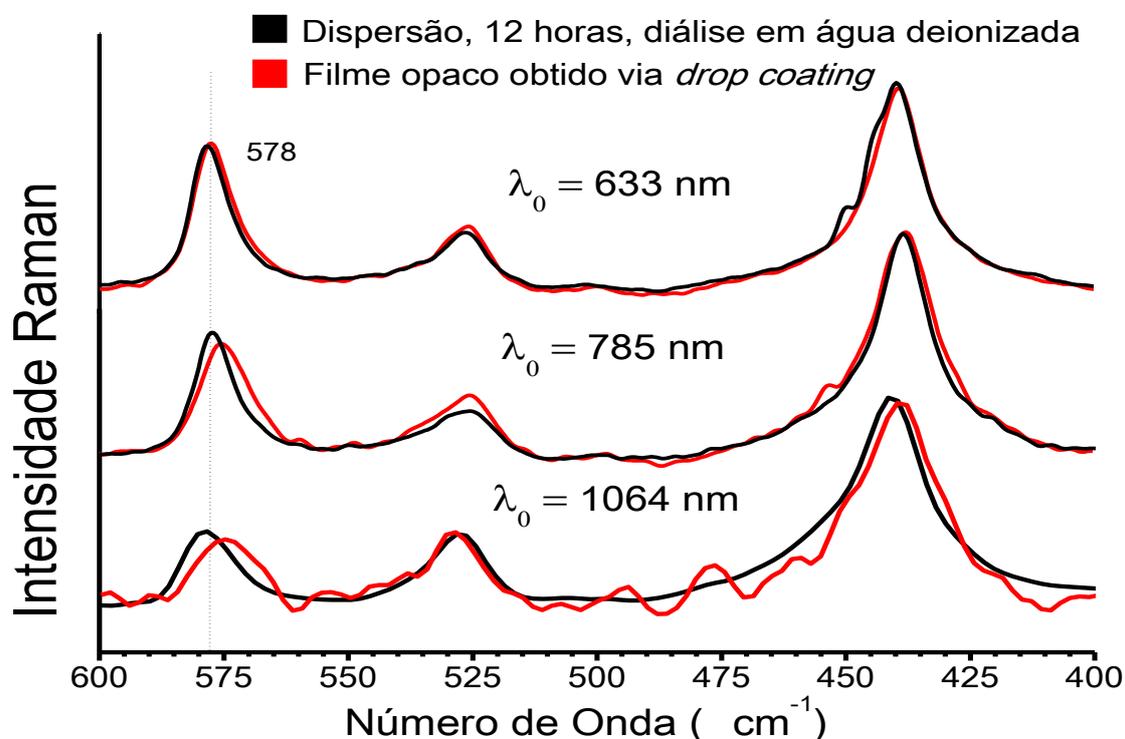
FONTE:AUTORIA PRÓPRIA

Os espectros obtidos nas três radiações para os filmes opacos apresentam o mesmo padrão observado para as dispersões que foram usadas em sua manufatura. Certos padrões mantiveram-se em evidência, como a ressonância aumentada dos modos de estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  com bandas em 1536 e 1568  $\text{cm}^{-1}$ , e o aumento de intensidade do ombro em 1459  $\text{cm}^{-1}$  relativa à banda em 1426  $\text{cm}^{-1}$ , observados nos espectros com radiação excitante de maior comprimento de onda, e a queda da intensidade relativa do ombro em 1411  $\text{cm}^{-1}$  com a diminuição da frequência da radiação incidente. A manutenção do padrão observado é um indicativo de que a água não parece possuir um papel fundamental na estabilização das cargas do PEDOT:PSS com alto teor de PSS.

Mais marcante, porém, é o deslocamento que os espectros do PEDOT:PSS nos filmes apresentam em todas as três radiações. As bandas localizadas em 1368, atribuída ao estiramento  $C_{\beta}=C_{\beta}$ , e 1536 e 1568  $\text{cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ , apresentam-se deslocadas aproximadamente 5  $\text{cm}^{-1}$  para região de menor número de onda.

O deslocamento observado para a região de menor frequência pode ser uma evidência da diminuição do caráter de dupla ligação nas ligações  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  no retículo polimérico, como apresentadas na figura 31. Este raciocínio leva à conclusão de que o deslocamento observado na banda resultante da vibração  $C_{\beta}=C_{\beta}$ , como apresentado na figura 31, não concorda com os dados experimentais, uma vez que há um aumento do caráter de dupla ligação na ligação entre os carbonos  $\beta$ ; porém, Garreau e colaboradores (1999) propuseram que o equilíbrio entre as espécies reduzidas na forma benzenoide e oxidadas na forma quinoide não é suficiente para descrever as espécies neutras, e que a forma bipolarônica deve existir em uma conformação semelhante à conformação da forma completamente reduzida. As regiões de baixo número de onda apresentam um comportamento similar. As bandas em 440, 530 e 578  $\text{cm}^{-1}$ , a última sendo atribuída ao movimento de deformação do anel etilenodioxido, também apresentam deslocamento para a região de menor número de onda nas três radiações incidentes, o que se mostra muito mais pronunciado para a radiação de menor energia, conforme exibido na figura 32.

**Figura 32** – Espectros Raman ressonante na região de baixo número de onda obtidos com linhas de excitação de 633, 785 e 1064 nm para filmes opacos obtidos via *drop coating* das dispersões sintetizadas em 12 horas e dialisadas em água deionizada por uma semana.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Outra diferença notável que ocorre na região de baixo número de onda é o alargamento da banda em  $578 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciado principalmente nas radiações em 785 e 1064 nm. Este alargamento pode significar uma mudança na distribuição de estados de energia do anel etilenodióxido, e tal mudança deve ser de caráter organizacional. Enquanto o PEDOT apresenta uma cristalinidade que pode chegar a 50 %, o PEDOT:PSS não apresenta nenhuma cristalinidade. Dessa forma, qualquer mudança organizacional que ocorra na passagem de dispersão para filme deve ocorrer simultaneamente a uma mudança nas distribuições de energia. Se esta hipótese estiver correta, a banda do anel etilenodióxido pode ser um banda capaz de fornecer informações sobre a organização do filme, o que leva a um fácil monitoramento sobre a morfologia e características intrínsecas da condição eletrônica do retículo polimérico, como a resistência de folha e a condutividade dos filmes formados.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN E SERRS DE OLIGÔMEROS DE EDOT

As sínteses de PEDOT:PSS são governadas por uma cinética complexa. Geralmente envolvem muitas etapas, em que ocorrem reações radicalares para formar os intermediários reativos que são consumidos em etapas subsequentes. O procedimento de síntese utilizando  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  envolve a oxidação do EDOT para o radical cátion catalisada pelos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}^+$ , seguida da formação de dímeros pela reação de condensação das espécies radicais. A condensação de radicais cátion terminais dos dímeros formados e/ou monômeros oxidados ocorre com maior velocidade, levando à formação de polímeros e oligômeros com variados tamanhos de cadeia, que são posteriormente reoxidados e dopados pelo PSS (KIRSCHMEYER, 2005).

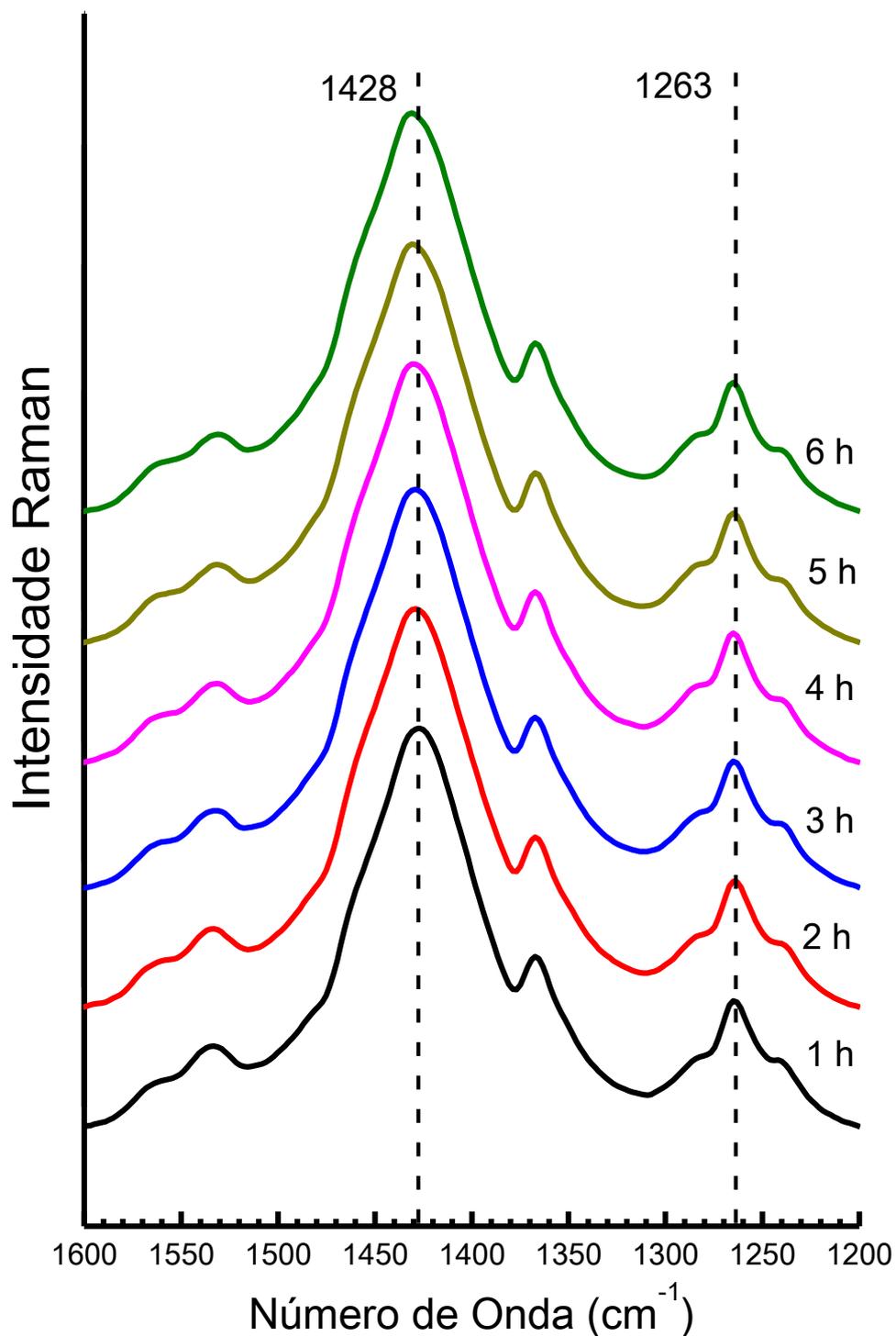
Tendo em vista que as propriedades condutoras de um polímero semiconductor dependem do grau de dopagem e oxidação, bem como do comprimento de deslocalização das ligações, o que está intimamente ligado também ao tamanho de cadeia dos polímeros, realizou-se a análise, via espectroscopia Raman ressonante, com dependência temporal ao longo do procedimento de síntese para variados tempos iniciais, priorizando assim a formação de cadeias menores.

Uma vez que a evolução temporal da síntese de PEDOT:PSS parece ser governada por dois regimes eletrônicos que podem ser diferenciados através das análises via espectroscopia UV-VIS-NIR, apresentadas na figura 15, e que a evolução temporal da principal e mais intensa banda Raman do PEDOT:PSS também apresenta linhas de tendência diferenciáveis apresentadas na figura 26, optou-se pelo controle de temperatura, no qual manteve-se a temperatura fixa em  $30,0 \pm 0,5$  °C, favorecendo assim regimes cinéticos mais controlados, em que a variação da constante de velocidade para uma determinada etapa pode ser obtida pela equação de Arrhenius (CASTELLAN, 1996). Os espectros foram obtidos com linhas de excitação em 1064 e 785 nm.

##### **4.4.1 Espectroscopia Raman ressonante do PEDOT:PSS, em diferentes tempos de reação, com radiação excitante de 1064 nm.**

A figura 33 apresenta os espectros obtidos a cada hora, durante um período de seis horas, para a síntese com temperatura Em 30 °C e  $\lambda_0 = 1064$  nm.

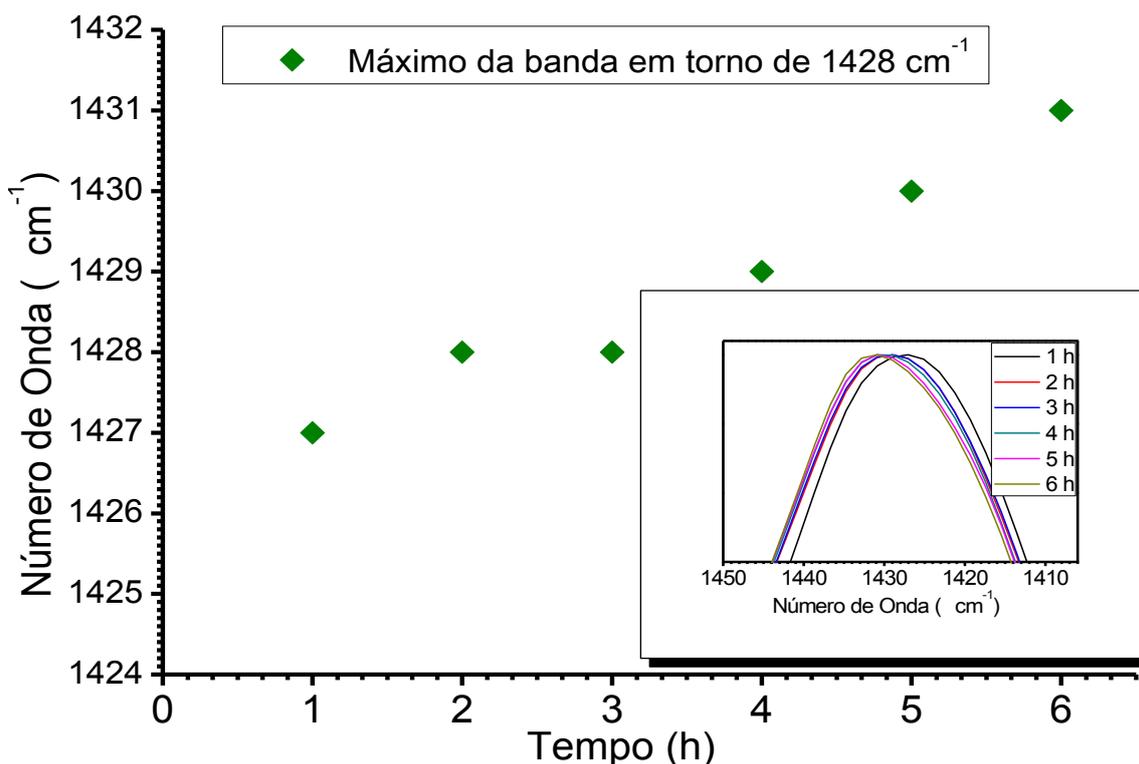
**Figura 33** – Espectros Raman ressonante na região de frequência alta obtidos com comprimento de onda de radiação excitante de 1064 nm para as dispersões obtidas com pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pelo máximo da banda em 1428  $\text{cm}^{-1}$  após a correção da linha-base.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Os espectros Raman ressonante para as dispersões de polímeros condutores obtidos com pequenos tempos de reação não apresentam mudanças de intensidade relativa, como esperado. As bandas, porém, apresentam deslocamentos, notavelmente as bandas em cerca de  $1428\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ , e aproximadamente  $1263\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento  $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ , que é a ligação responsável pela condensação das unidades méricas. A figura 34 apresenta os deslocamentos para a banda em torno de  $1428\text{ cm}^{-1}$  em função dos diferentes tempos de reação. Como já citado, a tendência de aumento pode ser considerada real embora a resolução espectral seja de  $4\text{ cm}^{-1}$ , visto que estes resultados corroboram com as tendências apresentadas anteriormente.

**Figura 34** – Deslocamento da banda em torno de  $1428\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  simétrico em função do tempo. Anexo: ampliação dos espectros da figura 16 na região do máximo da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$ .



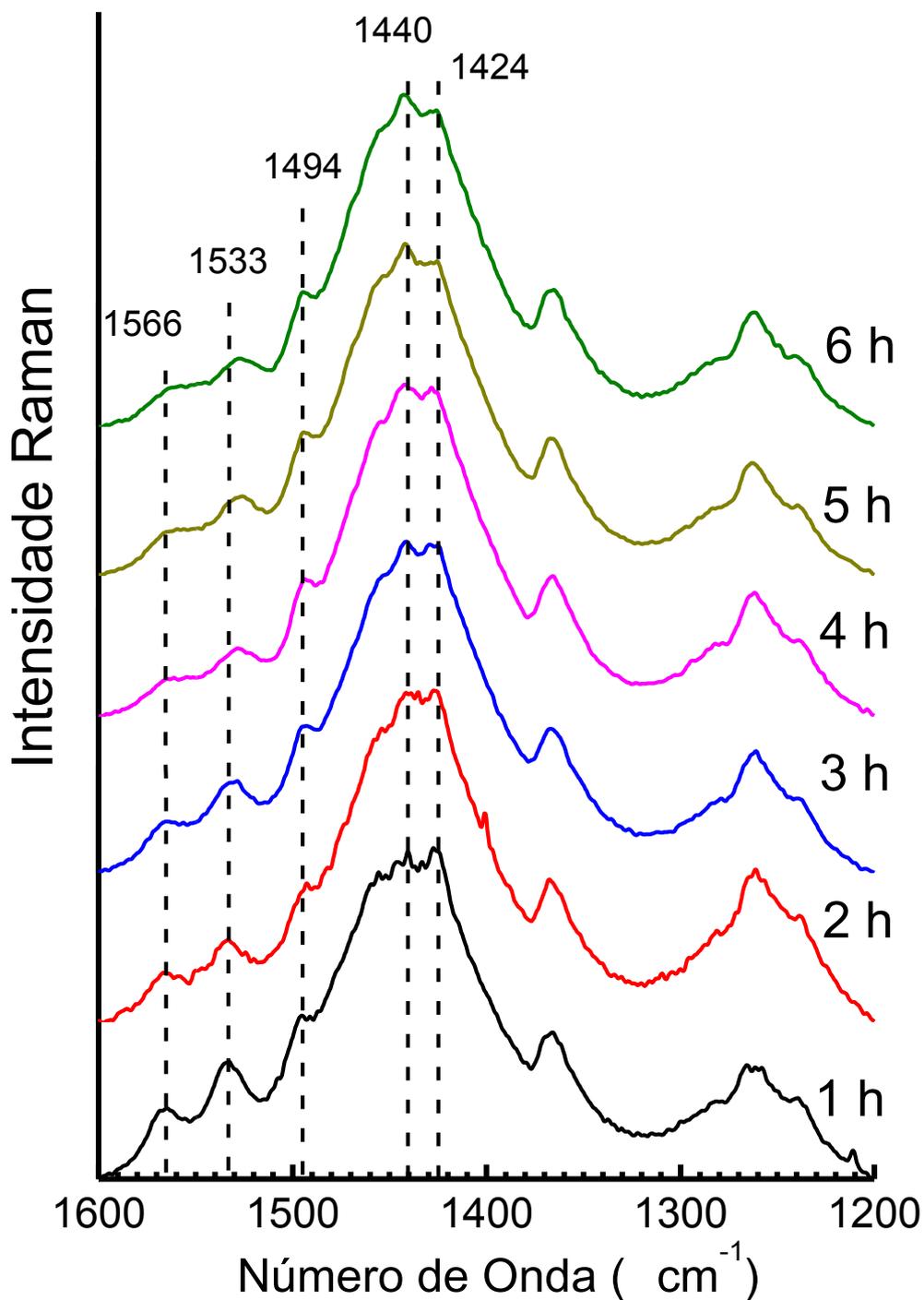
FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Os espectros apresentam deslocamentos aproximadamente constantes para os tempos de reação variando entre uma e seis horas de síntese. Diferentemente dos resultados apresentados na figura 26, em que o máximo da banda do estiramento simétrico

$C_{\alpha}=C_{\beta}$  encontra-se localizado em  $1426\text{ cm}^{-1}$  para seis horas de síntese, na figura 34 este máximo encontra-se deslocado para  $1431\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando assim uma forte dependência da constante de velocidade com a temperatura. As dispersões obtidas com o controle de temperatura, ou seja, mantendo-se a temperatura fixa em  $30,0 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , favorecem a formação continuamente acelerada de pequenas cadeias oxidadas, aumentando, assim, a proporção relativa entre as espécies.

O PEDOT:PSS possui uma elevada ressonância de absorção no visível e em todo o infravermelho próximo, estendendo-se, no caso de misturas de blendas mais oxidadas, até o infravermelho distante. Esta ressonância, porém, depende não só do grau de oxidação do polímero, entre as espécies neutras, polarônicas e bipolarônicas, mas também depende do tamanho das cadeias e do comprimento de deslocalização das ligações  $\pi$ , fatores que influenciam tanto nas propriedades mecânicas do polímero, como em sua interação com a radiação eletromagnética e processos de transferência de carga, como a condução e a polarizabilidade. Assim sendo, visando obter informações sobre as estruturas poliméricas e a presença de cadeias menores que apresentem uma condição de ressonância em regiões de menor comprimento de onda e, mais convenientemente, evitar a forte ressonância dos polímeros com cadeia maior, realizou-se as medidas via espectroscopia Raman ressonante com comprimento de onda de excitação de  $785\text{ nm}$  para as dispersões obtidas nos tempos de reação variando entre uma e seis horas.

**Figura 35** – Espectros Raman ressonante na região de alto número de onda, obtidos com comprimento de onda de radiação excitante de comprimento de onda de 785 nm para as dispersões obtidas com pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pelo máximo da banda em 1428  $\text{cm}^{-1}$  após a correção da linha-base.

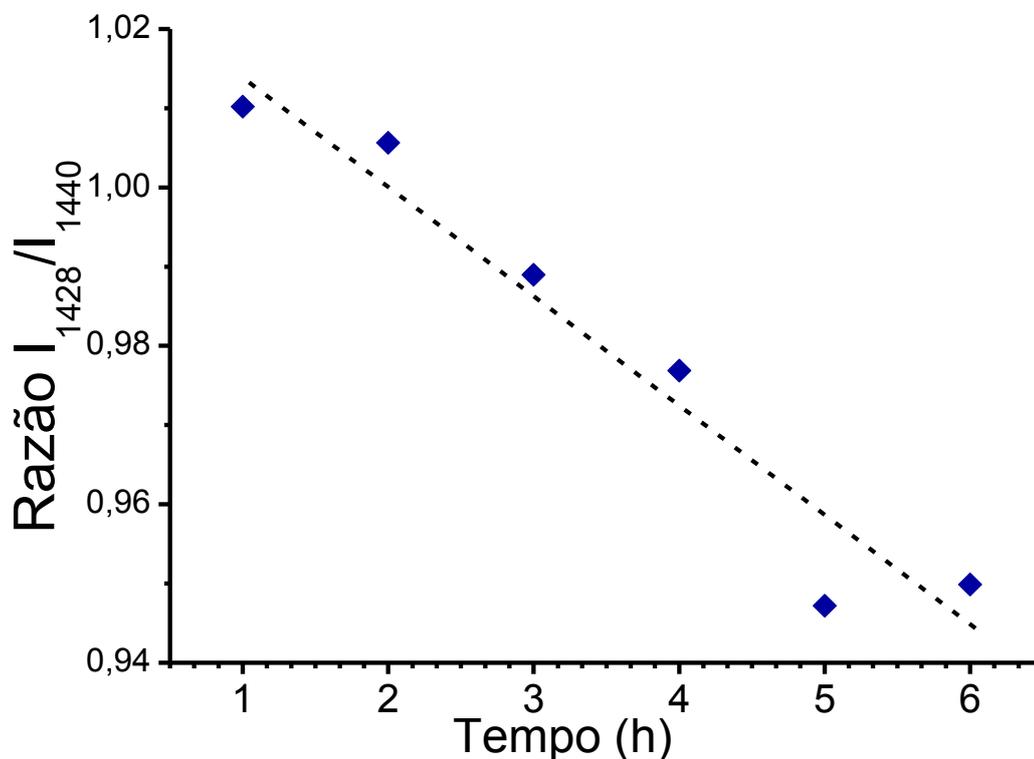


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 35 apresenta os espectros Raman ressonante com comprimento de onda de excitação em 785 nm para a dispersões obtidas nos tempos de reação variando entre uma e seis horas. Os espectros obtidos com radiação excitante em 785 nm apresentam certas similaridades com os espectros obtidos com linha de excitação em 1064 nm, como a dominância nos espectros da banda em cerca de  $1428\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$ . Observa-se, porém, a presença de uma banda de intensidade baixa em cerca de  $1490\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das unidades totalmente reduzidas e, para os espectros obtidos nos tempos menores pronunciam-se ainda as bandas em 1533 e 1566, relativas aos modos de estiramento  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  antissimétrico das estruturas quinoide e benzenoide nas cadeias poliméricas mais oxidadas. A intensidade destas últimas bandas é consideravelmente menor para os espectros obtidos das alíquotas com tempos de reação maiores que 2 horas, além de sofrerem um deslocamento para região de menor número de onda.

É possível perceber ainda que a principal banda, em torno de  $1428\text{ cm}^{-1}$ , encontra-se alargada, com a presença de uma banda quase tão intensa em  $1440\text{ cm}^{-1}$  e um ombro em  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Ao longo da síntese, ocorre uma variação na intensidade relativa das três bandas, com um ligeiro aumento da banda em 1440 e redução da intensidade das bandas em 1425 e  $1460\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 36** – Razão das intensidades das bandas em  $1428\text{ cm}^{-1}$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  ( $I_{1428}/I_{1440}$ ), nos espectros obtidos em função do tempo com radiação excitante de comprimento de onda de  $785\text{ nm}$ .



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 36 apresenta a razão entre as intensidades das bandas em  $1428$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  ( $I_{1428}/I_{1440}$ ). Para os pequenos tempos de reação, observa-se que a banda em torno de  $1428\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às regiões reduzidas e dopadas do polímero, é a banda mais intensa, enquanto para os tempos maiores essa banda perde intensidade e a banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às regiões oxidadas e dopadas, ganha intensidade. Isto deve-se à formação de regiões com conjugação estendida no polímero condutor que, embora menores que as cadeias formadas para tempos muito maiores, possuem maior ressonância com a radiação incidente e podem ser monitoradas com esta radiação, ao contrário dos espectros obtidos com radiação incidente em  $1064\text{ nm}$ .

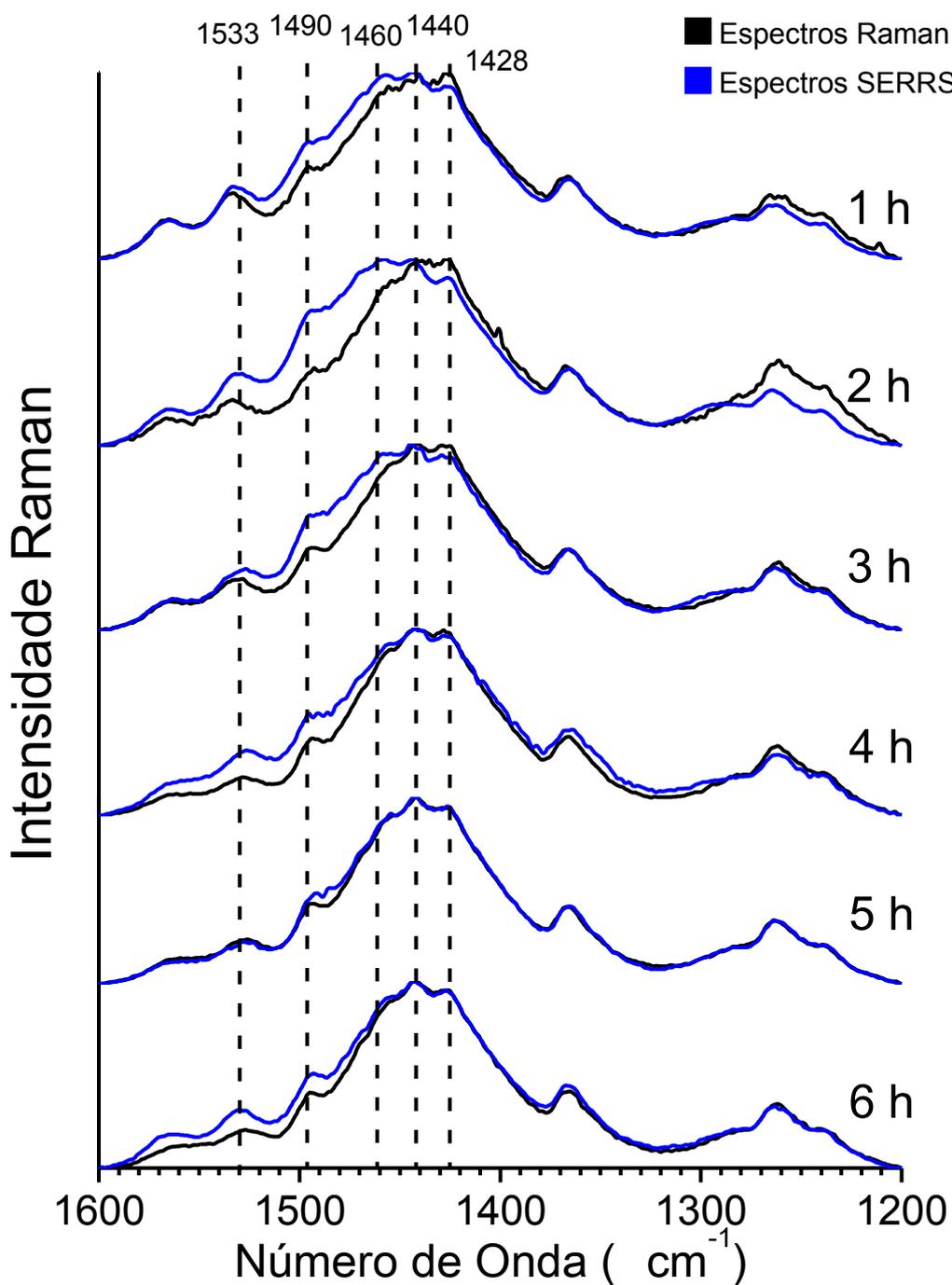
#### **4.4.2 Espectroscopia SERRS do PEDOT:PSS, em diferentes tempos de reação, com radiação excitante de $785\text{ nm}$ .**

As dispersões obtidas nos diferentes tempos de reação possuem perfis eletrônicos e vibracionais diferentes. A espectroscopia Raman ressonante aplicada à

dispersões de polímeros condutores fornece informações diferentes e complementares sobre a natureza dos polímeros e a evolução da síntese, permitindo avaliar o andamento através do monitoramento de bandas Raman específicas e inferir dados sobre a estrutura dos polímeros resultante dos diferentes tempos de síntese. As análises das dispersões, realizadas com comprimento de onda de excitação em 785 nm, evidenciam que o espectro Raman ressonante do PEDOT:PSS é dominado pela presença de bandas que podem ser atribuídas às espécies oxidadas. Dessa forma, foram obtidos os espectros SERRS de oligômeros, com radiação incidente em 785 nm, através da mistura simples com colóides de ouro obtidos por síntese com citrato (FRENS, 1978).

As alíquotas foram obtidas em diferentes tempos de reação, seguidas de diluição direta em coloide de Au, na proporção de volumes de 1 para 10. Em cada mistura, os espectros UV-VIS-NIR obtidos com a mistura (não apresentados) não apresentaram variação de perfil eletrônico do polímero quanto da banda de absorção do plásmon localizado de superfície, evidenciando assim a falta de interação forte entre o polímero e a superfície metálica.

**Figura 37** – Espectros Raman ressonante (em preto) e SERRS (em azul) na região alto número de onda obtidos do PEDOT:PSS disperso em AuNPs, com comprimento de onda de radiação excitante de 785 nm para as dispersões obtidas com pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pela máximo de intensidade após a correção da linha-base.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

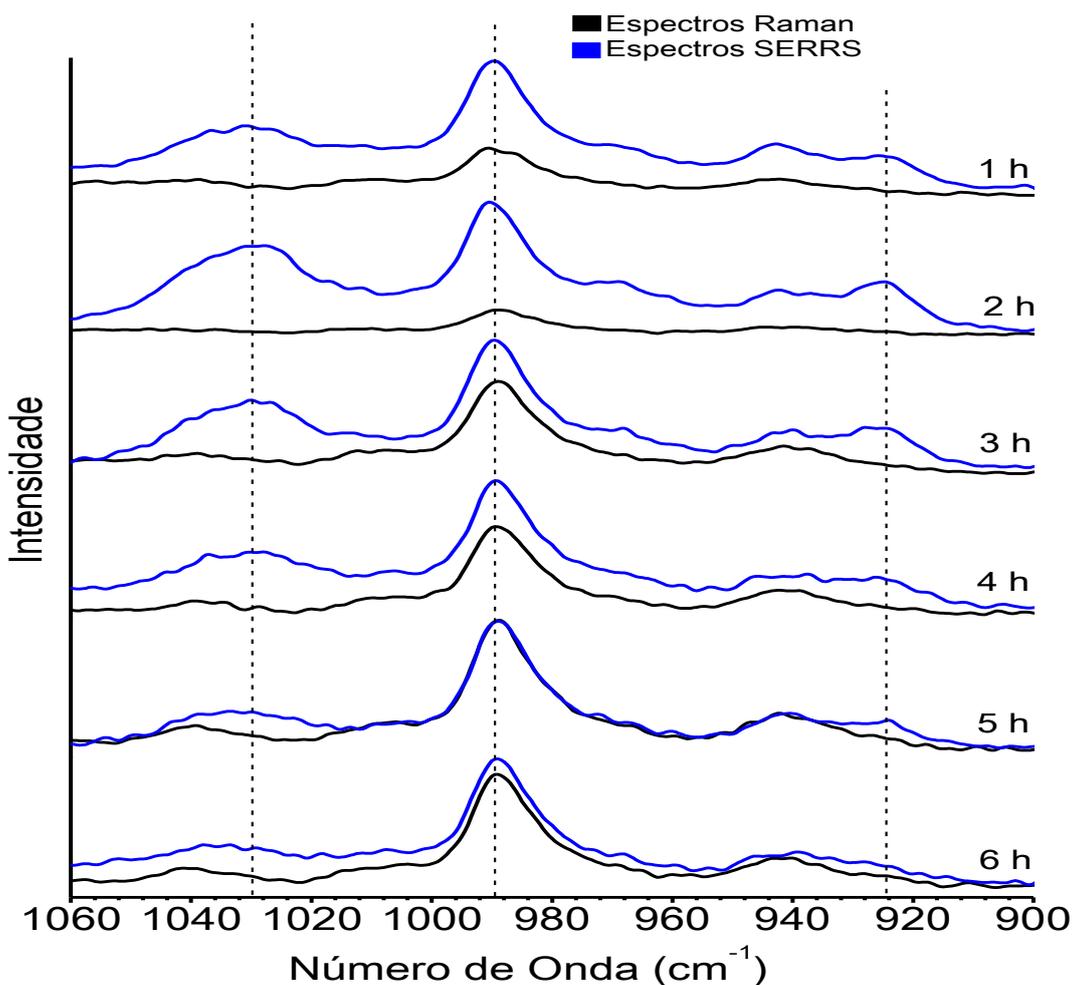
A figura 37 apresenta os espectros SERRS para os polímeros redispersados em coloide de Au. As variações observadas no perfil SERRS ao longo do tempo são mais pronunciadas para os menores tempos de reação. As mudanças, relativas à banda em  $14228\text{ cm}^{-1}$ , nas intensas bandas em  $1440$ ,  $1460$  e  $1533\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às espécies oxidadas, permitem corroborar os mecanismos de polimerização oxidativa, rendendo pequenas cadeias com alta densidade de carga positiva, que mais tarde condensam-se em oligômeros maiores e de menor caráter oxidado. A formação de monômeros oxidados na etapa lenta leva à condensação posterior de oligômeros que podem ou não estar totalmente oxidados.

Os espectros SERRS do PEDOT:PSS disperso em nanoestruturas de Au, quando comparados com os espectros Raman ressonante das dispersões apresentam algumas diferenças significativas no perfil vibracional observado. Para todos os tempos até 5 horas de síntese, normalizando-se os espectros Raman ressonante e SERRS pelo máximo da intensidade da região entre  $1400$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , há uma diferença de intensidade da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das espécies totalmente reduzidas, entre os diferentes espectros. Para o espectro Raman ressonante, esta é a banda mais intensa para todos os tempos de síntese, enquanto para os espectros SERRS a banda mais intensa está localizada em  $1440\text{ cm}^{-1}$ , e  $1460\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento simétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das espécies oxidadas do polímero. Para maiores tempos de reação a banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  ganha em intensidade relativa à banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$ ; Para os tempos de 5 e 6 horas de síntese elas se equiparam. Da mesma maneira, o ombro localizado em aproximadamente  $1475\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser associada ao estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das espécies mais oxidadas (GARREAU, 1999), possui um máximo para o espectro obtido com duas horas de síntese e altera o perfil da curva nesta região dos espectros. Esta mudança é notável para o espectro obtido com duas horas, que apresenta maior variação de intensidade relativa entre a banda localizada em  $1428\text{ cm}^{-1}$  e o ombro na região de  $1475\text{ cm}^{-1}$ . Isto permite inferir que as pequenas cadeias formadas com tempo de síntese de duas horas possuem estruturas já oxidadas, que interagem mais livremente com a superfície metálica por seu pequeno tamanho e podem ocupar interstícios na mistura com o PSS, apresentando maior liberdade para interagir com a superfície do metal. Para os tempos de 5 e 6 horas, os espectros apresentam pouca ou nenhuma mudança, sendo a banda mais intensa aquela em  $1440\text{ cm}^{-1}$ .

Desta forma, a forte intensificação de campo elétrico local intensifica também as bandas das unidades locais oxidadas, culminando no aumento da intensidade

da banda em  $1475\text{ cm}^{-1}$  relativa à banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento antissimétrico  $C_{\alpha}=C_{\beta}$  das espécies muito oxidadas. O processo de síntese do PEDOT:PSS envolve sucessivas oxidações e reduções, com a formação subsequente de interações com a cadeia de PSS entre espécies mais oxidadas, que apresentam estruturas enoveladas e dinâmicas dentro da dispersão. Essa natureza dinâmica é capaz de alterar significativamente a distribuição da população de estados de energia nas cadeias de PEDOT, isolando parcial ou totalmente espécies oxidadas dentro de sequências de unidades reduzidas, e isolando, de forma simultânea, através de interações fortes entre as espécies oxidadas e as cadeias do poliânion de forma praticamente irreversível.

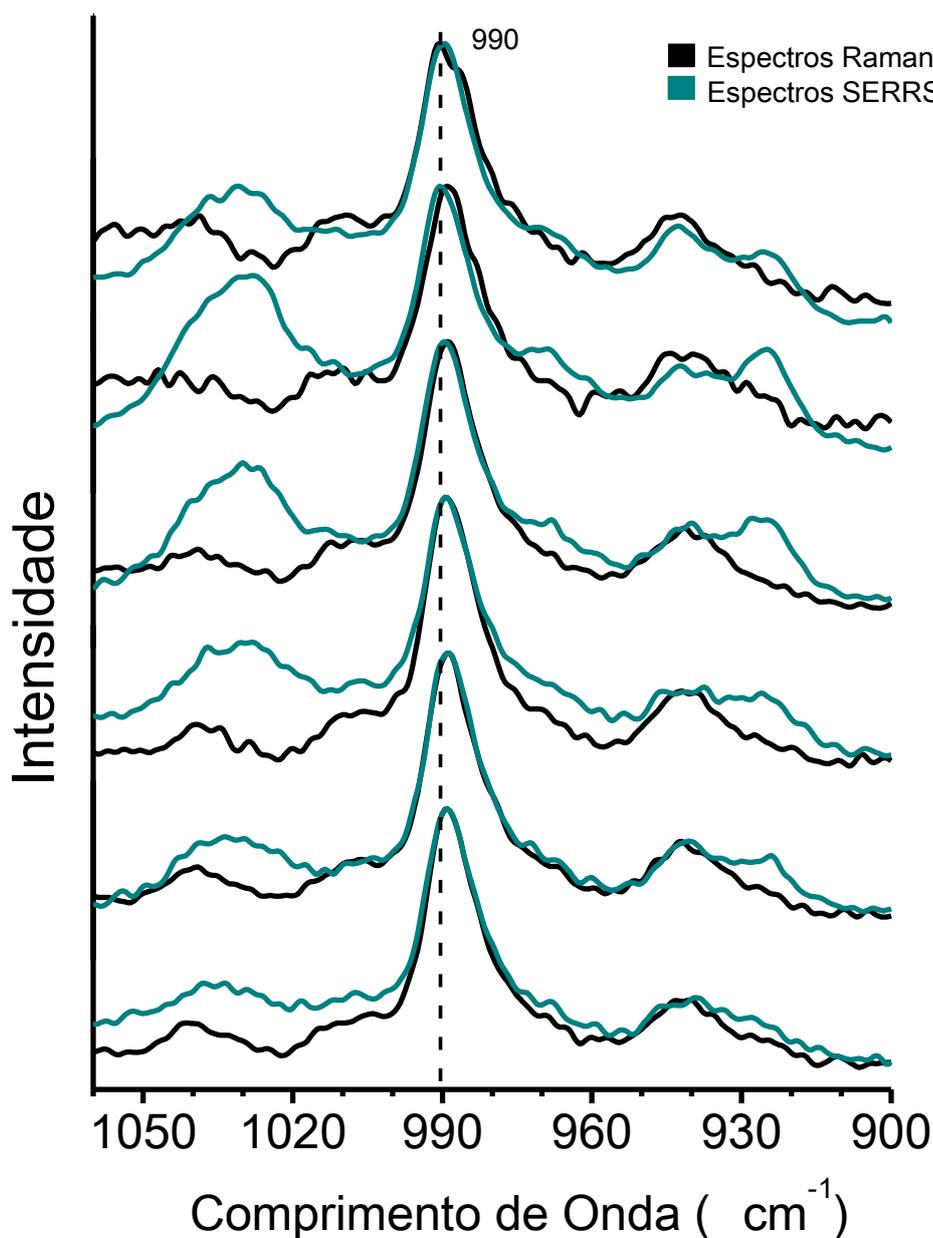
**Figura 38** – Espectros Raman ressonante (em preto) e SERRS (em azul), com a correção de linha-base, na região entre  $1060$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , obtidos em AuNPs sintetizadas pelo método do citrato, com comprimento de onda de radiação excitante de  $785\text{ nm}$ , obtidos para pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pela banda intensa do PEDOT:PSS em  $1428\text{ cm}^{-1}$ .



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

Os espectros SERRS apresentam ainda algumas outras pequenas diferenças de intensidade relativa em outras faixas espectrais. A figura 38 apresenta os espectros Raman ressonante e SERRS para as dispersões, obtidas com variados tempos de síntese, para a região entre 900 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 39** – Espectros Raman ressonante (em preto) e SERRS (em azul), com a correção de linha-base, na região entre 1060 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , obtidos em AuNPs sintetizadas pelo método do citrato, com comprimento de onda de radiação excitante de 785 nm, obtidos para pequenos tempos de síntese. Espectros normalizados pela banda intensa do PEDOT:PSS em 990  $\text{cm}^{-1}$ .



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA

A figura 39 apresenta os espectros Raman ressonante e SERRS para a região entre 1060 e 900  $\text{cm}^{-1}$ . A banda mais intensa do espectro, em 990  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída à deformação do anel etilenodioxido, e possui uma intensidade significativamente aumentada no espectro SERRS quando comparada com o espectro Raman ressonante. As outras bandas não possuem uma atribuição bem definida da literatura.

É importante ressaltar que as cadeias de PSS, que possuem forte interação via ligações de hidrogênio com a água, que tornam o complexo de PEDOT disperso em PSS processável, são muito grandes e quando em solução não tomam direções preferenciais, formando uma complexa estrutura enovelada semelhante às estruturas terciárias de proteínas. Encontram-se disponíveis na literatura algumas propostas para explicar microscopicamente a formação do complexo PEDOT:PSS, em que formam-se ilhas de PEDOT condutivo, isolados por uma matriz enovelada de PSS (VITORATOS, 2009). Assim, embora os espectros UV-VIS-NIR não apresentem sinais de que exista deslocamento de plásmon de superfície causado pela interação física ou química entre os polímeros sintetizados e as nanoestruturas plasmônicas, a dispersão em proporção volumétrica dos polímeros em coloides de ouro é capaz de formar pequenos *hotspots*, capazes de intensificar as bandas de moléculas presentes na região de campo elétrico aumentado.

Muitos resultados na literatura apresentam um forte aumento da eficiência de conversão de energia para células solares montadas com filmes de PEDOT:PSS através de deposições de nanoestruturas de prata e de polímeros em camadas (WOO, 2012). Porém, as nanoestruturas de prata exibem uma fortíssima excitação de plásmon de superfície no visível, o que intensifica excessivamente o campo elétrico, catalisando indesejáveis reações laterais nos polímeros, tanto na camada ativa quanto na camada aceitadora de elétrons e na camada aceitadora de lacunas. A intensificação é contrabalanceada pela baixa estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos. Assim, embora as nanoestruturas de ouro não interajam fortemente com os polímeros, a intensificação limita-se à contribuição eletromagnética do efeito SERS com um pequeno componente do mecanismo químico. Tal contribuição, porém, não é desprezível, uma vez que as diferenças espectrais permitem inferir que alguma afinidade existe entre as regiões mais polarizáveis das cadeias de PEDOT e a superfície metálica.

As nanoestruturas de Au utilizadas neste trabalho possuem absorção relativa à excitação de plásmon de superfície em torno de 530 nm, mas larga o suficiente para contribuir com a intensificação de campo necessária para detectar a presença de

oligômeros altamente oxidados quando a excitação ocorre com incidência de radiação com comprimento de onda de 785 nm.

Os espectros SERRS do PEDOT:PSS com radiação excitante de comprimento de onda 1064 nm não foram possíveis de se obter uma vez que houve ausência de agregação das AuNPs e, portanto, a ausência de ressonância desta linha de excitação com a transição LSPR levou à obtenção dos espectros com o mesmo padrão do espectros Raman ressonante.

#### 4.5 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

As dispersões poliméricas sintetizadas neste trabalho foram cedidas para o Laboratório de Eletrônica Orgânica do Departamento de Física da UFJF para medidas de resistência de folha por efeito Hall e posterior confecção de dispositivos fotovoltaicos. A Tabela 3 apresenta as medidas obtidas para dispersões oriundas de vários tempos de síntese, utilizando tanto o procedimento de purificação via diálise em água deionizada e agitação com resina de troca iônica.

**Tabela 3** – Medidas de resistência de folha para filmes depositados com as dispersões obtidas em 2, 12 e 24 horas, purificadas via diálise e agitação com resina de troca iônica e depositadas via *spin coating* e *drop coating*.

Síntese	Tempo de Reação	Método de purificação	Deposição	Intervalo de Resistências de Folha ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )
1	2 h	15 min. agit. com resina	<i>Drop coating</i>	Não formou-se filmes
			<i>Spin coating</i>	Não formou-se filmes
		1 semana de diálise	<i>Drop coating</i>	Não formou-se filmes
			<i>Spin coating</i>	Não formou-se filmes
2	12 h	15 min. agit. com resina	<i>Drop coating</i>	$\geq 10^7$
			<i>Spin coating</i>	$\geq 10^7$
		1 semana de diálise	<i>Drop coating</i>	$6,71 \times 10^3$ a $7,92 \times 10^3$
			<i>Spin coating</i>	$4,76 \times 10^5$ a $5,00 \times 10^5$
3	24 h	15 min. agit. com resina	<i>Drop coating</i>	$7,53 \times 10^3$ a $2,72 \times 10^5$
			<i>Spin coating</i>	$4,26 \times 10^5$ a $4,44 \times 10^5$
		1 semana de diálise	<i>Drop coating</i>	$3,50 \times 10^3$ a $1,10 \times 10^4$
			<i>Spin coating</i>	$4,86 \times 10^5$ a $5,30 \times 10^5$

FONTE: LABORATÓRIO DE ELETRÔNICA ORGÂNICA – DEP FIS UFJF

Para as dispersões comerciais disponíveis o valor de resistência de folha está compreendido no intervalo entre  $10^4$  e  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  para deposições via *drop coating*. Quanto menor o valor de resistência de folha maior tende a ser a condutividade e, ao final, a eficiência quântica da conversão de energia. As dispersões depositadas via *spin coating* apresentaram resistência de folha da ordem de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , porém os filmes obtidos via *drop coating*, para os tempos de reação de 12 e 24 horas mantiveram-se em  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . As dispersões obtidas em 2 horas de síntese, em geral, não formaram filmes.

De modo geral, os resultados obtidos com filmes obtidos com o material das sínteses de 12 e 24 horas são comparáveis àqueles obtidos com o polímero comercialmente disponível. Diferenças nos valores de resistência de folhas são comuns, e os filmes confeccionados com as dispersões obtidas encontraram diferenças de uma ou duas ordens de grandeza. A otimização do processo de deposição via *spin-coating*, que depende da viscosidade dos polímeros, da velocidade de giro do substrato no aparelho de deposição, do tempo e da temperatura de secagem, pode afetar consideravelmente a morfologia, no ponto de vista microscópico e a homogeneidade do filme.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho sintetizou-se o polímero condutor de alto interesse científico e tecnológico PEDOT:PSS, através de polimerização oxidativa em duas rotas: com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e através de mistura entre  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , e foi possível determinar a existência de dois regimes cinéticos de síntese diferentes, culminando com uma velocidade de síntese maior e um maior rendimento subsequente para as sínteses realizadas através da mistura de sais de sulfato férrico e persulfato de sódio. Foi possível ainda determinar os processos de evolução eletrônica durante o procedimento de síntese e a detecção de duas tendências temporais distintas para os diferentes períodos de síntese, através do monitoramento de bandas características de absorção nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, como as bandas de formação da interação entre PEDOT e PSS em 350 nm, as bandas de transição eletrônica  $\pi^* \leftarrow \pi$  das espécies reduzidas em 600 nm e as bandas de absorção eletrônica polarônicas relativa às transições de *sub-gap* em 800-900 nm. A existência de dois regimes eletrônicos forneceu ainda a possibilidade de sistematizar a evolução eletrônica da síntese através da análise das intensidades relativas, sendo possível assim inferir dados sobre o processo dinâmico da dopagem, que afeta fortemente os parâmetros físicos do polímero. Assim, pode-se concluir que o processo de síntese forma majoritariamente pequenas cadeias para tempos de síntese de até seis horas e a partir deste tempo cadeias maiores são formadas.

Analisou-se ainda a eficiência de dois métodos de purificação distintos sobre a dopagem do polímero. O uso de membranas de diálise mostrou-se uma alternativa adequada para purificar as dispersões poliméricas quando comparado com a agitação com resina de trocas iônicas, por apresentar menores perdas e maior eficiência na remoção do excesso de reagente. Mostrou-se, porém, que o uso de membranas de diálise para a purificação altera o perfil vibracional na região de baixa frequência, e esta mudança pode ser atribuída a uma variação da dopagem polimérica causada pela migração de pequenos íons e de cadeias menores do poliânion PSS, que migram, através de difusão simples e pressão osmótica, para fora da membrana de diálise, rompendo as interações coulômbicas responsáveis pela dopagem primária e secundária.

A evolução do perfil vibracional do polímero no processo de síntese PEDOT:PSS foi também verificada através da espectroscopia Raman ressonante, com linhas excitação de 633, 785 e 1064 nm. Através da comparação dos espectros obtidos nas três linhas observou-se que cada linha apresenta ressonância com diferentes espécies

químicas presentes na mistura reativa. Observou-se que as mudanças do perfil vibracional permitem determinar diferentes regimes de síntese, com dados condizentes com a proposta de mecanismo de síntese do PEDOT:PSS via polimerização oxidativa. A linha de excitação com comprimento de onda de 785 nm mostrou-se adequada para a verificação dos regimes de síntese através da observação de bandas que podem ser atribuídas à pequenas cadeias parcialmente oxidadas.

A evolução do perfil de síntese foi também verificada pela espectroscopia SERRS, com linha de excitação de 785 nm, através da mistura dos polímeros com o colóide de ouro sintetizado via redução por citrato. Embora não exista evidências de interação forte via formação de complexo de superfície entre o PEDOT e as nanoestruturas plasmônicas, foi possível mostrar que as espécies oxidadas possuem bandas que sofrem uma pequena intensificação, suficiente para detectar as variações de intensidades relativas e atribuir à aproximação das regiões mais oxidadas dos polímeros na superfície metálica.

Avaliou-se também a formação de filmes através do uso de polímeros obtidos em diferentes tempos de síntese via espectroscopia Raman ressonante. A formação dos filmes, que envolve processos de secagem com temperatura elevada e baixa pressão, afeta também o estado de dopagem secundária, o que pôde ser verificado através de pequenos deslocamentos na região de alta frequência e variação nas intensidades relativas na região de baixa frequência.

Os polímeros obtidos variando-se os dois métodos de purificação e o tempo de reação foram utilizados para a confecção de filmes em vidro recoberto de óxido de índio e estanho e as condutividades foram medidas e expressas em função dos valores de resistência de folha. Observou-se que, para os filmes opacos obtidos com 12 horas de síntese purificados com diálise, obteve-se resistências de folha da ordem de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , que é comparável com os valores obtidos para os polímeros disponíveis comercialmente. Apesar dos desvios observados para a formação de filmes finos, as variações de uma ou duas ordens de grandeza são comuns.

## REFERÊNCIAS

AL-AZAWI, M. A.; BIDIN, N.; BOUOUDINA, M.; MOHAMMAD, S. M. Preparation of gold and gold-silver alloy for enhancement of plásmonic dye-sensitized solar cells performance, **Solar Energy**, v. 126, p. 93–104, 2016.

BAEK, S.; PARK, G.; NOH, J.; CHO, C.; LEE, C.; SEO, M.; SONG, H.; LEE, J. Au@Ag Core-Shell Nanocubes for Efficient Plásmonic Light Scattering Effect in Low Bandgap Organic Solar Cells. **ACS Nano**, v. 8, n. 4, p. 3302-3312, 2014.

BRABEC, C. J. Organic Photovoltaics: technology and market. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 83, p. 273–292, 2004.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Portaria nº 104, de 23 de março de 2016. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 mar. 2016. Seção 1, p. 67.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2017: Relatório Síntese Ano-base 2016**. Rio de Janeiro: EPE, 2017. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal.aspx?anoColeta=2017&anoFimColeta=2016>>. Acesso em: 23 jan. 2018.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2016: Relatório Síntese Ano-base 2015**. Rio de Janeiro: EPE, 2016. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal.aspx?anoColeta=2016&anoFimColeta=2015>>. Acesso em: 23 jan. 2018.

BROWN, M. D.; SUTTEWONG, T.; KUMAR R. S. S.; D'INNOCENZO, V.; PETROZZA, A.; LEE, M. M.; WIESNER, U.; SNAITH, H. J. Plásmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core-Shell Metal-Insulator Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 11, p. 438–445, 2011.

CAMIOTO, F.C.; MORALLES, H. F.; MARIANO, E. B.; REBELATTO, D. A. N. Energy efficiency analysis of G7 and BRICS considering total-factor structure. al. **Journal of Cleaner Production**, s. l., v. 122, p. 67-77, 2016.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-Química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2007.

CHANDRASEKHAR, Prasanna. **Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: a Practical Approach**. New York: Springer Science+Business Media, 1999.

CHIU, W. W.; TRAVAS-SEJDIC, J.; COONEY, R. P.; BOWMAKER, G. A.; Studies of Dopant Effects in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using Raman Spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, p. 1354-1361, 2006.

DEETUAM, C.; WEISE, D.; SAMTHONG, C.; PRASERTHDAM, P.; BAUMANN, R. R.; SOMWANGTHANAROJ, A. Electrical conductivity enhancement of spin-coated PEDOT:PSS thin film via dipping method in low concentration aqueous DMSO. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 24, p. 42108-42117, 2015.

- DIMITRIEV, O. P.; PIRYATINSKI, Y. P.; PUD, A. A. Evidence of Controlled Interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT:PSS Complex via Concentration Changes of the Complex Solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 1357-1362, 2011.
- FRIEDEL, B.; KEIVANIDIS, P. E.; BRENNER, T. J. K.; ABRUSCI, A.; MCNEILL, C. R.; FRIEND, R. H.; GREENHAM, N. C. Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors. **Macromolecules**, v. 42, p. 6741-6747, 2009.
- GAN, Q.; BARTOLI, F. J.; KAFABI, Z. H. Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaics: Breaking the 10% Efficiency Barrier. **Advanced Materials**, v. 25, p. 2385–2396, 2013.
- GARREAU, S.; LOUARN, G.; BUISSON, J. P.; FROYER, G.; LEFRANT, S. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). **Macromolecules**, v. 32, p. 6807-6812, 1999.
- GOH, W.; WILLIAMS, E. L.; YANG, R.; KOH, W.; MHAISALKAR, S.; OOI, Z. Optimal Shell Thickness of Metal@Insulator Nanoparticles for Net Enhancement of Photogenerated Polarons in P3HT Films. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, p. 2464–2469, 2016.
- IMAI, S. Enhancing electrical conductivity and electrical thermal characteristics of a PEDOT:PSS thin layer by using solvent treatment and adding Ag nanoparticle solution. **Precision Engineering**, v. 42, p. 143–150, 2015.
- KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 668-677, 2003.
- KIRCHMEYER, S.; REUTER, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 2077–2088, 2015.
- KULKARNI, A. P.; NOONE, K. M.; MUNESHIKA, K.; GUYER, S. R.; GINGER, D. S. Plasmon-Enhanced Charge Carrier Generation in Organic Photovoltaic Films Using Silver Nanoprisms. **Nano Letters**, v. 10, p. 1501–1505, 2010.
- MARTINS, F. R.; RÜTHER, R.; PEREIRA, E. B.; ABREU, S. L. Solar energy scenarios in Brazil. Part Two: Photovoltaics applications. **Energy Policy**, s. 1., v. 36, p. 2865-2877, 2008.
- REDLEY, G. J.; RUSECKAS, A.; SAMUEL, I. D. W. Light harvesting for organic photovoltaics. **Chemical Reviews**, v. 117, p. 796-837, 2016.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Editora UNESP, 2008.

SARATH KUMAR, S. R.; KURRA, N.; ALSHAREEF, H. N. Enhanced high temperature thermoelectric response of sulphuric acid treated conducting polymer thin films. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 215-221, 2016.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1929–1940, 2013.

STROMMEN, D. P.; NAKAMOTO, K. Resonance Raman Spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, v. 54, n. 8, 1977.

STAVYSTSKA-BARBA, M.; KELLEY, A. M. Surface-Enhanced Raman Study of the Interaction of PEDOT:PSS with Plasmonically Active Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 6822–6830, 2010.

STAVYSTSKA-BARBA, M.; SALVADOR, M.; KULKARNI, A.; GINGER, D. S.; KELLEY, A. M. Plasmonic Enhancement of Raman Scattering from the Organic Solar Cell Material P3HT/PCBM by Triangular Silver Nanoprisms. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 20788–20794, 2011.

TAKANO, T.; MASUNAGA, H.; FUJIWARA, A.; OKUZAKI, H.; SASAKI, T. PEDOT Nanocrystal in Highly Conductive PEDOT:PSS Polymer Films, **Macromolecules**, v. 45, p. 3859-3865, 2012.

TIWARI, A.; BOUKHERROUB, R.; SHARON, M. **Solar Cell Nanotechnology**, 1. ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

VITORATOS, E.; SAKKOPOULOS, S.; DALAS, E.; PALIATSAS, N.; KARAGEORGOPOULOS, D.; PETRAKI, F.; KENNOU, S.; CHOULIS, S. A. Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS. **Organic Electronics**, v. 10, p. 61-66, 2009.

WILLETS, K. A.; VAN DUYNE, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 58, p. 267-297, 2007.

ZAMAN, K.; ABDULLAH, A.; KHAN, A.; NASIR, M. R. N.; HAMZAH, T. A. A. T.; HUSSAIN, S. Dynamic linkages among energy consumption, environment, health and wealth in BRICS countries: Green growth key to sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, s. 1., v. 56, p. 1263–1271, 2016.