

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

GERMÁN DARÍO GÓMEZ HIGUITA

**Fundamentos da Síntese de Tintas Condutivas de PEDOT:PSS: Como
Fenômenos Moleculares, Conformacionais e Eletrostáticos ditam Propriedades
Optoeletrônicas de Filmes no Estado Sólido**

**São Carlos
2023**

GERMÁN DARÍO GÓMEZ HIGUITA

Fundamentos da Síntese de Tintas Condutivas de PEDOT:PSS: Como Fenômenos Moleculares, Conformacionais e Eletrostáticos ditam Propriedades Optoeletrônicas de Filmes no Estado Sólido

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Gregório Couto Faria

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

GÓMEZ-HIGUITA, Germán Darío.
G633f Fundamentos da Síntese de Tintas Condutivas de PEDOT:PSS: Como Fenômenos Moleculares, Conformacionais e Eletrostáticos ditam Propriedades Optoeletrônicas de Filmes no Estado Sólido / Germán Darío Gómez-Higuita; orientador Gregório Couto Faria. São Carlos, 2023.

Tese - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Eletrônica orgânica. 2. PEDOT:PSS. 3. Nível de dopagem.
4. Blindagem eletrostática. 5. Polimerização oxidativa. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **GERMAN DARIO GOMEZ HIGUITA**.

Título da tese: "Fundamentos da síntese de tintas condutivas de PEDOT:PSS: como fenômenos moleculares, conformacionais e eletrostáticos ditam propriedades optoeletrônicas de filmes no estado sólido".

Data da defesa: 17/04/2023.

Comissão Julgadora	Resultado
Prof. Dr. Gregorio Couto Faria (Orientador) (Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)	<u>Aprovado</u>
Prof. Dr. Douglas José Coutinho (Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UFTPr)	<u>Aprovado</u>
Dr. Bruno Bassi Millan Torres (Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)	<u>Aprovado</u>
Profa. Dra. Raquel Aparecida Domingues (Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP – São José dos Campos)	<u>Aprovado</u>
Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)	<u>Aprovado</u>

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

A minha Mãe, Gloria
por Tudo

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Agradeço fraternamente ao meu orientador o Prof. Dr. Gregório Faria, pela confiança e suporte nos momentos que mais precisei.

Agradeço aos Professores Paulo Barbeitas, Renato Vitalino, Valmor Mastelaro, Eduardo Bellini e à Professora Andreia de Camargo pela amabilidade e as facilidades brindadas em seus laboratórios.

Agradeço a todas as pessoas do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross. Débora, Bruno, Ademir (*im memoriam*), Bertho, Nibio, Simone e Rosângela.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, com os quais não só compartilhei experiências laboratoriais, mas bons cafés e boas cervejas. Em especial ao Florian, Rafa, Renan, Henrique, Kevin, James, Mariana, Yosthyn, Bianca e aos Marcos.

Agradeço aos amigos que fiz durante todo este período, que pela longa lista e com temor de que minha memória falhe, prefiro não individualizar.

Agradeço a Bruna e a sua família: seu Seba, dona Bethe, Aroldo, Tati e Ronaldo os quais me acompanharam durante um longo período deste doutorado.

Agradeço fraternamente às senhoras da limpeza do IFSC-USP.

Agradeço a minha família, que mesmo diante das dificuldades, continuaram firmes.

Agradeço à Capes pela bolsa concedida:

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001”.

Agradeço ao Ministério de Ciencia, Tecnologia e Innovación da Colômbia, pelo suporte aos conacionais radicados no exterior.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

GÓMEZ-HIGUITA, G. D. **Fundamentos da Síntese de Tintas Condutivas de PEDOT:PSS: Como Fenômenos Moleculares, Conformacionais e Eletrostáticos ditam Propriedades Optoeletrônicas de Filmes no Estado Sólido.** 126p. Tese Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

O Poli(3,4 etilenodioxitiofeno):Poli(estireno sulfônico), PEDOT:PSS, é um material que tem se tornado um dos grandes protagonistas da eletrônica orgânica, devido a suas propriedades como a alta condutividade, transparência na faixa do visível e estabilidade ao ar. O PEDOT:PSS é obtido pela polimerização e dopagem oxidativa do monômero EDOT, na presença do poliânion PSS⁻, para assim formar um *complexo* condutor. Como o PSS⁻ não consegue remover elétrons da estrutura do EDOT, se faz necessária a adição de agentes oxidantes, como os persulfatos (S₂O₈²⁻), na reação de síntese do complexo. Embora seja conhecida a relevância do PSS⁻ no sistema PEDOT:PSS, não há estudos que correlacionem mudanças estruturais e conformacionais do poliânion em solução, provocadas pela adição de sais oxidantes, com as propriedades finais das tintas condutoras. Neste sentido, este trabalho apresenta os resultados de medidas espectroscópicas antes, durante e depois da polimerização de tintas de PEDOT:PSS, feitas variando a concentração do agente oxidante (CAO). Os agentes oxidantes explorados nesta Tese foram os Na₂S₂O₈ (Persulfato de Sódio) e o K₂S₂O₈ (Persulfato de Potássio). As medidas indicaram que ao aumentar gradativamente a razão molar entre CAO e EDOT de 0.5 mol/mol para 5 mol/mol, também se aumenta a velocidade da reação, o grau de conversão EDOT→PEDOT e a percolação entre cadeias, porém, contra intuitivamente, diminuiu-se o nível de dopagem nos filmes de PEDOT:PSS. Desta forma, prova-se que a CAO tem relação direta as propriedades eletro-ópticas finais das tintas condutoras à base de PEDOT:PSS. Por outro lado, encontrou-se através de medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) que as modificações nas propriedades das tintas condutoras são originadas pelas mudanças conformacionais do polieletrólito PSS, pela adição dos sais oxidantes. Os resultados mostram que as cadeias de PSS encolhem-se (enovelam-se) com a adição da CAO, devido à blindagem eletrostática causada pelos cátions do sal oxidante. Tal mudança conformacional no PSS restringe a possibilidade de acoplamento do par PEDOT⁺ com o PSS⁻, fazendo com que mais segmentos neutros de PEDOT sejam produzidos com mais eficiência durante a polimerização. O entendimento de tais fenômenos moleculares e é fundamental na compreensão do mecanismo de reação do PEDOT:PSS, e propicia o domínio da dinâmica química e conformacional dos reagentes envolvidos na reação, auxiliando no desenvolvimento de novos materiais que utilizem complexações polieletrólíticas como plataforma de síntese. As tintas obtidas neste trabalho também foram aplicadas em dispositivos orgânicos, como células solares e dispositivos neuromórficos, mediante os quais conseguiu-se observar a correlação entre o nível de dopagem do PEDOT:PSS e as respostas finais dos dispositivos.

Palavras-chave: eletrônica orgânica, PEDOT:PSS, nível de dopagem, blindagem eletrostática, mecanismo de reação.

ABSTRACT

GÓMEZ-HIGUITA, G. D. **Fundamentals of the Synthesis of PEDOT:PSS Conductive Inks: How Molecular, Conformational, and Electrostatic Phenomena Dictate Optoelectronic Properties of Solid-State Films.** 126p. Tese Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Poli(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS, is a material that has become one of the main players in organic electronics, due to its properties such as high conductivity, transparency in the visible range, and air stability. PEDOT:PSS is obtained by the polymerization and oxidative doping of the EDOT monomer in the presence of the PSS polyanion, to form a conductive complex. Since PSS cannot remove electrons from the EDOT structure, the addition of oxidizing agents, such as persulfates ($S_2O_8^{2-}$), is necessary in the synthesis reaction. Although the relevance of PSS in the PEDOT:PSS system is known, there are no studies that correlate structural and conformational changes of the polyanion in solution, caused by the addition of oxidizing salts, with the final properties of conductive inks. In this sense, this work presents the results of spectroscopic measurements before, during, and after the polymerization of PEDOT:PSS inks, varying the oxidizing agent concentration (OAC). The oxidizing agents explored in this thesis were $Na_2S_2O_8$ (sodium persulfate) and $K_2S_2O_8$ (potassium persulfate). The measurements indicated that gradually increasing the molar ratio between CAO and EDOT from 0.5 mol/mol to 5 mol/mol also increases the reaction rate, the degree of EDOT to PEDOT conversion, and the percolation between chains, but surprisingly, decreases the doping level in the PEDOT:PSS films. Thus, it is proven that CAO has a direct relationship with the final electro-optical properties of PEDOT:PSS-based conductive inks. On the other hand, through Dynamic Light Scattering (DLS) measurements, it was found that changes in the properties of conductive inks are caused by conformational changes of the PSS polyelectrolyte, due to the addition of oxidizing salts. The results show that PSS chains shrink with the addition of CAO, due to the electrostatic screening caused by the cations of the oxidizing salt. Such conformational change in PSS hinders the possibility of coupling the PEDOT⁺ pair with PSS⁻, resulting in more neutral PEDOT segments produced during polymerization. The understanding of such molecular phenomena is fundamental in the interpretation of the PEDOT:PSS reaction mechanism and provides control over the chemical and conformational dynamics of the reagents involved in the reaction, aiding in the development of new materials that use polyelectrolyte complexation as a synthesis platform. The inks obtained in this work were also applied to organic devices, such as solar cells and neuromorphic devices, allowing the correlation between the doping level of PEDOT:PSS and the performance of the devices.

Keywords: organic electronic, PEDOT:PSS, doping level, electrostatic screen, reaction mechanism.

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	19
2.1.1	<i>O estado ionizado em cadeias poliméricas.....</i>	<i>20</i>
2.1.2	<i>Dopagem dos polímeros condutores</i>	<i>21</i>
2.1.3	<i>As excitações elementares em polímeros condutores.....</i>	<i>23</i>
2.1.4	<i>A condução eletrônica em polímeros semicristalinos.....</i>	<i>26</i>
2.1.5	<i>Desenvolvimento dos polímeros condutores: Os politiofenos</i>	<i>27</i>
2.2	O PEDOT	30
2.3	PEDOT:PSS	32
2.3.1	<i>Mecanismo da polimerização oxidativa em solvente aquoso do PEDOT:PSS.....</i>	<i>34</i>
2.3.2	<i>A estrutura eletrônica do PEDOT:PSS</i>	<i>36</i>
2.4	A COMPLEXAÇÃO, O CASO DO PEDOT:PSS	38
2.4.1	<i>Polieletrólitos em solução.....</i>	<i>39</i>
2.4.2	<i>Condensação de contraíons nos polieletrólitos</i>	<i>41</i>
2.4.3	<i>Polieletrólitos em soluções salinas</i>	<i>42</i>
2.4.4	<i>Complexação de Polieletrólitos</i>	<i>44</i>
3	MÉTODOS	47
3.1	ESPECTROSCOPIA DE XPS	47
3.2	ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	49
3.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	51
3.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	53
3.5	MÉTODO DE 4-PONTAS.....	55
3.6	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	56
3.7	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	OBTENÇÃO DE TINTAS DE PEDOT:PSS COM DIFERENTES NÍVEIS DE DOPAGEM.....	61
4.1.1	<i>Motivação</i>	<i>61</i>
4.1.2	<i>Síntese das tintas de PEDOT:PSS com diferentes níveis de dopagem.....</i>	<i>62</i>
4.1.3	<i>Caracterização das Tintas Sintetizadas</i>	<i>63</i>
4.1.4	<i>A dependência do grau de polimerização e da dopagem com a variação na Concentração do Agente Oxidante (CAO)</i>	<i>64</i>
4.1.5	<i>Polimerização de tintas de PEDOT:PSS com menores razões entre PSS/EDOT.....</i>	<i>72</i>
4.1.6	<i>Conclusões.....</i>	<i>74</i>

4.2	A INFLUÊNCIA DA CONFORMAÇÃO DA CADEIA PSS NAS PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DO PEDOT:PSS	75
4.2.1	Motivação.....	75
4.2.2	Síntese das tintas de PEDOT:PSS.....	76
4.2.3	Caracterização das Tintas Sintetizadas	77
4.2.4	Evolução da polimerização do EDOT durante a síntese de PEDOT:PSS monitorada via UV-vis	79
4.2.5	Propriedades Elétricas das tintas de PEDOT:PSS purificadas.....	85
4.2.6	Comportamento da cadeia PSS em solução com a adição do agente oxidante	86
4.2.7	Efeitos da condensação de contraíons na cadeia polieletrólítica nas propriedades elétricas do PEDOT:PSS	90
4.2.8	Conclusões	93
4.3	APLICACÕES DAS TINTAS SINTETIZADAS	94
4.3.1	Motivação.....	94
4.3.2	Células solares orgânicas.....	94
4.3.3	Transistor eletroquímico orgânico (OECT).....	97
4.3.4	Dispositivo Orgânico Neuromórfico Eletroquímico (ENODe).....	99
4.3.5	Conclusões	101
5	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
	APÊNDICE I.....	118
	APÊNDICE II.....	120
	APÊNDICE III.....	124
	ANEXO I	126

1 INTRODUÇÃO

Em 1977 Shirakawa, MacDiarmid e Heeger reportaram o descobrimento do poliacetileno com alta condutividade eletrônica, que foi conseguido após a dopagem com átomos halogenóides.[1], [2] Nestes estudos seminais, os autores apresentaram a transição isolante-condutor do polímero em função do nível de dopagem do material. A primeira versão dos polímeros inerentemente condutores (ICPs) – pela sigla em inglês *inherently conductive polymers* – surgiu com a descoberta do poliacetileno dopado, entretanto, a baixa estabilidade e sua difícil processabilidade criaram obstáculos para a aplicação dele na eletrônica tradicional. A necessidade de ter materiais com melhores características, fez com que surgisse a Eletrônica Orgânica e com ela o desenvolvimento de novos ICPs, entre eles o politiofeno (PT).[3] O avanço nas pesquisas mostrou que polímeros baseados em grupos tiofenos substituídos com grupos portadores de oxigênio apresentavam maior estabilidade, o que foi associado aos efeitos ressonantes na estrutura da macromolécula.[4] Após isto, pesquisadores da Bayer desenvolveram o 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT), um tiofeno bi-cíclico com dois átomos de oxigênio em um dos anéis da estrutura molecular. O monômero EDOT é o precursor do poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), polímero que se tornou o protótipo principal na eletrônica orgânica atual, sendo utilizado em diversos tipos de dispositivos e aplicações.[5]

O PEDOT pode ser obtido seguindo vários métodos de polimerização, como a polimerização química *in situ* (ICP),[6] polimerização química em fase vapor (VPP),[6] deposição de vapor químico (CDV),[7] e por eletro-polimerização (EP),[8] resultando em filmes (semi) condutores de PEDOT. No começo da década dos 90, Jonas et al., reportaram a polimerização por dispersão em meio aquoso de tintas de PEDOT:Poli(estireno sulfônico), (PEDOT:PSS).[9], [10] O material apresentou alta estabilidade, alta transparência e adequados valores de condutividade. O PEDOT:PSS é definido como um polieletrólito complexo (PEC) não estequiométrico, onde as cargas negativas (SO_3^-) do poliânion PSS cumprem duas funções: servir de contra íon às cargas positivas do PEDOT (pólarons e bipólarons criados na dopagem) e proporcionar estabilidade às partículas coloidais na dispersão aquosa. O acoplamento entre cargas iônicas e eletrônicas no mesmo sistema permite que o PEDOT:PSS seja tipificado como um condutor orgânico misto ou OMIEC, do inglês *Organic mixed ionic–electronic conductor*. [11] A condução mista do PEDOT:PSS faz

dele um dos materiais poliméricos mais estudados na literatura, sendo utilizado em áreas como a de dispositivos eletrocromáticos,[12] dispositivos termoeletrônicos,[13] super-capacitores,[14] transistores orgânicos eletroquímicos,[15] biossensores,[16] células fotovoltaicas,[17] entre diversas outras.

O PEDOT:PSS têm estruturas hierarquizadas, isto é, arranjos estruturais que vão desde a escala em Ångström (nas interações eletrostáticas entre os meros carregados, par bipólaron/pólaron – contra íon) até a mesoescala (na morfologia dos filmes) que regem as propriedades físico-químicas do material. Estudos cristalográficos, por exemplo, indicaram que a adição de co-solventes às dispersões aquosas de PEDOT:PSS melhora o empilhamento molecular π - π das cadeias de PEDOT, incrementando em até três ordens de grandeza a condutividade final dos filmes.[18]–[21] Do mesmo modo, análises de composição por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) indicam que pós-tratamentos feitos com ácidos em filmes de PEDOT:PSS removem o excesso de PSS isolante e melhoram a performance dos transistores confeccionados com o material.[22]–[24] De forma complementar aos métodos experimentais, técnicas de modelamento computacional vêm ganhando popularidade: a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*) está sendo utilizada para correlacionar as propriedades ópticas dos filmes com a estrutura eletrônica das cadeias individuais.[25]–[27] Além disso, simulações por Dinâmica Molecular (MD, do inglês *molecular dynamics*) também têm ganhado espaço, tentando estabelecer conexões entre a estrutura local (na escala de Ångström) com as propriedades das dispersões aquosas e com a morfologia final dos filmes.[28]–[31]

Por outro lado, mesmo com a grande quantidade de trabalhos sobre o PEDOT:PSS, ainda há questões que não foram abordadas ou que não estão completamente entendidas.[5], [29] Por exemplo, só recentemente começou-se a investigar a influência da estrutura molecular do PSS nas propriedades iônico-eletrônicas dos filmes de PEDOT:PSS. Os estudos têm indicado que a regularidade estrutural e o peso molecular do PSS impactam diretamente o desempenho dos filmes do complexo.[32], [33] No entanto, pode-se observar que existem poucos modelos estruturais que levem em consideração as características individuais do PEDOT ou do PSS. De fato, a maioria dos modelos utilizados para descrever as partículas de PEDOT:PSS, seja em solução ou em filme, foram desenvolvidos a partir do estudo da tinta comercial Clevios™ PH1000 da Heraeus. Embora a Clevios™ PH1000 seja

amplamente usada para trabalhos fundamentais, há desconhecimento, por exemplo das características moleculares do PSS e do PEDOT, além, da porcentagem e do tipo de aditivos que são adicionados à solução comercial que é distribuída. A disponibilidade de tintas comerciais com excelentes propriedades pode ter feito com a comunidade colocasse seus esforços em outras áreas como o das aplicações das tintas. Desta forma, como apontado em vários apartes,[5], [28], [34] há alguns tópicos relevantes que tangem ao PEDOT:PSS que têm sido negligenciados, principalmente no entendimento do mecanismo de reação e os efeitos dos parâmetros de síntese nas propriedades das tintas.

Nesta tese, foram estudadas as interações que surgem entre os reagentes envolvidos na obtenção de tintas e os impactos nas propriedades electro-ópticas dos filmes de PEDOT:PSS. Especificamente explorou-se o impacto da concentração dos agentes oxidante/catalisador na síntese no nível de dopagem das tintas de PEDOT:PSS. Para o desenvolvimento do trabalho, a tese foi subdividida em cinco (5) capítulos contando com a Introdução, a seguir: No Cap. 2 se apresentam os conceitos básicos sobre polímeros condutores, além de apresentar a teoria presente na literatura sobre o PEDOT:PSS. No Cap. 3, são introduzidos de forma concisa os princípios das técnicas de caracterização que foram utilizadas ao longo deste doutoramento. O capítulo de Resultados e Discussões, que engloba o Cap. 4, foi dividido em três seções: na primeira, Cap. 4.1, é reportado a obtenção de tintas de PEDOT:PSS com vários níveis de dopagem, que foi obtida com êxito através da variação na concentração do agente oxidante (CAO) durante a polimerização do material. Além disso se apresentam caracterizações espectroscópicas feitas sobre filmes das tintas que demonstram as modificações nas propriedades finais do PEDOT:PSS. Na segunda seção, que forma o Cap. 4.2, se discorre sobre a influência da conformação das cadeias de PSS sobre as propriedades optoeletrônicas do PEDOT:PSS. Aqui, por meio da técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) e da espectroscopia eletrônica UV-Vis, mostrou-se que a variação na conformação das cadeias de PSS causada pela adição de CAO é a responsável pela variação do nível de dopagem das tintas de PEDOT:PSS. As mudanças conformacionais no PSS são explicadas pelas interações eletrostáticas que surgem entre seus grupos sulfônicos carregados e os íons provenientes dos sais adicionados. Na terceira seção, que engloba todo o subcapítulo 4.3, se apresenta de forma sucinta a aplicação das tintas obtidas neste trabalho em três dispositivos:

Inicialmente as tintas foram aplicadas com sucesso enquanto camada transportadora de buracos em células solares orgânicas; subsequentemente, aplicaram-se as tintas como canal ativo em transistores eletroquímicos orgânicos e, finalmente, como eletrodo pós-sináptico em um Dispositivo orgânico neuromórfico eletroquímico. Finalmente a tese é finalizada e concluída no capítulo de Conclusões Gerais e Perspectivas, onde apresenta-se uma digressão final dos resultados obtidos e questões ainda em aberto para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Condutores

A *União Internacional de Química Pura e Aplicada* (IUPAC) estabelece que um polímero é “uma molécula de relativa alta massa molecular, cuja estrutura consiste essencialmente na repetição de várias unidades derivadas, reais ou conceituais, de moléculas com relativa baixa massa molecular”. [35] Em 1920, Hermann Staudinger apresentou a teoria da macromolécula, por meio da qual recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1953. Em 1963, Karl Ziegler e Giulio Natta foram laureados com o Nobel de Química por seus descobrimentos no campo da química e da tecnologia dos polímeros de alto peso molecular. Paul Flory recebeu o Nobel de Química em 1974 por seus estudos teóricos e práticos na físico-química das macromoléculas. Já o físico Pierre-Gilles de Gennes interpretou a forma do movimento das macromoléculas e propôs a Teoria da reptação, com a qual ganhou o Nobel de Física em 1991. Finalmente em 2000, Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, foram laureados com o Nobel de Química pelo descobrimento e desenvolvimento dos polímeros condutores.

Os polímeros podem ser classificados pela quantidade de elétrons que são usados nas ligações entre os carbonos, podendo ser: saturados, i.e., se os quatro elétrons de valência dos carbonos da cadeia principal são usados em ligações covalentes simples (σ). O que faz com que a diferença energética entre os orbitais moleculares σ -ligantes (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) e σ^* -antiligantes (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) seja maior que 5 eV, [36] tornando difícil a excitação eletrônica e o fluxo de elétrons através do material. Por outro lado, têm-se os polímeros conjugados ou insaturados, os quais apresentam ligações σ e duplas (π), que estão dispostas de forma alternada ao longo da cadeia de carbono. Os elétrons das ligações π estão distribuídos em orbitais sp^2p_z sobrepostos, gerando a deslocalização e livre movimentação desses elétrons. Entretanto, para que haja total sobreposição ao longo da cadeia polimérica é necessário simetria configuracional dos meros que compõem a macromolécula. [37] Os polímeros com esse tipo de ligação e ordem configuracional apresentam menores energias de ionização, com gap HOMO \rightarrow LUMO entre 1 e 3 eV. [36] No estado ionizado, esses polímeros conseguem

conduzir elétrons e são conhecidos como polímeros condutores ou de quarta geração.[38]

O primeiro polímero orgânico que apresentou propriedades elétricas comparáveis às de materiais condutores tradicionais foi o poliacetileno $(-\text{CH}=\text{CH})_n$, que após exposição a vapores de cloro, bromo e iodo, aumentou sua condutividade em até sete ordens de grandeza, atingindo valores de 200 S/cm.[1], [2] O polímero, outrora isolante, tornou-se um complexo iônico com alta densidade de carga móveis, os quais foram gerados pela “dopagem” da cadeia polimérica com agentes aceitadores ou doadores de elétrons. Quando os transportadores de carga resultam da transferência de elétrons entre o polímero e o aceitador (A), a cadeia fica carregada positivamente e age como um polycation na presença de espécies (A^-) . No caso de um doador D, a cadeia polimérica atua como um poliânion na presença de espécies D^+ . [39] O termo “dopagem” em polímeros conjugados é uma analogia à dopagem em semicondutores não orgânicos como o silício. Porém, deve-se considerar que são mecanismos diferentes. Na dopagem de um cristal de silício, um átomo de silício – com quatro elétrons de valência – é substituído por um átomo com três (p-dopagem) ou cinco (n-dopagem) elétrons de valência, o que resulta em uma rede cristalina com sítios positivos (falta de elétrons) ou negativos (excesso de elétrons), respectivamente. Como os elementos envolvidos na dopagem estão eletricamente neutros, os sítios carregados da rede cristalina existem independentemente de haver ou não transferência de carga entre o silício e o dopante, o que resulta na não eletro-neutralidade do material após dopagem.[39] Na dopagem ou ionização de cadeias poliméricas o processo é diferente, como apresentado a continuação.

2.1.1 O estado ionizado em cadeias poliméricas

As moléculas conjugadas ionizadas, i.e., quando ganham ou perdem elétrons dos orbitais π , apresentam uma geometria de equilíbrio diferente à que tinham no estado fundamental, passando por exemplo, da forma benzenóide à quinóide.[40] Na Figura 1, esquematizam-se as energias envolvidas no processo de ionização de uma molécula em relação à mudança da sua configuração geométrica. De forma geral, para excitar uma molécula é necessário aplicar a energia de ionização vertical ($E_{\text{PI-v}}$), com a qual, a geometria benzenóide inicial sofre uma distorção estrutural. A excitação da forma benzenóide dá lugar ao aparecimento de uma barreira energética que se opõe à ionização, chamada de energia de distorção (E_{dis}). Como no estado ionizado

a forma benzenóide é instável, a molécula tende a se relaxar e adquirir a nova forma quinóide, descrevendo assim a configuração de equilíbrio no estado excitado. Deste modo, quando a molécula ionizada passa da forma benzenóide instável para a forma quinóide, há compensação da oposição E_{dis} com o ganho da energia de relaxação (E_{rel}).[36] Intuitivamente, a energia de ionização da forma quinóide (E_{PI-d}) é menor à E_{PI-v} , pois tal geometria é instável no estado fundamental. Considera-se que a diferença $E_{rel} - E_{dis} = \Delta\varepsilon$, determina a estabilidade geométrica da molécula no estado ionizado, pois quanto maior for $\Delta\varepsilon$ em comparação com E_{dis} , mais fácil será a manutenção da forma quinóide.[40]–[42]

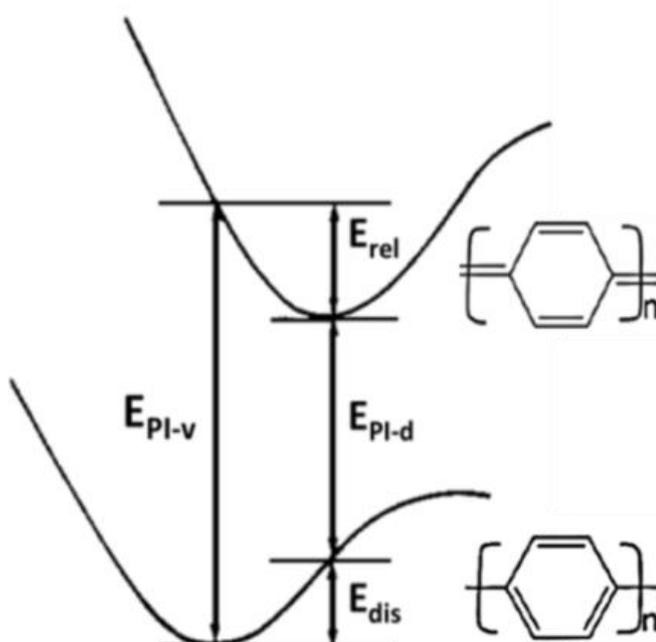


Figura 1. Diagrama ilustrativo das energias envolvidas no processo de ionização molecular.[42]

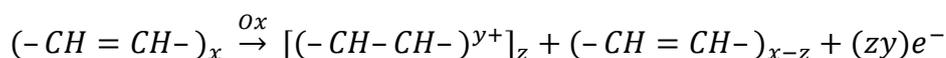
Na ionização de uma cadeia polimérica conjugada o processo é similar que ao apresentado para uma molécula. Quando $\Delta\varepsilon$ for maior que a E_{dis} , a cadeia polimérica poderá suportar a distorção local das moléculas adjacentes aos sítios ionizados, permitindo assim a presença dos transportadores de carga. Nas cadeias poliméricas, por serem sistemas quase-unidimensionais, não é possível a ionização total das unidades repetitivas devido à tendência de distorção espontânea proposta por Pierls.[41], [43]

2.1.2 Dopagem dos polímeros condutores

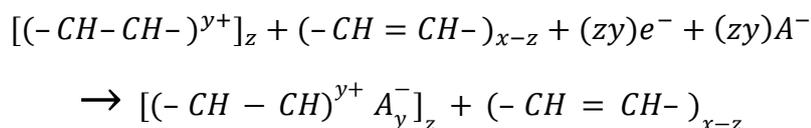
Desde as primeiras publicações que reportaram o aumento na condutividade elétrica do poliacetileno (PA) via adição de halogênios, usa-se o termo “dopagem”

para descrever o mecanismo que faz possível a transição “isolante-metal” no material,[1], [2] fazendo alusão ao processo que ocorre em semicondutores não orgânicos. Porém, o PA converteu-se em condutor elétrico por processos de oxirredução entre o polímero e agentes “dopantes”. A transferência de carga no par polímero-agente ionizante cria os portadores de carga, que são os responsáveis pela condutividade elétrica neste tipo de materiais.[36], [40], [42]–[44] Também deve-se levar em consideração que para manter a neutralidade elétrica do sistema é necessária a presença de íons que estabilizem a carga criada, os chamados contraíons.[39]

Assim, na oxidação (p-dopagem) do PA, tem-se:



O número de elétrons removidos (zy) é calculado pelo número de cargas ($y+$) dispostas nos segmentos (z) poliméricos carregados. O desbalanceamento de cargas do polication $(-CH-CH-)_{z}^{y+}$ é neutralizado eletrostaticamente pela presença do mesmo número (zy) de contra íons A^{-} monovalente:



Uma das características na dopagem do PA é que tem de ser feita com o polímero já sintetizado. A difusão dos íons dopantes através do material sólido é permitida pelo alto volume livre da célula unitária, resultado das fracas forças intermoleculares do polímero. A integridade da cadeia polimérica durante a difusão é assegurada pelas ligações covalentes intramoleculares, que também fazem possível a reversibilidade na dopagem do polímero.[43] Os dois principais métodos para a dopagem de PA (e dos polímeros condutores em geral) são:

1. O **método químico**, onde o material é posto em contato com espécies oxidantes ou redutoras para a ionização da cadeia polimérica;[1], [2]
2. O **método eletroquímico** no qual o polímero, que se posiciona na célula eletroquímica como um dos eletrodos, fica ionizado após a aplicação de uma voltagem externa.[45]

Nos dois métodos são usados contra íons que podem estar em solução ou em fase vapor. Embora o PA dopado apresente altos valores de condutividade ($>10^5$

S/cm),[46] sua produção comercial não foi possível devido à instabilidade no ar e a seu difícil processamento. A elevada flexibilidade da cadeia do PA faz com que os parâmetros para a confecção de fibrilas com alto alinhamento molecular, necessário para a sobreposição das ligações π , sejam controláveis somente em escala laboratorial.[47] Esforços na síntese permitiram o aparecimento de novos polímeros condutores, entre eles as polianilinas (Pani), os polipirroles (PPy) e os politiofenos (PTh). Esses polímeros são obtidos por polimerização oxidativa, um tipo de policondensação.[48] Existem dois mecanismos propostos para a polimerização de PPy e PTh. No primeiro, o acoplamento de duas espécies radicais gera um dímero carregado que após desprotonação fica neutro e pronto para novos acoplamentos, ver Figura 2a. Neste método, a ionização da cadeia dá-se através de um processo adicional de oxidação em presença de contra íons.

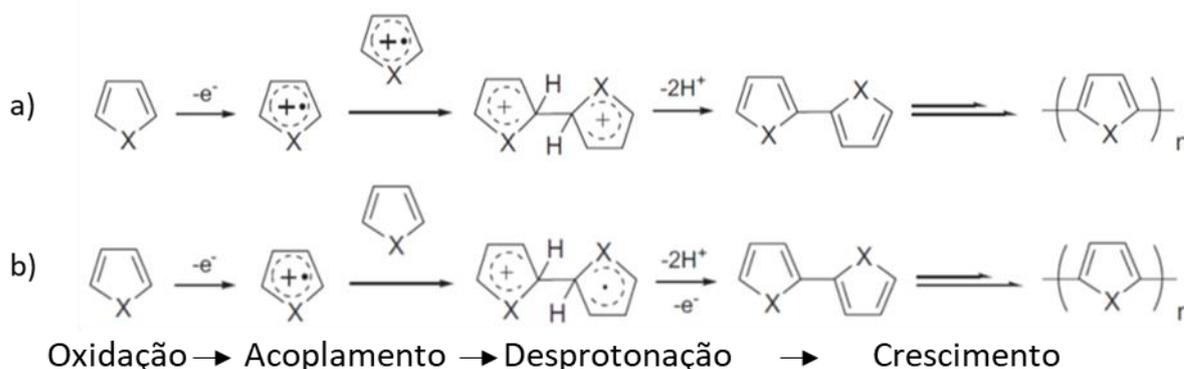


Figura 2. Mecanismos de polimerização oxidativa de polipirrol (X=NH) e politiofeno (S).

No segundo mecanismo, a união de uma espécie radicalar com outra neutra gera um dímero, que após desprotonação ainda fica carregado, ver Figura 2b. Assim, se a reação estiver sendo feita na presença de contraíons, a cadeia ficará condutora; caso contrário tornar-se-á neutra. Além desses métodos de dopagem permanente, existem outros que permitem a dopagem temporária do polímero, por exemplo o transistor eletroquímico orgânico,[49] a foto-dopagem e a transferência de carga via polímero-metal.[38], [50]

2.1.3 As excitações elementares em polímeros condutores

A condutividade elétrica dos polímeros dá-se graças aos portadores de cargas livres, dispostos ao longo da cadeia polimérica.[36], [40], [42]–[44] Eles são criados pela aplicação de uma quantidade discreta de energia (energia de ionização) que permite adicionar ou remover elétrons dos orbitais π sobrepostos, além de provocar

relaxações geométricas pontuais na macromolécula. Desta forma, as interações carga-átomo são características fundamentais e inerentes aos polímeros condutores.[43] Com a ionização são criados estados eletrônicos que se posicionam dentro do gap energético HOMO→LUMO do polímero. Quando há perda de elétrons, eles são removidos do orbital molecular HOMO e quando há ganho, eles são inseridos no orbital molecular LUMO. Esses processos de oxidação/redução dão origem às excitações elementares ou transportadores de carga dos polímeros, que na linguagem da física da matéria condensada são conhecidos como sólitons, pólarons e bipolarons:

Sólitons

A relaxação estrutural mais simples em polímeros condutores é aquela que é causada pela adição de cargas no *trans*-PA e é conhecida como excitação elementar de sólito.[40], [44] O sólito pode ser visto como o limite entre as duas geometrias conformacionais degeneradas, i.e., duas geometrias diferentes com o mesmo nível energético. Como ilustrado na Figura 3a, as configurações "A" e "B" têm alternância diferente nas ligações simples e duplas entre carbonos, porém, possuem a mesma energia total. Conceitualmente, esse tipo de excitação pode percorrer livremente ao longo da cadeia sem deformá-la e sem dissipação de energia, por isso o nome de sólito.[40], [42] O estado eletrônico associado ao sólito é um estado sem ligação (*non-bonding molecular orbital*, NBMO) e tem uma energia que fica no meio do gap HOMO→LUMO dos orbitais π , como mostrado na Figura 3b.

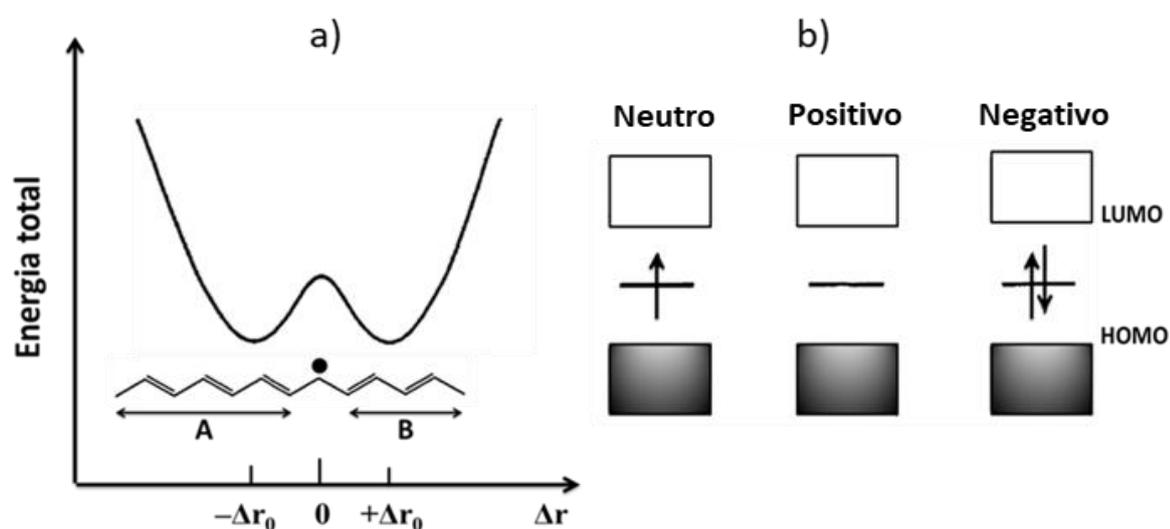


Figura 3a. Curva energética para o *trans*-PA em função da alternância no comprimento da ligação Δr , **b.** Estrutura de banda de uma cadeia de *trans*-PA com um sólito neutro, sólito positivo e sólito negativo.[42]

A distribuição de cargas e de spin (s) dos sólitons pode ser analisada esquematicamente na Figura 3b: se a carga na Figura 3a for originada pela remoção do elétron de um orbital π outrora desemparelhado, cria-se um sólito positivo com nível eletrônico vazio, i.e., $s = 0$. Do mesmo modo, quando há inserção de um elétron no orbital, o sólito fica negativo e sem spin, pois haverá dois elétrons emparelhados no mesmo orbital ($s = +1/2, -1/2$). O aumento na dopagem faz com que os níveis eletrônicos de sólitons individuais se sobreponham e formem a chamada banda de sólito. Através da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica foram visualizados os sólitons neutros, que têm como principal característica a presença de elétrons desemparelhados ($s=1/2$). A presença desses elétrons permitiu a determinação de propriedades como a susceptibilidade magnética no PA.[43] Os sólitons neutros estão associados a defeitos na síntese do polímero e estão presentes em cadeias com número ímpar de átomos de carbono.[40], [44] Outro termo importante é o de anti-sólito, que pode ser visto como o inverso da configuração B para A na Figura 3a. O anti-sólito permite a conservação do sólito ao excitar o material e é análogo às antipartículas nos cristais inorgânicos dopados.[42]

Pólarons e bipólarons

No caso em que a relaxação estrutural gerada pela adição de uma carga resulte em duas geometrias não degeneradas, cria-se outra excitação elementar chamada de pólaron.[42], [43] Nos pólarons, o par sólito carregado – anti-sólito neutro, com número de spin $s = 1/2$, fica confinado em um poço energético definido pela diferença energética de ionização, $\Delta\varepsilon$, como mostrado na Figura 4. Os pólarons originam dois níveis eletrônicos localizados no intervalo HOMO \rightarrow LUMO. Quando o pólaron é gerado por oxidação, o nível eletrônico que tem o elétron desemparelhado fica adjacente ao HOMO e o nível vazio fica adjacente ao LUMO, ambos separados pela diferença energética de ionização do pólaron, $\Delta\varepsilon_P$. A adição de mais uma carga à cadeia polimérica pode resultar na formação outro pólaron ou em outra excitação chamada de bipólaron, i.e., quando o sítio de ionização for adjacente ao pólaron existente. Assim, um bipólaron é um portador de cargas que tem os dois níveis eletrônicos vazios e que causam uma maior distorção local na rede quando comparado com um pólaron. A separação dos novos níveis eletrônicos em relação ao HOMO-LUMO estará dada pela diferença energética de ionização de bipólaron $\Delta\varepsilon_{BP}$. A formação de um bipólaron implica que a energia de relaxação é maior que a repulsão Coulombiana

entre as duas cargas confinadas no mesmo local.[42] A relaxação geométrica associada a um bipólaron tem uma largura semelhante à do pólaron, no entanto, a deformação localizada é mais forte. Assim, a energia de distorção (E_{dis}) é maior em bipolarons do que em polarons, de modo que, as duas excitações elementares têm níveis eletrônicos diferentes no gap HOMO→LUMO. À medida que o polímero aumenta a porcentagem de dopagem, possibilita a sobreposição entre níveis polarônicos e bipolarônicos, levando à formação de bandas eletrônicas e a consequente diminuição no gap de energia do polímero.[42], [44]

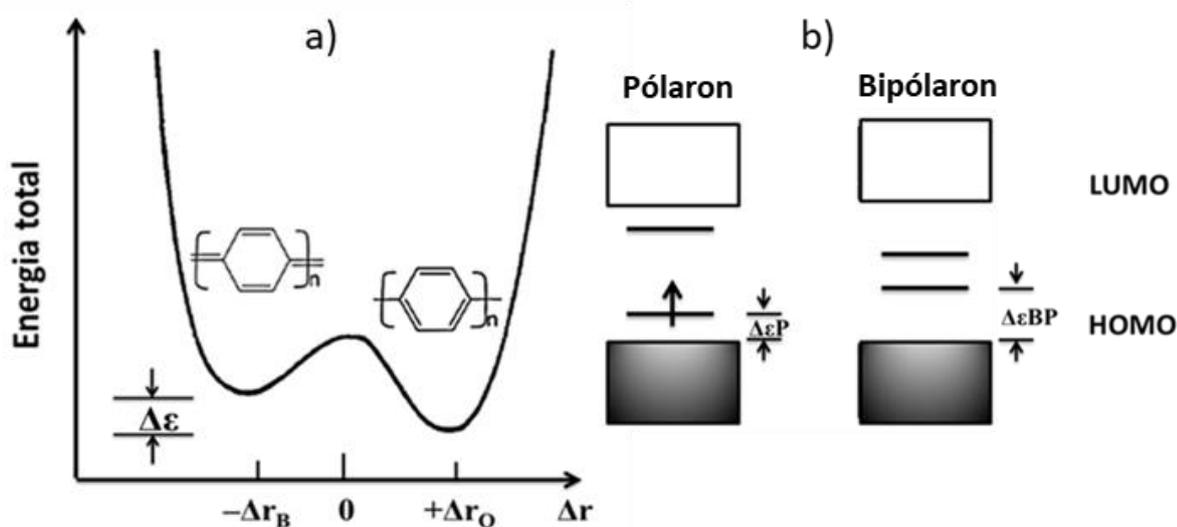


Figura 4a. Curva energética para duas configurações não degeneradas em função da alternância no comprimento da ligação Δr , **b.** Estrutura de banda para polarons e bipolarons.[43]

2.1.4 A condução eletrônica em polímeros semicristalinos

Os materiais poliméricos estão formados por macromoléculas de diferentes tamanhos que contêm vários tipos de defeitos estruturais. Além disso, as cadeias estão unidas entre si por forças secundárias relativamente fracas. Desta forma, os polímeros têm muitos graus de liberdade para a formação da estrutura morfológica, que é geralmente menos organizada do que, por exemplo, a de um semicondutor não orgânico como o silício. Com isto, a morfologia randômica dos polímeros conjugados tem um forte efeito nas propriedades eletrônicas deste tipo de materiais.[51] Via de regra, a desordem limita a sobreposição ou percolação dos portadores de carga criados ao longo da cadeia, impedindo a formação de bandas eletrônicas no intervalo HOMO-LUMO. Por outro lado, mesmo em polímeros altamente cristalinos não é possível atribuir o transporte eletrônico exclusivamente às bandas das excitações

elementares, pois sempre haverá regiões onde as cargas têm de ser transferidas de uma cadeia para outra.[47] Desta forma, origina-se a necessidade de outro tipo de transportador de carga, que tenha como principal característica a mobilidade intercadeia.

Philip Anderson, ganhador em 1977 do prêmio Nobel em Física por seus estudos sobre a estrutura eletrônica em sistemas desordenados, propôs um modelo para o transporte de cargas em sistemas randômicos. No modelo, em um material desordenado com baixa porcentagem de dopagem, o transporte de cargas não ocorre através de transportadores de carga com livre movimentação, mas por meio de saltos quânticos entre esses locais.[38] Prigodin et al., propuseram um mecanismo para o transporte de cargas em sistemas poliméricos semi-ordenados. Nele apresentam-se dois tipos de condução: por saltos quântico nas regiões amorfas e por transições eletrônicas entre bandas nas regiões ordenadas (percolação), como mostrado na Figura 5.[52], [53] O transporte de cargas por saltos quânticos é energeticamente menos favorável quando comparado com o que se dá nas bandas de sólitons, pólarons e bipólarons, assim, uma das estratégias para aumentar a condutividade em filmes de polímeros condutores é melhorar empacotamento das cadeias dopadas, promovendo uma maior percolação.

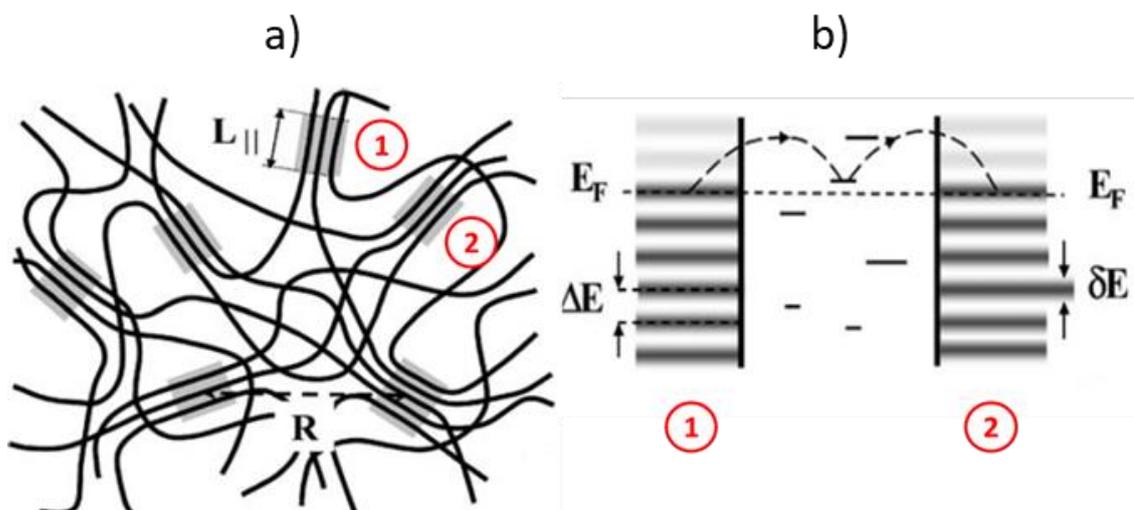


Figura 5a. Representação esquemática de uma estrutura polimérica semicristalina, **b.** O acoplamento elétrico entre regiões cristalinas por tunelamento através de estados localizados na região amorfa.[53]

2.1.5 Desenvolvimento dos polímeros condutores: Os politiofenos

O uso comercial do poliacetileno condutor não foi possível pelas desvantagens inerentes à estrutura configuracional do polímero. Embora o *trans*-PA dopado

apresentasse alta condutividade elétrica inicial ($>10^5$ S/cm), esse valor diminuía rapidamente ao ser exposto ao ar.[46] Além disso, a baixa rigidez da cadeia polimérica do PA, dificultava o alinhamento molecular dos orbitais π , necessário para a sobreposição e percolação dos transportadores de cargas.[54] Desde o começo, a principal estratégia para melhorar a estabilidade do estado ionizado do polímero foi a utilização monômeros cíclicos com heteroátomos doadores de elétrons.[47] Assim, a inserção de heteroátomos ajudariam na manutenção da estrutura quinoide ionizada da cadeia, i.e., as excitações polarônicas/bipolarônicas do sistema seriam mais estáveis. Na Figura 6, se mostra que o heteroátomo pode estar como substituinte no anel aromático ou como átomo constituinte da cadeia polimérica.

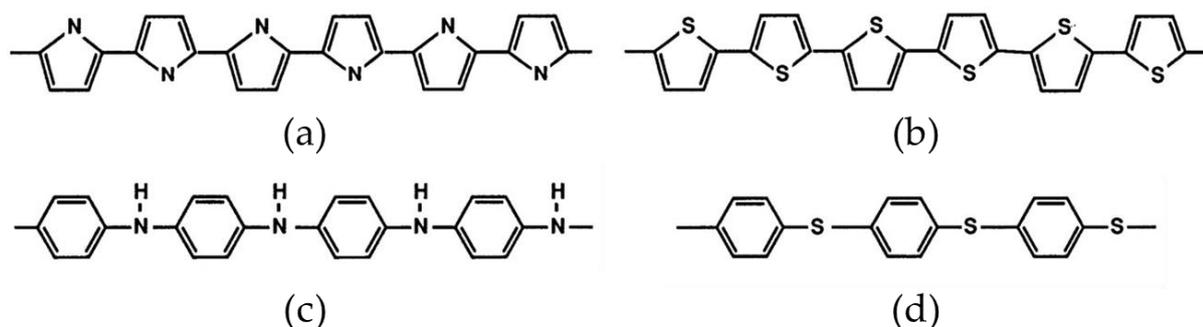


Figura 6. Estruturas químicas de a) polipirrol, b) politiofeno, c) polianilina, d) poli(sulfeto de p-fenileno).

Em 1982 Tourillon e Garnier apresentaram o politiofeno condutor,[3] obtido através da eletro-polimerização do tiofeno sobre diferentes eletrodos (platina, ouro, dióxido de estanho e óxido de índio), em solução eletrolítica de perclorato de tetrabutilamônio. Neste caso os íons de perclorato ClO_4^- serviam como contraíons dos pólarons/bipólarons do material. A condutividade elétrica do polímero dopado ficou entre 10-100 S/cm,[3] e apresentou maior estabilidade na atmosfera ambiente quando comparado com o *trans*-PA.[55] Inicialmente, um dos problemas dos politiofenos foi a baixa solubilidade em solventes orgânicos que limitava sua aplicação industrial. Para aumentar a solubilidade, Elsenbaumer et al., propuseram a inserção de ramificações alquílicas na posição 3 do anel,[56], [57] como mostrado na Figura 7a. Desta forma, os novos poli(3-alkylthienylene)s podiam ser solubilizados em solventes orgânicos, tanto na forma neutra como na dopada condutora. No entanto, a solubilidade do polímero dopado ainda não era a esperada e a estabilidade dos filmes dopados não era a adequada.[47] Em 1989 Feldhues et al. desenvolveram uma série de polímeros derivados de monômeros tiofenos substituídos com ramificações alcóxi e alcóxi-

alquila. Os monômeros 3-alcóxitiofeno e o 3-alcóxi-4-metiltiofeno são mostrados na Figura 7.[4]

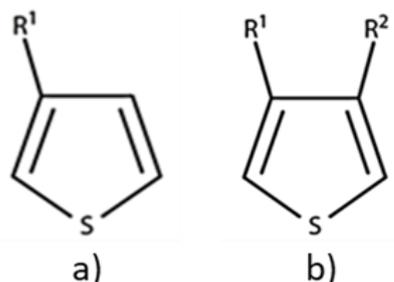


Figura 7. Estrutura química dos monômeros **a.** 3-alciltienileno ($R_1 = C_nH_{2n+1}$) e 3-alcóxitiofeno ($R_1 = O-R$), **b.** 3-alcóxi-4-metiltiofeno ($R_1 = O-R$, $R_2 = CH_3$)

A principal novidade foi que os poli(3-alcóxitiofenos) dopados apresentaram completa solubilização em solventes apróticos, abrindo a oportunidade de usá-los como agentes antiestáticos. No entanto, os filmes apresentaram uma queda significativa na condutividade após alguns dias de exposição à temperatura ambiente, acompanhado por uma mudança da cor azul para vermelha, associado à desdopagem.[47] Com isto, o efeito ressonante ou mesomérico de um único átomo de oxigênio (da ramificação alcóxi, ver Figura 8), não era suficiente para estabilizar os portadores de carga do estado dopado da cadeia polimérica. Friedrich Jonas e Gerhard Heywang, pesquisadores da Bayer, começaram a realizar estudos em sistemas de bicíclicos de tiofeno. Eles entenderam que a maior estabilidade dos polipirroles e dos politiofenos comparada a do poliacetileno era causada pelos grupos (NH, S) substituintes. Assim, caso conseguissem incorporar mais substituintes sem aumentar os efeitos estéricos, poderiam obter polímeros com melhores propriedades elétricas em atmosfera ambiente.

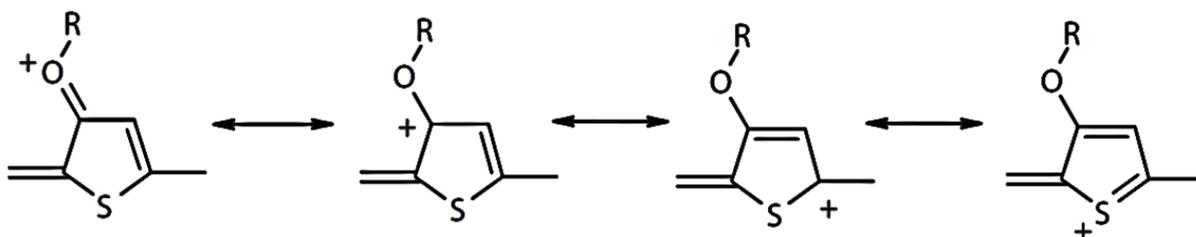


Figura 8. Deslocalização de carga por efeito mesomérico em um mero de politiofeno substituído com grupo alcóxi.[47]

Em 1992 Jonas e Heywang apresentaram os poli(alcilendioxítiofenos),[58] polímeros sintetizados a partir de monômeros de tiofenos bicíclicos, onde o anel de tiofeno estava substituído nas posições 3,4 por dois grupos alcóxi cíclicos, como

mostrado na Figura 9. Os monômeros utilizados foram: o 3,4-metilendioxitiofeno, MDOT, o 3,4-etilendioxitiofeno, EDOT, e o 3,4-propilendioxitiofeno, PDOT. Os polímeros resultantes do MDOT e do PDOT apresentaram baixa estabilidade no estado dopado e baixo nível de ligações conjugadas, i.e., baixa condutividade.[8], [58] Por outro lado, o monômero EDOT deu origem ao PEDOT, já mencionado anteriormente, e conhecido por sua alta estabilidade e condutividade.[5]

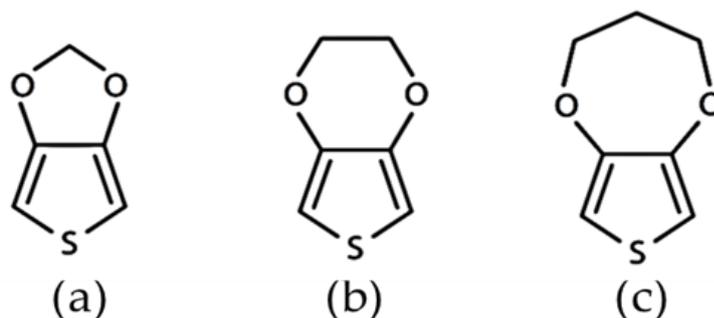


Figura 9. Estrutura química dos monômeros a. 3,4-metilendioxitiofeno, MDOT, b. 3,4-etilendioxitiofeno, EDOT, c. 3,4-propilendioxitiofeno, PDOT.

2.2 O PEDOT

O Poli(3,4-etilendioxitiofeno) é um politiofeno bicíclico obtido pela polimerização do EDOT, que em presença de contraíons resulta em um polímero que pode ter condutividade elétrica superior a 8000 S/cm.[59] Na Figura 10, mostra-se que o sistema mesomérico criado pelos átomos de oxigênio do anel superior, estabilizam os estados pólarônicos e bipólarônicos do PEDOT, o que resulta em alta estabilidade térmica e à umidade. Além disso, a presença dos dois oxigênios faz com que os monômeros EDOT protonados, (processo que ocorre durante a polimerização), sejam estáveis e permitam o crescimento da cadeia polimérica.[47]

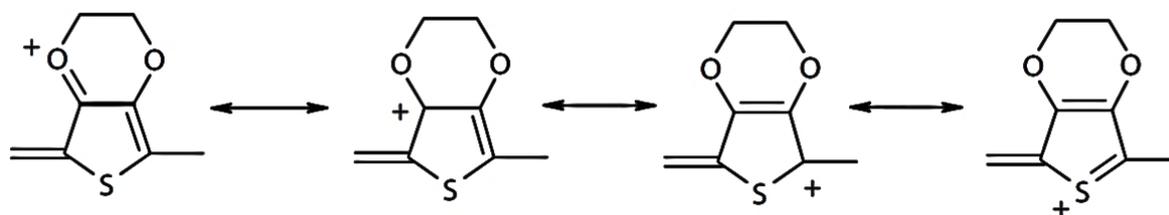


Figura 10. Deslocalização de carga por efeito mesomérico em um mero de PEDOT.[47]

Embora o PEDOT possa ser obtido por várias rotas de síntese, todas elas obedecem a um mecanismo básico: inicialmente o EDOT é ionizado pela remoção de um elétron (oxidação) para formar um radical catiônico, que ao se juntar com outro

EDOT radicalar, formam um dímero protonado. A desprotonação ocorre pela liberação de dois átomos de hidrogênio, resultando no dímero neutro. Assim, o crescimento da cadeia de PEDOT está sujeito a processos de protonação/desprotonação de monômeros e oligômeros.[54] Os métodos reportados para a polimerização do PEDOT são: A polimerização química *in situ*,[6] polimerização química em fase vapor,[6] deposição de vapor químico,[7] eletropolimerização[8] e a polimerização por dispersão em solvente. Este trabalho foca na polimerização por dispersão em solvente aquoso, já que ela além de ser mais versátil, tende a ser mais eficiente. Para mais informações das outras técnicas se recomenda ver a bibliografia já discutida anteriormente.

A polimerização oxidativa do PEDOT deixa a cadeia polimérica carregada positivamente, com isto, se faz necessária a presença de contraíons que restabeleçam a neutralidade elétrica do polímero.[54], [60] A espectroscopia vibracional mostra que o PEDOT dopado apresenta, principalmente, a forma quinóide dos anéis de tiofeno. Conforme diminui o nível de dopagem do PEDOT, seja por reações químicas ou eletroquímicas, percebe-se a aparição da forma benzenóide não condutora, como ilustrado na Figura 11.[61] Devido aos efeitos de difusão durante a polimerização, as cadeias de PEDOT normalmente são constituídas por 5 a 15 unidades monoméricas, indicando a característica oligomérica do sistema.[31]

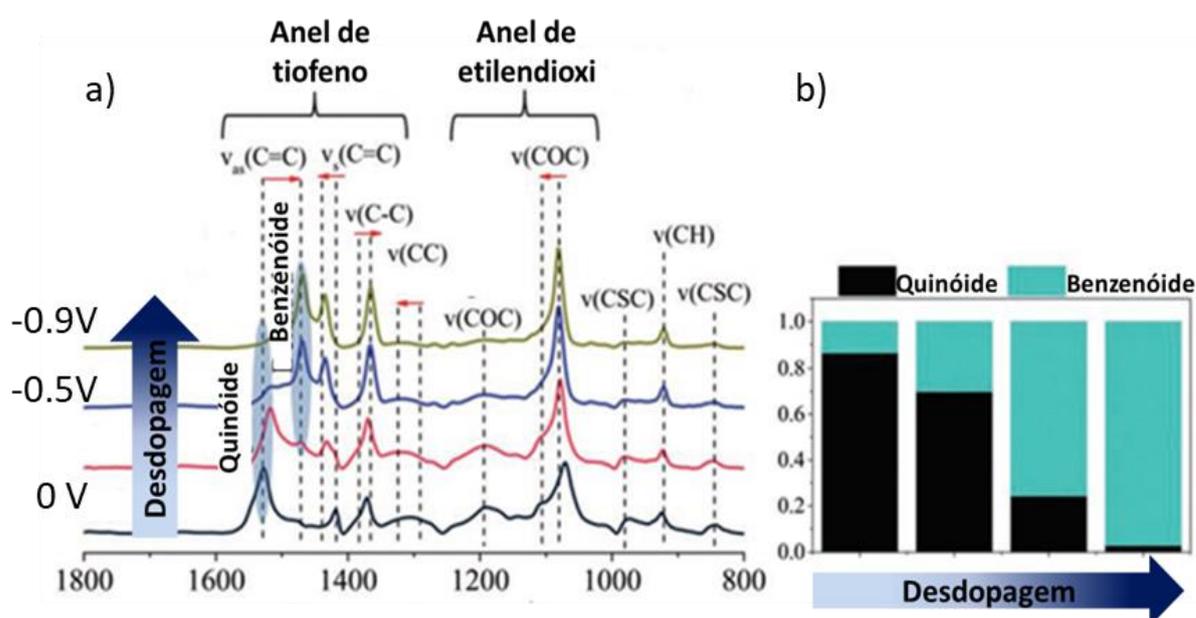


Figura 11a. Espectros infravermelhos de filmes de PEDOT:Cl com variação na dopagem via eletroquímica: o PEDOT condutor com geometria quinóide passa à forma isolante benzenóide por aplicação de voltagem externa, **b.** Razão as entre estruturas quinóide e benzenóide conforme diminui a dopagem do filme.[61]

2.3 PEDOT:PSS

Jonas et al. reportaram em 1992 o descobrimento dos poli(alquildioxitiofeno)s, uma nova família de polímeros condutores que apresentaram alta estabilidade no estado dopado. Nessa primeira publicação eles mostraram duas rotas de síntese: A polimerização em alta temperatura e a polimerização eletroquímica, as quais davam como resultado um polímero que era insolúvel em água e em solventes orgânicos.[58] Os filmes dos novos polímeros tiveram condutividade elétrica de 200 S/cm, que se manteve inalterada durante 1000 horas a 120°C em atmosfera ambiente. A aplicação proposta para o novo material foi a de filmes antiestáticos sobre substratos isolantes, porém, o método de deposição compreendia várias etapas, o que fez do material pouco atrativo para a indústria. Em 1995 um time da Bayer liderado por Jonas e outro da AGFA (empresa fotográfica), encabeçado por Krafft, publicaram o primeiro trabalho reportando o uso a escala industrial de uma dispersão aquosa de poli(3,4-etilendioxitiofeno), PEDOT, com poli(estireno sulfônico), PSS, como recobrimento antiestático de filmes fotográficos.[9], [10] A polimerização do EDOT em presença de PSS, deu origem à dispersão coloidal de PEDOT:PSS.

A síntese de PEDOT:PSS se dá através da polimerização oxidativa dos monômeros de EDOT em presença de uma solução aquosa de PSS. Como o PSS não tem efeito oxidativo, é necessária a adição de algum agente oxidante para a polimerização e dopagem do PEDOT. Entre vários oxidantes, os sais de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) são os oxidantes mais utilizados para a produção de dispersões condutoras de PEDOT:PSS. No processo de síntese, sais de Fe(III) também são adicionados, sendo usados como os catalisadores da reação.[62] A facilidade no processamento das dispersões de PEDOT:PSS fez delas a forma mais comum de PEDOT até hoje. O PEDOT:PSS é considerado um polieletrólito complexo (PEC), onde o PSS atua como o poliânion e o PEDOT como o polication. O PSS, além de servir como contraion para balancear as cargas do PEDOT dopado, possibilita a formação de coloides aquosos estáveis.[54] Na Figura 12 apresenta-se de maneira esquemática a reação química e a classificação das estruturas hierárquicas nas dispersões aquosas de PEDOT:PSS. A estrutura primária refere-se ao balanceamento elétrico entre os meros iônicos com cargas opostas, esta estrutura encontra-se geralmente na escala atômica. A estrutura secundária dá-se quando a cadeia dopada de PEDOT⁺ fica ancorada a de PSS⁻ através das forças coulombianas de atração. O estudo da estrutura secundária

associa a razão molar entre PEDOT/PSS às propriedades físico-químicas do material. Por sua vez, a estrutura terciária diz respeito ao tamanho e à estabilidade das partículas coloidais formadas pelas cadeias do PEC em água.

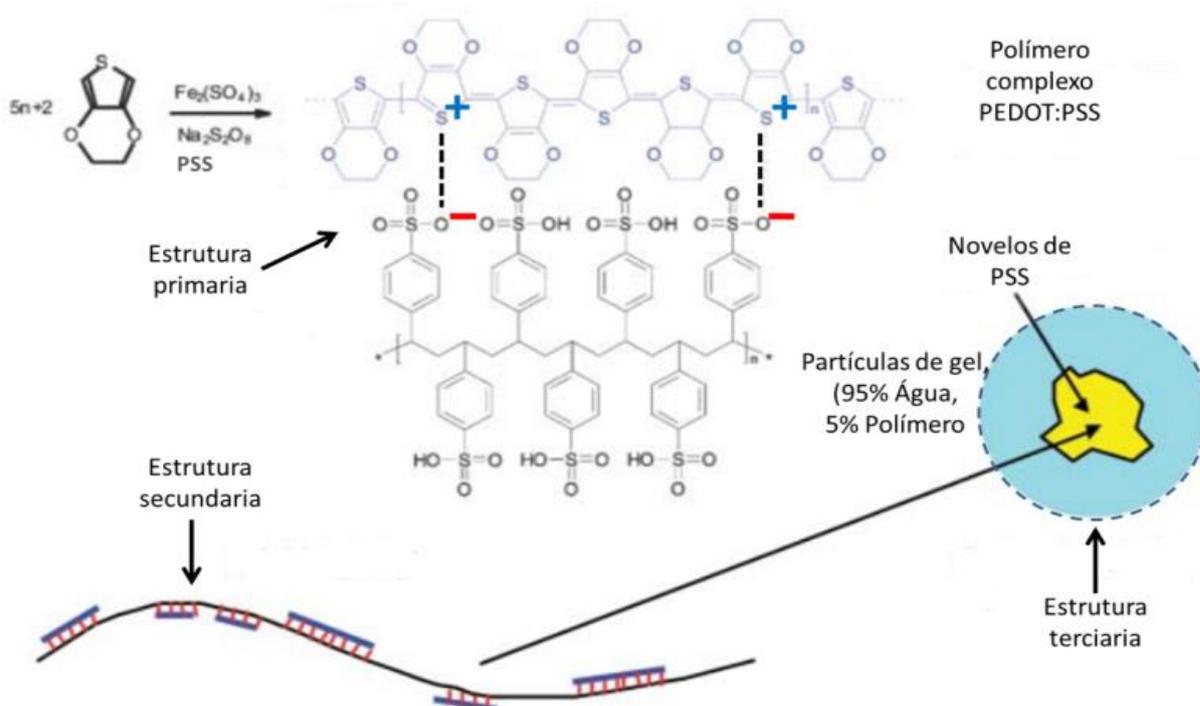


Figura 12. Síntese e estruturas hierárquicas: primária, secundária e terciária do PEDOT:PSS.[54]

Até agora, os colóides aquosos de PEDOT:PSS são representados como partículas compostas por um núcleo rico em PEDOT dopado, embebido em uma matriz rica em PSS isolante. O excesso de PSS ao redor das partículas coloidais aumenta o grau de repulsão eletrostática entre elas, dando estabilidade do PEC em água.[47], [54] Na Figura 13, apresenta-se esquematicamente a deposição das partículas coloidais e posterior formação de filmes de PEDOT:PSS. A morfologia final dos filmes de PEDOT:PSS é gerada pela coalescência das partículas coloidais do PEC e recebe o nome de estrutura quaternária. A morfologia final dos filmes depende, além das outras estruturas hierárquicas, do processo de deposição e da concentração de aditivos na dispersão. Estudos cristalográficos e morfológicos associam o aumento da condutividade eletrônica dos filmes de PEDOT:PSS ao aprimoramento no empacotamento das cadeias poliméricas, devido à sobreposição e empilhamento de orbitais π do PEDOT.[63] Um dos principais métodos para conseguir maior ordenamento estrutural nos filmes de PEDOT:PSS é a adição de co-solventes com alta constante dielétrica e alto ponto de ebulição, como o etileno glicol (EG), que promovem a separação de fases e a formação de estruturas lamelares de segmentos

poliméricos de PEDOT.[18], [20], [21], [63], [64] Além disso, pós-tratamentos dos filmes com líquidos iônicos[65] e com ácidos fracos[24] e fortes[23] têm-se mostrado eficazes no aumento da condutividade iônica-eletrônica, via ordenamento estrutural do PEDOT e remoção do excesso PSS isolante.

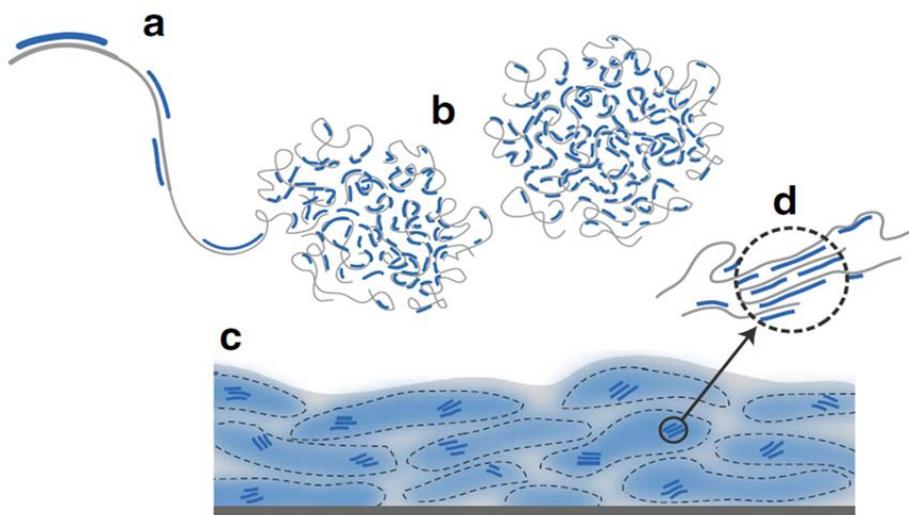


Figura 13. Estruturas hierárquicas no PEDOT:PSS **a.** Estrutura secundária, segmentos de PEDOT ancorados eletrostaticamente ao PSS, **b.** Formação de partículas coloidais, **c.** Filme final, após evaporação do solvente, zonas ricas em PEDOT (azul), zonas ricas em PSS (cinza), **d.** Agregados cristalinos ou estrutura quaternária, encarregados do transporte eletrônico do polímero.[21]

2.3.1 Mecanismo da polimerização oxidativa em solvente aquoso do PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é atualmente o polímero condutor mais utilizado na eletrônica orgânica, e embora existam vários procedimentos para sua síntese oxidativa em meio aquoso,[47], [62], [66]–[68] a grande maioria dos mecanismos que representam a polimerização do material são puramente experimentais e amplamente baseados em abordagens empíricas, como frequentemente apontado por Zozoulenko et al.[34] Kirchmeyer et al. apresentaram um mecanismo experimental para a polimerização oxidativa do PEDOT em presença de ferro (III) *p*-toluenosulfato, $\text{Fe}^{3+}(\text{TOS}^-)_3$. [54] Na síntese, o PEDOT é oxidado pelo ferro (III) e contrabalanceado pelo contraíon molecular TOS^- , para formar o PEDOT:TOS. Segundo os autores, as cadeias de PEDOT neutro (PEDOT_N^0 , $N = \#$ de meros, $0 =$ carga) são obtidas pela polimerização oxidativa dos monômeros EDOT. Posteriormente os segmentos de PEDOT_N^0 são oxidados e adquirem seu nível de dopagem final. Como exemplo, na Figura 14 se apresenta a formação do PEDOT_4^0 , a qual segue três estágios: A oxidação dos

monômeros EDOT, o acoplamento entre os monômeros radicais EDOT[•] e a desprotonação das espécies carregadas para obter o dímero neutro. Nos três estágios de síntese há equilíbrio de carga e de átomos, a ionização do EDOT[•] devida à transferência de elétrons nas duas primeiras etapas, é contrabalanceada pelos prótons liberados na etapa três.

O mecanismo de crescimento da cadeia a partir da oxidação dos oligômeros PEDOT_{N-1}⁰ é similar ao apresentado para os monômeros EDOT. No esquema energético da Figura 14, mostra-se que a oxidação dos monômeros é energeticamente mais exigente quando comparada à oxidação de oligômeros neutros PEDOT_N⁰.

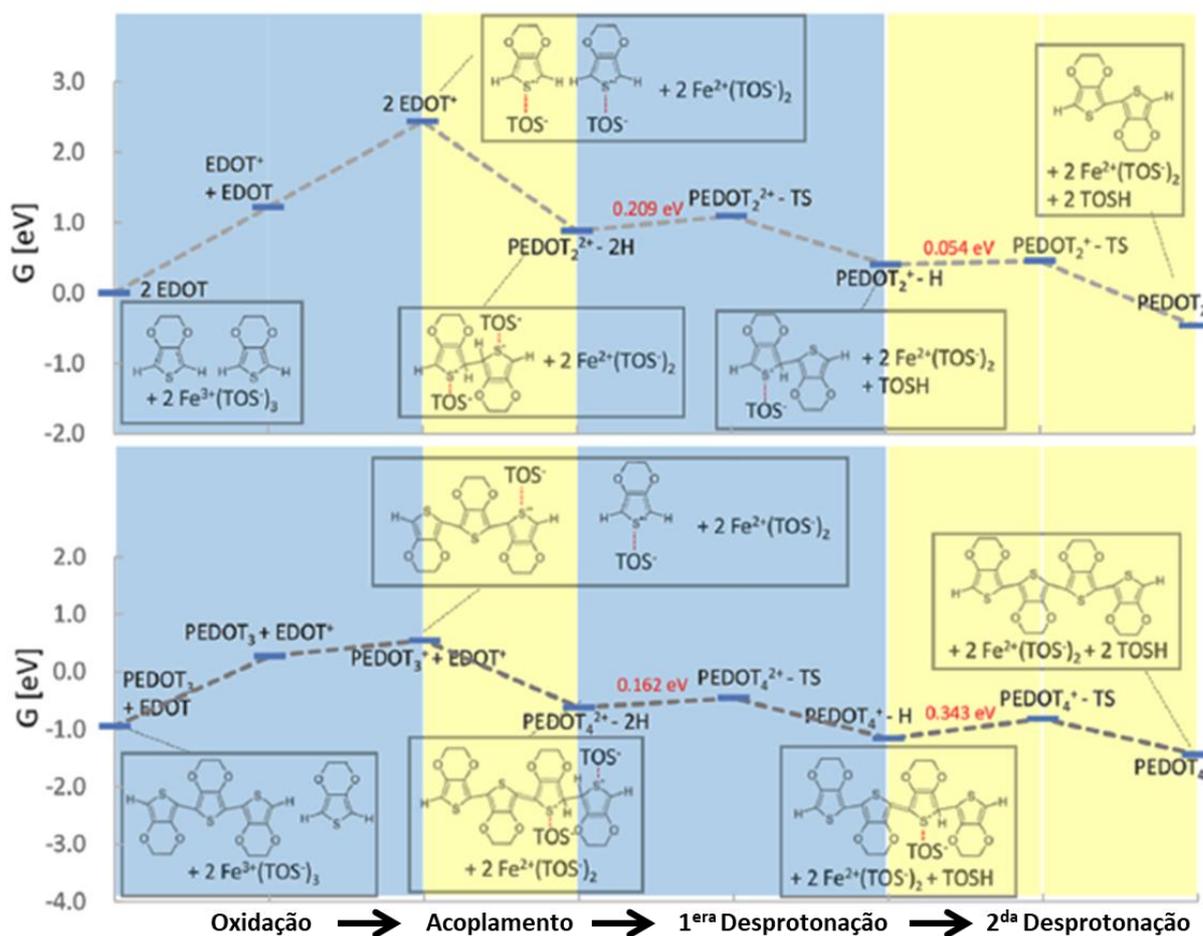


Figura 14. Mudança na energia livre de Gibbs durante a polimerização oxidativa de oligômeros neutros para obter PEDOT₄⁰: EDOT⁰ → PEDOT₂⁰ → PEDOT₃⁰ → PEDOT₄⁰. [34] As faixas de cor indicam os passos da polimerização.

A dopagem dos oligômeros PEDOT_N⁰ é feita pela oxidação com o ferro (III):
 $PEDOT_N^{n+} + Fe^{3+}(TOS^-)_3 \rightarrow PEDOT_N^{(n+1)}(TOS^-) + Fe^{2+}(TOS^-)_2$, com $n = 0$ quando o oligômero for neutro. Observe-se que o TOS⁻ contrabalanceia a carga gerada pela

oxidação. A reação de obtenção de PEDOT:PSS é separada em duas partes: (i) polimerização oxidativa do monômero ao polímero neutro e (ii) a dopagem oxidativa do polímero neutro ao polímero condutor. Até hoje, o mecanismo para obter o PEDOT:PSS apresentado na literatura é basicamente o mesmo que o descrito acima.

Zozoulenko et al. usaram a Teoria do Funcional de Densidade para indicar que oxidações acima de 33% não são energeticamente favoráveis, pois a partir dessa porcentagem a energia livre de Gibbs da reação aumenta rapidamente.[34] No mesmo trabalho, os autores apresentaram um mecanismo alternativo para a polimerização e dopagem do PEDOT:TOS, onde discutem a rigorosa separação entre a polimerização e a dopagem presente no mecanismo de Kirchemeyer. No mecanismo alternativo o caminho da reação foi ampliado, neste novo mecanismo os segmentos já dopados de PEDOT podem fazer parte do crescimento da cadeia, diferente do mecanismo tradicional onde somente segmentos neutros são utilizados para a polimerização. Não obstante, neste mecanismo alternativo ainda se divide a reação em dois estágios: (i) crescimento da cadeia e (ii) dopagem sem alteração do comprimento do polímero.

2.3.2 A estrutura eletrônica do PEDOT:PSS

A estrutura eletrônica de uma cadeia de um polímero condutor está inicialmente definida pelo tipo e pela quantidade de transportadores de carga criados com a dopagem. No PEDOT, a ionização da cadeia gera duas estruturas geométricas não degeneradas, i.e., os transportadores de carga são do tipo pólaron e bipólaron, os quais diminuem a energia de transição eletrônica do polímero. Assim, a estrutura eletrônica “tradicional” para materiais com este tipo de excitações elementares está representada na Figura 4.b. Por outro lado, o avanço na física computacional permitiu o uso do DFT na interpretação das transições eletrônicas de cadeias neutras e dopadas de PEDOT. Segundo Berggren et al,[27] as cadeias neutras de PEDOT_N⁰ com maior tamanho, i.e., constituídas por mais meros de EDOT, têm menores intervalos energéticos HOMO→LUMO. Com isto, a energia de transição do PEDOT₁₈⁰ é 2.5eV e a do PEDOT₁₂⁰ é 2.6eV. Essa interpretação é coerente com os resultados experimentais de Reinoldi, quem mostrou que as energias de transição do PEDOT₁⁰, PEDOT₂⁰, PEDOT₃⁰ e PEDOT₄⁰, são 4.8eV, 3.8eV, 3.3eV e 2.9eV, respectivamente.[47]

Berggren também levou em consideração o nível de dopagem (n+) da cadeia de PEDOT_Nⁿ⁺. Na Figura 15, apresenta-se esquematicamente a evolução do espectro

eletrônico simulado de uma cadeia de PEDOT₁₂ⁿ⁺ em função da dopagem. Aqui, a sequência a até g, compreende as dopagens simuladas para zero (0) elétrons removidos até seis (6) elétrons removidos (que corresponde a 50% de dopagem na cadeia de 12 unidades). Como é esperado, a oxidação insere novos níveis eletrônicos dentro do intervalo HOMO→LUMO. Assim, a criação de um pólaron causado pela remoção de um elétron da cadeia ($n+ = 1$), PEDOT₁₂¹⁺, resulta em dois picos de absorção no comprimento de onda $\lambda_1 = 1772\text{nm}$ (0.7eV) e $\lambda_2 = 799\text{nm}$ (1.6eV), ver Figura 15b. O λ_1 corresponde à transição eletrônica desde o HOMO da macromolécula até o nível polarônico intermediário e λ_2 à transição desde o HOMO até o LUMO da nova configuração geométrica da cadeia. Conforme aumenta a dopagem da cadeia são geradas novas transições eletrônicas como apresentado na Figura 15. Uma das características dos espectros propostos por Berggren et al. para uma cadeia de PEDOT₁₂ⁿ⁺ é a presença de picos bem definidos na região do infravermelho próximo (NIR, $\lambda = 800 - 2500\text{nm}$). No entanto, o espectro experimental UV-Vis-NIR de um filme de PEDOT:PSS consiste em uma banda larga que cobre todo o intervalo espectral da medida, com um ombro em $\lambda \sim 800\text{ nm}$, como se apresenta na Figura 15h.

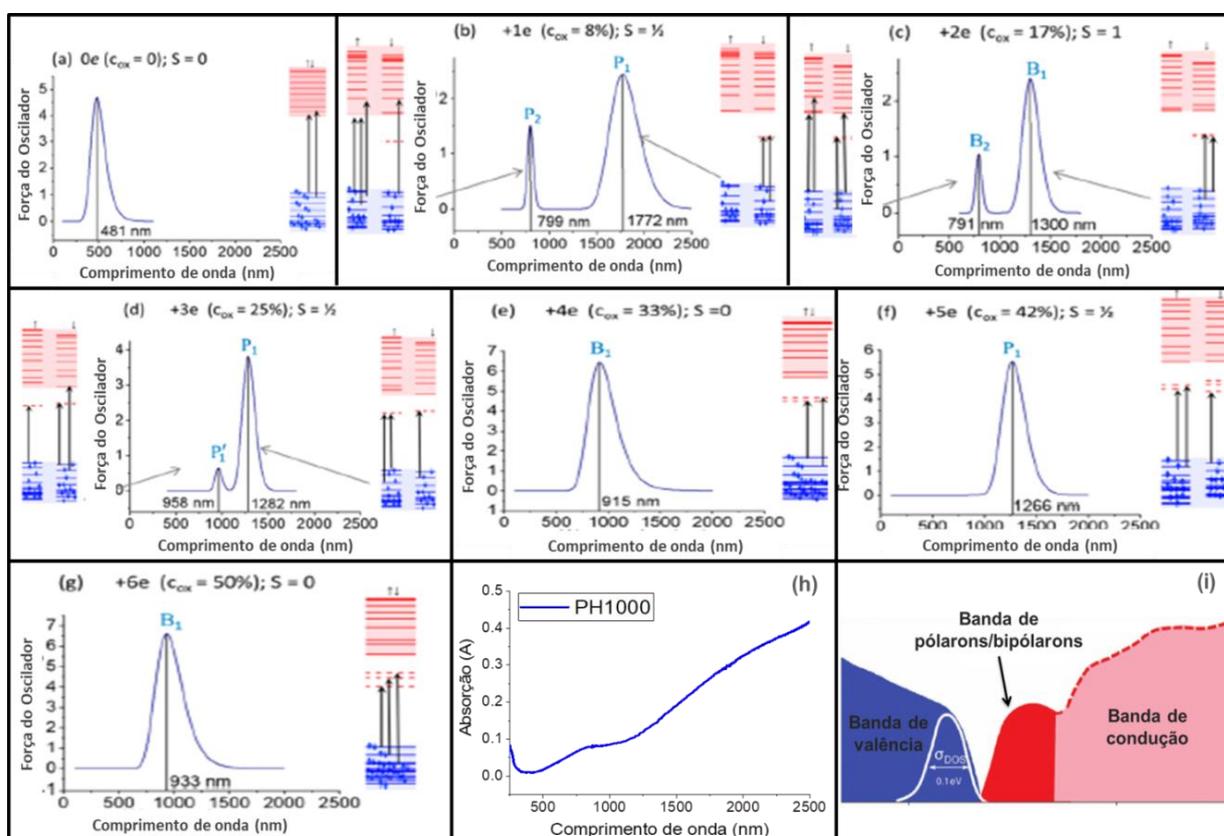


Figura 15a-g. Espectros UV-Vis-NIR calculados para uma cadeia de PEDOT com $N=12$ com variação no nível de dopagem ($n+ = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).[27] **h.** Espectro experimental UV-Vis-NIR de PEDOT:PSS comercial Clevios-PH1000, **i.** diagrama energético esquemático de um filme de PEDOT com regiões amorfas e cristalinas.[25]

A discrepância entre os espectros teóricos e o experimental pode ser causada pela simplificação feita na modelagem do diagrama eletrônico, onde os autores calcularam o espectro de absorção de uma única cadeia de PEDOT₁₂ⁿ⁺. Muñoz et al., indicaram que para modelar as propriedades eletrônicas em um filme de PEDOT, faz-se necessário levar em consideração fatores multiescalares, como por exemplo: morfologia, distribuição de massa molar do PEDOT, porcentagens de dopagem das cadeias, acoplamentos inter-cadeia, entre outros.[5], [25], [26] Com isto, o diagrama de energias das transições eletrônicas de um filme de PEDOT:PSS está composto por bandas, como resultado da sobreposição de vários níveis, como apresentado na Figura 15i.

2.4 A complexação, o caso do PEDOT:PSS

Na polimerização oxidativa do PEDOT em meio aquoso, entende-se que a cadeia fica carregada positivamente pela remoção de elétrons das ligações π do sistema conjugado, assim, para manter a eletroneutralidade dos segmentos carregados é necessária a presença do polieletrólito PSS.[54] Os polieletrólitos são polímeros que têm grupos iônicos ao longo de sua estrutura, e que ao serem dissolvidos em solventes polares, se dissociam para formar uma solução da cadeia polimérica eletrostaticamente carregada (ionizada) e seus contraíons.[69], [70] O PSS, por exemplo, têm grupos sulfônicos ionizáveis ($-\text{SO}_3\text{H}$), que estão ligados covalentemente ao anel benzênico da cadeia de poliestireno. Quando os grupos sulfônicos entram em contato com a água, dividem-se nos ânions ($-\text{SO}_3^-$) e em seus contraíons (H^+), assim o PSS é considerado um poliânion.[71] Ainda que o PEDOT dopado seja considerado um polycation, ele apresenta características diferentes aos polieletrólitos “clássicos”, por exemplo, a ionização da cadeia é causada pela ação de agentes oxidantes e não pela dissociação de grupos presentes na cadeia ao entrar em contato com o solvente. Além disso, o PEDOT é um polímero conjugado regiorregular que apresenta alta rigidez conformacional, o que favorece a estrutura tipo barra (*rod-like*) da cadeia, o que pode modificar seu comportamento em solução.[72]

Embora a polimerização e dopagem das cadeias de PEDOT em dispersões aquosas sejam realizadas na presença do PSS, surpreendentemente não há estudos que correlacionem as propriedades das soluções polieletrólíticas (neste caso as do PSS) com o comportamento das dispersões durante ou depois da polimerização.

Sabe-se que as interações eletrostáticas no polieletrólito em solução fazem com que suas propriedades sejam diferentes às das dos polímeros neutros.[69] Além disso, está bem estabelecido na literatura de polieletrólitos, que a adição de sais a tais soluções modifica as dinâmicas moleculares e conformacionais das cadeias carregadas. Como na polimerização do PEDOT:PSS estão envolvidos fenômenos abrangidos nas teorias dos polieletrólitos, se faz necessária a revisão dos conceitos básicos desenvolvidos para sistemas poliméricos carregados.

2.4.1 Polieletrólitos em solução

As soluções polieletrólíticas são sistemas que podem ser considerados multicomponentes, pois nelas coexistem moléculas do solvente, cadeias poliméricas carregadas e os contraíons. Assim, as propriedades e dinâmicas coletivas destas soluções dependem de vários fatores, como: a concentração do polímero, a interação eletrostática entre cargas, a interação mero-solvente e as interações entre cargas e moléculas de solvente.[69], [70], [73], [74] Um dos modelos teóricos que tem sido utilizados para descrever a conformação de cadeias polieletrólíticas em solução é o modelo de escalamento “*scaling model*” proposto por De Gennes et al.[69], [73], [75] Eles indicaram que os polieletrólitos em solução apresentam três regimes que estão definidos pela força iônica absoluta da solução. Em cada regime o comportamento do polieletrólito é diferente e dependente da concentração do poli-íon na solução. Nas concentrações mais baixas (regime diluído), as cadeias do polieletrólito ficam separadas e estendidas. Aqui, as cargas Coulombianas dispostas ao longo da cadeia provocam a formação de regiões ou “bolhas eletrostáticas”, como apresentadas na Figura 16. Os segmentos de cadeia (g_e) que estão dentro de uma bolha com diâmetro (D_e), não sofrem deformações associadas às interações eletrostáticas, pois elas não são o suficientemente fortes para a perturbação local da cadeia. Por outro lado, as interações entre bolhas são governadas pelas forças Coulombianas de repulsão, as quais provocam a extensão da cadeia polieletrólítica em solução (R_e). Esse fenômeno é denominado como rigidez eletrostática.

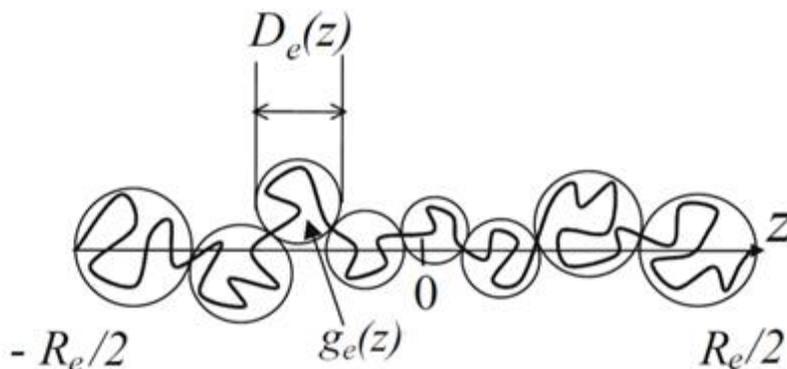


Figura 16. Representação esquemática da cadeia polieletrólítica em solução, com a formação das bolhas eletrostáticas.[69] $g_e(z) \approx \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kTb}\right)^{-2/3} f^{-4/3}$; $D_e(z) \approx b \left(\frac{e^2}{kT\epsilon b}\right)^{-1/3} f^{-2/3}$; $R_e \approx \frac{N}{g_e} D_e$, sendo e = carga elementar, k = constante de Boltzmann, T = Temperatura absoluta, ϵ = constante dielétrica do solvente, ϵ_0 = constante de permissividade do vácuo, b = comprimento de Kuhn dos meros, f = fração de unidades carregadas e N = grau de polimerização.

Acima da concentração de sobreposição (*overlap concentration*, $c^* \approx N/R_e^3$), a distância entre as cadeias estendidas torna-se comparável com o tamanho delas, fazendo com que não seja mais possível sua livre orientação.[69], [70] Como mostrado na Figura 17, neste regime “semidiluído” as cadeias do polieletrólito ficam mais próximas e formam malhas com tamanho médio ξ , chamadas também como a distância de correlação (*correlation length*).

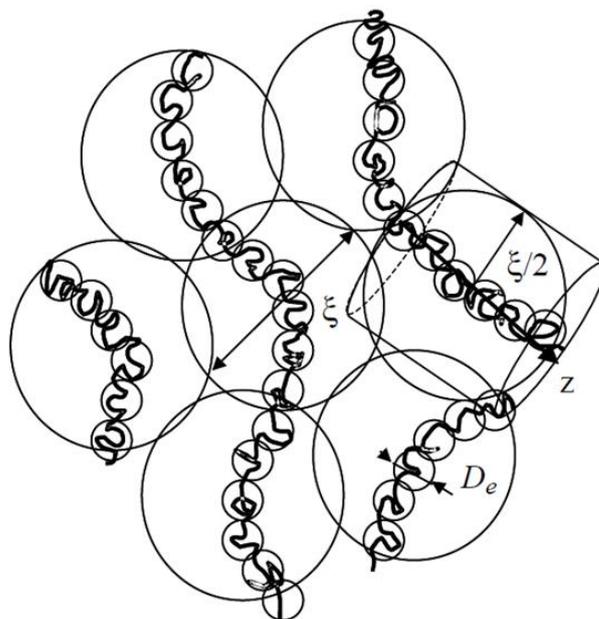


Figura 17. Representação esquemática de uma solução semidiluída de um polieletrólito.[69]

A distância ξ desempenha um papel importante nas propriedades da solução do polieletrólito, além disso, ela diminui com o aumento da concentração do polímero,

$\xi = \left(\frac{cD_e}{g_e}\right)^{-1/2}$. No volume descrito pela distância de correlação, ξ^3 , a carga total é igual a zero, já que os segmentos de cadeia carregados são compensados pelos contraíons que estão dentro do volume de correlação. Assim, a solução semidiluída tem eletro-neutralidade nesta escala de comprimento, bem como nas escalas de comprimento maior. Em soluções com concentrações mais altas, as cadeias do polieletrólito começam a se sobrepor (c_b), diminuindo a distância de correlação ξ até atingir o tamanho das bolhas eletrostáticas (D_e), $C_b \approx g_e/D_e^3$. Acima da concentração c_b , as propriedades das soluções de polieletrólitos são similares às de soluções de polímeros neutros.

Medidas estáticas e dinâmicas de espalhamento de luz (*static and dynamic light scattering*, SLS e DLS) revelaram que a conformação e as propriedades das soluções de polieletrólitos são mais complexas do que o descrito pelo modelo de escalamento. Está bem estabelecido na literatura que soluções polieletrólíticas semidiluídas podem apresentar dois processos de difusão:[74] O primeiro está associado às relaxações coletivas surgidas do acoplamento eletrostático entre os meros carregados e os contraíons. Este processo é chamado do modo “rápido” de relaxamento. O coeficiente de difusão rápida D_f , quando medido através do DLS, mostra-se independente à variação no peso molecular e à concentração do polieletrólito, comportamento que diverge das previsões feitas pelo modelo de escalamento.[76] Por outro lado, o chamado modo “lento” de relaxação tem associado o coeficiente de difusão, D_s , que tipicamente é várias ordens de grandeza menor do que o D_f . D_s depende do peso molecular do polieletrólito e da sua concentração na solução. O modo lento é atribuído à presença de agregados ou clusters formados por cadeias carregadas, decorrentes das interações dipolo-dipolo que surgem entre elas. As forças intermoleculares dipolo-dipolo são causadas pela condensação dos contraíons sobre as cadeias polieletrólíticas em solução, como mostrado a continuação.[74]

2.4.2 Condensação de contraíons nos polieletrólitos

Idealmente quando as cadeias polieletrólíticas entram em contato com o solvente, todos os grupos carregados ficam ionizados. Por exemplo no caso do PSS os grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) dissociar-se-iam completamente nos ânions ($-\text{SO}_3^-$) e em seus contraíons (H^+). Porém, mesmo nos polieletrólitos mais fortes, o grau de ionização de cada mero carregado é menor do que 100%.[73] Isto acontece porque a constante dielétrica do solvente (ϵ) nas vizinhanças do grupo ionizável da cadeia

polimérica é menor quando comparada com a (ϵ) “percebida” por um grupo sulfônico “solto”, pois no caso do polieletrólito, o grupo ionizável estará ancorado a uma estrutura molecular apolar, como é o caso da cadeia de poliestireno do PSS.[77] Desta forma, os contraíons que não são liberados na solução durante a ionização ficam condensados sobre a cadeia polieletrólítica, como mostrado na Figura 18. Assim, através dos contraíons condensados surgem interações dipolo-dipolo entre as cadeias dos polieletrólitos, como mostrado também na Figura 18.

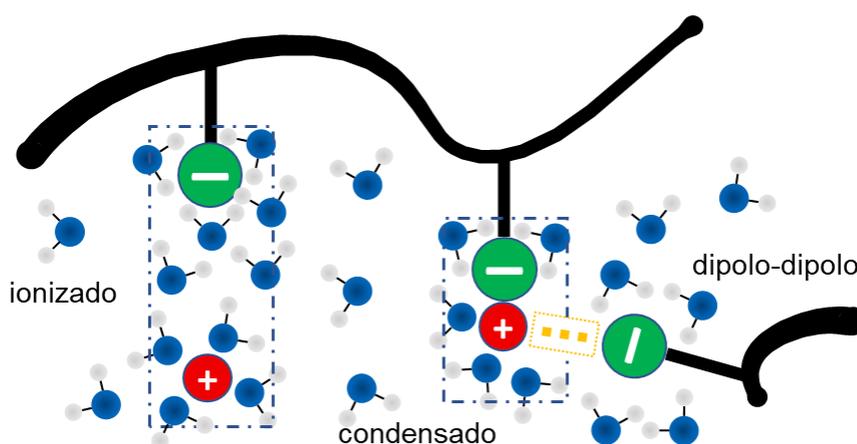


Figura 18. Representação esquemática de uma cadeia polieletrólítica com um grupo ionizado e outro condensado. Se apresenta também a formação de uma interação dipolo-dipolo entre duas cadeias devido à presença de um par iônico condensado.

A condensação dos contraíons aumenta com a concentração do polieletrólito. Em uma solução de polieletrólito muito diluída, a penalidade entrópica para a condensação do contraíon é muito alta e quase todos os contraíons dissociam-se das cadeias e deixando os grupos ionizados. No entanto, à medida que a concentração do polímero aumenta, a penalidade entrópica do contraíon diminui, resultando em um aumento gradual no número de contraíons condensados.[69], [73] O efeito da condensação dos contraíons é tão relevante que pode levar à contração e até o colapso da cadeia polieletrólítica.[78]

2.4.3 Polieletrólitos em soluções salinas

Os estudos teóricos e experimentais de soluções polieletrólíticas tem sido de considerável interesse, pois deles surgiram as correlações fundamentais entre as interações eletrostáticas e os sistemas poliméricos carregados. Neste trabalho, porém, é ainda mais importante discutir os efeitos da adição de sais nestas soluções. A obtenção do PEDOT:PSS é feita pela ação de sais oxidantes como os persulfatos ($S_2O_8^{2-}$), que de acordo com o reportado na literatura, pode modificar

consideravelmente a conformação das cadeias do PSS e conseqüentemente as propriedades do PEC condutor.

Teoricamente, ao adicionar íons de sal a uma solução polieletrólítica pode-se apresentar o que na literatura se conhece como blindagem de Debye (do inglês *Debye screening*) das repulsões eletrostáticas dos grupos carregados da cadeia. Os íons do sal ficam posicionados a uma certa distância dos grupos carregados, fazendo com que as forças Coulombianas de repulsão desapareçam gradativamente. Essa distância crítica se denomina como o comprimento Debye de uma solução, $r_D = (8\pi l_B c_s)^{-1/2}$, com concentração de sal monovalente, c_s . l_B é o comprimento de Bjerrum, $l_B = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T$, que é a distância na qual a energia das interações eletrostáticas entre duas cargas fundamentais e , em um meio com a constante dielétrica ϵ , é igual à energia térmica $k_B T$. Desta forma, uma cadeia polieletrólítica não vai sentir a presença dos íons do sal se o comprimento de Debye (r_D) for muito maior do que o tamanho da cadeia (R_e). Por outro lado, em elevadas concentrações de sal, onde o comprimento de Debye r_D é menor do que o tamanho das bolhas eletrostáticas (D_e), as interações eletrostáticas de repulsão ficam blindadas, o que resulta na contração das cadeias do polieletrólito. Eventualmente, em altas concentrações de sal, as cadeias do polieletrólito se comportam de maneira semelhante a macromoléculas neutras e flexíveis solubilizadas em solventes θ . [69], [70]

Estudos da dinâmica das soluções polieletrólíticas feitos através de DLS, mostraram que ao aumentar a concentração de sal ocorre o que tem sido denominado como a transição “ordinária-extraordinária”. [76] No comportamento “ordinário”, o coeficiente de difusão D diminui ao aumentar a concentração do sal c_s da solução. O que indica a produção de agregados maiores ao aumentar c_s . Por outro lado, encontrou-se que soluções com baixíssima concentração de sal apresentam coeficientes de difusão D com valores de grandeza menores comparados com os das soluções com alta concentração de sal. Isto significaria que à menor concentração de sal, são obtidos agregados de tamanho maior na solução polieletrólítica. Não entanto, não é “lógico” pensar que as cadeias carregadas com cargas iguais e, portanto, com repulsão eletrostática entre elas, formem agregados maiores quando se diminui a concentração c_s . Em vista desta aparente contradição, este comportamento é conhecido como o modo “extraordinário”. [74] Os modos de difusão correspondentes aos comportamentos ordinário e extraordinário também são chamados de modos “rápido” e “lento”, com seus respectivos coeficientes de difusão D_f e D_s . Note-se que

estes dois coeficientes de difusão já foram mencionados na seção sobre polieletrólitos em solução, onde o D_f está associado às relaxações coletivas surgidas do acoplamento eletrostático entre os meros carregados e os contraíons. O D_s é originado pelos agregados formados pelos segmentos polieletrólíticos. Desta forma, podem ser identificados dois mecanismos de contração da cadeia polieletrólítica: o primeiro, pela condensação dos contraíons sobre as cadeias e o segundo, pela blindagem eletrostática causada pela adição de sal.

2.4.4 Complexação de Polieletrólitos

Ao misturar soluções de dois polieletrólitos com cargas opostas, forma-se um polieletrólito complexo (PEC).[79] A força motriz para que dois polímeros com cargas opostas formem um complexo surge da combinação das atrações eletrostáticas e das liberações dos contraíons das cadeias polieletrólíticas.[77] Porém, a força motriz dominante para a complexação não está associada às mudanças entálpicas da atração eletrostática, mas sim às mudanças entrópicas favoráveis decorrentes da liberação de contraíons das cadeias de polieletrólitos participantes. Segundo o modelo de escalamento,[80] as bolhas eletrostáticas dos policátions e dos poliânions atraem-se para produzir um PEC ou coacervado. Se as bolhas eletrostáticas forem do mesmo tamanho, forma-se um coacervado simétrico. Por outro lado, se houver diferença na densidade de cargas ao longo da cadeia dos polieletrólitos, haverá a formação de um coacervado assimétrico, como se apresenta na Figura 19.

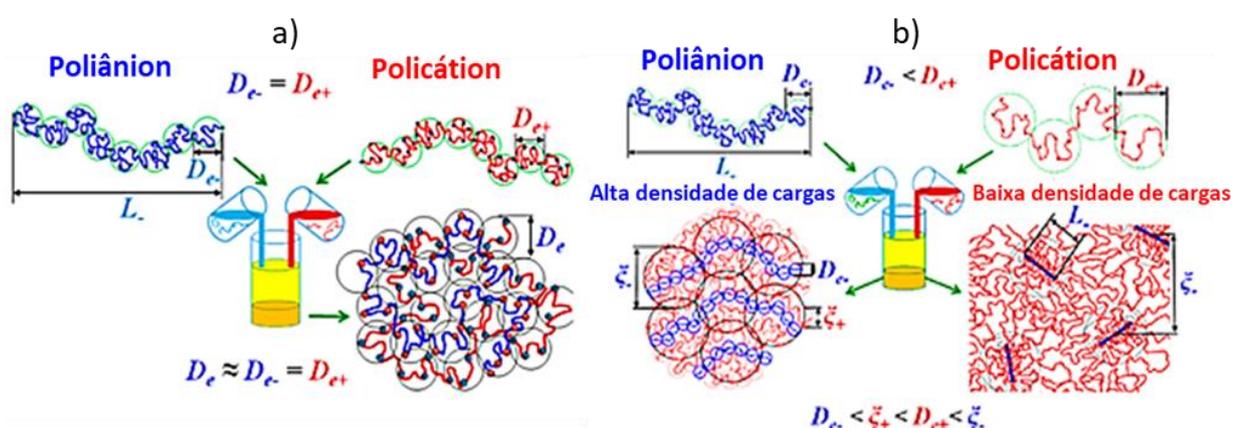


Figura 19a. Complexação de um policátion e um poliânion com iguais densidades de cargas para formar um coacervado simétrico, **b.** Dois casos de complexação entre um policátion e um poliânion com densidades de cargas diferentes para formar um coacervado assimétrico. $L = 2R_e$, ξ é o comprimento de correlação, definido como a distância média entre meros de cadeias vizinhas.[80]

Geralmente, a mistura estequiométrica de poliânions e policátions leva à precipitação dos coacervados, pois o complexo resultante não terá cargas livres que permitam a extensão da cadeia.[81] No entanto, se a mistura for não-estequiométrica, pode-se formar complexos na forma de partículas de gel dispersos no solvente.[47] Em geral, a adição de sais torna instáveis os complexos. Nos PECs não estequiométricos o polieletrólito em excesso é chamado de hospedeiro (*host polyelectrolyte, HPE*) e o polieletrólito em falta é o hospede (*guest polyelectrolyte, GPE*). O PEDOT:PSS é amplamente aceito como PEC não estequiométrico, com o PEDOT sendo o GPE e o PSS o HPE.[47] No qual, o excesso de ânions ($-\text{SO}_3^-$) gera a repulsão eletrostática que permite a estabilização do complexo em solução aquosa.[54] Os atuais modelos de complexação são concebidos para polieletrólitos ionizáveis por dissociação e com grau de polimerização já definido,[80]–[83] desta forma, a complexação do PEDOT:PSS é um tópico que ainda deve ser estudado. Como mencionado anteriormente, a dopagem do PEDOT no PEDOT:PSS é concomitante com o crescimento da cadeia condutora.

3 MÉTODOS

A continuação se apresenta, de forma sucinta, os princípios gerais das técnicas de caracterização utilizadas nesta Tese.

3.1 Espectroscopia de XPS

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) é uma técnica usada para determinar a composição química, o estado de oxidação e o número de coordenação dos átomos da camada mais superficial da amostra (1-10 nm).[84] O princípio da técnica é o efeito fotoelétrico, que pode ser ilustrado através da Figura 20. Quando um fóton, com energias no intervalo de 100 eV à 100 keV, atinge um átomo do material, a energia transportada pelo fóton ($h\nu$) é absorvida pelos elétrons mais internos dos elementos que compõe a amostra, fazendo com que o átomo transacione para seu estado excitado (ou, até mesmo, seja ionizado).

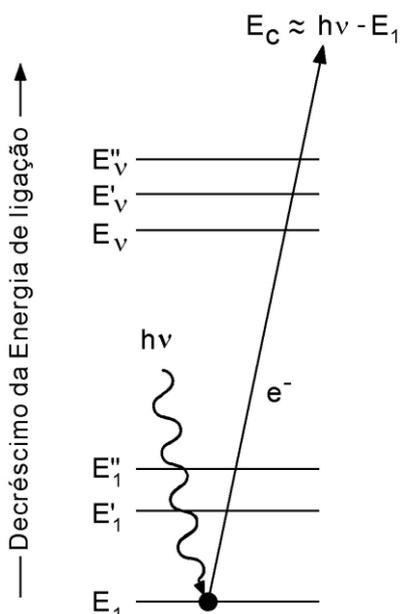


Figura 20. Representação esquemática do processo XPS, as três linhas de baixo, E_1 , E'_1 e E''_1 , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, E_v , E'_v e E''_v , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada. Adaptada da Ref[84].

A relaxação do átomo se dá pela ejeção de um elétron do seu orbital atômico. Esses elétrons ejetados são chamados de fotoelétrons, provenientes das camadas eletrônicas mais internas do átomo.[84] A energia cinética dos fotoelétrons ejetados (E_c) pode ser medida usando um detector de elétrons. E_c depende da energia do fóton

incidente ($h\nu$) e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein: $E_c = h\nu - E_1 - \phi$ (1), sendo E_1 a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e ϕ a função-trabalho do espectrômetro. No XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons em função de suas energias cinéticas E_c , e, normalmente, os espectros XPS são apresentados em função das energias de ligação E_1 .

No espectro XPS, a intensidade de cada pico é proporcional à concentração do elemento correspondente. A técnica de XPS é altamente sensível, podendo detectar elementos em concentrações de até 0.1% de presença atômica na camada superficial da amostra analisada. É também uma técnica não destrutiva, o que significa que pode ser utilizada para analisar a mesma amostra repetidamente sem danificá-la. Também podem ser obtidos os espectros de alta resolução, nos quais são feitas varreduras em faixas energéticas mais estreitas, correspondentes às energias de ligação de cada elemento presente no material. Tais espectros podem ser usados para identificar os elementos e determinar sua proporção relativa na amostra. Além disso, a largura e a forma dos picos podem fornecer informações sobre o estado eletrônico dos átomos, como sua valência, estado de oxidação e ligações químicas. Para analisar estes espectros de XPS, é importante considerar a separação spin-órbita nos dubletos. Quando há um elétron desemparelhado em um orbital degenerado (p, d, f), o momento angular de spin, S, e o momento angular orbital, L, podem combinar-se de várias maneiras, produzindo novos estados caracterizados pelo momento angular total do elétron, J. O valor de J é dado por $J = L + S$. É importante notar que cada nível com $J \geq 1$ possui dois subníveis, pois S pode ser $\pm \frac{1}{2}$, e isso causa uma separação de energia conhecida como separação spin-órbita.[84] Portanto, ao analisar espectros XPS, é crucial levar em conta a separação spin-órbita em dubletos para interpretar corretamente os dados.

No caso do PEDOT:PSS, a espectroscopia XPS tem sido amplamente utilizada para estudar a composição química dos filmes condutores. Os espectros XPS de filmes de PEDOT:PSS observa-se, basicamente, os sinais dos níveis energéticos S(2p), O(1s) e do C(1s), que correspondem aos átomos da estrutura química do complexo.[85] Nos espectros de alta resolução é possível distinguir os fotoelétrons provenientes dos níveis S(2p) e O(1s) do PEDOT ou PSS, devido às diferenças nos respectivos ambientes químicos. Como o enxofre do PSS está localizado em um ambiente altamente eletronegativo devido à presença de três átomos de oxigênio

circundantes, o sinal medido para seu nível S(2p) apresenta energias de ligação mais altas (167-173 eV). Já o sinal S(2p) do PEDOT aparece em energias de ligação mais baixas (162-167 eV) devido às ligações do enxofre com os carbonos na unidade de tiófeno.[85], [86] Utilizando a razão entre as intensidades dos picos S(2p), pode se determinar a razão molar entre PSS e PEDOT.[47] Por outro lado, a baixa penetração do raio-X no material pode influenciar o resultado da composição dada pelo XPS. A diferença de densidades entre o PEDOT ($\rho_{\text{PEDOT}} = 1.47 \text{ g/cm}^3$)[87] e o PSS ($\rho_{\text{PSS}} = 1.36 \text{ g/cm}^3$)[87] pode gerar filmes não uniformes ao longo da espessura, com PEDOT concentrado nas camadas inferiores e PSS nas superiores. Por isto, a confecção de filmes de PEDOT:PSS para análise XPS deve consistir em uma deposição e secagem rápida das tintas. Alternativamente, pode-se utilizar estratégias de realizar medidas de XPS em diferentes espessuras (profundidades) do filme analisado. Para tal, alguns equipamentos comerciais de XPS possuem a habilidade de “bombardear” as amostras com átomos de argônio ou C60, abrindo “valas” pelo filme analisado, e expondo camadas mais internas. Porém, no caso de polímeros, o uso de tal estratégia pode trazer informações errôneas associadas à danificação da estrutura polimérica causada pela energia do impacto dos íons de argônio.[88]

3.2 Espectroscopia UV-Vis

Quando a radiação ultravioleta e visível atinge uma superfície, esta pode interagir com a matéria de diferentes maneiras: Por exemplo, a radiação pode ser transmitida, refletida e/ou absorvida. No caso da radiação absorvida, ela pode, posteriormente, decair não-radiativamente, (através do aumento da vibração de rede), ou ser reemitida em um processo denominado de fotoluminescência ou fosforescência. Se a frequência da radiação incidente corresponder à diferença energética de uma transição entre dois níveis de energia, essa frequência específica é absorvida pelo material, causando uma excitação de ressonância que gera uma variação na distribuição da densidade eletrônica[89], [90]. Esse efeito pode ser representado pela relação a seguir, oriunda do modelo atômico de Bohr:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Aqui, E_1 é a energia inicial, e E_2 é a energia final dos níveis; h = constante de Planck ($6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$); c = velocidade da luz no vácuo ($2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$); ν = frequência;

λ = comprimento de onda. Este fenômeno causa, no caso da espectroscopia eletrônica, uma variação na distribuição da densidade eletrônica nos orbitais mais externos de um átomo individual ou, em orbitais moleculares, uma transição eletrônica dos níveis ocupados para os níveis desocupados. A relação de Bohr conecta os níveis de energia eletrônica atômica ou molecular com a frequência da radiação incidente.

Em geral, quando a matéria absorve parte da radiação incidente e é excitada para níveis de energia mais altos, resulta em um estado não estável, no qual a espécie tende a retornar ao seu equilíbrio inicial. O equilíbrio inicial ou estado fundamental pode ser alcançado por meio de processos de "desativação" que podem ocorrer de várias maneiras: 1) sem emissão de radiação (por exemplo, conversão interna de energia para obter um equilíbrio térmico, ou seja, dissipação como calor); 2) com emissão espontânea de radiação com uma energia menor do que a da radiação absorvida (fluorescência, fosforescência); e 3) com outros tipos de processos, a exemplo, eventos fotoquímicos. Dependendo do ambiente molecular e do processo de "desativação", os estados excitados podem existir por 10^{-13} até 10^{-3} segundos. Lambert e Beer desenvolveram a lei de Beer-Lambert para materiais absorventes em meio homogêneo diluído, que correlaciona a absorvância com a concentração e espessura da espécie absorvente, como se apresenta na Figura 21.

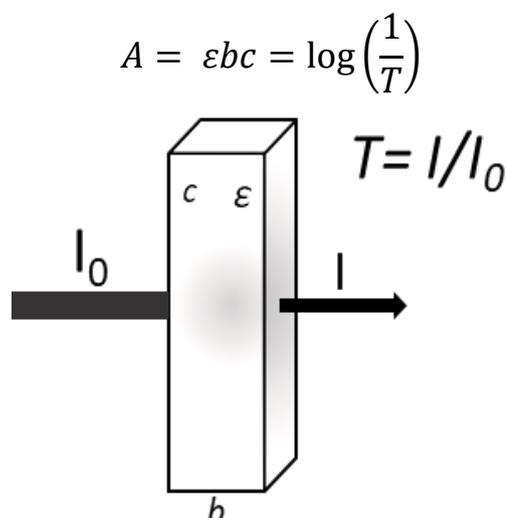


Figura 21. Representação do processo de Absorção de uma amostra com A = absorvância; ϵ = absorvância molar ou coeficiente de absorção molar do material; b = espessura da amostra; c = concentração; T = Transmitância.

Nesta relação, A é a absorvância, ϵ é a absorvância molar do material, b , a espessura da amostra, c sua concentração e T é a transmitância da radiação pela amostra. Na espectroscopia UV-Vis, um feixe de luz com uma faixa de comprimentos

de onda, normalmente entre 190-1000 nm, é passado através da amostra, e a quantidade de luz que é absorvida ou transmitida pela amostra é medida usando um detector. A absorção ou transmissão da luz é medida em função do comprimento de onda, e o espectro resultante é referido como um espectro de absorção ou transmissão. O espectro traduz os comprimentos de onda em que a amostra absorve ou transmite mais luz, bem como a intensidade da absorção ou transmissão. A espectroscopia UV-Vis tem sido um método bastante utilizado para a investigação da estrutura eletrônica de polímeros condutores, pois permite diferenciar os níveis de oxidação, desde o polímero no estado oxidado até o estado reduzido.[5], [91]

O espectro de absorção do EDOT atinge seu pico em 260 nm. Tal máximo de absorção se desloca consideravelmente para energias de fóton menores quando o sistema π conjugado do EDOT se estende a segmentos oligoméricos superiores de 3 a 6 meros de EDOT.[47] A absorção do PEDOT:PSS é parecida à absorção do PEDOT quimicamente polimerizado *in situ*, sem o PSS. No entanto, absorções em 195 e 225 nm, que estão presentes no espectro UV-Vis do PEDOT:PSS, aparecem também no PSS puro. Tais sinais são atribuídos às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis de benzeno no PSS.[47] Uma das características mais relevantes no espectro de PEDOT:PSS é a banda larga de absorção que começa na região visível e estende-se ao no infravermelho (espectroscopia UV-Vis-NIR). Para tintas com alto nível de dopagem, a absorção apresenta um sinal amplo em comprimentos de onda acima ~ 900 nm, associada à absorção dos pólarons no polímero conjugado. A outra banda de absorção que começa em ~ 1100 nm e estende-se até o infravermelho próximo, está associada aos bipólarons na cadeia de PEDOT.[27] À medida que o nível de oxidação/dopagem do PEDOT:PSS é reduzido, a intensidade do sinal dos bipólarons é reduzida e um novo pico amplo centrado em $\lambda \approx 600$ nm começa a se desenvolver. Este pico é atribuído à absorção exclusivamente de PEDOT neutro, o qual vai aparecendo quando o número de portadores de carga vai diminuindo.[92]

3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica consiste na passagem de radiação IR através de uma amostra que vai absorber e transmitir. Na espectroscopia IR, parte da radiação IR é absorvida pela amostra, enquanto o restante é transmitido. O espectro resultante permite a análise

da estrutura molecular da amostra. A região IR é dividida em três áreas: IR próximo ($12.800 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$), IR médio ($4.000-300 \text{ cm}^{-1}$) e IR distante ($300 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Os fótons da faixa do IR têm a energia suficiente para fazer vibrar os grupos de átomos com relação às ligações que os conectam. Assim como no caso das transições eletrônicas, as transições vibracionais têm energias distintas, e as moléculas podem absorver radiação IR apenas em comprimentos de onda e frequências específicos. As ligações químicas vibram em frequências características, e quando expostas à radiação IR, absorvem a radiação em frequências que correspondem a seus modos de vibração. A transformada de Fourier (FT) é uma técnica matemática usada para decodificar o sinal do interferograma em frequências individuais para análise. A transformada é realizada por um computador que, em seguida, apresenta as informações espectrais. Para a análise quantitativa da espectrometria de absorção IR é também utilizada a lei de Beer-Lambert.

O requisito fundamental para a atividade no IR é que deve haver uma mudança no momento de dipolo durante a vibração da molécula ou do grupo funcional.[93] A energia potencial molecular pode ser descrita usando o modelo básico do oscilador harmônico simples. Também são usados modelos modificados para descrever a anarmonicidade de muitas das frequências características que podem ser atribuídas a combinações de átomos dentro de uma molécula. Na Equação 3 é mostrada a relação entre a frequência vibracional e a constante de força,

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

Onde ν é a frequência de vibração fundamental, k é a constante de força e μ é a massa reduzida. A equação fornece uma ligação entre a força da ligação covalente entre dois átomos (ou fragmentos moleculares), a massa dos átomos interagindo (fragmentos moleculares) e a frequência de vibração. Não obstante, este modelo não leva em conta a repulsão e atração da nuvem de elétrons nos extremos da vibração e não adapta o conceito de dissociação de ligação em níveis elevados de energia absorvida. Existem dois tipos diferentes de modos vibracionais: aqueles onde as vibrações podem envolver uma mudança no comprimento da ligação (estiramento, *stretching*) ou que tem mudança no ângulo de ligação (dobramento, *bending*). As

vibrações de dobramento são frequentemente subdivididas em modos de tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), abano (*wagging*) e torção (*twisting*).[93]

Em polímeros dopados, o espectro vibracional apresenta alguns comportamentos diferentes, comparados com os dos polímeros neutros. Estas diferenças são causadas pelo forte acoplamento elétron-fônon no sistema quase unidimensional das cadeias dopadas. Assim, os espectros de infravermelho de polímeros carregados são dominados por novas bandas infravermelhas induzidas pela dopagem, as chamadas bandas de vibração ativa no infravermelho (*infrared active vibration*, IRAV), as quais aumentam em intensidade com o aumento da dopagem.[94] No caso do PEDOT:PSS a espectroscopia vibracional por FTIR tem sido utilizada na identificação dos grupos constituintes dos polímeros, como é o caso das ligações (C=C), (C-C), (C-O-C), (C-S) e (C-S-C). Por outro lado, nos espectros IR do politiofeno se apresentam as bandas de absorção em $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 790\text{ cm}^{-1}$, associadas às vibrações de dobramento fora do plano do grupo CH do 2-tiofeno (I_2) e do 2,5-tiofeno ($I_{2,5}$), respetivamente.[95] Desta forma, a razão das intensidades ($I_{2,5}/I_2$) entre os tiofenos mono e bi substituídos por ser utilizado como medida para determinar o grau de polimerização das cadeias de politiofeno. Em algumas publicações tem se utilizado esta razão para apontar qualitativamente o tamanho das cadeias de PEDOT no PEDOT:PSS, sendo que $I_{2,5}/I_2$ maiores indicaria maiores tamanhos de cadeia.[22], [96] Não obstante, é importante levar em consideração que os sistemas politiofeno e PEDOT:PSS são diferentes: a estrutura do EDOT é diferente ao tiofeno, além disso, o politiofeno é neutro, enquanto o PEDOT está dopado e pode ter influências das IRAV no espectro de absorção IR.

3.4 Espectroscopia Raman

Quando um fóton é absorvido durante a interação com a matéria, é necessário que este tenha energias similares aos dos níveis eletrônicos do sistema analisado. Em contraste, se ocorre espalhamento não há necessidade deste “encontro” apresentar ressonância energética. Aqui, o campo eletromagnético da luz interage com a rede cristalina ou com a molécula, provocando a distorção da nuvem de elétrons e alterando a polarização das espécies envolvidas levando-as a estados virtuais. O estado virtual é de curta duração e eventualmente decai, deixando o elétron num nível eletrônico real, enquanto um fóton deixa o sistema. Se a energia do fóton espalhado for igual à do fóton incidente, se diz que o espalhamento é elástico (conhecido como

espalhamento de Rayleigh). Caso contrário, é inelástico, e a diferença de energia entre os níveis eletrônicos inicial e final determina a perda ou ganho de energia do fóton. Se o fóton que sai tem energia menor do que o que entrou, é um espalhamento Stokes, se é o caso oposto é um espalhamento anti-Stokes. A diferença de energia entre os fótons que chegam e os que saem é conhecida como "deslocamento Raman".[97] Para que o efeito Raman aconteça, o fóton incidente tem que apresentar mudanças em seu dipolo elétrico durante a interação com os modos vibracionais e rotacionais da amostra. Se assim ocorrer, a amostra é dita ativa para espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman, junto com a espectroscopia de infravermelho IR são utilizadas para analisar a estrutura molecular, ambas são espectroscopias vibracionais e são consideradas complementares. Quando uma molécula absorve radiação infravermelha ou espalha luz, ela sofre uma mudança em sua energia vibracional. Isso resulta na excitação de modos vibracionais, que podem ser simétricos ou assimétricos, dependendo da simetria da molécula. Quando uma molécula sofre uma transição vibracional que resulta em uma mudança em seu momento de dipolo, se diz que ela é IR ativa. Isso significa que a molécula pode absorver a radiação IR e produzir um espectro de IR. Por outro lado, quando uma molécula sofre uma transição vibracional que resulta em uma mudança na sua polarizabilidade, se diz que ela é Raman ativa. Isso significa que a molécula pode espalhar a luz e produzir espectros Raman.[97], [98]

O espalhamento Raman é geralmente um processo de baixa intensidade, o que limita a detecção de sinais vindos do espalhamento. Vários métodos podem ser usados para aumentar a intensidade do Raman sem necessidade de aumentar a potência do laser incidente. Por exemplo, colocar a amostra em uma superfície de metal. Este efeito é chamado de efeito Raman intensificado por superfície (SERS, do inglês *Surface-Enhanced Raman Scattering*). A Figura 22 ilustra o efeito SERS, onde o campo elétrico é amplificado devido à ressonância plasmônica localizada no metal. O campo elétrico "amplificado" interage com a molécula e aumenta o sinal de espalhamento Raman em várias ordens de grandeza, tornando possível detectar e analisar moléculas em baixas concentrações. Os materiais mais comuns usados para fabricar substratos SERS são ouro e prata por causa de sua boa resposta plasmônica.[97], [98]

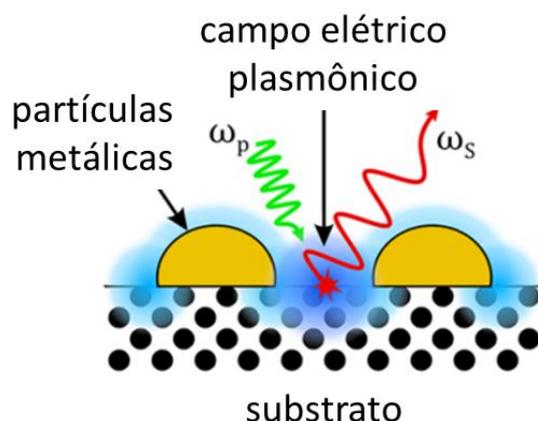


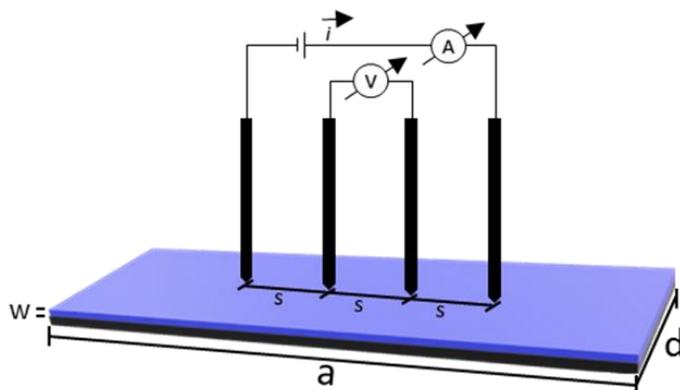
Figura 22. Representação esquemática do Raman intensificado por superfície (SERS), ω_p e ω_s são as frequências dos fótons incidentes e espalhados, respectivamente.[98]

3.5 Método de 4-pontas

A correta determinação da condutividade é uma das principais tarefas no estudo das propriedades elétricas dos polímeros condutores. A utilização de métodos ou equipamentos não apropriados para tal, pode levar a interpretação errônea dos resultados vindos dos experimentos. Existem vários métodos para o cálculo e a determinação da resistividade/condutividade em sólidos. Neste trabalho escolheu-se o método de 4-pontas, em linha, no qual são usadas duas pontas externas para aplicar corrente elétrica (I) e as outras duas pontas internas para monitorar a tensão (V). Utilizando este método as resistências associadas ao contato entre ponta/amostra e à propagação da corrente quando flui da ponta para o interior da amostra, tornam-se muito pequenas e podem ser desprezadas no cálculo da resistividade da amostra.[99] Este método é o mais utilizado para determinar as propriedades elétricas de condutores metálicos e semicondutores. As amostras utilizadas podem ser cilíndricas, circulares, quadradas, além disso, podem ser utilizadas amostras depositadas sobre substratos condutores ou isolantes. Neste método é necessário a aplicação de fatores de correção, que dependem da geometria da amostra e são necessários para corrigir efeitos da espessura, efeitos de fronteira e efeitos da localização das pontas. Na Figura 23 se apresenta esquematicamente o arranjo experimental da sonda de 4-pontas. Nesta Tese, foram utilizadas amostras retangulares de comprimento e largura finita, depositadas sobre vidro. Além disso, a espessura (w) das amostras é menor do que a separação das pontas (s), sendo $w < 4/10s$. Assim a resistividade (ρ) é ser igual a:

$$\rho = \frac{V}{i} w F_3 \quad (4)$$

Onde o F_3 é o fator de correção para a geometria escolhida. Para o cálculo de F_3 e de demais fatores de correção é necessária a resolução de algumas equações, que por sair do objetivo desta tese não são apresentados. Na Referência[99] são apresentados todos os cálculos para vários tipos de amostra e de substrato.



Valores de F_3

d/s	$a/d = 2$
1.5	1.4788
1.75	1.7196
2	1.9454
2.5	2.3532

Figura 23. Representação do método de 4-pontos. Também se apresentam os valores de F_3 para várias geometrias.

3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na microscopia de força atômica, um pequeno cantiléver com ponta é utilizado para escanear a superfície de uma amostra. À medida que a ponta interage com a superfície, as forças entre a ponta e a superfície fazem com que o cantiléver se deflita. A deflexão é detectada por um feixe de laser que é refletido na parte traseira do cantiléver, o qual é focado em um fotodetector sensível à posição. O fotodetector detecta a posição do feixe refletido, que corresponde à deflexão do cantiléver, e produz uma imagem da superfície da amostra. As forças típicas entre a ponta da sondagem e a amostra variam de 10^{-11} a 10^{-6} N. Levando em consideração que a força de interação entre dois átomos covalentemente ligados está na ordem de 10^{-9} N em separações na escala de Angströms, a utilização desta técnica permite a construção de imagens sem necessidade de destruir a amostra.

Dois regimes de força utilizados na produção de imagens AFM: o de contato e o de não contato.[100] Quando o microscópio é operado em modo não contato, a separação entre a ponta e a amostra está ao redor de 10 a 100 nm. Desta forma, as forças como as de van der Waals, eletrostáticas, magnéticas ou capilares, podem ser

detectadas e fornecem informações sobre a topografia da superfície, distribuições de cargas, estrutura de domínios magnéticas, entre outras características. Em separações menores, a ponta entra em contato com a amostra. Nesse modo, as forças de repulsão iônica permitem que a topografia da superfície seja traçada com alta resolução. Nesse caso, resoluções atômicas podem ser alcançadas. Também existe o modo de contato intermitente ou *tapping*, no qual, o cantiléver oscila na sua frequência de ressonância (ou próximo a ela), perto da superfície da amostra. A distância da amostra do cantiléver pode ser controlada usando dois métodos: mantendo a amplitude de oscilação do cantiléver constante (modulação de amplitude, AM) ou mantendo a fase de oscilação do cantiléver constante (modulação de fase, PM). Uma vez que as forças laterais entre ponta-amostra são evitadas por esta técnica, a resolução é tipicamente maior em comparação com o modo de contato clássico AFM, onde a ponta e a amostra estão em contato mecânico direto.[101]

No PEDOT:PSS, as imagens de fase AFM da superfície têm servido para correlacionar as estruturas morfológicas dos filmes com suas propriedades elétricas. Em geral, nas imagens aparecem regiões claras com sinais de fase alta, que podem ser atribuídas a porções mais rígidas do material, o PEDOT, enquanto regiões escuras sinais de baixa fase pode ser atribuídas a uma porção relativamente macia do material, como a matriz de PSS em excesso no caso do complexo PEDOT:PSS. As imagens de fase revelam que a estrutura do PEDOT:PSS consiste numa estrutura emaranhada onde domínios duros e macios estão misturados e com a adição de co-solventes há separação nas fases duras e macios.[5], [47]

3.7 Espalhamento dinâmico de Luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *dynamic light scattering*) é uma técnica usada para o estudo das propriedades de sistemas coloidais, como as soluções polieletrólíticas de PSS e até mesmo as dispersões de PEDOT:PSS. O DLS se vale de duas características dos coloides: o efeito Tyndall (espalhamento da luz pelas partículas) e o movimento Browniano. Como a intensidade da luz que é espalhada em uma suspensão coloidal depende do ângulo de espalhamento e do tempo de observação, existem dois tipos de experimentos: o de espalhamento Estático (SLS, *stactic light scattering*) e o Dinâmico da luz. No DLS mede-se a dependência temporal da intensidade da luz espalhada.[102]

Quando uma luz monocromática coerente é direcionada a uma dispersão de partículas, cada partícula age como um agente espalhador. A distância percorrida pela luz espalhada varia com o tempo, devido ao movimento aleatório (browniano) das partículas na dispersão, resultando em interferências construtivas e destrutivas na luz que sai da amostra. Para medir as flutuações na intensidade da luz espalhada, o DLS está equipado com detectores que medem os sinais de intensidade, $I(t)$. [102], [103] No detector aparecem manchas escuras ou brilhantes, que oscilam aleatoriamente no espaço. Para observar tais manchas, é necessário que a resolução espacial do fotodetector seja alta o suficiente para medir tais flutuações no tempo. A capacidade de detecção da flutuação do sinal $I(t)$ fica em torno de 1kHz a 10MHz, dependendo do equipamento. [103] No DLS mede-se o tempo característico das flutuações na intensidade espalhada, pelo qual é determinado o coeficiente de difusão das partículas que estão em movimento Browniano. Partículas menores se difundem mais rapidamente no meio, resultando em sinais de intensidade que flutuam mais rápido em comparação com partículas maiores, que se difundem mais lentamente, como mostrado na Figura 24.

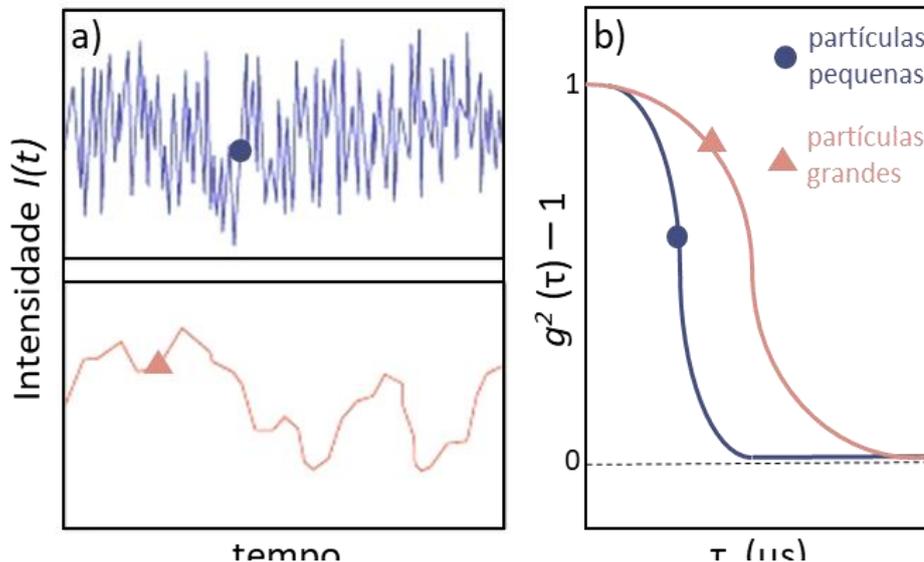


Figura 24a. Representação esquemática da flutuação na intensidade da luz espalhada, **b.** Funções de autocorrelação das $I(t)$ em função do tempo de atraso (*lag time*, τ) para as para partículas grandes e pequenas.

Para a obtenção de informações quantitativas utilizando os sinais de flutuação de luz espalhada, é necessária a aplicação de uma técnica de processamento de dados conhecida como função de autocorrelação. Na autocorrelação da intensidade da luz espalhada se considera um sinal variável no tempo, $I(t)$ monitorado em

diferentes intervalos de tempo. Agora considerando a intensidade espalhada em um tempo arbitrário $I(t)$ e após um tempo de atraso (*lag time*, τ), $I(t+\tau)$, a função de autocorrelação normalizada da intensidade espalhada, $g^2(\tau)$ pode ser escrita como:

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (5)$$

Quando $\tau = 0$, o sinal é perfeitamente correlacionado. Quando $\tau = \infty$, o sinal é perfeitamente não correlacionado.[102] Desta forma, o sinal fica correlacionado, (se não há flutuações em $I(t)$), quando avaliado em curtos períodos de atraso. O decaimento da função de correlação segue uma escala de tempo característica que depende do coeficiente de difusão das partículas espalhadoras presentes na amostra. Para fotodetectores que obedecem à estatística gaussiana, $g^2(\tau)$ está relacionado à função de correlação de primeira ordem do campo elétrico $g^1(\tau)$ através da relação de Siegert:[103]

$$g^1(\tau) = \left[\frac{g^2(\tau) - B}{Bf} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Onde B é a linha de base ~ 1 e f corresponde à média dos primeiros valores na função de correlação $g^2(\tau)$. Na Figura 24.b se apresentam as funções de correção para duas amostras com partículas com tamanhos diferentes. Observe-se que para sinais de flutuação rápida, a função de correlação decai mais rapidamente do que a obtida para flutuações lentas. Na Equação 6, B têm normalmente com valores próximos a 1. A função de correlação do campo elétrico $g^1(\tau)$, para uma suspensão coloidal polidispersa e de partículas esféricas, decai exponencialmente com o um tempo de atraso (denominado de *lag time*, τ), de acordo com a Equação 7:

$$g^{(1)}(\tau) = \sum A_i e^{-D_i q^2 \tau} \quad (7)$$

onde, A_i e D_i , são a amplitude da função de correlação e o coeficiente de difusão translacional de cada tamanho de partícula i , respectivamente. q é o vetor de espalhamento, $q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, onde n é o índice de refração da solução, θ é o ângulo do detector e λ o comprimento de onda da fonte de luz. Assim, igualando as Equações 6 e 7, resulta uma expressão que pode ser usada para realizar os ajustes

multi-exponenciais, com os quais podem ser determinados os valores dos coeficientes de difusão D , das partículas presentes nas soluções coloidais:

$$\left[\frac{g^2(\tau) - B}{Bf} \right]^{1/2} = \sum A_i e^{-D_i q^2 \tau} \quad (8)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 OBTENÇÃO DE TINTAS DE PEDOT:PSS COM DIFERENTES NÍVEIS DE DOPAGEM

4.1.1 Motivação

Uma das mais importantes características dos polímeros conjugados é a facilidade com que suas propriedades optoeletrônicas podem ser modificadas através de reações redox. Os estados polarônicos e bipolarônicos do PEDOT que, na verdade, são unidades de PEDOT oxidadas e estabilizadas pelos contra-íons do sistema, neste caso o PSS⁻, podem ser depletados para assim modificar os níveis de dopagem do material. O PEDOT:PSS pode mudar sua cor, de transparente e eletricamente condutor para azul escuro e eletricamente isolante, após a redução, devido à mudança na concentração dos portadores de carga. Tal redução pode ocorrer quimicamente pela exposição a um agente redutor,[104], [105] ou eletroquimicamente, por um transistor eletroquímico orgânico[49], [106] ou dispositivo eletrocromático.[12] Independentemente do método utilizado para a modificação dos níveis de dopagem dos filmes de PEDOT:PSS, é geralmente utilizada a tinta comercial Clevios™ PH1000 como material de base, fornecido pela Heraeus/Bayer. A alta concentração de portadores de carga em tal tinta comercial dificulta a completa depleção dos pólarons e dos bipólarons na operação do transistor. Desta forma, uma possibilidade para contornar os inconvenientes surgidos a partir da utilização de tintas com alto nível de dopagem, além de permitir o domínio e independência no processo de produção das tintas condutivas, é a síntese de tintas de PEDOT:PSS com densidades de carga controladas. Nesta parte da tese, procurou-se explorar, compreender e dominar o mecanismo de reação do PEDOT:PSS, e determinar o impacto dos parâmetros sintéticos nas propriedades finais da tinta, além de, quando possível, otimizar a rotina sintética para uma determinada aplicação desejada. Aqui, estuda-se, especificamente, o impacto da concentração do agente oxidante (CAO) nas propriedades optoeletrônicas do material. Mostra-se que a densidade de carga do PEDOT:PSS pode ser ajustada variando parâmetros sintéticos acessíveis durante a polimerização oxidativa de PEDOT.

4.1.2 Síntese das tintas de PEDOT:PSS com diferentes níveis de dopagem

Foram sintetizadas tintas de PEDOT:PSS que, de acordo com a razão molar pré-sintética entre o agente oxidante, o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e o monômero, o EDOT, são referidas como 0.5P, 1P, 3P e 5P. Por exemplo, no caso da tinta 0.5P a razão $K_2S_2O_8/EDOT$ é de $0.26/0.52 = 0.5$, como se ilustra na Tabela 1). A rota sintética do PEDOT:PSS utilizada nesta pesquisa está baseada no trabalho de Louwet et al.[62] As dispersões aquosas de PEDOT:PSS foram sintetizadas pela polimerização oxidativa do EDOT (fornecido pela Aldrich) em presença do PSS ($M_w = 75$ kDa, também fornecido pela empresa Aldrich). O agente oxidante e o catalisador utilizados foram o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$, fornecido pela Aldrich) e o sulfato de Ferro (III) penta hidratado ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, fornecido pela Synth), respectivamente.

Para a síntese da tinta 0.5P os procedimentos utilizados foram os seguintes: Em um balão de reação de fundo plano de 50 ml, a 15 ml de água deionizada foram adicionados 72.8 mg (0.52 mmol, 1.0 eq.) de EDOT, 182 mg (0.99 mmol, 1.9 eq.) de PSS e 0.7 mg (1.3 μ mol) de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, que foram agitados mecanicamente durante 10 minutos. Em outro frasco preparou-se a solução do oxidante, onde 69.9 mg (0.26 mmol, 0.5 eq.) de $K_2S_2O_8$ foram dissolvidos em 15 ml de água deionizada. A solução do oxidante foi adicionada ao balão da reação por gotejamento contínuo durante 10 horas, tempo no qual a mistura foi mantida sob agitação contínua à temperatura ambiente. Depois de parar com a adição do oxidante, a mistura manteve a agitação contínua e a temperatura ambiente por 14 horas adicionais, completando 24 horas de reação. A dispersão resultante foi posta em um tubo de diálise (ThermoFisher, MWCO = 3.5 kDa) para ser submetida ao processo de purificação. O tubo de diálise contendo a dispersão foi colocado em 2 litros de água deionizada (dialisato) com o intuito de remover o agente oxidante residual, (além dos monômeros de EDOT que não reagiram e outros produtos secundários da reação). A cada 5 horas a água do dialisato foi renovada até que a água do dialisato não mostrasse nenhuma alteração em sua condutividade. A dispersão final da tinta de PEDOT:PSS foi concentrada por roto-evaporação até ser obtida uma concentração de 1.2% w. A concentração foi determinada pesando os sólidos após secagem de alíquotas de 200 μ l das soluções.

Já as demais tintas, no caso, 1P, 3P, 5P foram sintetizadas obedecendo os mesmos procedimentos acima, exceto, claro, pelas quantidades de CAO. Para a tinta 0.5P, as quantidades de $K_2S_2O_8$ e $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ variaram, dependendo da

quantidade utilizada de EDOT. No caso da 1P foram utilizados 1.4 mg (2.6 μmol) de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 139.8 mg (0.52 mmol, 1.0 eq.) de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Para a 3P, 4.2 mg (7.8 μmol) de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 419.4 mg (1.56 mmol, 3.0 eq.) de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foram empregados. Na 5P, foram utilizados 7.0 mg (13.0 μmol) de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 699.0 mg (2.60 mmol, 5.0 eq.) de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Tabela 1 – Razões molares pre-sintéticas entre o $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PSS e o EDOT

Código	Razão molar pre-sintética $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{EDOT}$	Razão molar pre-sintética $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{EDOT}$	Razão molar pre-sintética PSS/EDOT
0.5P	$0.26/0.52 = 0.5$	$0.0013/0.52 = 0.003$	
1P	$0.52/0.52 = 1$	$0.0026/0.52 = 0.005$	
3P	$1.56/0.52 = 3$	$0.0078/0.52 = 0.015$	$1.9/1 = 1.9$
5P	$2.60/0.52 = 5$	$0.0130/0.52 = 0.025$	

4.1.3 Caracterização das Tintas Sintetizadas

As medidas de XPS foram realizadas sobre filmes feitos com as tintas de PEDOT:PSS, (0.5P, 1P, 3P e 5P), que foram depositadas por *drop-casting* sobre substratos de vidro. Para a realização das medidas, foi utilizado o espectrômetro Scienta-Omicron ESCA+ com fonte de raios X Al ($K\alpha$), $h\nu = 1486.6$ eV. Todos os espectros de XPS foram calibrados usando a energia de ligação do carbono adventício a 284.8 eV.[84] Os ajustes (ou *fitting*) das bandas espectrais, foram realizados através do software CasaXPS, empregando funções pseudo-Voigt.

A espectroscopia FTIR foi realizada usando o espectrômetro Thermo Nicolet NEXUS 470 FTIR, analisando filmes finos de PEDOT:PSS depositados sobre substratos de silício. A análise foi realizada na região dos números de onda compreendida entre 4000 cm^{-1} até 500 cm^{-1}

Os espectros UV-Vis-NIR foram obtidos usando o espectrômetro UV-Vis-NIR Lambda 1050 da PerkinElmer. As medidas foram feitas em filmes das tintas de PEDOT:PSS confeccionados por *spin-coating* sobre substratos de quartzo IR. A absorvância UV-Vis foi registrada a partir do comprimento de onda entre 250 nm até 2500 nm.

Os espectros Raman foram coletados utilizando o microscópio Raman Witec Alpha 300, equipado com uma lente objetiva Nikon 20 x ($\text{Na} = 0.46$) de estágio linear, acionada por um atuador piezoelétrico. Durante as medidas, foi empregado um laser polarizado com comprimento de onda de 514 nm. O espectro Raman foi detectado em

uma CCD espectroscópica de alta sensibilidade, retro iluminada, após ser dispersa por uma grade de 600 ranhuras/mm. Para melhorar a dispersão de Raman, os filmes de PEDOT:PSS foram depositadas por *drop-casting* em substratos de vidro revestidos em ouro.

Já o método de 4-pontas foi utilizado para determinar a condutividade dos filmes de PEDOT:PSS sintetizados. À todas as tintas de PEDOT:PSS (1.2% w) foi adicionado 5% v/v de etilenoglicol (EG) como cossolvente que favorece a percolação do material e 0.1% w/w do ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) como surfactante que diminui a tensão superficial da dispersão e permite a formação de filmes. As tintas foram depositadas por *drop-casting* sobre substratos de vidro (2 cm x 1 cm). Os fatores de correção correspondentes à geometria dos substratos e às dimensões da sonda de 4-pontas (0.4 cm entre cada ponta) foram calculados de acordo com os procedimentos de Giroto e Santos.[99]

A morfologia dos filmes de PEDOT:PSS foi investigada usando o AFM Bruker Dimension ICON, no modo *tapping*.

4.1.4 A dependência do grau de polimerização e da dopagem com a variação na Concentração do Agente Oxidante (CAO)

Análises da composição por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, (XPS) foram realizadas para determinar a razão entre PSS e PEDOT após a etapa da polimerização dos monômeros de EDOT na presença de PSS. Para a fabricação dos filmes foram utilizadas as tintas de PEDOT:PSS obtidas com a variação da CAO durante a polimerização. As análises foram realizadas em filmes de PEDOT:PSS utilizando as tintas aqui sintetizadas, em nenhuma adição de químicos – ou seja, em seu estado puro. A importância de caracterizar a proporção entre PSS e PEDOT radica no fato de haver correlação entre a composição química e as características elétricas dos filmes de PEDOT:PSS.[66], [86] A Figura 25, apresenta os espectros XPS de alta resolução realizados em filmes de cada tinta. A relação molar PSS/PEDOT foi determinada após a deconvolução dos sinais da região 2p do enxofre na faixa energética compreendida entre 160–175 eV (vide capítulo 3). Para a determinação da relação molar foram consideradas as áreas abaixo das curvas dos sinais deconvoluídos nas regiões entre 162–167 eV, para os átomos de enxofre no PEDOT e entre 167–173 eV para os átomos de enxofre no PSS.

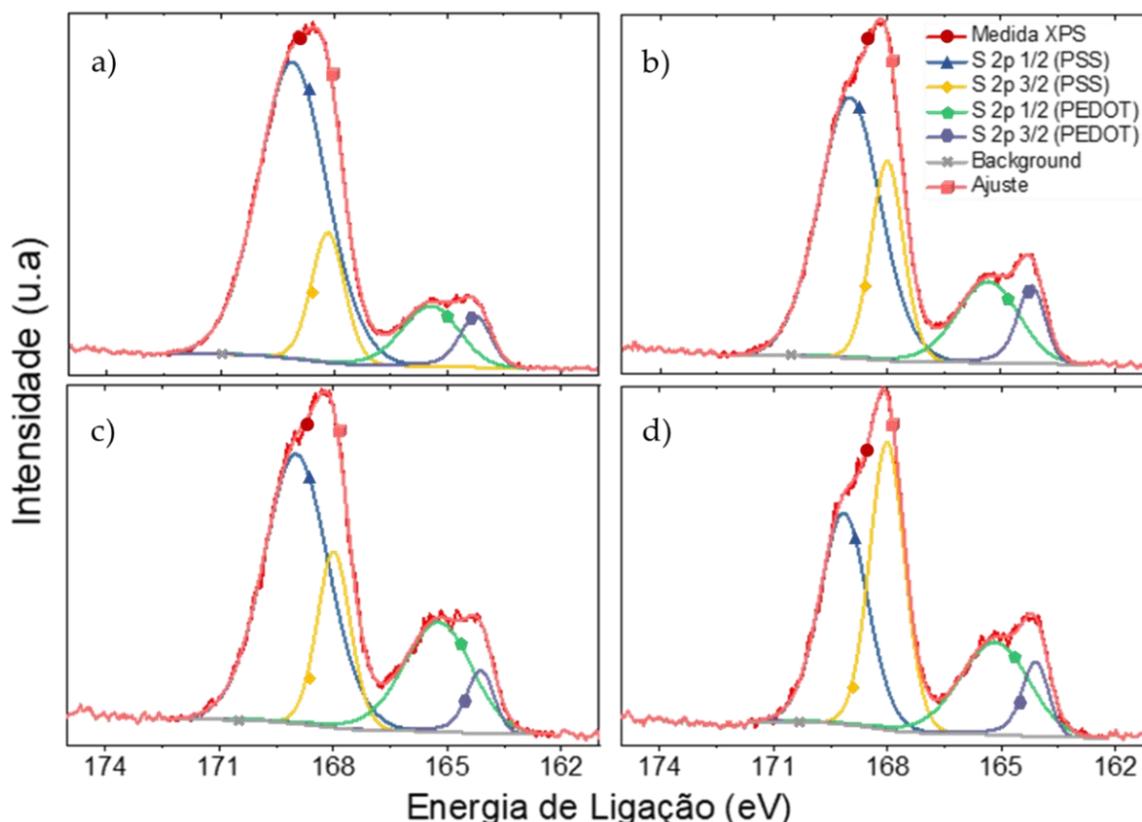


Figura 25. Espectros XPS de alta resolução na região $S(2p)$ para os filmes de PEDOT:PSS das tintas sintetizadas, **a.** 0.5P, **b.** 1P, **c.** 3P e **d.** 5P. São apresentadas as curvas de deconvolução correspondentes ao PSS (167 a 173 eV) e ao PEDOT (162 a 167 eV) com duas curvas devido ao acoplamento spin-orbita $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$. Se apresentam os ajustes, que corresponde à somatória das curvas de deconvolução. Também se apresenta o background.

Na Tabela 2 se apresentam as razões PSS/PEDOT obtidas para cada uma das tintas. Pode-se observar que seguem uma tendência decrescente com o aumento da CAO. Considerando que a quantidade de PSS permanece inalterada durante a síntese e a diálise, é possível calcular a conversão de EDOT para PEDOT, dividindo a razão molar PSS/EDOT da pré-síntese (ver Tabela 2) pela razão PSS/PEDOT pós-síntese obtida via XPS.

Tabela 2 - Áreas dos picos deconvoluídos e as razões molares PSS/PEDOT das tintas calculados por XPS. PSS₁₊₂ e PEDOT₁₊₂ correspondem à somatória das áreas das curvas de deconvolução $S 2p_{1/2}$ e $S 2p_{3/2}$ do PSS e do PEDOT, respectivamente.

Código	S 2p _{1/2}	S 2p _{3/2}	S 2p _{1/2}	S 2p _{1/2}	PSS ₁₊₂ / PEDOT ₁₊₂
	PSS ₁	PSS ₂	PEDOT ₁	PEDOT ₂	
	%Area	%Area	%Area	%Area	
0.5P	68.75	14.73	11.3	5.23	5.1
1P	54.56	21.95	16.55	6.94	3.3
3P	54.41	18.16	22.27	5.16	2.6
5P	35.79	35.66	21.8	6.74	2.5

As conversões correspondentes de EDOT para PEDOT foram determinadas em 37.70%, 58.40%, 72.12% e 76.15% para 0.5P, 1P, 3P e 5P, respectivamente. Resultado que não surpreende, já que quanto maior a quantidade de agente oxidante, maior a taxa de conversão EDOT para PEDOT. Para determinar quais dos reagentes permaneceram nas tintas de PEDOT:PSS após a polimerização, (isto é, aqueles que foram polimerizados e/ou ancorados às cadeias de PSS), e quais foram retirados durante a diálise, foram analisados os dialisatos após o primeiro ciclo de diálise via espectroscopia UV-Vis, como mostrado na Figura 26.

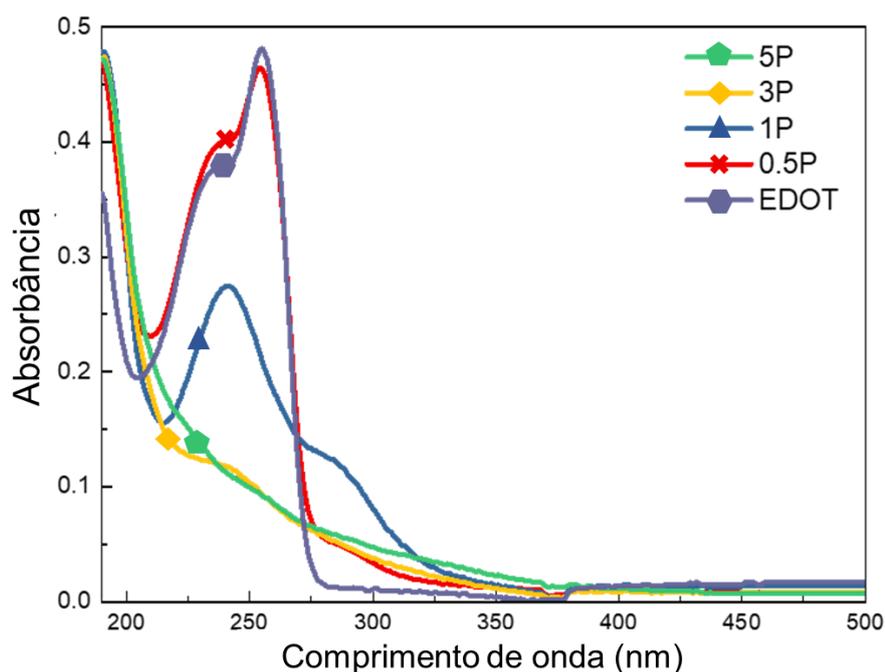


Figura 26. Espectros de UV-Vis dos primeiros dialisatos de sínteses PEDOT:PSS. O espectro da solução aquosa de EDOT também é apresentado para fins de comparação.

A Figura 26 também apresenta a absorção de solução de EDOT em água (concentração de 0.013mg/mL). Como a intensidade da absorção está diretamente correlacionada com a concentração da solução, para realizar as medidas, teve-se o cuidado de utilizar a mesma quantidade água deionizada como dialisato. Além disso, o tempo do primeiro ciclo de diálise foi o mesmo para todas as soluções. As bandas de absorção do EDOT foram encontradas em todos os dialisatos com intensidades decrescentes com o aumento da CAO, e quase não é visualizada para a tinta 5P. Isso indica, por um lado, que mais unidades de EDOT permaneceram nas tintas PEDOT:PSS com maior quantidade de agente oxidante. Por outro lado, as absorções visualizadas em comprimentos de onda maiores às absorções do EDOT (acima de 275 nm) como observado na Figura 26, sugerem que não apenas monômeros, mas

também oligômeros são extraídos durante a diálise. Assim, pode se afirmar que oligômeros com cadeia neutra e sem ancoramento ao PSS são extraídos durante a diálise.[47]

Além disso, também foram feitas análises espectroscópicas vibracionais em filmes de PEDOT:PSS, através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), como mostrado na Figura 27. Aqui podem ser identificados vários picos, os quais estão associados com o PEDOT:PSS. Cabe ressaltar que eles são comuns para todas as tintas aqui sintetizadas: o pico em 1520 cm^{-1} está relacionado ao alongamento assimétrico C=C; 1303 cm^{-1} que está relacionado com o estiramento C-C entre anéis; as bandas centradas em 1180 cm^{-1} , 1139 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} e 1051 cm^{-1} que estão relacionadas com as deformações angulares C-O-C; e 974 cm^{-1} , 930 cm^{-1} , 831 cm^{-1} e 685 cm^{-1} que estão relacionados ao alongamento C-S-C do anel de tiofeno. [94], [96], [107]

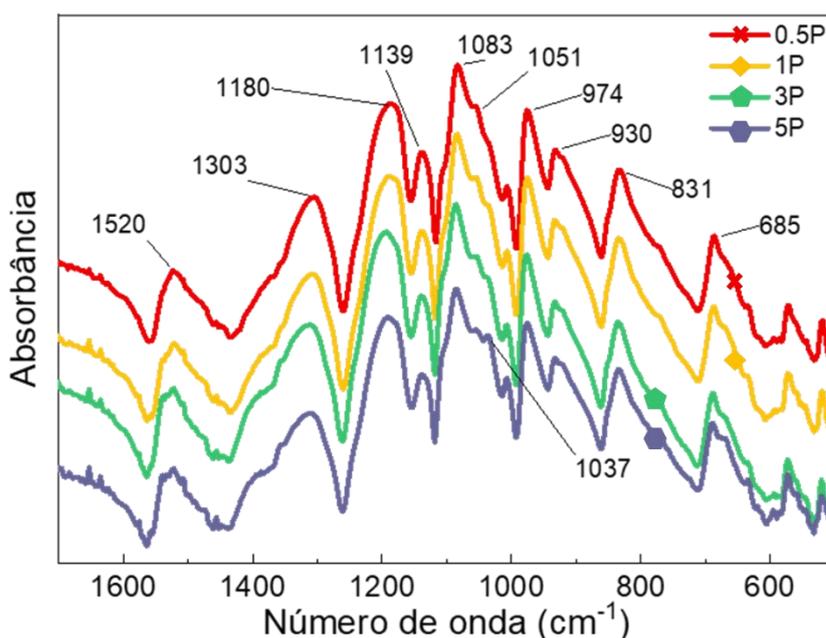


Figura 27. Espectros FTIR de tintas de PEDOT:PSS. Para melhor visualização, as curvas têm adições de 0, 0.035, 0.085 e 0.13 para 5P, 3P, 1P e 0.5P, respectivamente.

De acordo com o reportado na literatura, a razão entre as intensidades de absorção das bandas centradas em 831 cm^{-1} e em 685 cm^{-1} permite comparar o comprimento médio da cadeia PEDOT entre diferentes amostras. Desta forma, o grau de polimerização das tintas pode ser avaliado.[96], [107] A razão de intensidades nestes dois picos tem-se utilizado para avaliar qualitativamente o grau de polimerização da cadeia de PEDOT, pois elas representam as intensidades entre os tiofenos mono e bi substituídos nas cadeias de politiofeno, vale ressaltar que os anéis

mono-substituídos estão nas pontas da cadeia e os bi substituídos ficam no meio da cadeia. Neste caso, os sinais FTIR das tintas individuais são quase idênticos, sendo que as razões ficam aproximadamente em ~ 1.10 . Portanto, o tamanho médio das cadeias de PEDOT é semelhante para todas as tintas avaliadas. Logo, pode se concluir que maior quantidade de CAO promove a formação de mais cadeias de PEDOT, mas não cadeias de maior comprimento de conjugação.

As medidas de condutividade (σ), que foram obtidas utilizando o método de 4-pontas, são apresentadas na Tabela 3. Encontrou-se que a amostra 1P apresenta o maior valor de condutividade, seguida da 0.5P, 3P e a 5P, a qual possui a menor condutividade do conjunto. Isso significa que incrementar a taxa de conversão de EDOT para PEDOT, via aumento na CAO, não resulta necessariamente, em maiores condutividades.

Tabela 3. Condutividades (σ) medidas das tintas sintetizadas, os valores de absorbância no UV-Vis-NIR em 2500 nm, as absorbâncias, densidades de carga, condutividades e mobilidades relativas à tinta 0.5P.

Código	σ (S/cm)	Absorbância no espectro UV-Vis-NIR @2500nm	Abs _x / Abs _{0.5P}	$n_x/n_{0.5P}$	$\sigma_x/\sigma_{0.5P}$	$\mu_x/\mu_{0.5P}$
0.5P	53 ± 2	0.16	1.00	327.24	1.0	1.00
1P	69 ± 5	0.14	0.85	429.12	1.3	1.50
3P	52 ± 5	0.11	0.66	324.15	1.0	1.41
5P	38 ± 4	0.09	0.55	232.16	0.7	1.20

Dado que a condutividade (σ) é proporcional ao produto da mobilidade eletrônica (μ) e da densidade de carga (n), sendo e a carga elemental:

$$\sigma = en\mu \quad (9)$$

decidiu-se analisar os dois parâmetros, via análise espectroscópica UV-Vis-NIR. A Figura 28 apresenta os espectros UV-Vis-NIR para os filmes feitos com as tintas de PEDOT:PSS. Nos espectros obtidos se observam duas regiões de absorção em comprimentos de onda superiores a 500 nm: a primeira região corresponde à absorção dos pólarons em ~ 900 nm, e a segunda, que começa em ~ 1200 nm e estende-se até o infravermelho próximo, está associada aos bipólarons na cadeia de PEDOT.[27], [92], [108] Os valores das absorbâncias na região dos bipólarons diminui conforme aumenta a CAO. Estes resultados explicam parcialmente a diminuição da condutividade das tintas condutoras polimerizadas com maior quantidade de CAO,

uma vez que são os pólarons e principalmente os bipólarons os portadores de carga responsáveis pelo transporte eletrônico do material.[109]

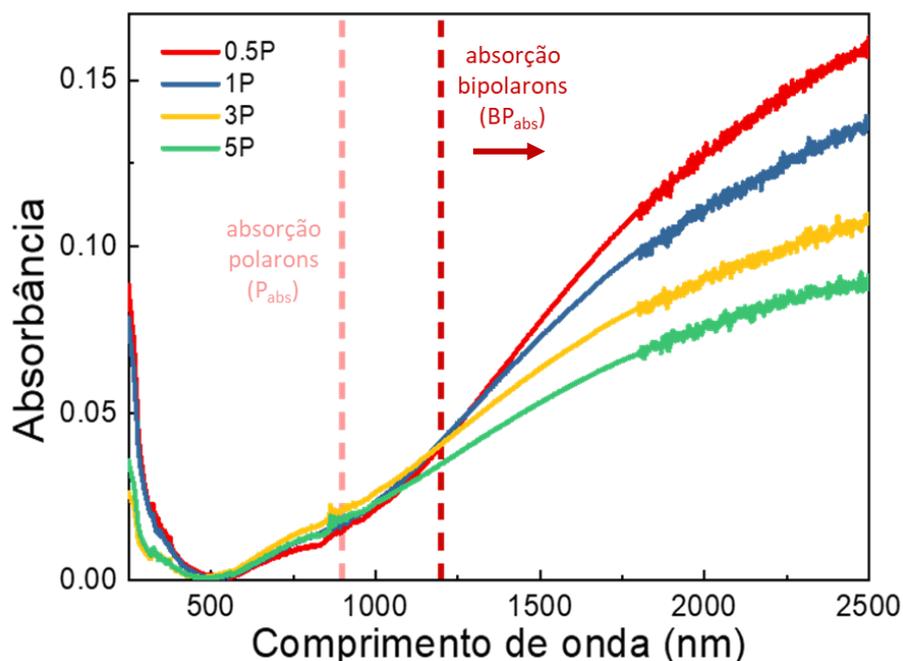


Figura 28. Espectros UV–Vis–NIR dos filmes de PEDOT:PSS no intervalo de comprimento de onda de 250–2500 nm. Todos os filmes têm espessura de ~ 100 nm. As linhas tracejadas indicam as absorções dos pólarons e dos bipólarons.

Os resultados espectroscópicos mostrados na Figura 28 podem ser utilizados para estimar as densidades relativas dos portadores de carga nas diferentes tintas. De acordo com a lei de Lambert-Beer, a absorbância é proporcional à concentração da espécie absorvente e ao caminho óptico da amostra. Considerando que a luz incidente só sofre transmissão ou absorção por bipólarons ao atingir a amostra (ou seja, sem reflexão), podem se estimar as densidades relativas de bipólarons, ou seja, as densidades de carga relativas ($n_x/n_{0.5P}$), das tintas sintetizadas, como apresentado na quinta coluna da Tabela 3. Desta forma, usando a equação da condutividade (Equação. 9), podem ser calculadas as mobilidades relativas ($\mu_x/\mu_{0.5P}$) das tintas, como mostrado na coluna 7 da Tabela 3. De acordo com esta estimativa, a tinta 1P é a de a maior e a 0.5P a de menor mobilidade eletrônica, respectivamente. Nas demais tintas, a mobilidade eletrônica diminui conforme aumenta a CAO.

Para confirmar as diferenças no nível de dopagem apontados na espectroscopia UV-Vis-NIR, os filmes de tintas de PEDOT:PSS também foram avaliados por espectroscopia Raman. Na Figura 29 se apresentam os espectros

Raman para filmes das tintas de PEDOT:PSS depositados sobre substratos de vidro revestidos com ouro afim de aumentar o sinal Raman.

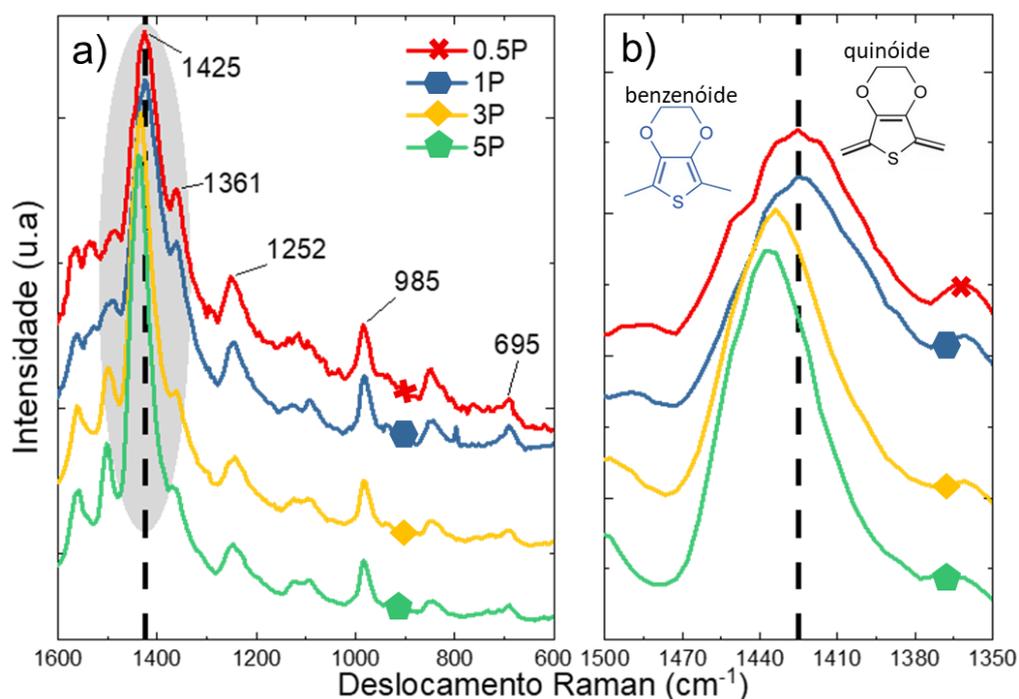


Figura 29a. Espectros Raman de filmes das tintas de PEDOT:PSS, **b.** A região em cinza é a região compreendida entre 1500 e 1350 cm^{-1} , aumentada na Figura da direita. Tal região correspondente à vibração intramolecular de alongamento simétrico Raman para $C_{\alpha}=C_{\beta}$ do PEDOT (formas benzenóide/quinóide).

Os picos principais reportados para a cadeia PEDOT foram detectados nos espectros Raman: a deformação simétrica das ligações C—S—C em 695 cm^{-1} , a deformação do anel de oxietileno em 985 cm^{-1} e o estiramento das ligações $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ nos anéis em 1252 cm^{-1} . A banda próxima a 1361 cm^{-1} representa o modo de estiramento $C_{\beta}-C_{\beta}$. [96], [107], [110], [111] As vibrações simétricas de estiramento de carbonos aromáticos ($C_{\alpha}=C_{\beta}$) constituintes do anel de tiofeno no PEDOT, ocorrem na região entre 1400 e 1500 cm^{-1} . O deslocamento para maiores números de onda, como indicado para as amostras 3P e 5P, indicam a transformação dos segmentos de PEDOT de uma estrutura quinóide (dopada) para a benzenóide (neutra). Desta forma, pode se confirmar que as tintas de PEDOT:PSS polimerizadas com maior CAO apresentam os menores níveis de dopagem do conjunto. [96], [110], [112] A Equação. 9 indica que, além da dopagem das cadeias do polímero, as variações morfológicas podem influenciar as propriedades elétricas dos filmes do polímero condutor, devido à modificação da mobilidade eletrônica (μ).

No caso do PEDOT:PSS tem se demonstrado que a mobilidade eletrônica depende de vários fatores como o tamanho[18], [65] e cristalinidade[22], [23] dos domínios ricos em PEDOT, mas também da percolação entre os agregados do complexo.[113] Para avaliar a morfologia dos filmes de PEDOT:PSS foi utilizada a Microscopia de Força Atômica (AFM) no modo intermitente ou *tapping*. Na Figura 30 se apresentam as imagens de fase das amostras de PEDOT:PSS.

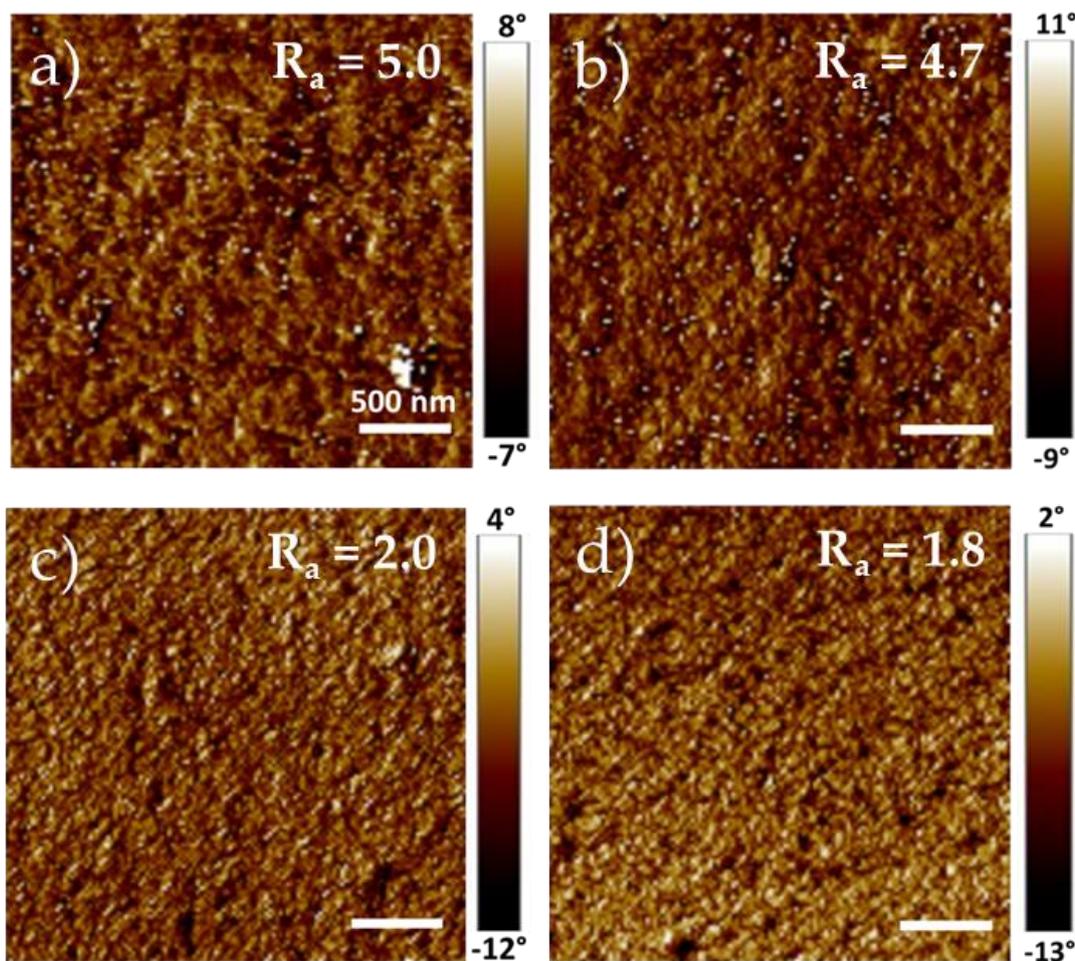


Figura 30. Imágenes de AFM dos filmes feitos com tintas de PEDOT:PSS. **a.** 0.5P, **b.** 1P, **c.** 3P e, **d.** 5P Se apresentam os valores de rugosidade (*rootmean-square surface roughness*, R_a) que para cada amostra foi calculada para $4 \mu\text{m}^2$ de área do filme.

A microestrutura dos filmes consiste em domínios ricos em PEDOT circundados por regiões ricas em PSS. Nas imagens da varredura de fase do AFM, os domínios mais brilhantes podem ser atribuídos às regiões ricas em PEDOT, enquanto os domínios mais escuros correspondem às regiões ricas em PSS.[47] Pode-se observar que a morfologia dos filmes passa de uma estrutura nodular (na 0.5P e 1P) para uma estrutura granular (3P e 5P), devido à cristalização das cadeias de PEDOT. A presença de mais cadeias de PEDOT nas tintas polimerizadas com

maior CAO, faz com que a cristalização e percolação aumente. Este resultado explica o que acontece com as amostras 0.5P e a 3P, as quais apresentam os mesmos valores de condutividade, ver Tabela 3. A tinta a 0.5P, segundo o resultado do UV-Vis-NIR teria o maior nível de dopagem do conjunto, porém é também a que apresenta a menor mobilidade eletrônica, como mostrado na Tabela 3. Esta baixa mobilidade pode estar associada à baixa conversão EDOT→PEDOT, de acordo com o resultado do XPS. Por outro lado, a tinta 3P apresenta maior mobilidade eletrônica devido à melhor percolação dos segmentos de PEDOT, compensando seu baixo nível de dopagem. Nas tintas, a 1P é a que apresenta a maior mobilidade eletrônica, mesmo sem ter a maior quantidade de cadeias. Este resultado pode estar associado à dependência da mobilidade eletrônica com a densidade de portadores de cargas em sistemas poliméricos.[114]

4.1.5 Polimerização de tintas de PEDOT:PSS com menores razões entre PSS/EDOT

Para determinar o impacto da variação molar entre PSS e EDOT nas condutividades das tintas de PEDOT:PSS, foram feitas polimerizações aumentando a quantidade do monômero EDOT na síntese. As reações foram feitas utilizando a mesma relação EDOT/K₂S₂O₈ da tinta 1P, já que foi a relação que mostrou os maiores valores de condutividade do conjunto anterior. As novas razões molares de PSS/EDOT foram: 1.2, 0.8 e 0.4. Para a confecção dos filmes foi seguida a mesma metodologia descrita na seção 4.1.2. As condutividades dos filmes aqui sintetizados são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condutividades (σ) medidas das tintas sintetizadas com diferentes razões molares PSS/EDOT. Se apresentam os valores das razões das intensidades FTIR das tintas.

Código (razão molar PSS/EDOT)	σ (S/cm)	Razão entre intensidades 831cm⁻¹/685cm⁻¹ do FTIR
1.9	70.6 ± 4.8	1.10
1.2	124.2 ± 6.8	1.05
0.8	157.3 ± 15.0	1.03
0.4	92.3 ± 17.8	1.03

De acordo com os resultados, a condutividade do PEDOT:PSS aumenta com a adição de mais monômero EDOT à reação de polimerização até o valor de PSS/EDOT = 0.4, quando a condutividade diminui. Para verificar se o aumento na quantidade de EDOT resulta na produção de cadeias de PEDOT com maior grau de

polimerização, foram feitas medidas de espectroscopia vibracional FTIR, apresentados na Figura 31. Os espectros de FTIR apresentam os picos associados ao PEDOT:PSS, comuns a todas as tintas. Cabe ressaltar que todos os picos provenientes de vibrações moleculares do mero EDOT (C-O-C, C-S-C) [94], [96], [107] têm aumentos nas absorbâncias. Este comportamento pode ser visualizado mais facilmente na banda centrada em 1051 cm^{-1} , onde conforme diminui a razão PSS/EDOT, aumenta-se a intensidade do pico. Este aumento é causado pelo aumento da quantidade relativa de PEDOT na composição do complexo.

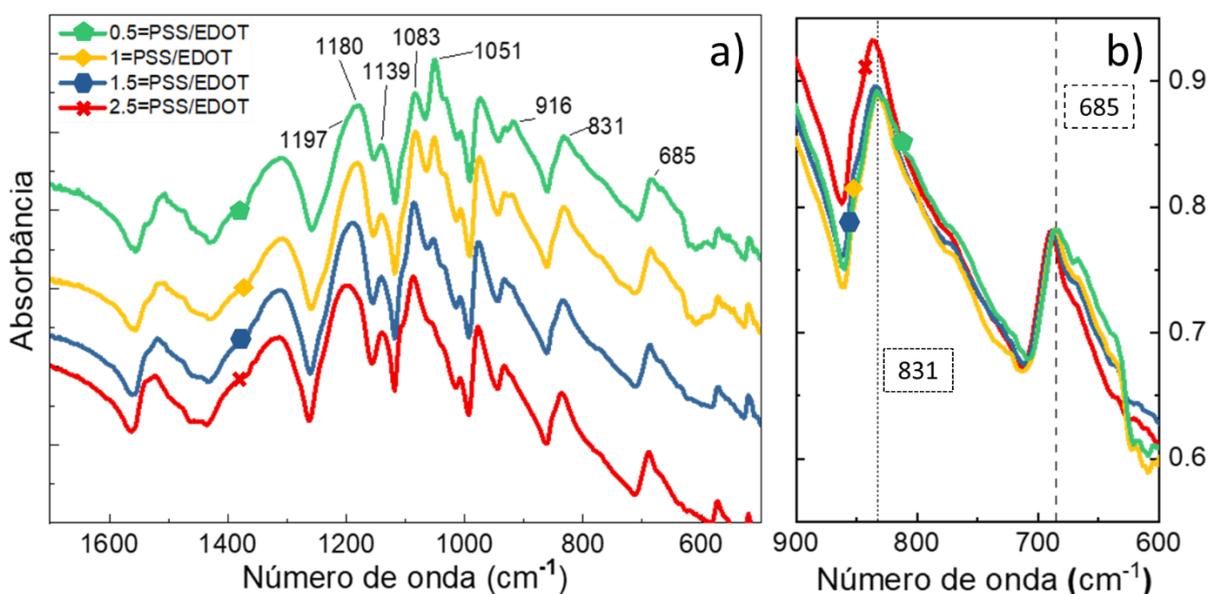


Figura 31a. Espectro vibracional FTIR de amostras de PEDOT:PSS, com menores razões entre PSS/EDOT, **b.** Para melhor visualização se apresenta a região entre $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ com as intensidades FTIR normalizadas em 685 cm^{-1} .

A razão de intensidades das bandas $831\text{ cm}^{-1}/685\text{ cm}^{-1}$ são apresentadas na terceira coluna da Tabela 4. Os resultados indicam que as tintas com menores relações PSS/EDOT apresentam segmentos de PEDOT com menores graus de polimerização.[107] O aumento na quantidade dos segmentos de PEDOT faz com a percolação seja energeticamente mais favorável. Desta forma, aumenta-se o empilhamento do sistema $\pi\text{-}\pi$ no PEDOT:PSS e, portanto, a mobilidade eletrônica no material.[18] Por outro lado, a condutividade dos filmes caiu quando a razão entre PSS/EDOT foi inferior a 1, em consequência da falta de contraíons (SO_3^-), que balanceassem os pólarons/bipólarons criados durante a reação. Além disso, o complexo em dispersão aquosa perde estabilidade, devido à falta de grupos (SO_3^-) solúveis na água.

4.1.6 Conclusões

Nesta seção se estudou a influência da concentração do agente oxidante (CAO) na condutividade elétrica dos filmes de PEDOT:PSS. Para isto, foram feitas polimerizações de tintas de PEDOT:PSS variando a razão molar entre o monômero EDOT, e o agente oxidante ($K_2S_2O_8$). Tanto as tintas, quanto os filmes do material sintetizado foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas que permitiram correlacionar o valor da condutividade elétrica com aspectos como: o grau de conversão monômero \rightarrow polímero, tamanho/nível de dopagem das cadeias de PEDOT, e a morfologia dos filmes. Os resultados da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e da vibracional (FTIR), indicaram que as tintas produzidas com elevada CAO têm formação de mais segmentos de PEDOT, os quais apresentam os mesmos tamanhos daqueles produzidos com menor CAO. Por outro lado, as medidas de UV-Vis-NIR e Raman, apontaram que existe uma relação inversa entre CAO e nível de dopagem no PEDOT:PSS, pois conforme aumenta a concentração do oxidante, diminui a população de portadores de carga (bipólarons principalmente) nas tintas. Desta forma, a tinta obtida com a menor quantidade de oxidante (0.5P) é a que apresenta maior dopagem e a obtida com a maior quantidade de CAO, (5P), a de menor dopagem. Após análises via microscopia de força atômica (AFM) encontrou-se que entre os filmes das tintas de PEDOT:PSS há mudanças morfológicas, associadas à percolação das cadeias de PEDOT.

Pode-se notar que, ainda, não está claro porque a adição de maiores concentrações de agente oxidante diminui o nível de dopagem das cadeias de PEDOT. De fato, no atual mecanismo de polimerização e dopagem do PEDOT:PSS, onde primeiro há polimerização das cadeias neutras e depois sua dopagem, seria intuitivo pensar que maiores CAO, induziria criação de maiores densidades de carga. Para resolver esta aparente contradição, enxergou-se a necessidade de estudar as interações eletrostáticas geradas entre o PSS, os íons do agente oxidante e do catalizador nas misturas das polimerizações, já que elas estão intimamente ligadas com o processo de dopagem, e podem explicar os resultados de dopagem e condutividades nas tintas de PEDOT:PSS.

4.2 A INFLUÊNCIA DA CONFORMAÇÃO DA CADEIA PSS NAS PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DO PEDOT:PSS

4.2.1 Motivação

Conforme dito, o PEDOT:PSS é um dos materiais mais utilizados na eletrônica orgânica, tanto na academia quanto em setores industriais. Devido a sua importância, inúmeros estudos fundamentais e aplicados têm sido desenvolvidos visando correlacionar as características estruturais com as propriedades e as aplicações dos filmes do complexo condutor.[5], [47] Não obstante, as propriedades das dispersões aquosas de PEDOT:PSS são pouco exploradas na literatura. Uma possível razão pela qual a caracterização de nanopartículas de PEDOT:PSS em dispersão é pouco reportada é pela complexidade do sistema. Adicionalmente, a comunidade que utiliza este tipo de materiais pode não priorizar a caracterização de nanopartículas e suas propriedades coloidais.

Recentemente têm surgido esforços para a compreensão teórica e experimental do comportamento das partículas em dispersão. Jain et al.,[28] utilizando simulações de Dinâmica Molecular (MD) junto com medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), mostraram que o tamanho e o potencial Z das partículas de PEDOT:PSS muda em função da força iônica da solução. Estudos de DLS feitos em duas dispersões comerciais de PEDOT:PSS, reportaram que a tinta com a maior condutividade, a Clevios PH1000 tem tamanhos de partícula maiores ($d_{50}= 500$ nm) do que a Clevios P, de menor condutividade, (possuindo $d_{50}= 300$ nm). Segundo eles, a presença de segmentos longos de PEDOT está associado a uma maior condutividade do filme, dado a maior possibilidade de percolação de carga.[115] Porém, dados fornecidos pela fabricante Heraeus GmbH, vão na contramão dos resultados anteriores, sendo que para a tinta Clevios P ($d_{50}= 80$ nm) e para a Clevios PH1000 ($d_{50}= 30$ nm).[5] A origem destas diferenças pode estar fundamentada em interpretações equivocadas dos dados do DLS.

Como explicado no Capítulo 3, a técnica de DLS mede a variação na intensidade da luz provocada pelo espalhamento de partículas móveis no solvente. Um dos requisitos é que as partículas não absorvam nos comprimentos de onda dos lasers incidentes (entre 500 e 700 nm). A presença dos portadores de carga nos polímeros condutores faz com que haja absorção em praticamente toda a faixa espectral do visível, fazendo com que a caracterização do PEDOT:PSS via DLS não

seja uma tarefa simples.[116] Por outro lado, o DLS pode ser útil para avaliar as interações entre reagentes, sem a necessidade da polimerização/dopagem das tintas de PEDOT:PSS. Por exemplo, determinar as mudanças conformacionais das cadeias polieletrólíticas de PSS ao adicionar o agente oxidante pode explicar a dependência do nível de dopagem das tintas de PEDOT:PSS com a CAO, como mostrado na seção anterior (e isso é feito, sem a adição do PEDOT).

Nesta parte da tese se apresentam os resultados de medidas de UV-Vis feitas durante a obtenção/síntese das tintas de PEDOT:PSS. Além disso, se apresentam os resultados das medidas de DLS, feitas em soluções de PSS apenas, adicionando as mesmas quantidades de agente oxidante utilizadas nas polimerizações das tintas condutoras. Estas medidas foram feitas para entender dois fenômenos: 1) se ocorrem mudanças no nível de dopagem nas tintas durante a síntese ou purificação e 2) como o aumento de CAO interfere na conformação da cadeia PSS em solução.

4.2.2 Síntese das tintas de PEDOT:PSS

Foram feitas sínteses de tintas de PEDOT:PSS variando a quantidade CAO. Nesta seção foi utilizado o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) como agente oxidante. Além disso, o agente oxidante não foi gotejado como na seção anterior pois, aqui, pretende-se monitorar a reação química desde seu início. A variação da razão molar entre o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o monômero EDOT também foi de 0.5 a 5, mantendo as razões de outrora. As tintas foram polimerizadas usando a rota sintética proposta por Louwet, já discutida na seção anterior.[62] Para a tinta 0.5P, foram usados 10.5 mL de solução aquosa de PSS 0.93% w/w ou 0.05 M ($M_w = 75$ kDa) previamente dialisada, aos quais foram adicionados 39.2 mg de EDOT e 0.4 mg de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A dispersão foi posta em agitação durante 10 minutos. Após, 33.1 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foram adicionados à mistura, que foi posteriormente agitada com agitador magnético à temperatura ambiente por 24 horas.

Após a polimerização, 7 mL da dispersão resultante foram colocados em um tubo de diálise, (ThermoFisher, MWCO = 3.5 kDa), para remover os subprodutos da reação e postos em 600 mL de água deionizada usada como dialisato. Os 3 mL restantes da dispersão foram reservados para análises posteriores. Os mesmos procedimentos de reação foram usados para as tintas PEDOT:PSS denominadas 1P, 3P e 5P, porém, a quantidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ variou para 66.3 mg e 0.7 mg, 198.9 mg e 2.1 mg, 331.5 mg e 35 mg, respectivamente.

4.2.3 Caracterização das Tintas Sintetizadas

Medidas de UV-Vis foram realizadas para acompanhar a evolução da polimerização do PEDOT:PSS. Os espectros UV-Vis foram coletados a partir de um espectrofotômetro UV-Vis Hitachi U2900 e uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As amostras utilizadas nas medições de UV-Vis consistiram em alíquotas de 10 μL da mistura da reação, que foram diluídas em 2990 μL de água deionizada. As amostras para os espectros de absorbância foram coletadas imediatamente após a adição do agente oxidante à mistura de EDOT, PSS e catalizador. Posteriormente, foram coletadas alíquotas da solução para medição, em intervalos de 2 horas durante as primeiras 12 horas de reação. Ao término da polimerização, após 24 horas, foi coletada uma amostra final para medição da absorbância.

Amostras de PEDOT:PSS já sintetizadas e após o processo de diálise, foram coletadas após 5 horas do processo de purificação. Como após a diálise há diminuição da concentração da dispersão pela entrada de água através da membrana, a concentração da amostra de PEDOT:PSS após purificação levada ao UV-Vis teve de ser corrigida. Tal correção foi realizada como se segue: O volume inicial da dispersão antes da diálise foi de 7 mL, e, após a diálise, o volume da solução encontrou-se em 9 mL, então em vez de 10 μL , são usados 12.8 μL diluídos em 2987.2 mL de água deionizada. Todos os espectros de absorção UV-Vis foram registrados de 190 nm até 1100 nm, utilizando água deionizada como linha de base.

Já as medidas de XPS foram realizadas em filmes de tintas PEDOT:PSS depositadas por *drop-casting* em substratos de vidro, usando um espectrômetro Scienta -Omicron ESCA+ com Al (K_{α}), $h\nu = 1486.6$ eV. As medidas foram realizadas novamente para verificar se a adição do oxidante de uma vez só, modificava a porcentagem de conversão EDOT \rightarrow PEDOT das tintas. Os ajustes (ou *fitting*) das bandas, conforme mencionado outrora, foram realizados através do software CasaXPS, empregando funções pseudo-Voigt.

As novas tintas de PEDOT:PSS também foram caracterizadas via método de-4 pontas e espectroscopia FTIR, usando a mesma metodologia descrita nas seções anteriores.

Para verificar as mudanças nas soluções de PSS após a adição do agente oxidante, as soluções de PSS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram avaliadas via Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). Inicialmente foram caracterizadas cinco

soluções diferentes de PSS: quatro delas foram misturadas com a mesma quantidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como descrito anteriormente, além de uma referência de PSS, na qual não houve adição de sal (nomeada como a solução 0P). Todas as amostras foram agitadas por 24 horas, como na síntese PEDOT:PSS. As soluções foram avaliadas em um Equipamento DLS Litesizer™ 500, que tem fonte de luz laser com potência de saída de 40 mW e com comprimento de onda de 658 nm. As medições foram realizadas em uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico, com as quatro faces polidas. Como a medida de DLS é bastante sensível à poeira, a cubeta foi lavada em um banho ultrassônico utilizando detergente (Merck, Extran MA 02), água deionizada e álcool isopropílico (Synth), cada etapa por 10 minutos, seguida de secagem em estufa por 2 horas. Antes da medição DLS, as amostras foram filtradas através de um filtro de seringa de 0.45 μm para remover qualquer poeira. Foram utilizadas alíquotas de 1 mL de cada solução para as medições. Os resultados foram coletados usando o detector de ângulo de dispersão lateral (90°), cada ponto da função de autocorrelação $g^2(\tau)$ foi obtido pela média de três medições com 20 execuções por medição. Todos os experimentos foram conduzidos a 25°C .

O DLS mede as mudanças na intensidade da luz espalhada devido ao movimento do soluto disperso no solvente, para gerar uma função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada $g^2(\tau)$. Tal função está relacionada à função de correlação de primeira ordem do campo elétrico $g^1(\tau)$ através da relação de Siegert,[103] Equação. 6, que foi mostrada no capítulo 3. A função de correlação do campo elétrico $g^1(\tau)$, para uma suspensão coloidal polidispersa e de partículas esféricas, decai exponencialmente com o um tempo de atraso (denominado de *lag time*, τ), respeitando a relação da Equação 8, mostrada no Capítulo 3:

$$g^{(1)}(\tau) = \sum A_i e^{-D_i q^2 \tau} \quad (8)$$

onde, A_i e D_i , são a amplitude da função de correlação e o coeficiente de difusão translacional de cada tamanho de partícula i , respectivamente. q é o vetor de espalhamento, $q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, onde n é o índice de refração da solução (1.332 neste caso),[117] θ é o ângulo do detector ($\theta = 90^\circ$) e λ o comprimento de onda da fonte de luz ($\lambda = 658 \text{ nm}$). Por meio da Equação 9, podem ser utilizados os ajustes multi-exponenciais para determinar os valores dos coeficientes de difusão D , presentes nas soluções de PSS sem e com a adição do CAO.

4.2.4 Evolução da polimerização do EDOT durante a síntese de PEDOT:PSS monitorada via UV-vis

A polimerização das tintas de PEDOT:PSS obtidas com a variação da CAO foi acompanhada através de medidas de espectroscopia UV-Vis. As tintas foram o resultado da mistura de EDOT, PSS, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante e o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como catalisador por 24 horas sob agitação constante. Conforme dito, as quatro tintas estudadas foram sintetizadas, respeitando a variação da relação molar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{EDOT}$ outrora exemplificada, que dão origem às tintas 0.5P, 1P, 3P e 5P. Na Figura 32 se apresentam, em escala, os espectros UV-Vis das tintas obtidas durante o tempo de reação, em intervalos de 2 h durante as primeiras 12 h. Além disso, se apresenta o espectro ao término da polimerização, após 24 h do início do procedimento.

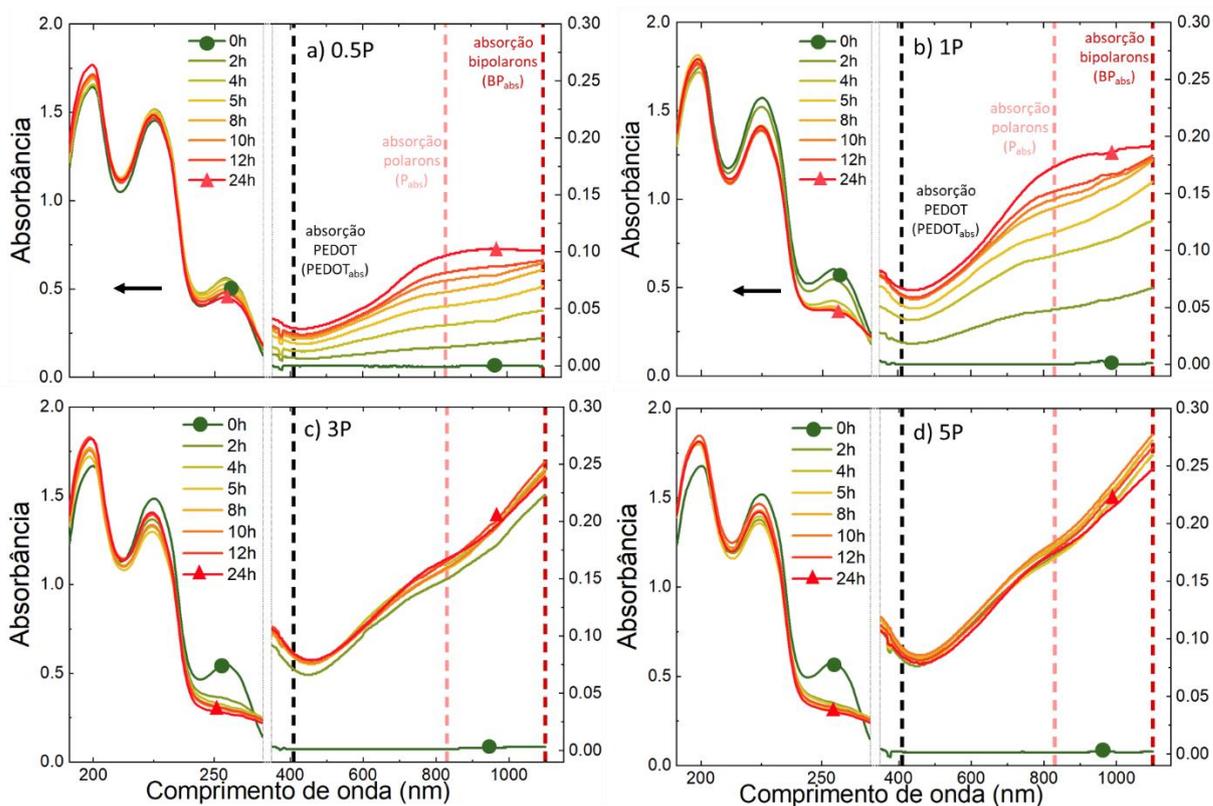


Figura 32. Espectros UV-Vis das tintas **a.** 0.5P, **b.** 1P, **c.** 3P e **d.** 5P. Os espectros foram coletados a cada duas horas, durante as primeiras 12 horas de reação. O último espectro é coletado às 24 horas da reação. As barras tracejadas incluídas no gráfico representam os comprimentos de onda relacionados às absorções do PEDOT (410 nm), dos pólarons (830 nm) e dos bipólarons (1100 nm). A região compreendida entre 350 nm e 1100 nm foi redimensionada para melhor visualização

Na região do UV compreendida entre 190nm e 270nm, observa-se que em todos os espectros existem três picos de absorção, além de uma banda larga que começa em 500 nm e continua até o final do espectro em 1100 nm. As absorbâncias

variam tanto pelo tempo de reação como pela quantidade de oxidante que é adicionada na reação. Para determinar as contribuições dos reagentes nos picos encontrados na região do UV, foram realizadas medidas individuais do PSS, do EDOT, do persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e do sulfato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), conforme presentes na Figura 1 do Apêndice I. Conforme já discutido, o pico em 199 nm está associado às absorções do PSS e do persulfato; o pico em 225 nm está associado às absorções do PSS e EDOT, estes sinais são atribuídos às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis de benzeno no PSS e do tiofeno no EDOT.[47] O pico em 255 nm é causado principalmente pela absorção de EDOT, com uma pequena contribuição de PSS.[22], [47], [67] A banda larga que começa em 500 nm e, que se estende ao longo do espectro, está bem estabelecido que é devida à presença de portadores de carga nas cadeias do PEDOT, sendo dos pólarons (próximos a 830 nm) e dos bipólarons (acima de 1100 nm).[27], [108]

Na Figura 33 se apresenta, para as quatro tintas estudadas, a evolução das absorbâncias nos comprimentos de onda estabelecidos para o PEDOT, os pólarons e os bipólarons em função do tempo de reação.

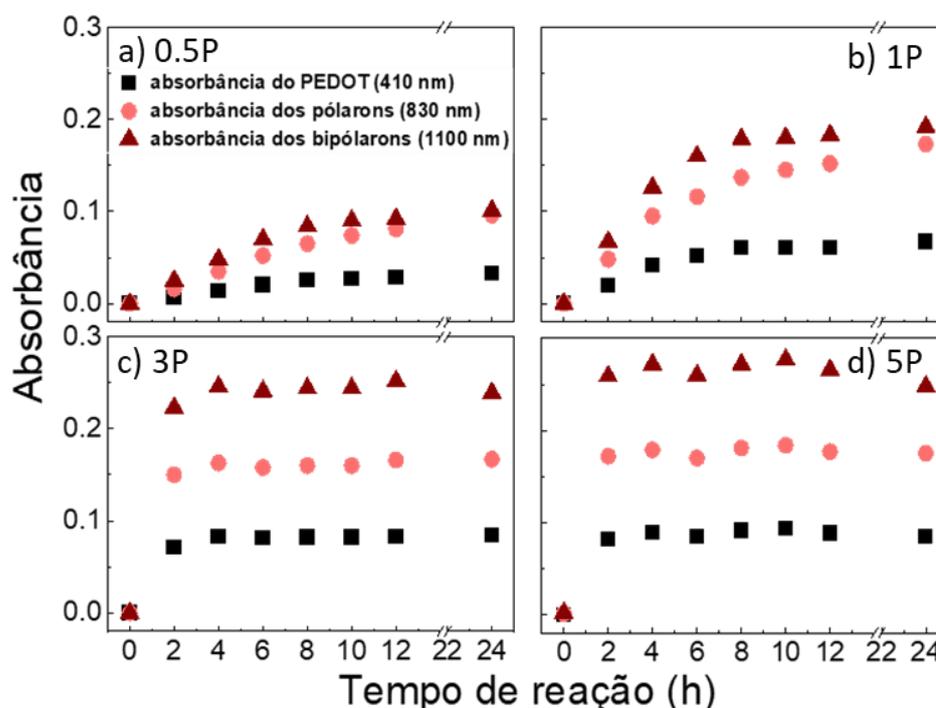


Figura 33. Evolução das absorbâncias durante a polimerização das tintas de PEDOT:PSS. São apresentadas as absorbâncias em três comprimentos de onda: 410 para o PEDOT, 830 para os pólarons e 1100 para os bipólarons. **a.** 0.5P, **b.** 1P, **c.** 3P e **d.** 5P.

Normalmente, os sinais de absorção na região compreendida entre 350 nm e 600 nm estão associados a cadeias PEDOT.[27], [47], [108] O monitoramento do

crescimento das cadeias de PEDOT não é uma tarefa simples, já que durante a polimerização ocorrem deslocamento das bandas de absorção do EDOT (devido à sua polimerização). A absorção do EDOT muda para energias mais baixas, (i.e, maiores comprimentos de onda), quando o sistema π conjugado do EDOT se estende a segmentos oligoméricos superiores de 3 a 6 meros de EDOT.[27], [47] Aqui decidiu-se estabelecer o comprimento de onda em 410 nm para monitorar a produção de PEDOT, um valor razoável para cadeias curtas de PEDOT que normalmente consistem em 5 a 10 unidades monoméricas.[47], [54]. Na Figura 33.a, b, observa-se que para as tintas 0.5P e 1P, as absorbâncias monitoradas aumentam progressivamente até as primeiras 12 horas da reação, indicando o avanço gradativo da polimerização. Pode-se visualizar que na tinta 0.5P as absorbâncias associadas à formação de segmentos de PEDOT e aos portadores de carga, é quase a metade quando comparada com as observadas na tinta 1P. Isto pode ser atribuído ao baixo conteúdo de agente oxidante na reação da tinta em questão.

Por outro lado, as tintas 3P e 5P, Figura 33.c, d, têm dinâmicas diferentes. Ambas as tintas atingem platôs nas absorções do PEDOT e dos portadores de carga nas primeiras 2 horas de reação, sem alteração significativa durante o restante do tempo de polimerização. Desta forma, os resultados indicam que as tintas polimerizadas com alta concentração de agente oxidante (CAO) tem altas velocidades de reação. Uma das consequências da adição imediata do agente oxidante é a criação de muitos sítios ativos, levando à diminuição do tamanho das cadeias (enquanto o gotejamento privilegia a polimerização de cadeia mais longas). Para verificar isto, as tintas foram avaliadas por espectroscopia de FTIR, como se apresenta na Figura 34. A relação entre as intensidades dos sinais em 831 e 685, se apresenta na Tabela 1 do Apêndice I. Conforme aumenta a quantidade de oxidante, a relação I_{831}/I_{685} aumenta, confirmando que maior CAO na polimerização gera cadeias mais curtas de PEDOT. A Figura 34 também mostra que as absorbâncias registradas para os portadores de carga (830 nm para os pólarons e 1100 nm para os bipólarons) no final da polimerização, i.e., no final das 24 horas de reação, são maiores para as tintas polimerizadas com maior adição de CAO. Isto poderia sinalizar que as tintas de PEDOT:PSS obtidas utilizando mais CAO apresentam maior número de transportadores de cargas ou nível de dopagem.

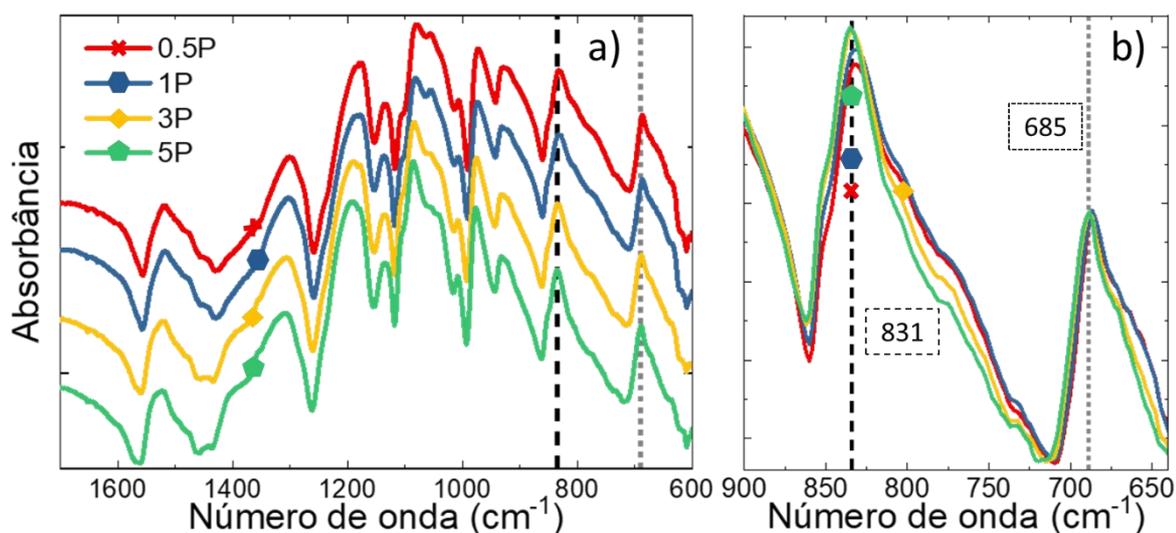


Figura 34a. Espectro vibracional FTIR de amostras de PEDOT:PSS, 0.5P, 1P, 3P e 5P, **b.** Para melhor visualização se apresenta a região entre 900-600 cm^{-1} com as intensidades FTIR normalizadas em 685 cm^{-1} . As linhas tracejadas indicam as posições 831 e 685 cm^{-1} usadas para avaliar o tamanho médio das cadeias de PEDOT.

Tais resultados vão na direção contrária ao que foi reportado na seção anterior, em especial para as condutividades dos filmes. De fato, foi apontado que o nível de dopagem diminuiu com o aumento da CAO. Cabe ressaltar que estas medidas foram realizadas nas tintas antes do processo de purificação. Para verificar se no processo de diálise ocorrem transformações que possam explicar esta contradição, foram feitas medidas de absorção UV-Vis nas tintas também após a purificação.

Na Figura 35, são mostrados os espectros UV-Vis das tintas de PEDOT:PSS no final das 24 horas de reação, antes da diálise (o qual será nomeado como AD) juntamente com os espectros depois da diálise (aqui nomeados como DD). Escolheu-se a tinta 1P como ponto de referência para comparação com as outras tintas. A concentração das amostras após a diálise foi corrigida como descrito na seção 4.2.3 Caracterização das Tintas Sintetizadas. Os resultados das medidas UV-Vis mostram mudanças claras entre os espectros de absorção das mesmas tintas antes e após a diálise. Em todas as tintas é observada a diminuição nas absorções das bandas posicionadas na região do UV (200 – 300 nm), devido principalmente à remoção de monômeros de EDOT não polimerizados e de oligômeros de PEDOT que não ficaram ancorados nas cadeias de PSS. Além disso, a purificação extrai subprodutos provenientes da reação, que envolvem as espécies iônicas do agente oxidante, como o Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ ou SO_4^{-2} .

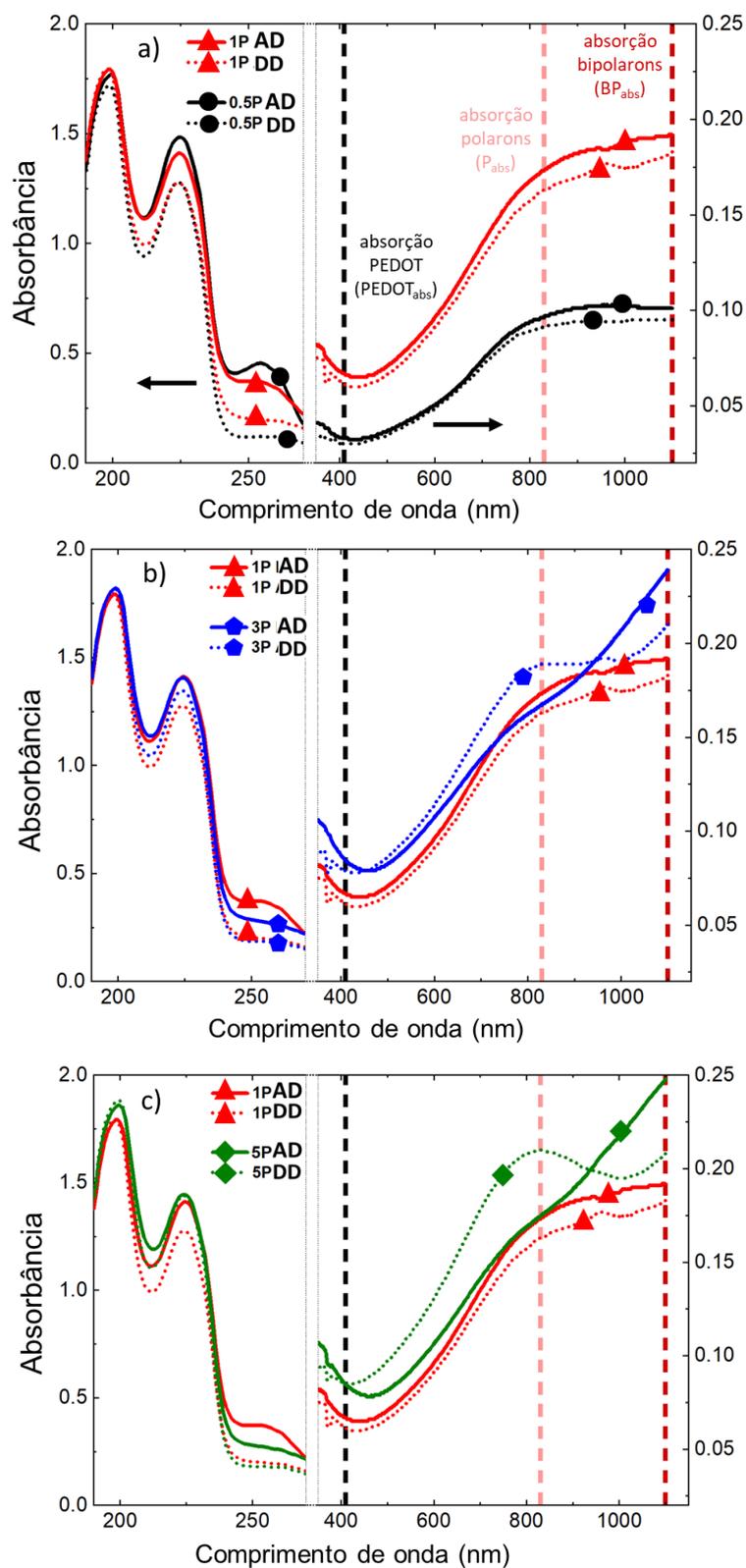


Figura 35. Espectros UV- Vis das tintas de PEDOT:PSS, a medida de absorção da 1P é tomada como referência na comparação com as tintas: **a.** tinta 0,5P, antes (AD) e depois da diálise (DD), **b.** 3P e **c.** 5P. As barras tracejadas incluídas nos gráficos representam a posição do comprimento de onda relacionada às absorções do PEDOT (410 nm), dos pólarons (830 nm) e dos bipólarons (1100 nm). A região compreendida entre 350 nm e 1100 nm foi redimensionada para melhor visualização.

Como ilustrado na Figura 36, onde se apresentam as espectroscopias UV-Vis dos dialisatos das tintas, conforme aumenta a quantidade de CAO durante a polimerização, a remoção de compostos associados ao EDOT diminui, enquanto a remoção de íons do agente oxidante aumenta, como é esperado. Algo peculiar, no entanto, acontece na região compreendida nos comprimentos de onda entre 500 e 1100 nm. Nos espectros de absorção dos dialisatos de todas as tintas, apresentados na Figura 36, não se observa nenhuma absorção entre 500 e 1100 nm. Isso indica que não há nas águas de lavagem (nos dialisatos) espécies que absorvam nesta faixa do espectro. No entanto, como mostrado na Figura 35, em todas as tintas de PEDOT:PSS há mudanças expressivas nas absorbâncias nesta região do espectro.

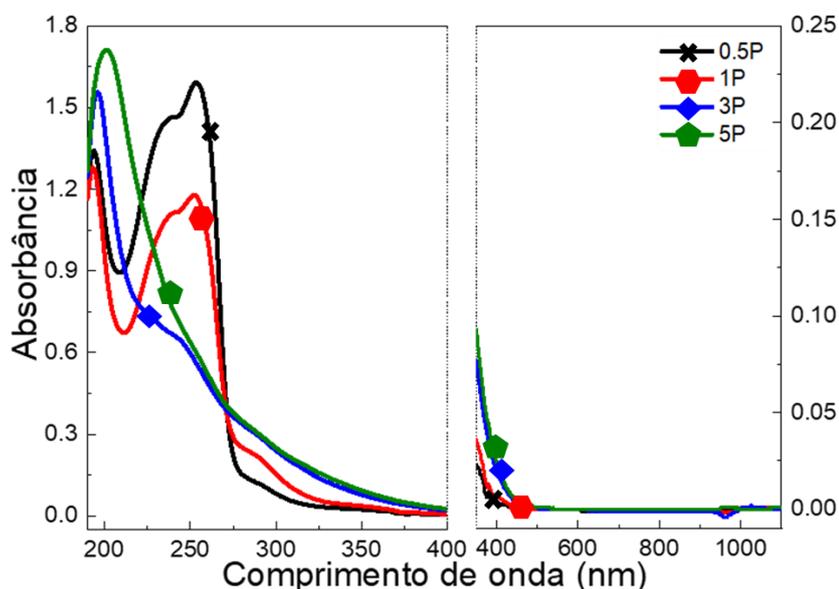


Figura 36. Espectros de UV-Vis dos dialisatos de sínteses PEDOT:PSS. 0.5P, 1P, 3P e 5P. A região compreendida entre 350 nm e 1100 nm foi redimensionada para melhor visualização

Ainda na Figura 35, observe que para as tintas 0.5P e 1P, as absorbâncias associadas aos pólarons e bipólarons decai após o processo de diálise. A hipótese para explicar tal observação estaria associado ao fato que, devido às interações Coulombianas entre espécies carregadas, é possível que os ânions $S_2O_8^{2-}$ ou SO_4^{2-} também possam servir como contraíons dos $PEDOT^+$. [118] Ao remover tais subprodutos através da diálise, os segmentos $PEDOT^+$ dopados são depletados, diminuindo as densidades dos pólarons e bipólarons, resultando em uma absorção mais fraca. Nas tintas 3P e 5P se encontrou uma dinâmica de depleção diferente. Embora a absorção dos bipólarons diminui-se após o processo de purificação, (semelhante ao exposto pelas tintas 0.5P e 1P), a absorção associada aos pólarons aumenta, especialmente para a tinta 5P. Isso pode ser explicado assumindo que uma

maior quantidade de ânions do agente oxidante pode contrabalancear mais segmentos de PEDOT⁺ carregados. À medida que a densidade de carga em estruturas conjugadas aumenta, a probabilidade de formação de bipólarons aumenta proporcionalmente.[27], [42], [108], [119] Portanto, como as tintas 3P e 5P, foram obtidas usando as maiores alíquotas de CAO, é razoável pensar que elas devam ter uma maior densidade de estados bipolarônicos. Como durante a diálise há remoção dos ânions S₂O₈²⁻/SO₄²⁻, os estados bipolarônicos também são parcialmente depletados, diminuindo sua absorvância e, principalmente, convertendo os bipólarons em espécies polarônicas. Conseqüentemente, a absorção polarônica aumenta após a diálise, como observado.

4.2.5 Propriedades Elétricas das tintas de PEDOT:PSS purificadas

Como a rota de obtenção das tintas foi modificada, já que se adicionou o CAO de uma única vez, ao invés de gotejá-la, apresentar-se-á, rapidamente, as caracterizações de composição e de condutividade das tintas de PEDOT:PSS. As tintas foram caracterizadas por meio de espectroscopia XPS e pelo método de 4-pontas. A conversão EDOT→PEDOT, (que representa a eficiência de polimerização), foi calculada usando os espectros XPS, comparando a intensidade dos picos S(2p) para PEDOT e PSS (região 160-175 eV).[120] Os resultados indicam uma tendência crescente na conversão de monômero para polímero com o aumento da CAO (primeira coluna da Tabela 5), devido a que maiores quantidades de agente oxidante promovem a formação de mais cadeias PEDOT. Além disso, os resultados de condutividade (segunda coluna da Tabela 5), mostram que a tinta 1P continua apresentando o maior valor de condutividade do conjunto, seguida pela 0.5P, 3P e 5P. Tais resultados seguem a mesma tendência relatada na seção anterior.

Tabela 5 – Código das tintas PEDOT:PSS, conversão de EDOT para PEDOT e condutividades do filme.

Código	Conversão de EDOT para PEDOT (%)	σ (S/cm)
0.5P	42.4	56 ± 6
1P	73.1	94 ± 6
3P	79.2	28 ± 4
5P	80.2	12 ± 2

Outra questão abordada neste capítulo é influência da CAO na conformação da cadeia de PSS em solução. Sabe-se da importância do PSS na conformação e na

dispersão do PEDOT:PSS, já que ele é essencial para o estabelecimento efetivo do complexo. De fato, na formulação do PEDOT:PSS, o PSS representa algo em torno de 70% em peso total da dispersão. Dessa forma, se faz necessária a avaliação do seu comportamento em solução com adição da CAO. Para avaliar a dinâmica da solução polieletrólítica de PSS foram realizadas medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), como se apresenta a seguir.

4.2.6 Comportamento da cadeia PSS em solução com a adição do agente oxidante

A técnica DLS tem sido empregada para determinar o efeito da adição de sais a soluções de polímeros carregados, principalmente para mostrar as mudanças na conformação das cadeias polieletrólíticas.[74], [76], [77] Aqui, com o objetivo de avaliar as mudanças conformacionais nas cadeias de PSS após a adição do agente oxidante. Isso porque, o agente oxidante é, basicamente, um sal que é dissolvido em solução aquosa, que se dissocia em cátions e ânions. Enquanto o ânion tem a função de agente oxidativo, o cátion permanece na solução apenas como um subproduto inativo da rota sintética. Por ter carga oposta ao do PSS⁻, pode haver interações entre os mesmos e, portanto, influência deste no comportamento do PSS. Sendo assim, foram caracterizadas cinco soluções polieletrólíticas: quatro delas resultam da mistura do PSS com a mesma quantidade de Na₂S₂O₈ (CAO) usado na síntese das tintas de PEDOT:PSS, sendo a 0.5P, 1P, 3P e 5P. Além disso foi feita a caracterização a uma solução de PSS sem adição do oxidante, tomada como referência. Cabe ressaltar que a concentração das soluções de PSS usadas para a caracterização dinâmica por DLS foi a mesma que a usada para a polimerização das tintas, para ser o mais fiel possível e assim fazer as análises da forma mais adequada possível. As funções de correlação do campo elétrico $g^1(\tau)$ em função do tempo de atraso (τ) obtidas via DLS para as soluções de PSS com e sem a CAO, são apresentadas na Figura 37. Note que, mesmo com a adição de baixas quantidades de agente oxidante, no caso a 0.5P, há uma mudança drástica em $g^1(\tau)$, se comparada com a função de correlação da solução de PSS puro, sem adição de sal. Percebe-se também que há uma tendência no decaimento da função de correlação das soluções, conforme aumenta a CAO. O tempo de decaimento (τ) translada-se para tempos maiores, indicando qualitativamente, a presença de partículas maiores na solução.[102] Para determinar os valores dos coeficientes de difusão (D) das partículas formadas nas soluções de

PSS, as funções de correlação $g^1(\tau)$ foram analisadas através de ajustes multiexponenciais, utilizando a Equação 8. As curvas ajustadas, as equações e os parâmetros de ajuste são todos sumarizados no Apêndice II.

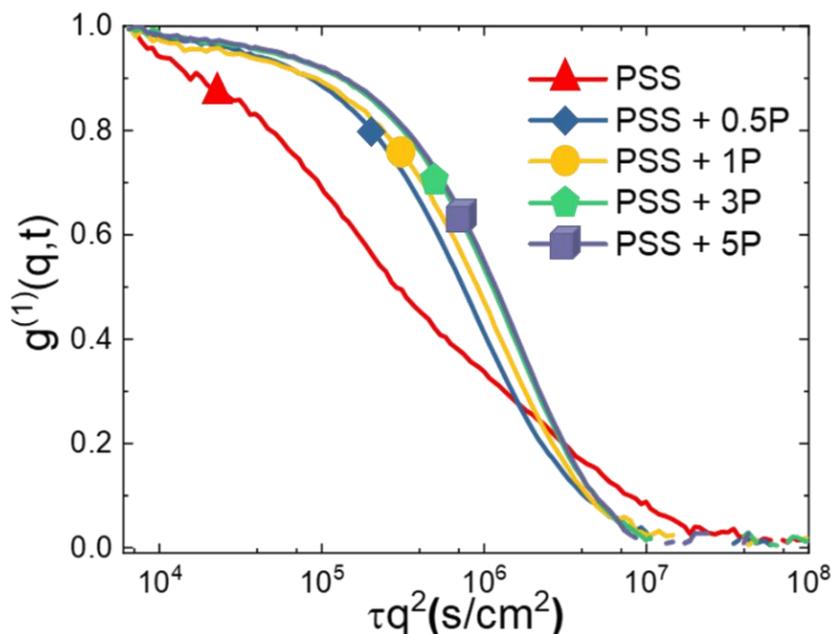


Figura 37. Funções de correlação $g^1(\tau)$ de soluções PSS. Aqui q^2 é o de vetor de espalhamento.[117] Se apresentam os resultados de PSS (solução de sal livre), PSS + X (X= razão molar EDOT/Na₂S₂O₈ usada na polimerização).

O procedimento de ajuste aplicado à $g^1(\tau)$ da amostra sem adição de sal aponta que existem três coeficientes de difusão (D_1 , D_2 e D_3), conforme se apresenta na Figura 38. Com base nas escalas temporais que se apresentam e na terminologia utilizada na literatura de polieletrólitos, D_1 , D_2 e D_3 podem ser chamados como os coeficientes de difusão “ultra-rápida”, “rápida” e “lenta”, respectivamente.[74] O coeficiente “rápido” é comumente associado ao acoplamento entre os segmentos poliméricos e as nuvens de contraíons, enquanto o “lento” surge dos agregados intercadeias induzidos por interações atrativas dipolo-dipolo entre as cadeias poliméricas e seus contraíons condensados.[74] Já o coeficiente “ultra-rápido”, D_1 , pode ser associado à formação de bolhas eletrostáticas em polieletrólitos altamente carregados, onde a conformação é próxima àquela de uma condição de cadeia totalmente estendida.[121] Neste caso, a cadeia totalmente estendida dá-se pela baixa ou quase nula condensação dos contraíons sobre as cadeias de PSS, devido à alta mobilidade iônica do h^+ em soluções aquosas, $u_{h^+} = 36 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.[122] Desta forma, a cadeia de PSS ao entrar em contato com a água fica quase completamente carregada negativamente pela efetiva dissociação do par iônico

(SO_3^-) – h^+ , provocando a repulsão entre as cargas, gerando a rigidez eletrostática da cadeia de PSS em solução. Por outro lado, o valor do coeficiente de difusão D_1 obtido para o PSS sem adição de sal é uma ordem de grandeza superior aos valores relatados para polieletrólitos, com pesos moleculares semelhantes.[117] No entanto, o caso publicado na referência estudou a relaxação de um polissal PSSNa. Aqui, ao contrário, avalia-se os processos de difusão da forma poliácida (PSS-h), o que pode explicar as diferenças nos coeficientes de difusão medidos.

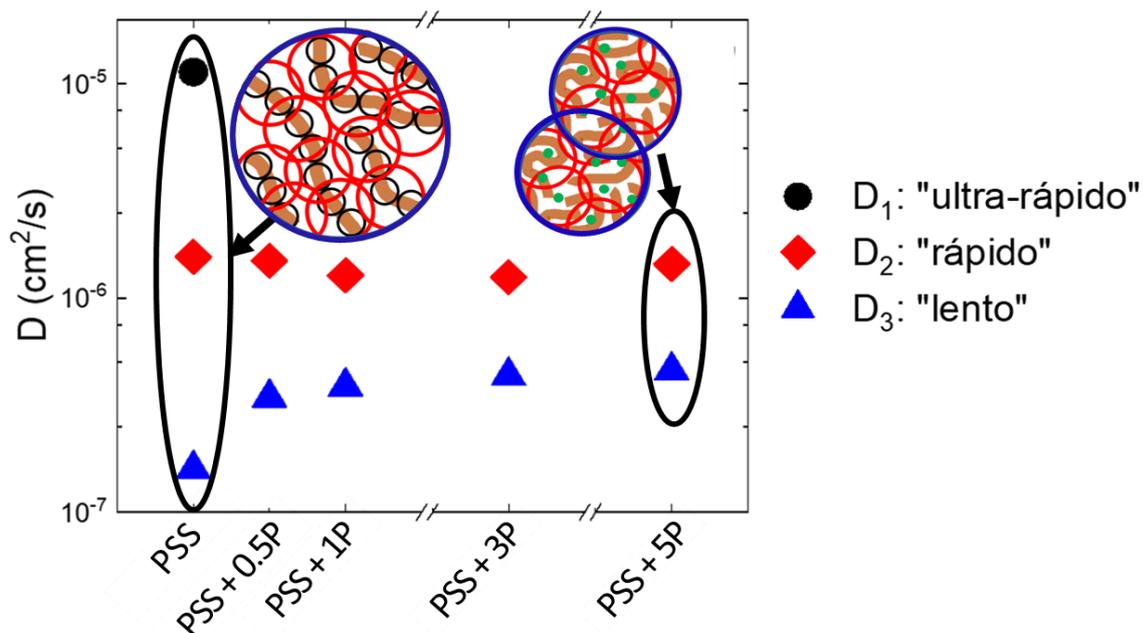


Figura 38. Coeficientes de difusão (D) para as amostras de PSS, em função da relação molar EDOT/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Na ilustração se apresentam esquematicamente os coeficientes de difusão D , associados aos processos difusivos de relaxação na solução de PSS sem sal e na solução PSS+5P. Os círculos representam os acoplamentos que descrevem os coeficientes de difusão. Os pontos verdes representam os íons de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

As funções de correlação $g^1(\tau)$ das soluções PSS com adição do agente oxidante também foram analisadas através do ajuste multiexponencial, como apresentado no Apêndice II. Na Figura 38, também se apresentam os coeficientes de difusão D para as soluções de PSS com adição do agente oxidante. Os resultados mostram que o coeficiente “ultra-rápido”, D_1 , observado na solução sem adição de sal desaparece quando é adicionado a CAO corresponde a relação molar EDOT/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de 0.5P. Este fenômeno está relacionado à supressão da rigidez da cadeia do polieletrólito PSS, causada pela blindagem eletrostática gerada pelas interações dos íons do agente oxidante com os grupos carregados do PSS.[74], [77], [117], [121] À medida que a CAO aumenta, o coeficiente de difusão “rápida”, D_2 , apresenta valores quase constantes seguindo o mesmo comportamento relatado na literatura.[74], [76],

[117] No caso do coeficiente de difusão “lento”, D_3 , ele aumenta de valor com a adição do agente oxidante, indicando a formação de agregados de tamanhos menores devido à blindagem eletrostática dos íons do agente oxidante sobre as interações eletrostáticas de repulsão das cadeias do polieletrólito. Isso resulta na contração das cadeias do polieletrólito e posterior formação de agregados de cadeias poliméricas. Este resultado é similar ao reportado para o modo “lento” em soluções de polieletrólitos em altas concentrações de sal.[117] Além disso, pode-se afirmar que com o aumento da distância de blindagem de Debye, provocada pelo CAO na solução, a distância de correlação ξ , (na qual os grupos de PSS podem “atrair” grupos com cargas opostas), ficará menor devido ao enfraquecimento das interações Coulombianas entre os grupos (SO_3^-). Desta forma, o acoplamento entre as cargas negativas do PSS e as positivas, como as do PEDOT, fica gradativamente mais impedido com o aumento da CAO.

De acordo com os resultados das medidas de UV-Vis feitas nas tintas de PEDOT:PSS durante e após a polimerização junto com as medidas de DLS feitas nas soluções de PSS. Pode-se concluir que a adição do agente oxidante à solução de PSS promove o encolhimento ou enovelamento da cadeia do polieletrólito. Desta forma, os grupos carregados de PSS, (SO_3^-) ficam blindados, e por consequência apresentarão menor eficiência para contrabalançar os segmentos PEDOT⁺ carregados, que são formados durante o processo de síntese. Na Figura 39, apresenta-se, de forma esquemática um modelo que se propõe, onde se apresentam as mudanças tanto conformacionais no PSS quanto as optoeletrônicas no PEDOT antes e depois do processo de diálise nas tintas 0.5P e a 5P. No caso da tinta 0.5P a quantidade de agente oxidante é suficiente para diminuir a rigidez eletrostática do PSS, porém em menor grau. Por outro lado, essa CAO não é suficiente para a polimerização eficiente dos monômeros de EDOT na reação. As cargas criadas nos segmentos de PEDOT estarão contrabalanceadas maioritariamente pelos grupos (SO_3^-) do PSS. Após a remoção dos íons do oxidante, os segmentos carregados de PEDOT manterão a dopagem, pois as cargas estão contrabalanceadas com as cargas do polieletrólito. No caso da tinta 5P, a elevada quantidade de íons do oxidante fará com que as cadeias de PSS se enovelem e percam distância de correlação, dificultando a interação com os PEDOT⁺ carregados. A produção de segmentos de PEDOT será maior, devido à alta CAO, porém uma parte considerável dos segmentos carregados do polímero condutor estarão contrabalanceados pelos ânions

provenientes do agente oxidante. Após a diálise, somente os portadores de carga do PEDOT⁺ contrabalanceados pelos grupos (SO₃⁻) do PSS mantêm sua ionização ou nível de dopagem. Os segmentos carregados de PEDOT⁺ contrabalanceados pelos íons do oxidante apresentam desdopagem após a remoção de tais íons.

O contrabalanceamento de cargas do PEDOT⁺ via ânions do agente oxidante pode parecer uma estratégia interessante para o aumento no nível de dopagem das tintas, como apontado pelas medidas de UV-Vis após as 24h de reação. Porém, como se mostra na Figura 1 do Apêndice III, onde se apresentam medidas de UV-Vis das soluções de PEDOT:PSS sem purificar armazenadas durante uma semana, os portadores de carga contrabalanceados por estas espécies se depletam com o tempo, sem a necessidade da diálise. Assim, a diálise só acelera o processo de desdopagem dos segmentos de PEDOT⁺ contrabalanceados pelos íons do oxidante.

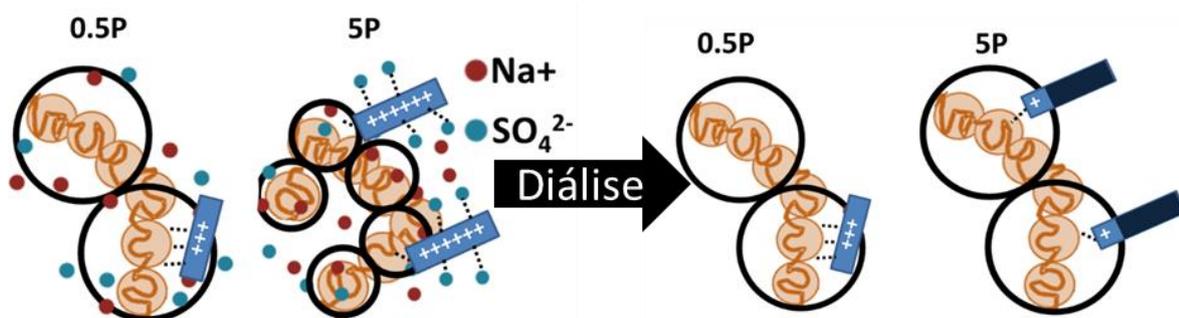


Figura 39. Representação esquemática das dispersões de PEDOT:PSS antes e depois da diálise. O caso das tintas 0.5P e 5P.

Assim, pode se dizer que o agente oxidante é obrigatório na polimerização de EDOT. No entanto, seus íons desempenham outro papel no processo: o agente oxidante interage com PSS induzindo sua contração e limitando a complexação entre PSS e PEDOT. Além disso, o agente oxidante pode interagir com o PEDOT⁺ e formar pólarons e bipólarons instáveis. Assim, existe um equilíbrio ótimo na utilização do CAO na síntese do PEDOT:PSS: alto para uma polimerização eficiente e baixo para um baixo envelhecimento das cadeias de PSS.

4.2.7 Efeitos da condensação de contraíons na cadeia polieletrólítica nas propriedades elétricas do PEDOT:PSS

Até agora, foi verificado que a adição de sal interfere no acoplamento entre os grupos carregados de PSS, (SO₃⁻) e o PEDOT⁺, devido à blindagem de Debye causada pelos íons do agente oxidante que causa o envelhecimento da cadeia polieletrólítica. Além disso, como se mostrou anteriormente, o envelhecimento pode ser

causado pela condensação dos contraíons na cadeia do polieletrólito. A forma mais conhecida para incrementar a condensação de contraíons é o aumento da concentração do polieletrólito no solvente. Porém, aqui para conferir se a condensação de contraíons na cadeia de PSS afeta o nível de dopagem e a condutividade dos filmes de PEDOT:PSS, decidiu-se fazer a polimerização de uma tinta com PSSNa como polieletrólito. Escolheu-se o PSSNa por possuir contraíons Na^+ que possuem menor mobilidade iônica ($u_{\text{Na}^+} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$)[122] comparada com a dos H^+ ($u_{\text{H}^+} = 36 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$)[122] da forma ácida do PSS. Além disso, estudos feitos por Dinâmica Molecular apontaram que o tamanho dos contraíons também modifica a porcentagem de condensação e por consequência a conformação das cadeias dos polieletrólitos.[123] Este ponto também é levado em consideração, já que as diferenças nos raios iônicos do $\text{H}^+ = 8 \times 10^{-4} \text{ nm}$ e do $\text{Na}^+ = 9.5 \times 10^{-2} \text{ nm}$, são expressivas e podem ser refletidas nas propriedades das soluções polieletrólíticas.

Inicialmente, para verificar se há diferenças na conformação estrutural entre os polieletrólitos de PSS e de PSSNa em solução, foram feitas medidas de DLS em soluções de PSSNa sem adição de sal. Com o intuito de manter condições similares, foram preparadas soluções de PSSNa (Aldrich, $M_w = 70 \text{ kDa}$) com peso molecular similar ao do PSS da forma ácida ($M_w = 75 \text{ kDa}$). A concentração da solução de PSSNa é igual à do PSS utilizada nas medidas de DLS anteriormente apresentadas. Na Figura 40 se apresenta o resultado da função de correlação $g^1(\tau)$ do PSSNa sem adição junto com o resultado para o PSS, para efeitos de comparação.

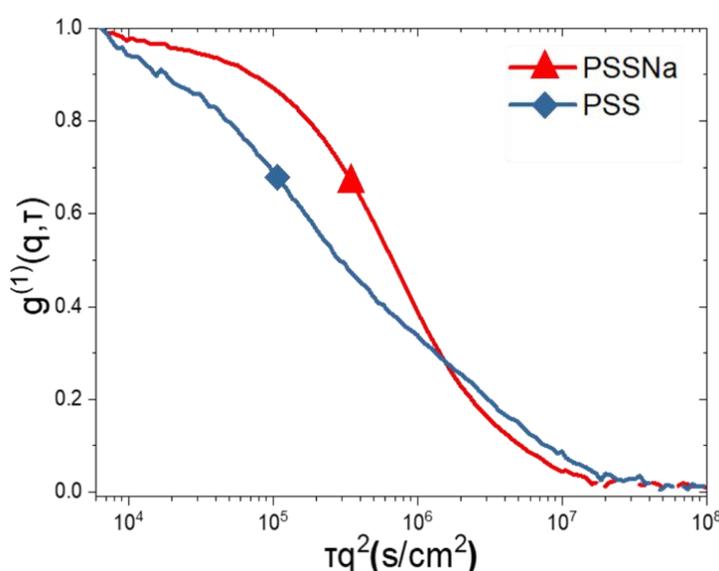


Figura 40. Funções de correlação $g^1(\tau)$ da solução de PSS e de PSSNa sem adição de sal.

Pode-se observar que a $g^1(\tau)$ do PSSNa apresenta um tempo de decaimento maior, o que indica a presença de agregados maiores. Além disso, a análise multi-exponencial, mostrada no Apêndice III, indica que no polieletrólito PSSNa somente há dois coeficientes de difusão D , correspondentes ao modo “rápido” e “lento” sem o aparecimento do modo “ultra-rápido” – o qual foi visualizado na amostra PSS sem adição de sal. Isto indica que a cadeia de PSSNa tem menor rigidez eletrostática quando comparada com a de PSS, devido à condensação dos contraíons sobre a cadeia do polieletrólito, que provoca o aparecimento das interações do tipo dipolo-dipolo entre as cadeias carregadas.

Finalmente, foi feita uma polimerização de PEDOT em presença do PSSNa. Foram utilizadas as mesmas concentrações molares de PSSNa, EDOT, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, reportadas no Procedimento Experimental para a tinta 1P. Após os processos de obtenção e purificação da tinta de PEDOT:PSSNa, fabricaram-se filmes por *drop-casting* da nova tinta para a aferição da condutividade pelo método de 4-pontas. Ao determinar a condutividade da tinta PEDOT:PSSNa, encontrou-se que o valor diminuiu drasticamente, passando de (94 ± 6) S/cm reportado na tinta 1P com PSS (ver Tabela 5) para (4 ± 1) S/cm quando usado o PSSNa. O anterior resultado evidencia que os contraíons condensados de Na^+ sobre a cadeia de PSS não permitem/obstaculizam o acoplamento entre os (SO_3^-) e os PEDOT^+ , como proposto na Figura 41. Na representação esquemática da Figura 41, os segmentos carregados de PEDOT^+ não conseguem se acoplar aos grupos sulfônicos, pois uma parte deles estarão com os contraíons Na^+ condensados.

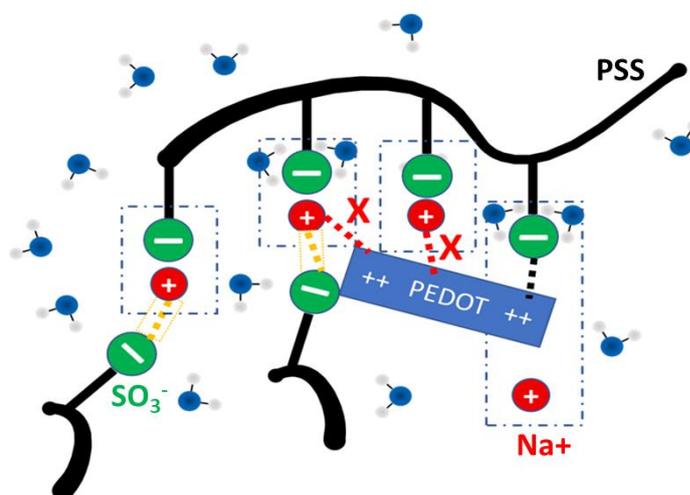


Figura 41. Representação esquemática do efeito proposto dos contraíons condensados no contrabalanceamento das cargas de PEDOT^+ . Note-se que nos sítios de condensação de contraíons Na^+ não é possível o acoplamento entre PEDOT^+ :PSS.

Além disso, pela presença de condensados, haverá formação de interações dipolo-dipolo entre os grupos das cadeias de PSS, o que resulta na formação de agregados maiores na dispersão.

4.2.8 Conclusões

Nesta seção se estudou a evolução das reações de polimerização das tintas de PEDOT:PSS com diferentes concentrações de agente oxidante (CAO), através de espectroscopia UV visível (UV-Vis). Encontrou-se que a maior CAO na reação, mais rápida é a conversão de EDOT→PEDOT. Além disso, constatou-se que os cátions associados ao agente oxidante ($S_2O_8^{2-}$ e SO_4^{2-}) conseguem interagir eletrostaticamente com segmentos PEDOT⁺ carregados, permitindo a formação de pólarons ou bipólarons instáveis, que são facilmente depletados durante o processo de purificação das tintas ou até mesmo durante o armazenamento delas.

Utilizando a técnica de Espalhamento dinâmicos de luz (DLS) conseguiu-se verificar que há mudanças nas características conformacionais das cadeias em solução do polieletrólito PSS ao adicionar a CAO utilizada na síntese das tintas de PEDOT:PSS. As cadeias de PSS passaram de uma conformação quase-estendida, induzida pelas repulsões eletrostáticas geradas pelos grupos (SO_3^-) ionizados, ao gradativo enovelamento com o aumento da CAO, ocasionado pela blindagem de Debye dos íons do agente oxidante. Assim, o agente oxidante não só oxida o EDOT, polimerizando-o e dopando-o, mas também tem pode inibir a formação de PEDOT⁺:PSS⁻ quando é utilizado em excesso na síntese do material. Além disso, foram feitas medidas de DLS em cadeias de PSS com contraíons de Na⁺, os quais mostraram ser favoráveis à sua condensação sobre o polieletrólito. Assim, emergem interações dipolo-dipolo entre as cadeias do PSS, que além de provocar o seu enovelamento, também restringem o acoplamento entre PEDOT⁺:PSS⁻ na reação de polimerização, como verificado pelas medidas de condutividades de tintas PEDOT:PSSNa. Com estes resultados apresenta-se a importância das interações entre sais de agentes oxidantes com o PSS, e abre a caminho para a discussão com maior profundidade das propriedades finais das tintas de PEDOT:PSS com os parâmetros de síntese.

4.3 APLICACÕES DAS TINTAS SINTETIZADAS

4.3.1 Motivação

Como tem se exposto ao longo deste trabalho, o PEDOT:PSS é um dos protagonistas mais importantes na eletrônica orgânica. Este material tem atraído a atenção devido às suas propriedades e à ampla gama de aplicações. Entre as principais vantagens do PEDOT:PSS está sua alta condutividade, sua transparência na faixa do visível e sua estabilidade em condições ambientais. Assim, as tintas deste material têm sido usadas em várias aplicações, desde células solares, transistores, sensores implantáveis, dispositivos eletrocromicos e recentemente na computação neuromórfica. O desempenho de todos estes dispositivos está intimamente correlato às propriedades do polímero condutor.

Nesta seção da tese se apresentam as respostas de três tipos de dispositivos orgânicos, nos quais são utilizadas as tintas sintetizadas neste projeto de doutoramento. Os dispositivos aqui explorados foram: 1) Células orgânicas fotovoltaicas de heterojunção polimérica, onde as tintas de PEDOT:PSS atuaram como camada transportadora de buracos (HTL, do inglês *hole transport layer*). Estas medidas foram feitas em colaboração do Dr. Florian Günther, durante seu período de pós-doutorado no Grupo de Polímeros Bernhard Gross. Além disso, junto com o Dr. Henrique Frulani observou-se a necessidade da substituição do material de um dos componentes nos dispositivos neuromórficos, que foram estudados durante o seu doutoramento. Desta forma, as tintas também foram aplicadas em 2) transistores eletroquímicos orgânicos (OEET, do inglês *organic electrochemical transistor*), como material ativo no canal e 3) como eletrodo pós-sináptico em dispositivos neuromórficos eletroquímicos orgânicos (ENODE, do inglês *electrochemical neuromorphic organic device*). Uma rápida discussão destas aplicações é feita a seguir.

4.3.2 Células solares orgânicas

As células solares ou fotovoltaicas são dispositivos que transformam a energia dos fótons em potencial elétrico. No caso das células solares orgânicas,[124] isso é obtido combinando basicamente quatro materiais diferentes, tipicamente em uma estrutura em camadas: dois materiais condutivos com diferentes funções trabalho, como eletrodos (ânodo e cátodo), e uma combinação de um material com excesso de elétrons (doador) e um material deficiente em elétrons (aceitador) que formam a camada ativa.[125] O material do ânodo deve ter uma função trabalho próxima ao

orbital molecular ocupado mais alto (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) do material doador, enquanto o material do cátodo deve estar próximo ao orbital molecular não ocupado mais baixo (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) do material aceitador.[125] Quando os dois eletrodos são colocados no mesmo potencial (curto-circuito), os níveis de Fermi dos dois eletrodos se equilibram, o que leva a um campo elétrico embutido (*build-in electric field*, E_{bi}) que inclina o nível molecular na camada ativa. Quando um fóton é absorvido, um éxciton é criado, separando-se em um buraco e um elétron na interface entre doador e aceitador. Após a dissociação, o E_{bi} age sobre as cargas livres, fazendo com que elas se movam para os eletrodos onde são extraídas e resultam na fotocorrente elétrica (I_{sc}). Sob polarização direta aplicada, os níveis de Fermi dos dois contatos são deslocados, reduzindo E_{bi} e conseqüentemente o deslocamento das cargas livres em direção aos eletrodos. A voltagem na qual o fotocorrente desaparece é definida como voltagem de circuito aberto V_{oc} .

A arquitetura mais comum das células solares orgânicas compreende uma estrutura planar simples: o anodo, a camada de um material transportador de buracos, a camada ativa, a camada transportadora de elétrons e o catodo, como mostrado na Figura 42a. As camadas dos materiais, a do transportador de buracos (HTL do inglês *hole transport layer*) e a do transportador de elétrons (ETL do inglês *electron transport layer*) são normalmente usados, pois facilitam a extração (ou bloqueio) de carga e, assim, aumentam desempenho do dispositivo.

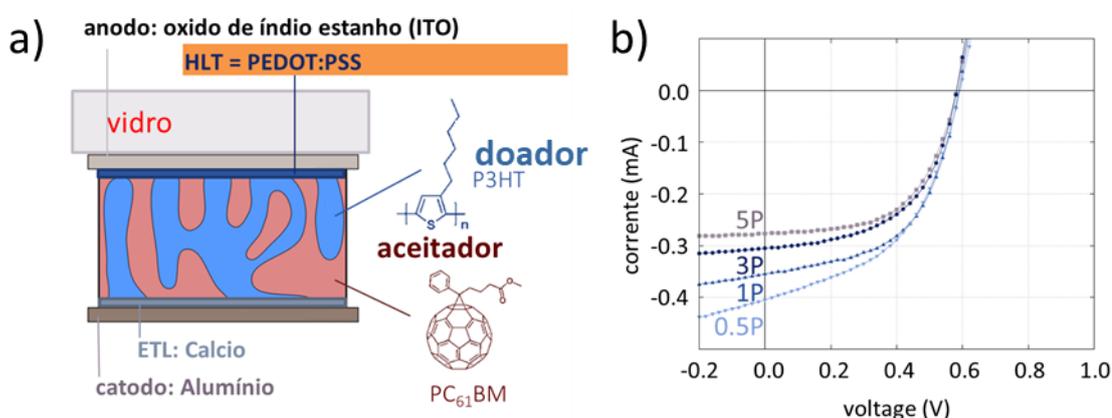


Figura 42a. Arquitetura da célula solar fotovoltaica orgânica, **b.** Curvas $I \times V$ das células solares de P3HT:PC₆₁BM com HTM das tintas de PEDOT:PSS obtidas neste trabalho.

As tintas de PEDOT:PSS são amplamente utilizadas como HTL nas células solares orgânicas. Como o nível de energia do PEDOT:PSS é muito próximo do HOMO do P3HT, ele permite uma coleta eficiente de buracos.[126] Além disso, O

PEDOT:PSS possui uma alta transparência no visível, o que permite a foto excitação da camada receptora de elétrons através dela. No entanto, dependendo das condições de síntese, o PEDOT:PSS pode diferir em suas propriedades elétricas, como exemplo a sua condutividade. Isso pode ser refletido nas características das células solares orgânicas fabricados. Para estudar esse impacto, foram usadas as tintas PEDOT:PSS aqui sintetizadas e com diferentes níveis de dopagem como HTL nas células solares orgânicas da heterojunção P3HT:PC₆₁BM. Na Figura 42b, apresenta-se as curvas de corrente-voltagem das células de P3HT:PC₆₁BM confeccionadas, usando as tintas de PEDOT:PSS como HTL. Na Tabela 6 se apresentam os parâmetros principais das células, obtidas para as células fabricadas com as tintas de PEDOT:PSS sintetizadas nesta tese.

Tabela 6. Parâmetros das células solares de P3HT:PC₆₁BM usando diferentes tintas PEDOT:PSS como HTL. Valores médios e desvios foram obtidos com a média de 10 dispositivos.

HTL	V_{oc} (V)	j_{max} j_{sc} (mA/cm ²)	Fill factor (%)	Eficiência (%)	R_{sh} (k Ω)	R_{se} (k Ω)
0.5P	0.6	7.6 ± 1.7	46 ± 5	2.1 ± 0.6	6.2±1.2	0.52±0.12
1P	0.6	7.2 ± 1.6	45 ± 8	1.9 ± 0.6	8.6±2.4	0.67±0.15
3P	0.6	6.2 ± 0.5	49 ± 4	1.8 ± 0.3	11.4±2.6	0.40±0.10
5P	0.6	6.4 ± 0.3	51 ± 5	1.9 ± 0.2	22.6±5.1	0.45±0.17

Ao comparar as respostas das células solares fabricadas com as tintas de PEDOT:PSS como HTL, encontra-se que a tensão de circuito aberto (V_{oc}) é independente do material usado na HTL. Como o V_{oc} está diretamente relacionado à diferença energética entre o HOMO do doador e LUMO do aceitador,[126] é de esperar que não haja variação no valor do V_{oc} com a modificação do material do HTL como se apresenta aqui. Por outro lado, a densidade de corrente de curto-circuito (j_{sc}) mostra forte dependência do material PEDOT:PSS usado. Vários fatores influenciam a j_{sc} , como a quantidade e difusão dos éxcitons gerados, o transporte das cargas aos eletrodos. Observa-se que as tintas com maior nível de dopagem, a 0.5P e a 1P, são as que apresentam maiores valores de j_{sc} devido, provavelmente, ao melhor transporte de buracos para o anodo, provocado pela maior quantidade de portadores de carga nos segmentos de PEDOT dessas tintas. Além disso, também foi observado que PEDOT:PSS sintetizado com maior CAO não apenas reduz j_{sc} , mas simultaneamente aumenta a resistência do shunt (R_{sh}) enquanto a resistência em

serie (R_{se}) permanece praticamente inalterada. Como consequência, o *fill factor* aumenta com o aumento do teor de oxidante.

O uso das tintas de PEDOT:PSS nas células solares orgânicas permitiu constatar que a mudança nos níveis de dopagens das tintas utilizadas na HTL modifica a resposta optoeletrônica e a eficiência dos dispositivos testados. De fato, se faz necessária o aprofundamento na fundamentação para explicar, por exemplo, por que as tintas de PEDOT:PSS com menor nível de dopagem produzem dispositivos com maiores *fill factors*. Tal trabalho encontra-se em progresso, com a colaboração do Prof. Roberto M. Faria, do IFSC/USP e UTFPr de Curitiba. Além disso, cria-se a possibilidade de explorar rotas sintéticas que gerem tintas de PEDOT:PSS que possam otimizar valores de densidade de corrente de curto-circuito (j_{sc}) e *fill factor*.

4.3.3 Transistor eletroquímico orgânico (OECT)

A condutividade dos polímeros conjugados pode ser ajustada controlando a densidade de portadores de carga por meio da dopagem.[5] No transistor eletroquímico orgânico (OECT, do inglês *organic electrochemical transistor*) este conceito é usado para controlar a corrente elétrica através de uma camada semicondutora orgânica, na qual se altera seu nível de dopagem durante a operação, quando a mesma entra em contato com espécies iônicas.[15] Para isso, íons são injetados de um reservatório (eletrólito), aplicando uma tensão de porta a um terceiro eletrodo, como ilustrado na Figura 43a. Tais dispositivos podem ser usados como transdutor de fluxos de íons em uma corrente elétrica e, portanto, são candidatos promissores para aplicações sistemas eletrônicos de interesse biológico.[106]

Os OECTs podem ser agrupados em dois tipos: dispositivos de modo de acumulação e de modo de depleção.[11], [49] No primeiro caso, o semicondutor inicialmente neutro, torna-se condutivo ao aplicar uma tensão de porta, enquanto no segundo caso o material polimérico, que é inicialmente condutivo, o nível de dopagem é reduzido através da injeção de íons, diminuindo a condutividade. Por exemplo, o caso do PEDOT:PSS é mostrado na Figura 43b. Como o PEDOT:PSS já está dopado, faz com que os OECTs baseados nele sejam de modo depleção. Assim, quando a tensão do eletrodo de porta é nula, a corrente elétrica flui entre a fonte e o dreno devido à presença de pólarons/bipólarons no PEDOT. Após uma tensão de porta positiva aplicada, os íons positivos entram na camada semicondutora e contrabalançam as cargas PSS negativas e, assim, reduzem a dopagem e,

consequentemente, a corrente elétrica I_D . Para avaliar as funcionalidades das tintas de PEDOT:PSS sintetizadas nesta tese, enquanto camada ativas de OEECTs, foram fabricados transistores utilizando as tintas 0.5P, 1P, 3P e 5P como filmes do canal principal do dispositivo. Neste teste inicial, foi utilizado um gel de PSSNa, como eletrólito e pellets de Ag/AgCl como eletrodo de porta. Como já mencionado, o PEDOT:PSS é conhecido por operar em modo de depleção quando atua como canal ativo no OEECT. Portanto, deve-se esperar que as tintas aqui obtidas, tenham o mesmo comportamento, porém com menores valões de corrente I_D devido à sua densidade de carga mais baixa.

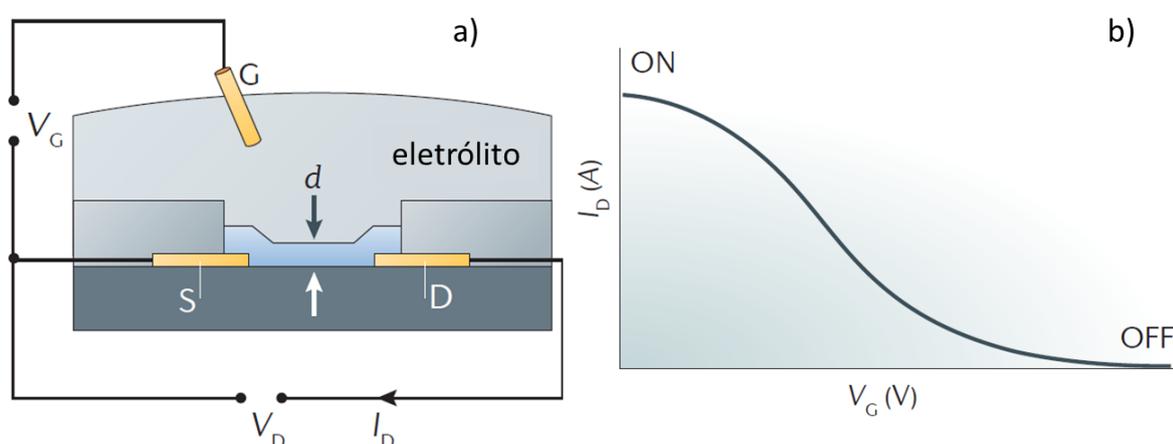


Figura 43a. Estrutura de um transistor eletroquímico orgânico (OEECT), **b.** Curva de transferência mostrando o modo de depleção de um OEECT. No caso quando a tensão de porta (V_G) é zero, a corrente de dreno (I_D) é alta e define o estado ligado (on). Ao aplicar V_G íons do polieletrólito entram no canal, substituindo os buracos do material, fazendo com que a I_D diminua, definindo o estado desligado (off). Tomada de Ref.[49]

A Figura 44 apresenta as curvas de transferência para os OEECTs fabricados com as tintas de PEDOT:PSS obtidas com a variação da CAO. Como pode-se observar, a magnitude máxima da corrente de dreno (I_D) seguiu a tendência da condutividade, ou seja, a tinta de PEDOT:PSS 1P teve o maior I_D , seguido por 0.5P, 3P e por último a 5P. Devido à menor quantidade de portadores de cargas das tintas aqui sintetizadas, quando comparadas com a PEDOT:PSS comercial PH 1000, o $I_{D\max}$ é reduzido significativamente, 10^{-3} A no PH1000 para $\sim 10^{-5}$ A nas tintas sintetizadas. No entanto, tal resultado preliminar, demonstra a habilidade de dopagem e desdopagem das tintas aqui sintetizadas. Isso chamou a atenção do Dr Henrique Frulani de Paula Barbosa, que, à época, trabalhava no desenvolvimento de dispositivos orgânicos neuromórficos. Em conjunto com o Henrique, testou-se as tintas aqui sintetizadas em memórias que mimetizam o funcionamento de células

neuronal. Um rápido “*an passant*” dos resultados obtidos é sumarizado na próxima seção.

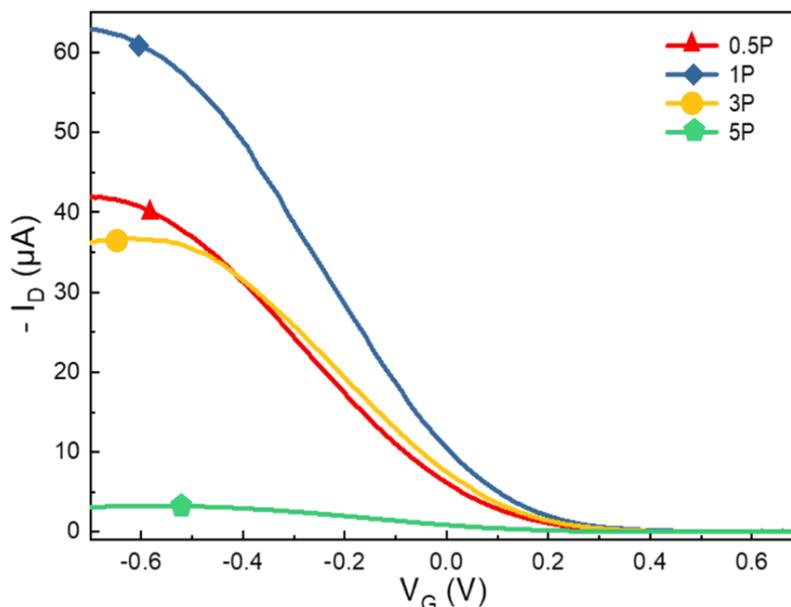


Figura 44. Curvas de transferência de OECTs feitos de filmes das tintas obtidas neste trabalho. V_G varia entre -0.7 e 0.7 V.[120]

4.3.4 Dispositivo Orgânico Neuromórfico Eletroquímico (ENODE)

A combinação do princípio de funcionamento de um dispositivo eletrônico orgânico (*organic electrochemical transistors*, OECT) com o de uma bateria deu origem ao denominado Dispositivo Orgânico Neuromórfico Eletroquímico (ENODE).[104] Para isto, duas camadas semicondutoras com diferentes níveis de dopagem, denominado de eletrodos pré- e pós-sinápticos, são conectadas por meio de um eletrólito, como mostrado na Figura 45. Tal dispositivo é capaz de reproduzir funções semelhantes aos de células neuronais, com vários níveis de memória. No artigo seminal publicado pela equipe do Prof. Alberto Salleo da Universidade de Stanford, com a participação do Prof. Gregório C. Faria, demonstrou-se, inclusive, a habilidade de aprendizado por condicionamento, (do tipo pavloviano).[104] Isso faz do ENODE um candidato promissor como tecnologia de hardware para computação neuromórfica e inteligência artificial. Nos primeiros tipos de ENODE, a diferença de dopagem entre os eletrodos pré- e pós sinápticos era obtida por adição de aditivos redutores, no caso, o PEI (polietilenimina), o qual podia migrar do eletrodo para o eletrólito.[104] Como consequência, esses dispositivos sofriam de instabilidade de longo prazo.

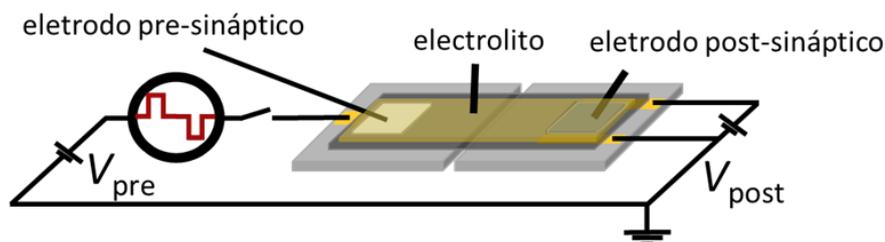


Figura 45. Representação esquemática de um ENODE

As tintas obtidas neste trabalho, cujo nível de dopagem variou-se com a CAO durante a síntese, figuraram como possíveis soluções para o intrínseco problema de estabilidade dos ENODEs. Assim, as tintas PEDOT:PSS com diferentes níveis de densidade de carga foram utilizadas como eletrodos pós-sinápticos pelo Doutor Henrique Frulani para construir seus ENODEs. Os ENODEs obtidos operaram no regime de baixa tensão com boa estabilidade e apresentaram níveis de memória não voláteis conforme se apresenta na Figura 46.

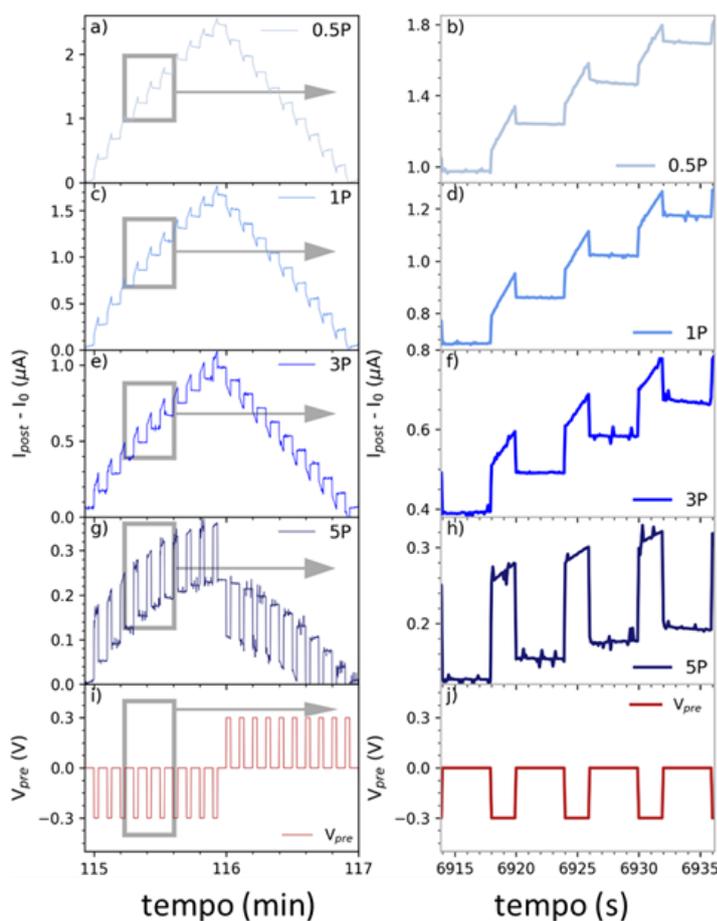


Figura 46. Respostas dos ENODEs para 10 pulsos com magnitudes de $V_{pre} = \pm 0.3$ V com eletrodos post sinápticos feitos de PEDOT:PSS a) 0.5P (zoom em (b)), c) 1P (zoom em (d)), e) 3P (zoom em (f)) eg) 5P (zoom em (h)). O conjunto de pulsos pré-sinápticos é apresentado em i) (zoom em (j)). I_0 corresponde ao valor atual do nível de memória mais baixo acessado após a estabilização. O V_{post} foi de 0.1 V, a duração do pulso foi de 2 s e o intervalo do pulso foi de 4 s.

Os resultados desta investigação foram publicados no trabalho “*Tunable Charge Density PEDOT:PSS for Application in Post-Synaptic Organic Neuromorphic Electrodes*”.[120] O artigo, inclusive, foi escolhido como capa da edição em que o artigo foi publicado (cópia da capa encontra-se no Anexo I). Nesse trabalho, é apontado que a abordagem sintética apresentada pode desbloquear novas estratégias para a produção de materiais de densidade de carga estáveis e para a construção da próxima geração de dispositivos neuromórficos orgânicos.

4.3.5 Conclusões

Nesta seção da tese se apresentam, de forma sucinta, as respostas de três tipos de dispositivos orgânicos, nos quais as tintas obtidas neste projeto de doutoramento foram aplicadas – demonstrando o seu potencial e, inclusive, a importância do domínio da *expertise* da síntese de PEDOT:PSS pela comunidade científica nacional. Inicialmente, células orgânicas fotovoltaicas de heterojunção polimérica foram fabricadas, onde as tintas de PEDOT:PSS com diferentes níveis de dopagem atuaram como camada transportadora de buracos. Observou-se que, especialmente, a densidade da fotocorrente e a resistência *shunt* são afetadas pela escolha de PEDOT:PSS. No mesmo sentido, foi proposto o uso das tintas como material ativo no eletrodo pós-sináptico em dispositivos neuromórficos eletroquímicos orgânicos (ENODE, do inglês electrochemical neuromorphic organic device). Como o ENODE é uma combinação entre uma bateria e um transistor eletroquímico orgânico (OECT, do inglês organic electrochemical transistor), as tintas também foram testadas em OECTs. Empregando as tintas sintetizadas como camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos - em particular em OECTs e ENODEs – foi possível mostrar que correntes ajustáveis e múltiplos níveis de memória podem ser obtidos e é muito útil em diversas aplicações.

5 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Desde seu surgimento, há pouco menos de trinta anos, a importância do Poli(3,4-etilenodioxitiofeno): Poli(estireno sulfônico), PEDOT:PSS, para a eletrônica orgânica, se consolida ano após ano através da enorme quantidade de trabalhos que nele são baseados e publicados. O êxito do PEDOT:PSS radica na sua transversalidade, isto é, ele consegue ser aplicado em diversas áreas com sucesso. Apesar do número expressivo de estudos sobre as tintas e suas aplicações, ainda existem tópicos que não estão explorados.

Neste contexto, observou-se a necessidade de pesquisar sobre as interações entre reagentes e as implicações nas propriedades das tintas de PEDOT:PSS. Aqui se estudou a influência da concentração do agente oxidante (CAO) durante a síntese no nível de dopagem das tintas de PEDOT:PSS. Encontrou-se que o nível de dopagem diminui conforme aumenta a CAO, devido às mudanças na conformação das cadeias em solução do polieletrólito PSS ao adicionar a CAO utilizada na síntese das tintas de PEDOT:PSS. As interações eletrostáticas entre os grupos carregados na cadeia de PSS e os íons do agente oxidante podem inibir o acoplamento entre os segmentos PEDOT⁺ e os grupos sulfônicos do PSS, provocando a obtenção de PEDOT:PSS com menores níveis de dopagem. Além disso, as tintas foram aplicadas em dispositivos orgânicos, nos quais foi demonstrando a sua capacidade de substituir materiais dos quais há certeza da sua composição, o que é importante para atingir a independência de materiais que são protagonistas na eletrônica orgânica atual e futura.

Como perspectivas se planejam estudar o uso de catalizadores na reação de polimerização oxidativa do PEDOT:PSS. Na literatura vem crescendo o interesse nos processos avançados de oxidação (AOPs, do inglês *Advanced oxidation processes*), [127]–[129] nos quais, através de uso de catalizadores é incrementada a eficiência de oxidação dos persulfatos, que poderiam ser utilizados na polimerização do PEDOT:PSS. Além disso com o desenvolvimento deste doutoramento surgiu a ideia de iniciar uma *start-up* visando o desenvolvimento e produção de tintas condutoras orgânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. K. Chiang *et al.*, “Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,” *Phys Rev Lett*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x,” *J Chem Soc Chem Commun*, no. 16, p. 578, 1977, doi: 10.1039/c39770000578.
- [3] G. Tourillon and F. Garnier, “New electrochemically generated organic conducting polymers,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 135, no. 1, pp. 173–178, Apr. 1982, doi: 10.1016/0022-0728(82)90015-8.
- [4] M. Feldhues, G. Kämpf, H. Litterer, T. Mecklenburg, and P. Wegener, “Polyalxykothiophenes soluble electrically conducting polymers,” *Synth Met*, vol. 28, no. 1–2, pp. 487–493, Jan. 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90563-8.
- [5] J. R. Reynolds, B. C. Thompson, and T. A. Skotheim, *Conjugated Polymers*. Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press, 2019. doi: 10.1201/9780429190520.
- [6] I. Petsagkourakis, N. Kim, K. Tybrandt, I. Zozoulenko, and X. Crispin, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Chemical Synthesis, Transport Properties, and Thermoelectric Devices,” *Adv Electron Mater*, vol. 5, no. 11, p. 1800918, Nov. 2019, doi: 10.1002/aelm.201800918.
- [7] J. P. Lock, S. G. Im, and K. K. Gleason, “Oxidative chemical vapor deposition of electrically conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5326–5329, 2006, doi: 10.1021/ma060113o.
- [8] H. J. Ahonen, J. Kankare, J. Lukkari, and P. Pasanen, “Electrochemical synthesis and spectroscopic study of poly(3,4-methylenedioxythiophene),” *Synth Met*, vol. 84, no. 1–3, pp. 215–216, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0379-6779(97)80719-9.
- [9] F. Jonas, W. Krafft, and B. Muys, “Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties,” *Macromol Symp*, vol. 100, no. 1, pp. 169–173, Oct. 1995, doi: 10.1002/masy.19951000128.
- [10] F. Jonas, “Polythiophene dispersions, their production and their use,” 5,300,575, 1994

- [11] B. D. Paulsen, K. Tybrandt, E. Stavrinidou, and J. Rivnay, "Organic mixed ionic–electronic conductors," *Nat Mater*, vol. 19, no. 1, pp. 13–26, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41563-019-0435-z.
- [12] H. W. Heuer, R. Wehrmann, and S. Kirchmeyer, "Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate)," *Adv Funct Mater*, vol. 12, no. 2, pp. 89–94, Feb. 2002, doi: 10.1002/1616-3028(20020201)12:2<89::AID-ADFM89>3.0.CO;2-1.
- [13] O. Bubnova *et al.*, "Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Nat Mater*, vol. 10, no. 6, pp. 429–433, 2011, doi: 10.1038/nmat3012.
- [14] T. Cheng, Y.-Z. Zhang, J.-D. Zhang, W.-Y. Lai, and W. Huang, "High-performance free-standing PEDOT:PSS electrodes for flexible and transparent all-solid-state supercapacitors," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 27, pp. 10493–10499, 2016, doi: 10.1039/C6TA03537J.
- [15] D. A. Bernardis and G. G. Malliaras, "Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors," *Adv Funct Mater*, vol. 17, no. 17, pp. 3538–3544, Nov. 2007, doi: 10.1002/adfm.200601239.
- [16] M. Berggren and A. Richter-Dahlfors, "Organic bioelectronics," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 20, pp. 3201–3213, 2007, doi: 10.1002/adma.200700419.
- [17] L. Hu *et al.*, "PEDOT:PSS monolayers to enhance the hole extraction and stability of perovskite solar cells," *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 34, pp. 16583–16589, 2018, doi: 10.1039/C8TA05234D.
- [18] C. M. Palumbiny, F. Liu, T. P. Russell, A. Hexemer, C. Wang, and P. Müller-Buschbaum, "The Crystallization of PEDOT:PSS Polymeric Electrodes Probed In Situ during Printing," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 22, pp. 3391–3397, Jun. 2015, doi: 10.1002/adma.201500315.
- [19] C. M. Palumbiny *et al.*, "Molecular Reorientation and Structural Changes in Cosolvent-Treated Highly Conductive PEDOT:PSS Electrodes for Flexible Indium Tin Oxide-Free Organic Electronics," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 25, pp. 13598–13606, Jun. 2014, doi: 10.1021/jp501540y.
- [20] T. Murakami, Y. Mori, and H. Okuzaki, "Effect of Ethylene Glycol on Structure and Carrier Transport in Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate)," *Transactions of the*

- Materials Research Society of Japan*, vol. 36, no. 2, pp. 165–168, 2011, doi: 10.14723/tmrsj.36.165.
- [21] J. Rivnay *et al.*, “Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers,” *Nat Commun*, vol. 7, no. 1, p. 11287, Sep. 2016, doi: 10.1038/ncomms11287.
- [22] N. Kim *et al.*, “Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 14, pp. 2268–2272, Apr. 2014, doi: 10.1002/adma.201304611.
- [23] S.-M. Kim *et al.*, “Influence of PEDOT:PSS crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability,” *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, p. 3858, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-06084-6.
- [24] L. Bießmann, N. Saxena, N. Hohn, M. A. Hossain, J. G. C. Veinot, and P. Müller-Buschbaum, “Highly Conducting, Transparent PEDOT:PSS Polymer Electrodes from Post-Treatment with Weak and Strong Acids,” *Adv Electron Mater*, vol. 5, no. 2, p. 1800654, Feb. 2019, doi: 10.1002/aelm.201800654.
- [25] W. A. Muñoz, X. Crispin, M. Fahlman, and I. V. Zozoulenko, “Understanding the Impact of Film Disorder and Local Surface Potential in Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of PEDOT,” *Macromol Rapid Commun*, vol. 39, no. 4, p. 1700533, Feb. 2018, doi: 10.1002/marc.201700533.
- [26] W. A. Muñoz, S. K. Singh, J. F. Franco-Gonzalez, M. Linares, X. Crispin, and I. V. Zozoulenko, “Insulator to semimetallic transition in conducting polymers,” *Phys Rev B*, vol. 94, no. 20, p. 205202, Nov. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.94.205202.
- [27] I. Zozoulenko, A. Singh, S. K. Singh, V. Gueskine, X. Crispin, and M. Berggren, “Polarons, Bipolarons, And Absorption Spectroscopy of PEDOT,” *ACS Appl Polym Mater*, vol. 1, no. 1, pp. 83–94, Jan. 2019, doi: 10.1021/acsapm.8b00061.
- [28] K. Jain, A. Y. Mehandzhiyski, I. Zozoulenko, and L. Wågberg, “PEDOT:PSS nano-particles in aqueous media: A comparative experimental and molecular dynamics study of particle size, morphology and z-potential,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 584, pp. 57–66, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2020.09.070.
- [29] M. Modarresi, J. F. Franco-Gonzalez, and I. Zozoulenko, “Computational microscopy study of the granular structure and pH dependence of PEDOT:PSS,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 12, pp. 6699–6711, 2019, doi: 10.1039/C8CP07141A.

- [30] M. Modarresi, A. Mehandzhiyski, M. Fahlman, K. Tybrandt, and I. Zozoulenko, "Microscopic Understanding of the Granular Structure and the Swelling of PEDOT:PSS," *Macromolecules*, vol. 53, no. 15, pp. 6267–6278, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00877.
- [31] J. F. Franco-Gonzalez and I. V. Zozoulenko, "Molecular Dynamics Study of Morphology of Doped PEDOT: From Solution to Dry Phase," *J Phys Chem B*, vol. 121, no. 16, pp. 4299–4307, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.jpccb.7b01510.
- [32] J. Kim, C. Park, S. Im, H. Lee, and J. H. Kim, "Effect of molecular weight distribution of PSSA on electrical conductivity of PEDOT:PSS," *RSC Adv*, vol. 9, no. 7, pp. 4028–4034, 2019, doi: 10.1039/C8RA09919G.
- [33] C.-Y. Lo *et al.*, "Influence of the molecular weight and size distribution of PSS on mixed ionic-electronic transport in PEDOT:PSS," *Polym Chem*, vol. 13, no. 19, pp. 2764–2775, 2022, doi: 10.1039/D2PY00271J.
- [34] D. Kim and I. Zozoulenko, "Why Is Pristine PEDOT Oxidized to 33%? A Density Functional Theory Study of Oxidative Polymerization Mechanism," *J Phys Chem B*, vol. 123, no. 24, pp. 5160–5167, Jun. 2019, doi: 10.1021/acs.jpccb.9b01745.
- [35] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009. doi: 10.1351/goldbook.
- [36] A. Moliton and R. C. Hiorns, "Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics," *Polym Int*, vol. 53, no. 10, pp. 1397–1412, Oct. 2004, doi: 10.1002/pi.1587.
- [37] C. L. Chochos and S. A. Choulis, "How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance," *Prog Polym Sci*, vol. 36, no. 10, pp. 1326–1414, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.04.003.
- [38] A. J. Heeger, "Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," *Rev Mod Phys*, vol. 73, no. 3, pp. 681–700, Sep. 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.681.
- [39] A. G. MacDiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, and P. Lord, "The concept of 'doping' of conducting polymers: the role of reduction potentials," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 314, no. 1528, pp. 3–15, May 1985, doi: 10.1098/rsta.1985.0004.

- [40] J. L. Bredas, B. Themans, J. M. Andre, R. R. Chance, and R. Silbey, "The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers," *Synth Met*, vol. 9, no. 2, pp. 265–274, 1984, doi: 10.1016/0379-6779(84)90064-X.
- [41] T. Yamabe, K. Tanaka, T. Koike, and M. Ueda, "Electronic Structures of Conjugated Polymers and Conducting Mechanism," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 117, no. 1, pp. 185–192, 1985, doi: 10.1080/00268948508074621.
- [42] J. L. Bredas and G. B. Street, "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers," *Acc Chem Res*, vol. 18, no. 10, pp. 309–315, 1985, doi: 10.1021/ar00118a005.
- [43] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, "Solitons in conducting polymers," *Rev Mod Phys*, vol. 60, no. 3, pp. 781–850, 1988, doi: 10.1103/RevModPhys.60.781.
- [44] A. J. Heeger, "Charge Storage in Conducting Polymers: Solitons, Polarons, and Bipolarons," *Polym J*, vol. 17, no. 1, pp. 201–208, Jan. 1985, doi: 10.1295/polymj.17.201.
- [45] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, "Electrochemistry of polyacetylene, (CH)_x: electrochemical doping of (CH)_x films to the metallic state," *J Chem Soc Chem Commun*, no. 14, p. 594, 1979, doi: 10.1039/c39790000594.
- [46] H. Naarmann and N. Theophilou, "New process for the production of metal-like, stable polyacetylene," *Synth Met*, vol. 22, no. 1, pp. 1–8, Nov. 1987, doi: 10.1016/0379-6779(87)90564-9.
- [47] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, First. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.
- [48] H. Higashimura and S. Kobayashi, *Oxidative Polymerization*, no. 1. 2016. doi: 10.1002/0471440264.pst226.pub2.
- [49] J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, and G. G. Malliaras, "Organic electrochemical transistors," *Nat Rev Mater*, vol. 3, no. 2, p. 17086, Feb. 2018, doi: 10.1038/natrevmats.2017.86.

- [50] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 12, p. 150, Apr. 2017, doi: 10.3390/polym9040150.
- [51] R. Noriega *et al.*, "A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers," *Nat Mater*, vol. 12, no. 11, pp. 1038–1044, Nov. 2013, doi: 10.1038/nmat3722.
- [52] V. N. Prigodin and A. J. Epstein, "Nature of insulator–metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers," *Synth Met*, vol. 125, no. 1, pp. 43–53, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0379-6779(01)00510-0.
- [53] V. N. Prigodin and A. J. Epstein, "Quantum hopping in metallic polymers," *Physica B Condens Matter*, vol. 338, no. 1–4, pp. 310–317, Oct. 2003, doi: 10.1016/j.physb.2003.08.011.
- [54] S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *J Mater Chem*, vol. 15, no. 21, p. 2077, 2005, doi: 10.1039/b417803n.
- [55] G. Tourillon, "Stability of Conducting Polythiophene and Derivatives," *J Electrochem Soc*, vol. 130, no. 10, p. 2042, 1983, doi: 10.1149/1.2119517.
- [56] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, and R. Oboodi, "Processible and environmentally stable conducting polymers," *Synth Met*, vol. 15, no. 2–3, pp. 169–174, Jul. 1986, doi: 10.1016/0379-6779(86)90020-2.
- [57] S. D. D. V. Rughooputh, M. Nowak, S. Hotta, A. J. Heeger, and F. Wudl, "Soluble conducting polymers: The poly(3-alkylthienylene)s," *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, vol. 8, no. 1, pp. 171–171, Mar. 1987, doi: 10.1002/masy.19870080114.
- [58] G. Heywang and F. Jonas, "Poly(alkylenedioxythiophene)s - New, very stable conducting polymers," *Advanced Materials*, vol. 4, no. 2, pp. 116–118, 1992, doi: 10.1002/adma.19920040213.
- [59] B. Cho, K. S. Park, J. Baek, H. S. Oh, Y. E. Koo Lee, and M. M. Sung, "Single-crystal poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires with ultrahigh conductivity," *Nano Lett*, vol. 14, no. 6, pp. 3321–3327, 2014, doi: 10.1021/nl500748y.
- [60] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and

- Future,” *Advanced Materials*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, Apr. 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C.
- [61] E. Mitraka *et al.*, “Oxygen-induced doping on reduced PEDOT,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 9, pp. 4404–4412, 2017, doi: 10.1039/C6TA10521A.
- [62] F. Louwet *et al.*, “PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications,” *Synth Met*, vol. 135–136, pp. 115–117, 2003, doi: 10.1016/S0379-6779(02)00518-0.
- [63] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, “Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review,” *Adv Electron Mater*, vol. 1, no. 4, p. 1500017, Apr. 2015, doi: 10.1002/aelm.201500017.
- [64] T. Horii, Y. Li, Y. Mori, and H. Okuzaki, “Correlation between the hierarchical structure and electrical conductivity of PEDOT/PSS,” *Polym J*, vol. 47, no. 10, pp. 695–699, Oct. 2015, doi: 10.1038/pj.2015.48.
- [65] J. Luo *et al.*, “Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films by post-treatment,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 26, p. 7576, 2013, doi: 10.1039/c3ta11209h.
- [66] T. Horii, H. Hikawa, M. Katsunuma, and H. Okuzaki, “Synthesis of highly conductive PEDOT:PSS and correlation with hierarchical structure,” *Polymer (Guildf)*, vol. 140, pp. 33–38, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.02.034.
- [67] J. Wang, G. Cai, X. Zhu, and X. Zhou, “Oxidative chemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene and its applications in antistatic coatings,” *J Appl Polym Sci*, vol. 124, no. 1, pp. 109–115, Apr. 2012, doi: 10.1002/app.35045.
- [68] M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana, and P. G. Pickup, “Chemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene-4-sulfonate) Composites,” *Chemistry of Materials*, vol. 11, no. 2, pp. 262–268, Feb. 1999, doi: 10.1021/cm9804618.
- [69] A. DOBRYNIN and M. RUBINSTEIN, “Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces,” *Prog Polym Sci*, vol. 30, no. 11, pp. 1049–1118, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006.
- [70] A. V. Dobrynin, “Solutions of Charged Polymers,” in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, pp. 81–132. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00005-4.

- [71] J. E. Coughlin, A. Reisch, M. Z. Markarian, and J. B. Schlenoff, "Sulfonation of polystyrene: Toward the 'ideal' polyelectrolyte," *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 51, no. 11, pp. 2416–2424, Jun. 2013, doi: 10.1002/pola.26627.
- [72] B. Kuei and E. D. Gomez, "Chain conformations and phase behavior of conjugated polymers," *Soft Matter*, vol. 13, no. 1, pp. 49–67, 2017, doi: 10.1039/C6SM00979D.
- [73] A. V. Dobrynin, "Polyelectrolytes: On the doorsteps of the second century," *Polymer (Guildf)*, vol. 202, no. May, p. 122714, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122714.
- [74] M. Muthukumar, "Ordinary–extraordinary transition in dynamics of solutions of charged macromolecules," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, no. 45, pp. 12627–12632, Nov. 2016, doi: 10.1073/pnas.1612249113.
- [75] P. G. De Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, and F. Brochard, "Remarks on polyelectrolyte conformation," *Journal de Physique*, vol. 37, no. 12, pp. 1461–1473, 1976, doi: 10.1051/jphys:0197600370120146100.
- [76] S. Förster, M. Schmidt, and M. Antonietti, "Static and dynamic light scattering by aqueous polyelectrolyte solutions: effect of molecular weight, charge density and added salt," *Polymer (Guildf)*, vol. 31, no. 5, pp. 781–792, May 1990, doi: 10.1016/0032-3861(90)90036-X.
- [77] M. Muthukumar, "50th Anniversary Perspective: A Perspective on Polyelectrolyte Solutions," *Macromolecules*, vol. 50, no. 24. American Chemical Society, pp. 9528–9560, Dec. 26, 2017. doi: 10.1021/acs.macromol.7b01929.
- [78] N. V. Brilliantov, D. V. Kuznetsov, and R. Klein, "Chain Collapse and Counterion Condensation in Dilute Polyelectrolyte Solutions," *Phys Rev Lett*, vol. 81, no. 7, pp. 1433–1436, Aug. 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.1433.
- [79] A. F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenberg, J.-F. Joanny, and H. Löwen, "Polyelectrolyte Complexes," in *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II*, M. Schmidt, Ed., *Adv Polym Sci*, 2004, pp. 113–171. doi: 10.1007/b11350.
- [80] M. Rubinstein, Q. Liao, and S. Panyukov, "Structure of Liquid Coacervates Formed by Oppositely Charged Polyelectrolytes," *Macromolecules*, vol. 51, no. 23, pp. 9572–9588, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b02059.

- [81] C. E. Sing and S. L. Perry, "Recent progress in the science of complex coacervation," *Soft Matter*, vol. 16, no. 12, pp. 2885–2914, 2020, doi: 10.1039/D0SM00001A.
- [82] K. T. Delaney and G. H. Fredrickson, "Theory of polyelectrolyte complexation—Complex coacervates are self-coacervates," *J Chem Phys*, vol. 146, no. 22, p. 224902, Jun. 2017, doi: 10.1063/1.4985568.
- [83] A. D. Kulkarni *et al.*, "Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications," *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, vol. 44, no. 7, pp. 1615–1625, 2016, doi: 10.3109/21691401.2015.1129624.
- [84] E. S. Ribeiro, M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, and J. E. Gonçalves, "Princípios básicos de XAS e XPS," *Revista Chemkeys*, no. 2, pp. 1–23, Sep. 2018, doi: 10.20396/chemkeys.v0i2.9610.
- [85] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, and W. R. Salaneck, "Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT–PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results," *J Electron Spectros Relat Phenomena*, vol. 121, no. 1–3, pp. 1–17, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0368-2048(01)00323-1.
- [86] G. Zotti *et al.*, "Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition, and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3337–3344, May 2003, doi: 10.1021/ma021715k.
- [87] A. Lenz, H. Kariis, A. Pohl, P. Persson, and L. Ojamäe, "The electronic structure and reflectivity of PEDOT:PSS from density functional theory," *Chem Phys*, vol. 384, no. 1–3, pp. 44–51, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.chemphys.2011.05.003.
- [88] A. Holländer, M. Haupt, and C. Oehr, "On Depth Profiling of Polymers by Argon Ion Sputtering," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. 9, pp. 773–776, Nov. 2007, doi: 10.1002/ppap.200700092.
- [89] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, "UV-Vis spectroscopy," *Physical Sciences Reviews*, vol. 4, no. 4, Mar. 2019, doi: 10.1515/psr-2018-0008.
- [90] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy-UV-Vis," *Can J Chem Eng*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, Dec. 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.

- [91] A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, "Optical Properties of Conducting Polymers," *Chem Rev*, vol. 88, no. 1, pp. 183–200, 1988, doi: 10.1021/cr00083a009.
- [92] J. Wang, K. Cai, and S. Shen, "A facile chemical reduction approach for effectively tuning thermoelectric properties of PEDOT films," *Org Electron*, vol. 17, pp. 151–158, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.007.
- [93] A. Dutta, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy," in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 73–93. doi: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2.
- [94] C. Kvarnström, H. Neugebauer, A. Ivaska, and N. S. Sariciftci, "Vibrational signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: An in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study," *J Mol Struct*, vol. 521, no. 1–3, pp. 271–277, 2000, doi: 10.1016/S0022-2860(99)00442-1.
- [95] Y. Furukawa, M. Akimoto, and I. Harada, "Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene," *Synth Met*, vol. 18, no. 1–3, pp. 151–156, Feb. 1987, doi: 10.1016/0379-6779(87)90870-8.
- [96] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang, and T. Abdiryim, "The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method," *Nanoscale Res Lett*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-557.
- [97] A. Orlando *et al.*, "A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications," *Chemosensors*, vol. 9, no. 9, p. 262, Sep. 2021, doi: 10.3390/chemosensors9090262.
- [98] R. R. Jones, D. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson, and V. K. Valev, "Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers," *Nanoscale Res Lett*, vol. 14, no. 1, p. 231, Dec. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3039-2.
- [99] E. M. Giroto and I. A. Santos, "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente," *Quim Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 639–647, Jul. 2002, doi: 10.1590/S0100-40422002000400019.
- [100] E. Meyer, "Atomic force microscopy," *Prog Surf Sci*, vol. 41, no. 1, pp. 3–49, Sep. 1992, doi: 10.1016/0079-6816(92)90009-7.
- [101] B. Bhushan, Ed., *Encyclopedia of Nanotechnology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. doi: 10.1007/978-90-481-9751-4.

- [102] P. A. Hassan, S. Rana, and G. Verma, "Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering," *Langmuir*, vol. 31, no. 1, pp. 3–12, Jan. 2015, doi: 10.1021/la501789z.
- [103] P. S. Russo, K. A. Streletzky, A. Gorman, W. Huberty, and X. Zhang, "Characterization of polymers by dynamic light scattering," in *Molecular Characterization of Polymers*, Elsevier, 2021, pp. 441–498. doi: 10.1016/B978-0-12-819768-4.00014-2.
- [104] Y. van de Burgt *et al.*, "A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing," *Nat Mater*, vol. 16, no. 4, pp. 414–418, Apr. 2017, doi: 10.1038/nmat4856.
- [105] T. P. A. van der Pol *et al.*, "The Mechanism of Dedoping PEDOT:PSS by Aliphatic Polyamines," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 39, pp. 24328–24337, Oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07718.
- [106] J. T. Friedlein, R. R. McLeod, and J. Rivnay, "Device physics of organic electrochemical transistors," *Org Electron*, vol. 63, no. September, pp. 398–414, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.orgel.2018.09.010.
- [107] A. J. Olivares *et al.*, "Nanostructural modification of PEDOT:PSS for high charge carrier collection in hybrid frontal interface of solar cells," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3390/polym11061034.
- [108] N. Massonnet *et al.*, "Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films," *J Mater Chem C Mater*, vol. 2, no. 7, pp. 1278–1283, 2014, doi: 10.1039/c3tc31674b.
- [109] B. J. Bruijnaers, E. Schiepers, C. H. L. Weijtens, S. C. J. Meskers, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "The effect of oxygen on the efficiency of planar p–i–n metal halide perovskite solar cells with a PEDOT:PSS hole transport layer," *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 16, pp. 6882–6890, 2018, doi: 10.1039/C7TA11128B.
- [110] C. Yeon, G. Kim, J. W. Lim, and S. J. Yun, "Highly conductive PEDOT:PSS treated by sodium dodecyl sulfate for stretchable fabric heaters," *RSC Adv*, vol. 7, no. 10, pp. 5888–5897, 2017, doi: 10.1039/c6ra24749k.
- [111] M. Stavytska-Barba and A. M. Kelley, "Surface-Enhanced Raman Study of the Interaction of PEDOT:PSS with Plasmonically Active Nanoparticles," *The*

- Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 14, pp. 6822–6830, Apr. 2010, doi: 10.1021/jp100135x.
- [112] A. Kanwat and J. Jang, “High work function with reduced phase separation of PSS in metal oxide modified PEDOT:PSS interlayers for organic photovoltaics,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 115, pp. 114800–114807, 2016, doi: 10.1039/c6ra23170e.
- [113] Q. Wei, M. Mukaida, Y. Naitoh, and T. Ishida, “Morphological Change and Mobility Enhancement in PEDOT:PSS by Adding Co-solvents,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 20, pp. 2831–2836, May 2013, doi: 10.1002/adma.201205158.
- [114] L. Fumagalli, M. Binda, D. Natali, M. Sampietro, E. Salmoiraghi, and P. Di Gianvincenzo, “Dependence of the mobility on charge carrier density and electric field in poly(3-hexylthiophene) based thin film transistors: Effect of the molecular weight,” *J Appl Phys*, vol. 104, no. 8, p. 084513, Oct. 2008, doi: 10.1063/1.3003526.
- [115] Y. Xia and J. Ouyang, “Significant Different Conductivities of the Two Grades of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), Clevis P and Clevis PH1000, Arising from Different Molecular Weights,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4131–4140, Aug. 2012, doi: 10.1021/am300881m.
- [116] A. Sehgal and T. A. P. Seery, “Anomalous Dynamic Light Scattering from Solutions of Light Absorbing Polymers,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 23, pp. 7807–7814, Nov. 1999, doi: 10.1021/ma9903106.
- [117] D. Jia and M. Muthukumar, “Effect of Salt on the Ordinary–Extraordinary Transition in Solutions of Charged Macromolecules,” *J Am Chem Soc*, vol. 141, no. 14, pp. 5886–5896, Apr. 2019, doi: 10.1021/jacs.9b00562.
- [118] P. Sakunpongpitorn, K. Phasuksom, N. Paradee, and A. Sirivat, “Facile synthesis of highly conductive PEDOT:PSS via surfactant templates,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 11, pp. 6363–6378, 2019, doi: 10.1039/C8RA08801B.
- [119] A. Dkhissi, F. Louwet, L. Groenendaal, D. Beljonne, R. Lazzaroni, and J. L. Brédas, “Theoretical investigation of the nature of the ground state in the low-bandgap conjugated polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene),” *Chem Phys Lett*, vol. 359, no. 5–6, pp. 466–472, Jun. 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(02)00651-6.
- [120] H. F. P. Barbosa, G. D. G. Higueta, F. Günther, and G. C. Faria, “Tunable Charge-Density PEDOT:PSS for Application in Post-Synaptic Organic Neuromorphic

- Electrodes," *Adv Electron Mater*, vol. 8, no. 2, p. 2100864, Feb. 2022, doi: 10.1002/aelm.202100864.
- [121] A. V. Dobrynin, "Polyelectrolytes: On the doorsteps of the second century," *Polymer (Guildf)*, vol. 202, no. May, p. 122714, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122714.
- [122] A. B. Duso and D. D. Y. Chen, "Proton and Hydroxide Ion Mobility in Capillary Electrophoresis," *Anal Chem*, vol. 74, no. 13, pp. 2938–2942, Jul. 2002, doi: 10.1021/ac0112420.
- [123] Y. D. Gordievskaya and E. Y. Kramarenko, "Effect of Counterion Size on the Structure of a Flexible Polyelectrolyte Chain in Low-Polar Solvents," *Polymer Science - Series C*, vol. 60, pp. 37–48, Dec. 2018, doi: 10.1134/S181123821802008X.
- [124] S.-H. Jin *et al.*, "Optimization of process parameters for high-efficiency polymer photovoltaic devices based on P3HT:PCBM system," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 13, pp. 1187–1193, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.04.001.
- [125] M. Wright and A. Uddin, "Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 87–111, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.07.006.
- [126] P. G. V. Sampaio and M. O. A. González, "A review on organic photovoltaic cell," *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 13, pp. 17813–17828, Oct. 2022, doi: 10.1002/er.8456.
- [127] S. Xiao *et al.*, "Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 384, p. 123265, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123265.
- [128] J. Lee, U. von Gunten, and J.-H. Kim, "Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks," *Environ Sci Technol*, vol. 54, no. 6, pp. 3064–3081, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.est.9b07082.
- [129] L. W. Matzek and K. E. Carter, "Activated persulfate for organic chemical degradation: A review," *Chemosphere*, vol. 151, pp. 178–188, May 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.055.

Apêndice I

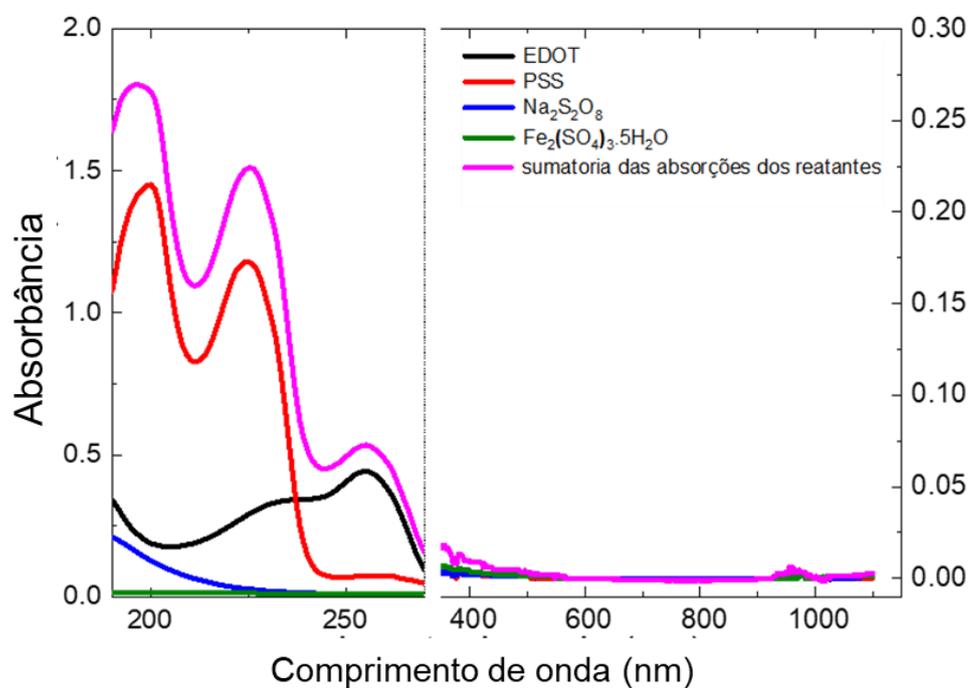


Figura 1. Espectros UV Vis dos reagentes envolvidos na polimerização do PEDOT:PSS. As concentrações dos reagentes são as usadas para a tinta 1P.

Tabela 1. Relações para as intensidades 835 e 690 obtidas no FTIR

	835 cm^{-1}	690 cm^{-1}	835 $\text{cm}^{-1}/689 \text{ cm}^{-1}$
0.5P	0.067	0.057	1.17
1P	0.053	0.043	1.23
3P	0.037	0.026	1.43
5P	0.027	0.015	1.82

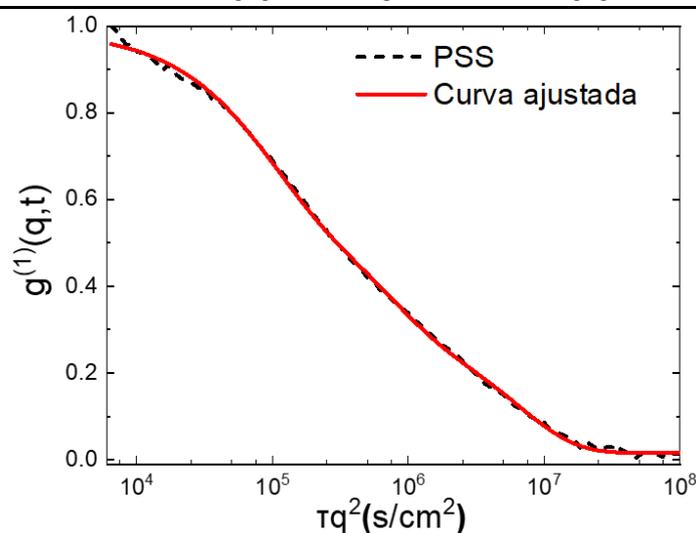
Apêndice II

Se apresentam as equações de ajuste utilizadas e os parâmetros dos ajustes para as medidas de DLS nas soluções de PSS puro e com adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, de acordo com as razões molares ($\text{EDOT}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) utilizadas nas polymerizações. Além disso de apresenta as medidas de DLS em solução de PSSNa sem adição de oxidante.

PSS

$$g^1(\tau) = A_1 e^{D_1 q^2 \tau} + A_2 e^{D_2 q^2 \tau} + A_3 e^{D_3 q^2 \tau} + y_0$$

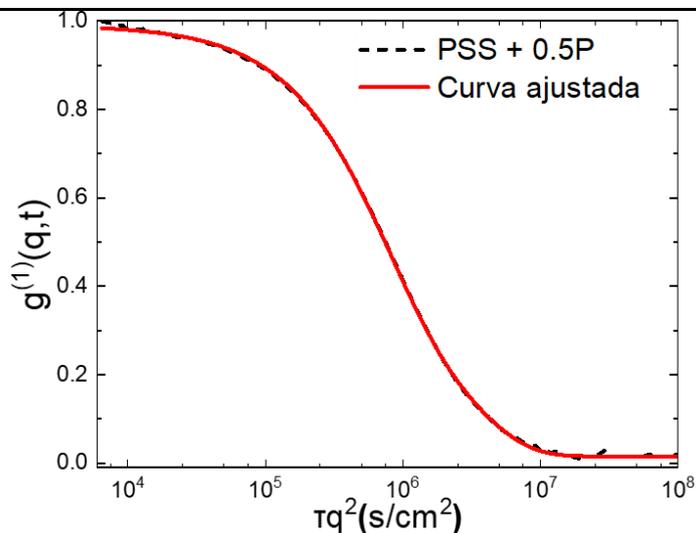
y_0	A_1	D_1	A_2	D_2	A_3	D_3
0.016 ± 0.002	0.37 ± 0.02	$1.13\text{E-}5 \pm 2\text{E-}7$	0.30 ± 0.01	$1.56\text{E-}6 \pm 6\text{E-}8$	0.30 ± 0.01	$1.59\text{E-}7 \pm 1\text{E-}9$



PSS + 0.5P

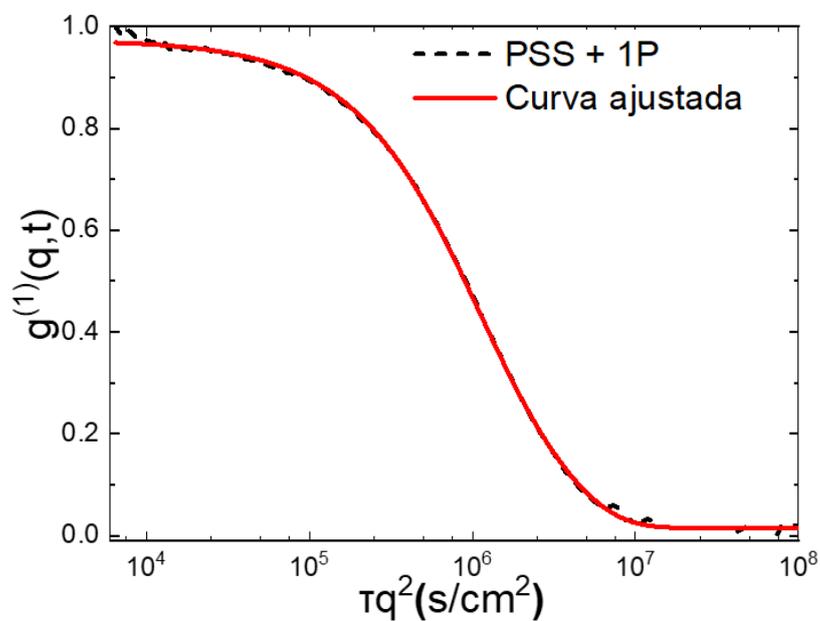
$$g^1(\tau) = A_2 e^{D_2 q^2 \tau} + A_3 e^{D_3 q^2 \tau} + y_0$$

y_0	A_2	D_2	A_3	D_3
0.016 ± 0.001	0.61 ± 0.01	$1.50\text{E-}6 \pm 9\text{E-}9$	0.36 ± 0.01	$3.43\text{E-}7 \pm 4\text{E-}9$

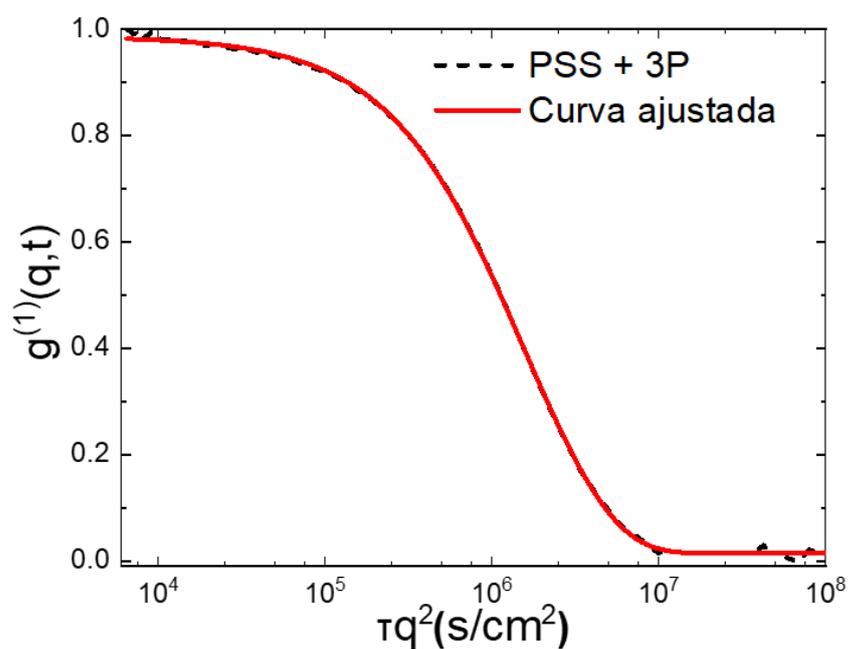


PSS + 1P

y_0	A_2	A_3	D_3	D_2
0.015 ± 0.001	0.49 ± 0.04	0.46 ± 0.04	$3.87E^{-7} \pm 5E^{-9}$	$1.28E^{-6} \pm 1E^{-8}$

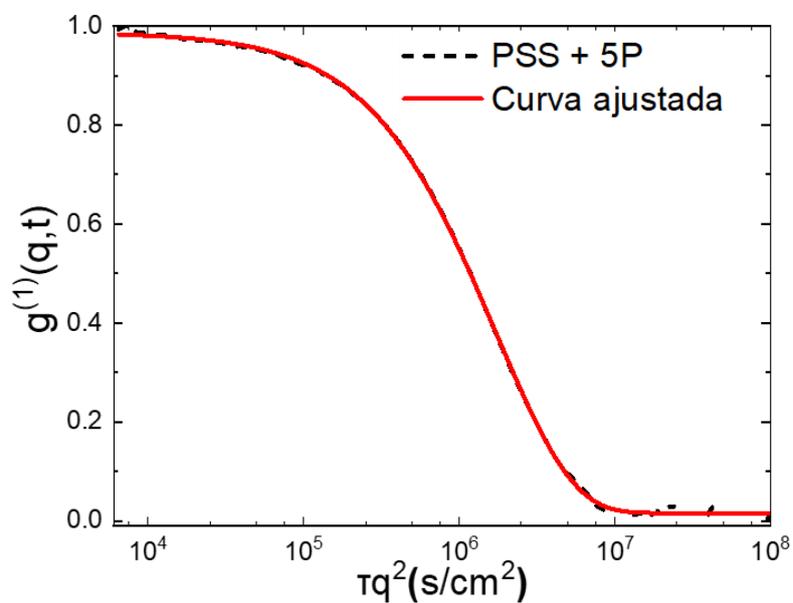
**PSS + 3P**

A_2	D_2	A_3	D_3	y_0
0.28 ± 0.04	$1.25E^{-6} \pm 6E^{-8}$	0.70 ± 0.04	$4.34E^{-7} \pm 7E^{-9}$	0.014 ± 0.001

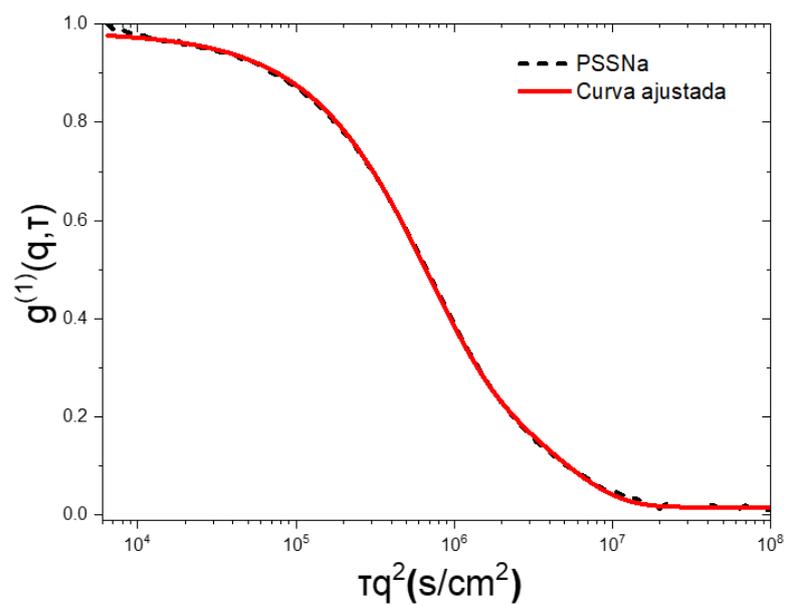


PSS + 5P

A_2	D_2	A_3	D_3	y_0
0.17 ± 0.03	$1.44E^{-6} \pm 1E^{-7}$	0.80 ± 0.03	$4.59E^{-7} \pm 1E^{-8}$	0.016 ± 0.001

**PSSNa**

A_2	D_2	A_3	D_3	y_0
0.65 ± 0.01	$1.61E^{-6} \pm 4E^{-8}$	0.31 ± 0.01	$2.34E^{-7} \pm 1E^{-8}$	0.016 ± 0.001



Apêndice III

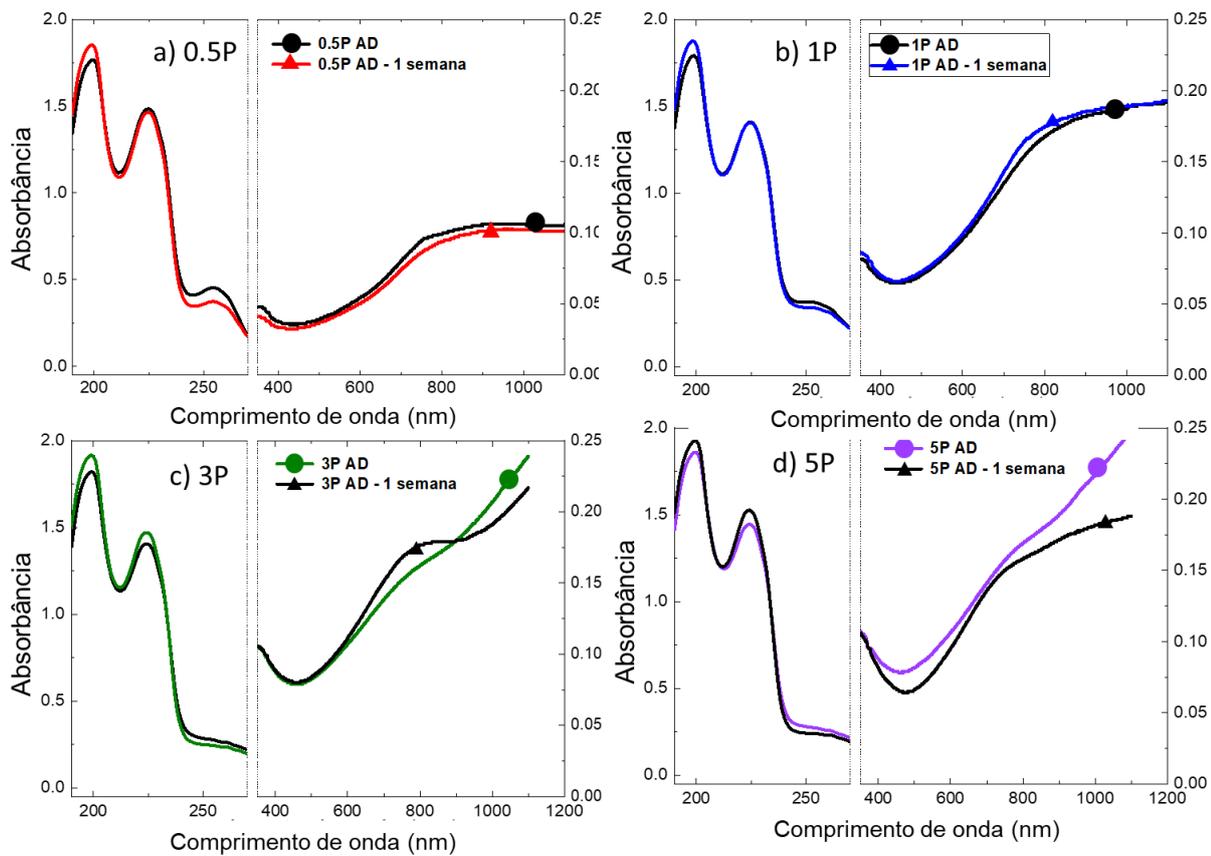


Figura 1. Espectros UV Vis das tintas **a.** 0.5P, **b.** 1P, **c.** 3P e **d.** 5P. antes da diálise (AD) e das mesmas tinta depois de uma semana armazenada em geladeira a 9°C.

Anexo I

Barbosa, H.F.P., Higuera, G.D.G., Günther, F. and Faria, G.C. (2022), Tunable Charge-Density PEDOT:PSS for Application in Post-Synaptic Organic Neuromorphic Electrodes (Adv. Electron. Mater. 2/2022). Adv. Electron. Mater., 8: 2270005

