

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER NANOCOMPOSITES FILMS TO ORGANIC SOLAR CELLS APPLICATIONS

MOREIRA, Gustavo A. P.¹; DE SALES, Juliana A.²

PALAVRAS-CHAVE

Polímeros condutores. PEDOT.
Nanocompósitos. Eletroquímica.
Células Orgânicas.

KEYWORDS

Conductive Polymers. PEDOT.
Nanocomposites. Electrochemistry.
Organic Cells.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades elétricas, morfológicas e estruturais de nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) visando a produção de filmes para possível aplicação em células orgânicas fotovoltaicas. A matriz polimérica utilizada foi o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e os nanocompósitos utilizados foram obtidos via polimerização *in-situ* (HIB-9 e HIB-10). Os filmes produzidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e do ultravioleta visível (UV-vis), voltametria cíclica (VC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi possível concluir que a incorporação dos MWCNT's na matriz polimérica apresentou propriedades superiores em relação ao polímero condutor puro, pois os nanocompósitos demonstraram tendência a estabilização ao longo de ciclos sucessivos, tendo inclusive tornado o HIB-10 um sistema reversível.

ABSTRACT

This work presents the electrical, morphological and structural properties of polymeric nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were studied in order to produce films for possible application in organic photovoltaic cells. The polymeric matrix used was poly (3,4 – ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and the nanocomposites used were obtained via in-situ polymerization (HIB-9 and HIB-10). The films produced were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and visible ultraviolet (UV-vis), cyclic voltammetry (VC) and scanning electron microscopy (SEM). It was possible to conclude that the incorporation of MWCNT's in the polymeric matrix showed superior properties in relation to the pure conductive polymer, since the nanocomposites showed a tendency to stabilize over successive cycles, having even made HIB-10 a reversible system.

1 Graduando do curso de Engenharia de Engenharia Química.

2 Professor do Centro Universitário Newton Paiva. Orientador. juliana.sales@newtonpaiva.br

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são substâncias que apresentam diversas propriedades e dentre os inúmeros existentes, os polímeros condutores (PCs) possuem um potencial interessante para a área energética e tecnológica, devido sua capacidade singular que combinam as propriedades de polímero e de material semiconductor que abre um leque com possibilidades para tal aplicação. (ALVES *et al.*, 2010, SACCARDO, 2017).

Segundo Faez *et al.* (2000) os PCs são também chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas similares as dos metais e semicondutores que, de acordo com Alves *et al.* (2010), podem ser aplicados em dispositivos eletrocromicos e sofrem, reversivelmente, alteração de sua coloração. Podem também ser aplicados: em diodos, em transistores, em baterias e, sobretudo, em células fotovoltaicas poliméricas.

As células fotovoltaicas são constituídas de materiais semicondutores como silício, arseneto de gálio, telureto de cádmio ou disseleneto de cobre e índio. O silício cristalino é o mais utilizado e estas células solares são conhecidas como de primeira geração. (BLUESOL, 2016; GONÇALVES, 2015). Entretanto, os dispositivos comerciais de silício ainda apresentam uma baixíssima eficiência de conversão (inferior a 20%) e com custos que tem tornado essa tecnologia pouco atrativa frente as demais. (ANEEL, 2005).

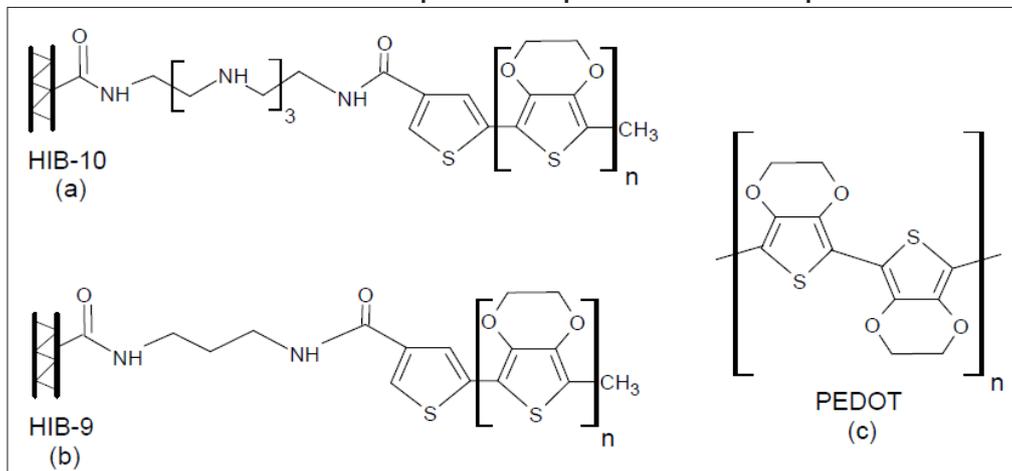
Diante deste cenário, a nanotecnologia vem ganhando destaque nos desenvolvimentos de células solares orgânicas de terceira geração. Estes materiais ainda apresentam eficiência de conversão baixas, mas com custo bem mais atrativo que os dos dispositivos de primeira geração. (GONÇALVES, 2015).

O poli(3,4-tilenodioxitiofeno) PEDOT é um dos PCs com potencial aplicação para uso em dispositivos fotovoltaicos devido a alta transparência na região do visível e estabilidade térmica. FERREIRA (2015). Estes atributos são destaques dentro da classe dos politiofenos e os tornam alvo de diversas pesquisas, sendo utilizado como matriz para produção de filmes nanocompósitos para células fotovoltaicas. (LOURENÇO JUNIOR *et al.*, 2020).

O objetivo do presente estudo é caracterizar tanto o polímero puro (PEDOT) quanto os nanocompósitos contendo nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT), comparar e avaliar suas propriedades, para determinar sua viabilidade de aplicação em células solares orgânicas. Portanto para tais comparações estes materiais foram caracterizados por: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta-Visível (UV-vis), Voltametria Cíclica (VC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os materiais de pesquisa deste trabalho são o PEDOT puro e seus nanocompósitos funcionalizados com nanotubos de parede múltiplas (MWCNT), denominados HIB-9 e HIB-10. As estruturas químicas desses materiais são apresentadas na Figura 1.

FIGURA 1 – Estruturas químicas do polímero e nanocompósitos



2 EXPERIMENTAL

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos pelo Grupo de Materiais Multicomponente da Universidade Federal de Minas Gerais e sintetizados por Ferreira (2015).

2.1 PREPARO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMPÓSITOS

Avaliou-se a solubilidade do polímero puro e a qualidade das dispersões dos nanocompósitos em dois solventes: o tetrahidrofurano (THF; Nuclear – Padrão Analítico 99,0%) e no N-metil-2-pirrolidona (NMP; NEON – Padrão Analítico 99,0%). O THF foi previamente purificado de acordo com Morita & Assumpção (2007) para garantir a ausência de água e de peróxidos, sem agitação magnética e à temperatura ambiente de 23°C e posteriormente exposta a um banho ultrassônico por 3 horas. Todas as dispersões foram preparadas na proporção de 1mg do material por 5 mL do solvente. As dispersões em NMP ficaram sob agitação magnética por cerca de 3 horas à 23°C e posteriormente 1,5 hora em banho ultrassônico.

2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)

As medidas de FTIR foram realizadas no Centro Universitário Newton Paiva campus Burity I, em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Spectrum Two com módulo de ATR. As leituras foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} .

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

As medidas de UV-Vis foram realizadas no Centro Universitário Newton Paiva campus Burity I, em um espectrofotômetro Biochrom Libra modelo S60 com feixe duplo e em cubetas de quartzo. As leituras foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm. As soluções foram diluídas 2x para melhor qualidade dos dados.

2.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

As medidas de VC foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, junto ao grupo de Materiais Multicomponentes, em um equipamento da Palm Sens, um sensor eletroquímico e potenciostato/galvanostato. Foram realizados estudos de velocidade, nas velocidades entre 10 a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e 100 ciclos à velocidade de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Nos potenciais de -1V a 1V para PEDOT e de -0,8 a 1V para os nanocompósitos.

2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, em um microscópio da JEOL modelo JSM- IT300, com filamento de Tungstênio em potência de 30 kV em ampliações de 50 e 500x para os materiais secos em forma de pó aderido em uma fita de carbono.

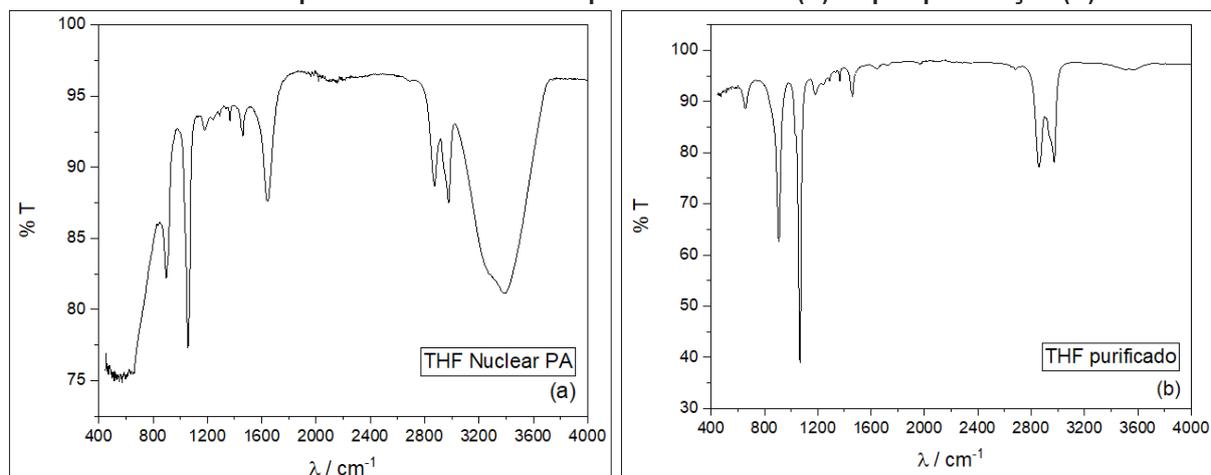
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 PREPARO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMPÓSITOS

Os ensaios de dispersão dos nanocompósitos foram divididos em dois grupos: os materiais solubilizados em THF e em NMP. O intuito de preparar as dispersões era produzir filmes para as caracterizações dos nanocompósitos HIB-9 e HIB-10. O THF foi submetido a uma etapa de purificação antes de se preparar as dispersões, essencialmente para remover resíduos de água. Após as etapas de purificação do THF foi realizada a caracterização do mesmo FTIR a fim de avaliar a presença ou não de água. Os resultados deste ensaio mostraram o desaparecimento de resíduos de água no THF purificado, evidenciado pela ausência da banda de

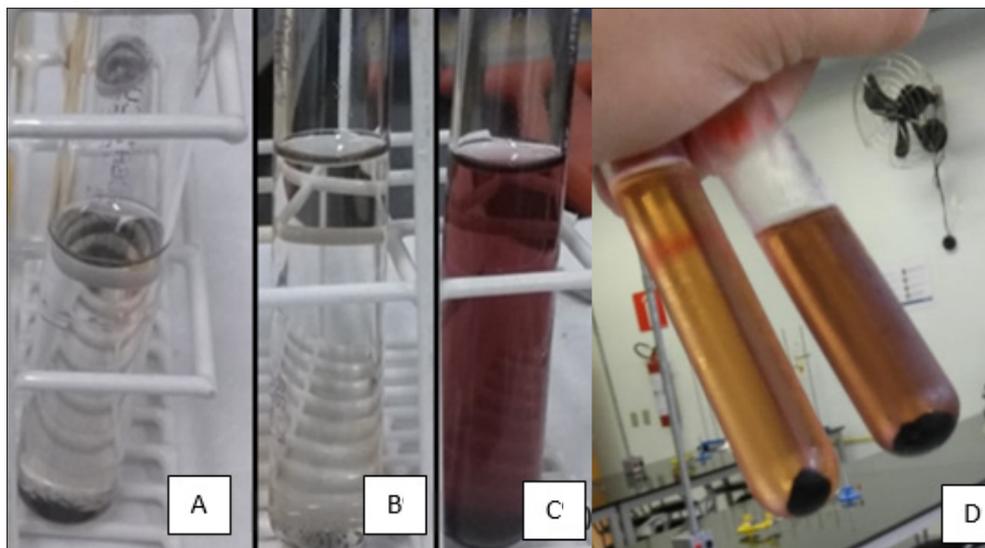
absorção na região 3.200 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação O-H (FIG.2-B) em comparação ao solvente não purificado (FIG. 2-A).

FIGURA 2 – Espectro de Infravermelho para o THF antes (A) e após purificação (B).



O polímero puro (PEDOT) puro apresentou boa solubilidade em THF (FIG.3-C) e a solução do polímero adquiriu coloração roxo escuro. Ao passo que as dispersões dos nanocompósitos HIB-9 e HIB-10 exibiram coloração acinzentada (FIG.3-A, FIG.3-B) como indicativo de absorções moleculares distintas. Entretanto os nanocompósitos não se dispersaram neste solvente, fato evidenciado pelo aparecimento de um corpo de fundo no tubo de ensaio. De modo a tentar melhorar a qualidade desta dispersão, as misturas foram expostas a um banho ultrassônico por cerca de 3 horas, entretanto nenhuma melhoria foi observada. Devido a baixa qualidade das dispersões neste solvente e também da quantidade de material disponível para os ensaios, não foi possível produzir filmes dos nanocompósitos, sendo as caracterizações do material realizada diretamente com o material conforme disponibilizado para os ensaios (pó).

FIGURA 3 – Fotos da dispersão dos nanocompósitos em THF: em (A) HIB-9, em (B) HIB-10 e em (C) solução do polímero puro. Em (D) a dispersão do nanocompósitos em NMP após uma semana de repouso.



As dispersões preparadas em NMP adquiriram coloração tom alaranjado/castanho e permaneceram estáveis por 7 dias. Após este período observou-se formação de corpo de fundo (FIG. 3-D). Os resultados entre os solventes testados mostraram que a dispersão produzida em NMP é indicada para produção de

filmes nanocompósitos haja visto que a dispersão se apresentou estável uma semana, tempo suficiente para evaporação do solvente em temperatura ambiente ou em estufas e, por se tratar de um solvente com elevada temperatura de ebulição, recomenda-se o uso de estufa à vácuo. Apesar disso, devido a pouca quantidade de material para os ensaios, também não foi possível produzir filmes para execução de outros ensaios, de forma que os ensaios subsequentes foram realizados com o polímero puro e nanocompósitos na forma nos quais os mesmos foram cedidos, i.e, em pó.

3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

O espectro de infravermelho da (FIG.4-A, e 4-B em ampliação) foi obtido neste estudo e então comparado com a literatura. (ELSCHNER *et al*, 2010). Pode-se notar que o espectro obtido neste estudo é bastante similar ao presente na literatura (FIG.5-A), o que fornece informação útil quanto a identidade do material estudado. Estudando as bandas do espectro (FIG.5-B) de acordo com ZHAO (2014) e as bandas que aparecem na região 1.515 e 1.315 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações C=C e estiramento interno de anel feito pela ligação C-C, o que é próximo aos picos deste estudo 1.460, 1.389 e 1.328 cm^{-1} . As bandas que deveriam ser exibidas 1.187, 1.138, 1.083, e 1.048 cm^{-1} atribuídas a vibração de flexão C-O-C do grupo etilenodioxí ficaram obscurecidas e sobrepostas aparecendo apenas uma em 1.017 cm^{-1} . As bandas em 972, 915, 832, e 674 cm^{-1} são características do estiramento das ligações dos anéis tiofênicos nas ligações C-S-C, no espectro deste estudo se observa também bandas próximas aparecendo nas regiões de 946, 850, 772, 733 e 657 cm^{-1}

FIGURA 4 – Espectro de FTIR-ATR para o polímero puro. Em (A) espectro obtido neste estudo na faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} em (B) ampliação na região de 500 a 1.800 cm^{-1}

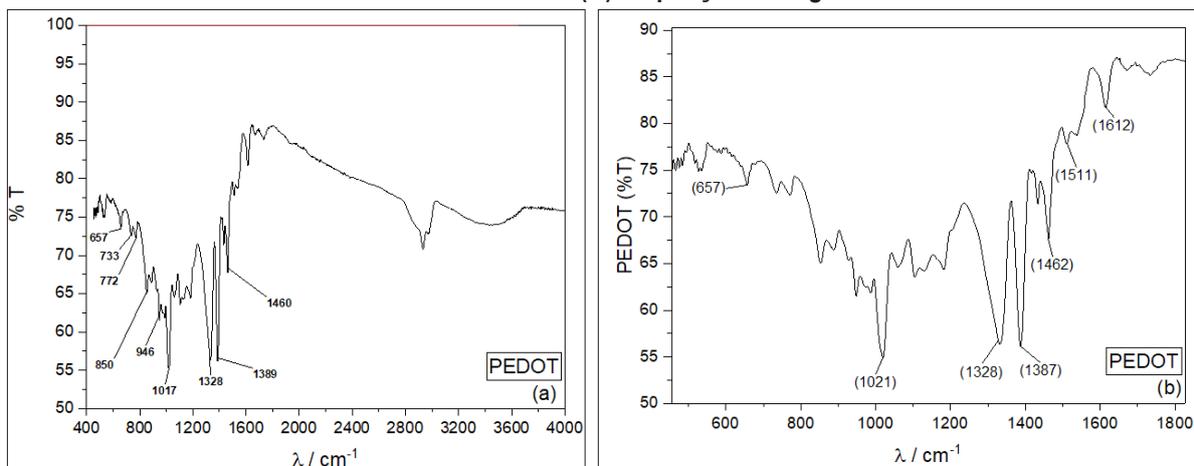
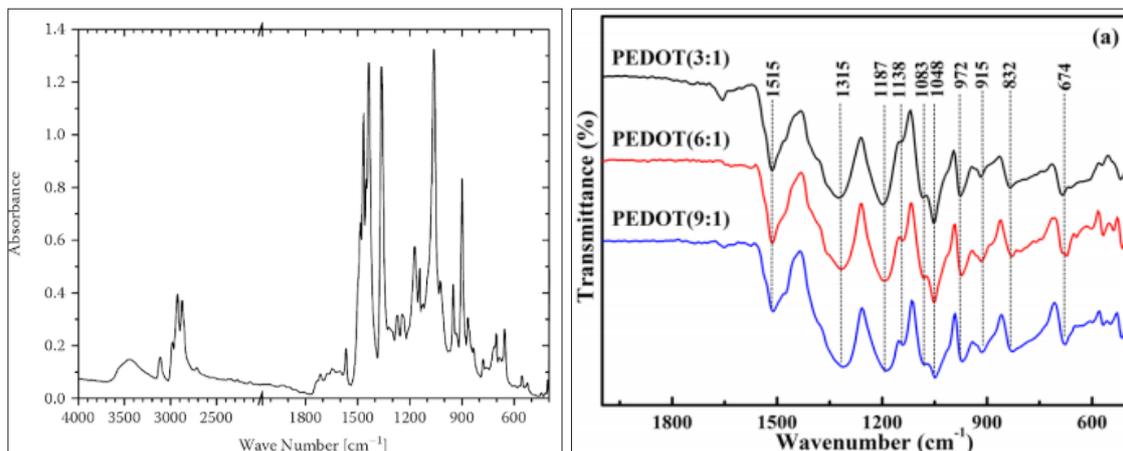


FIGURA 5 – Espectro de FTIR-ATR para PEDOT descritos na literatura. Em (A) ELSCHNER *et al*, 2010 e em (B) ZHAO *et al*, 2014.



As bandas características reportadas para o PEDOT estão apresentadas na (TAB.1), comparando-se os comprimentos da literatura com o deste estudo, referentes a ampliação na (Fig.4-B).

TABELA 1 – Vibrações químicas típicas para o PEDOT na análise de FTIR

Vibrações Químicas	λ / cm^{-1}	Estudo presente (Fig.4-B)
C-S simétrico	618	657
Estiramento C-O-C	1.083	1.021
Estiramento C-C	1.364 e 1.418	1.328 e 1.387
Estiramento C=C de anéis tiofênicos	1.478 a 1.823	1.462, 1.511 e 1.612

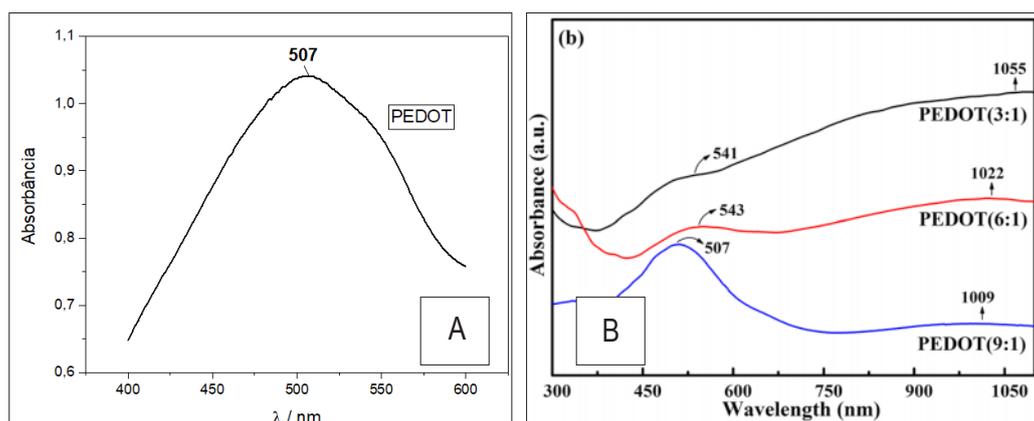
Fonte: KULANDAIVALU & SULAIMAN, 2015

Os nanocompósitos exibiram cores bastante escuras devido a incorporação dos nanotubos de carbono na estrutura e por esse motivo não foi possível a obtenção dos espectros de FTIR-ATR. Devido a presença dos MWCNTs, acredita-se que a técnica de caracterização mais indicada para os nanocompósitos seria espectroscopia RAMAN, entretanto este estudo não foi possível neste trabalho.

3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

O espectro de UV-Vis (FIG.6) foi obtido neste estudo e comparado com dados da literatura. (ZHAO *et al.*, 2014). Conforme observado na Figura 6, a banda de absorvância ocorre em 507 nm (região de comprimento de onda característico da cor verde). Comparando valores com a literatura no estudo de ZHAO *et al.* (2014), a banda de absorção correspondente ao PEDOT deste estudo é similar ao do PEDOT sintetizado na relação de 9 partes de monômero (EDOT) para 1 de agente oxidante ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que também ocorre em 507 nm (FIG. 6-B). Sendo assim, além de confirmar a caracterização do material sintetizado por FERREIRA (2015), o valor desta banda está associado a transições $\pi-\pi^*$ do anel tiofênico que acontece entre as regiões de 400-700nm. (ZHAO *et al.*, 2014 *apud* NIE, 2014).

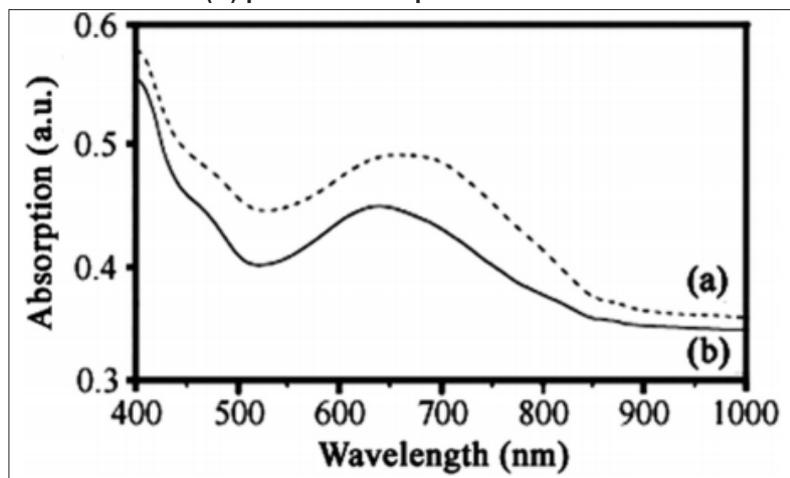
FIGURA 6 – Espectro de UV-Vis para PEDOT. Em (A) espectro obtido neste estudo e em (B) espectro obtido na literatura (ZHAO *et al.*, 2014)



Tanto para HIB-9 quanto HIB-10 não foi detectada nenhuma banda de absorção no UV-Vis nas soluções analisadas em NMP de cor acastanhada. A cor escura da solução pode ter interferido na absorção do analito, pois

mesmo diluindo as suspensões por duas vezes não foi possível observar resultado expressivo pelo instrumento. Além disto, como já havia se passado semanas que a suspensão havia sido preparada, o material não estava disperso como deveria, se notava o início do processo de aglomeração do material, o que pode interferir na

FIGURA 7 – Espectro UV-Vis em (A) para nanocompósito PEDOT/MWCNT com 3% e em (B) PEDOT.



Fonte: (HALDORAI *et al.* 2009)

análise. Segundo Haldorai *et al.* (2009) era esperado que estes materiais apresentassem comportamento similar ao polímero puro (FIG.7), com talvez algum ganho ou perda na banda de absorção.

Supõe-se que como as dispersões já não eram estáveis no momento da análise, isso pode influenciado no resultado. O mesmo paralelo pode ser feito com as dificuldades enfrentadas na análise de FTIR para os nanocompósitos, a cor escura que os MWCNT atribuíram ao polímero, tanto em pó, quanto em solução, promoveram este comportamento que dificulta sua análise e obscureceram as informações do PEDOT que poderiam ser detectadas caso o ensaio tivesse sido realizado enquanto a suspensão era estável.

3.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

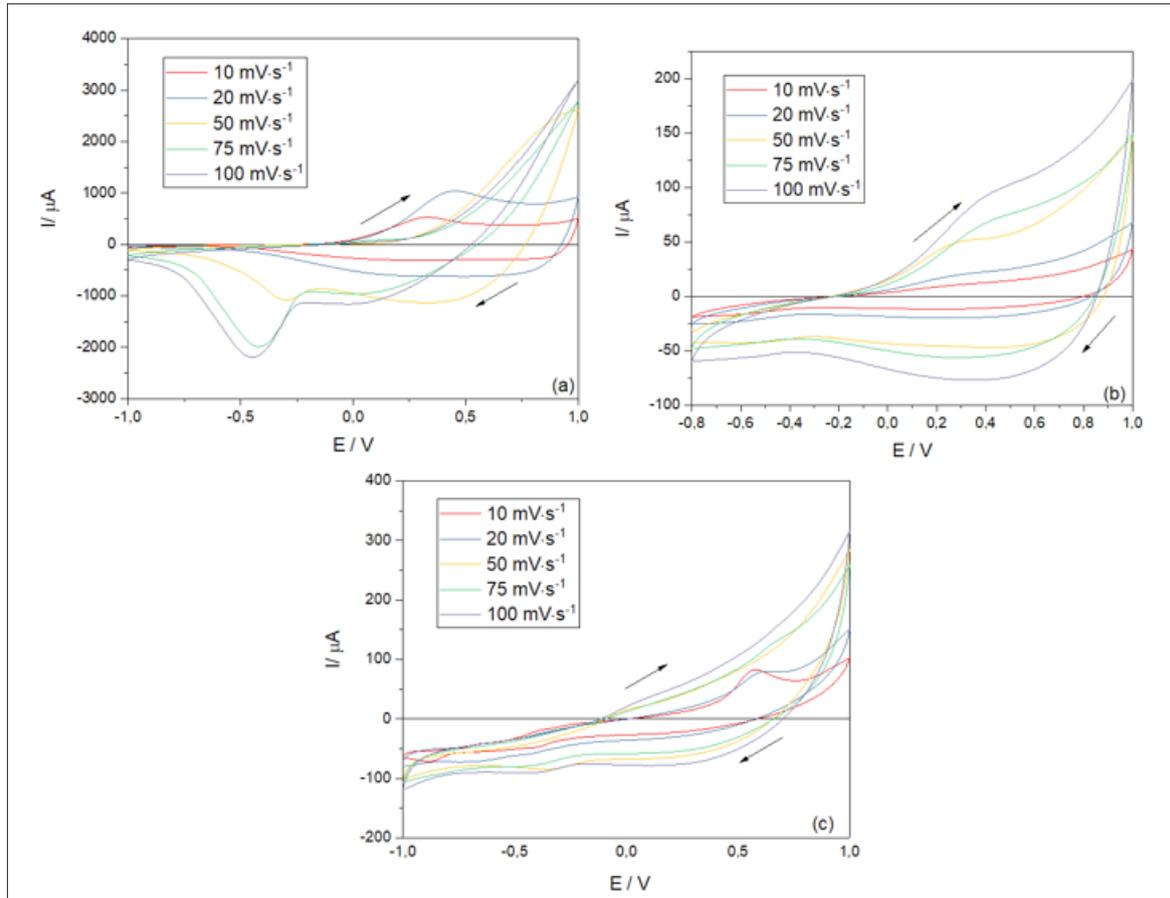
Para a análise foram necessários três eletrodos: eletrodo de Trabalho (ET) – um disco de platina cuja área transversal é de 0,07116 cm², o Eletrodo de Referência (ER) – um fio de prata – e um Contra Eletrodo (CE) – uma placa de platina. Uma solução de 0,1M de perclorato de sódio (NaClO₄) em acetonitrila (ACN) anidra foi utilizada como eletrólito.

O preparo para as amostras seguiu o seguinte procedimento: tanto PEDOT, HIB-9 e HIB-10 foram solubilizados em NMP à concentração de 10 mg/mL. A solução foi pipetada e 4 gotas foram pingadas sobre o ET que foi em seguida levado a uma estufa controlada à 70°C para que um filme fino fosse formado na superfície do mesmo. No período entre análises, para a troca do material foi realizada a limpeza do ET com alumina em uma superfície abrasiva com água destilada realizando movimentos no sentido do Infinito (∞) e posteriormente seco.

3.4.1. Estudo de velocidade

Para o estudo de velocidade foi observado o comportamento das amostras em diferentes velocidades de varredura e deste modo foram obtidos os voltagramas da (FIG.8).

FIGURA 8 – Voltagramas do estudo da velocidade: (a) PEDOT, (b) HIB-10 e (c) HIB-9.



Alguns valores foram obtidos na curva a meia velocidade ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), para que a Tabela 2 fosse elaborada sendo eles: os potenciais de pico anódico e catódico (E_{pa} , E_{pc}) foram coletados diretamente dos voltagramas. Já o potencial formal redox (E^0), a largura à meia altura do pico ($\Delta E_p/2$), a corrente de pico anódico (I_{pa}) e o rendimento coulômbico (η) foram calculados pelas relações das equações Eq 1. e Eq .2.

$$\Delta E_{p/2} = |E_{pa} - E_{pc}| \rightarrow \text{(Eq.1)}$$

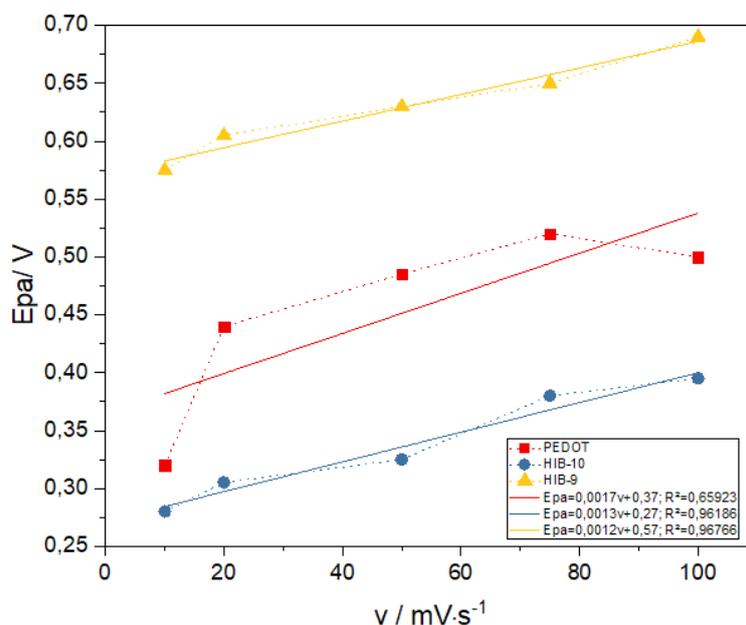
$$E^0 = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \rightarrow \text{(Eq.2)}$$

TABELA 2 – Resultados obtidos da voltametria cíclica para a velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Polímero	E_{pa} / V	E_{pc} / V	E^0 / V	$\Delta E_p/2 / \text{V}$	$I_{pa} / \mu\text{A}$
PEDOT	0,67	-0,31	0,18	0,98	1491,94
HIB-9	0,57	-0,33	0,12	0,90	94,60
HIB-10	0,27	0,68	-0,21	0,41	48,64

Para Ferreira (2017) um E^0 menor está relacionado à presença de um efeito indutivo retirador de elétrons dos oxigênios somado a um efeito doador mesomérico dos mesmos oxigênios na estrutura das amostras. Além disso o grupo $-NH$ da funcionalização dos MWCNTs atua como doador de densidade eletrônica menos forte comparado ao metóxi ligado diretamente ao anel tiofênico. O que possivelmente contribuiu para o baixo potencial do HIB-10 que apresenta a maior quantidade deste grupo em sua estrutura.

FIGURA 9 – Relação de potencial de pico anódico com a velocidade.



Para as amostras analisadas HIB-9 e HIB-10 apresentam as menores variações entre os potenciais de pico anódico e E_{pa} com a velocidade de varredura, sendo o PEDOT o que apresenta menor linearidade a baixas velocidades e a altas velocidades como demonstrado na (FIG.9).

De acordo com Ferreira (2017) as pequenas variações podem ser associadas com a queda ôhmica graças à condutividade iônica do solvente que diminui com o aumento da velocidade, como também a um certo grau de irreversibilidade do sistema, o qual pode ser confirmado pelos valores de $\Delta E_p/2 > 90 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, que caracterizaria os sistemas como quase reversíveis observado para as amostras de PEDOT e HIB-9.

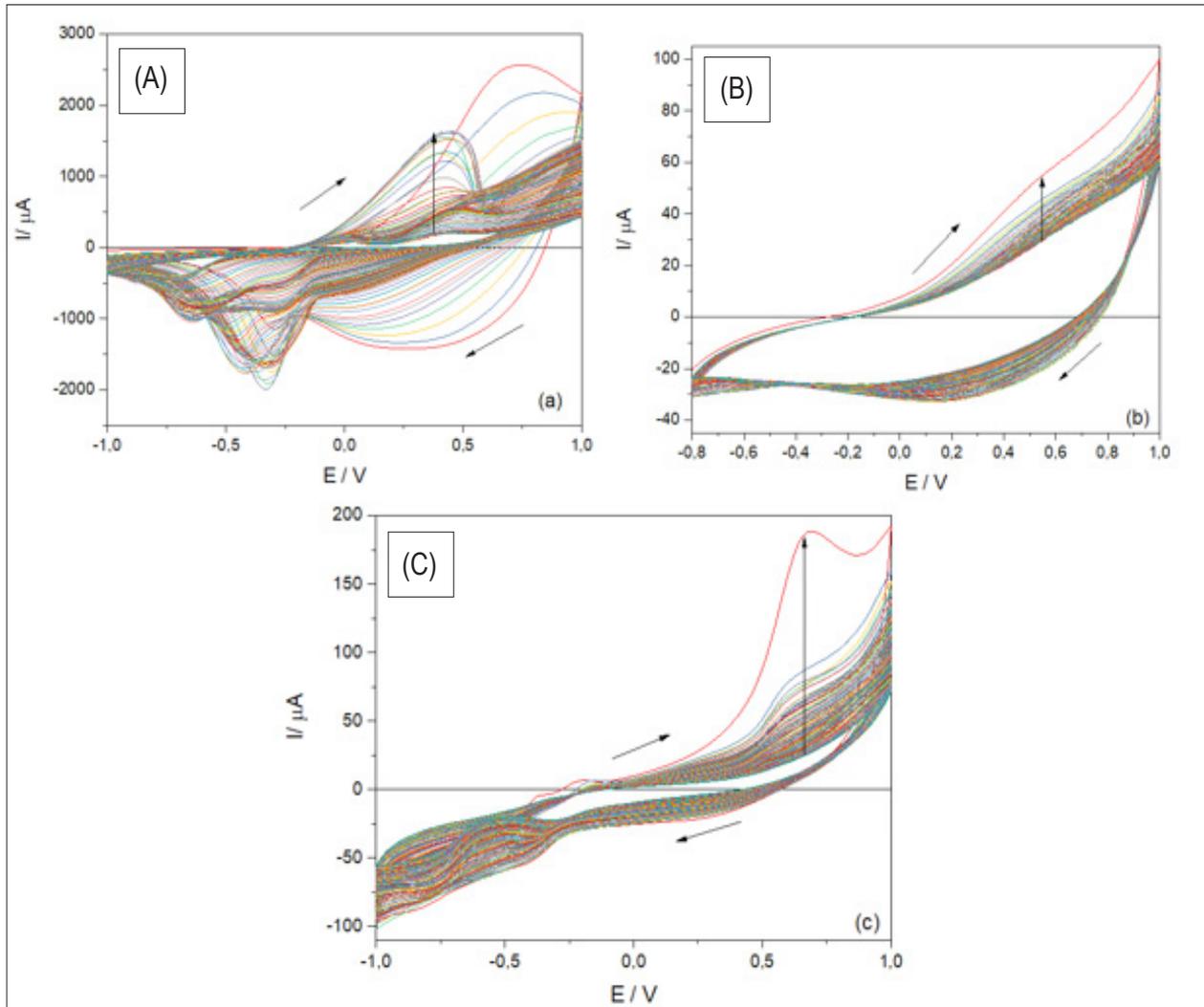
Cabe ressaltar que o HIB-9 se encontra no limiar desse potencial, e devido ao comportamento de seu voltograma, pode ser considerado um sistema irreversível. O PEDOT classifica-se como quase reversível e o HIB-10, com o menor $\Delta E_p/2$ e com a melhor simetria entre E_{pa} e E_{pc} forma, portanto um sistema reversível.

Nota-se que os nanocompósitos obtiveram comportamento mais linear comparado ao polímero puro o que indica que a presença destas nanoestruturas, influenciou positivamente no comportamento eletroquímico destes.

3.4.2 Ciclagem do material

Os materiais estudados demonstram estabilidade eletroquímica quando submetidos a 100 ciclagens em sequência com a velocidade e intervalo potencial constante, onde obteve-se voltogramas cíclicos mostrados na Figura 10.

FIGURA 10 – Ciclagens para o (A) PEDOT, (B) HIB-10 e (C) HIB-9. As setas indicam o sentido do pico anódico

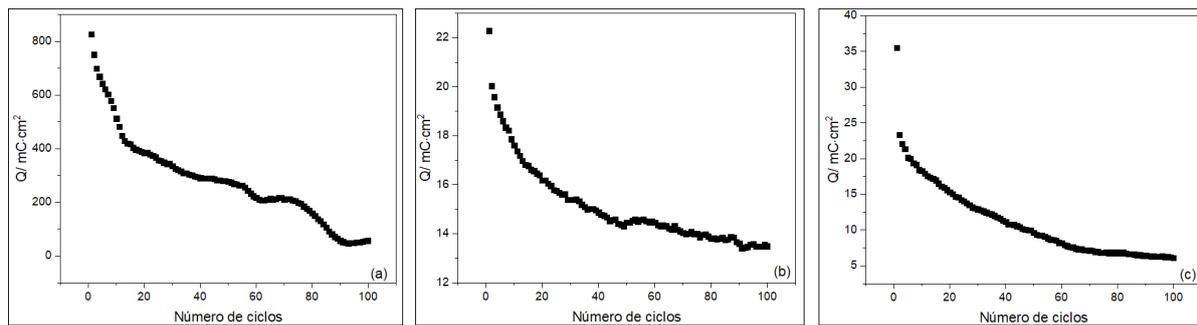


De acordo com Alves (2007) quanto mais afastados os picos: catódico e anódico no voltograma do material, mais irreversível é o sistema. Logo pode-se afirmar que o PEDOT e o HIB-9 apresentam este tipo de comportamento quanto irreversibilidade de seus respectivos sistemas. Também é possível afirmar que o HIB-10 por outro lado apresenta um sistema mais próximo ao reversível pois seus picos estão relativamente próximos.

É nítido que a presença dos MWCNT representa significativa influencia quanto a reversibilidade dos sistemas, percebe-se ao comparar a melhora do no aspecto de organização do voltograma da (Fig.10-C) versus o da (Fig10-A) essa melhora é ainda mais evidente na (Fig10-B), cabe destaque que além de melhor comportamento os nanocompósitos (Fig10-B) e (Fig10-C) apresentaram regiões de estabilidade quanto aos ciclos sucessivos.

Este estudo também indica uma capacidade do material suportar vários ciclos redox e reversibilidade, que se relaciona à vida útil do material aos sucessivos ciclos a que é exposto.

FIGURA 11 – Comportamento do (a) PEDOT, (b) HIB-10 e (c) HIB-9 quanto a perda de carga por área do eletrodo de trabalho.



O comportamento dos materiais quanto a perda de carga por área do eletrodo de trabalho é mostrado na Figura 11. De um modo geral há sempre uma grande perda entre o primeiro e o segundo ciclo, isto pode ser associado com às alternâncias conformacionais e a um relaxamento estrutural durante os processos oxirredutivos. (FERREIRA, 2017).

O PEDOT apresenta perda de carga de 9,21% do primeiro para o segundo ciclo, contudo embora a perda seja pequena é o material sem uma estabilidade aparente como ocorre nos nanocompósitos e com maior variação entre os ciclos, sendo isso visível no perfil da (FIG.11), o HIB-10 apresenta 10,06% de perda e demonstra um comportamento que tende a uma estabilidade, o HIB-9 foi o material que apresentou a maior perda de carga 34,31%, e dentre os três é o com menor variação de neste comportamento com grande tendência a estabilidade, contudo ainda se trata de um sistema irreversível.

Pela comparação e análise entre os voltogramas e pelo comportamento de perda de carga nota-se que a presença dos MWCNT no HIB-9 melhorou o comportamento eletroquímico em relação ao o polímero puro, porém o sistema ainda se mantém irreversível. Entretanto para o HIB-10 a presença dos MWCNT e da maior quantidade de grupos amina conseguiram melhorar o sistema tanto na perda de carga quanto melhorar a reversibilidade do mesmo.

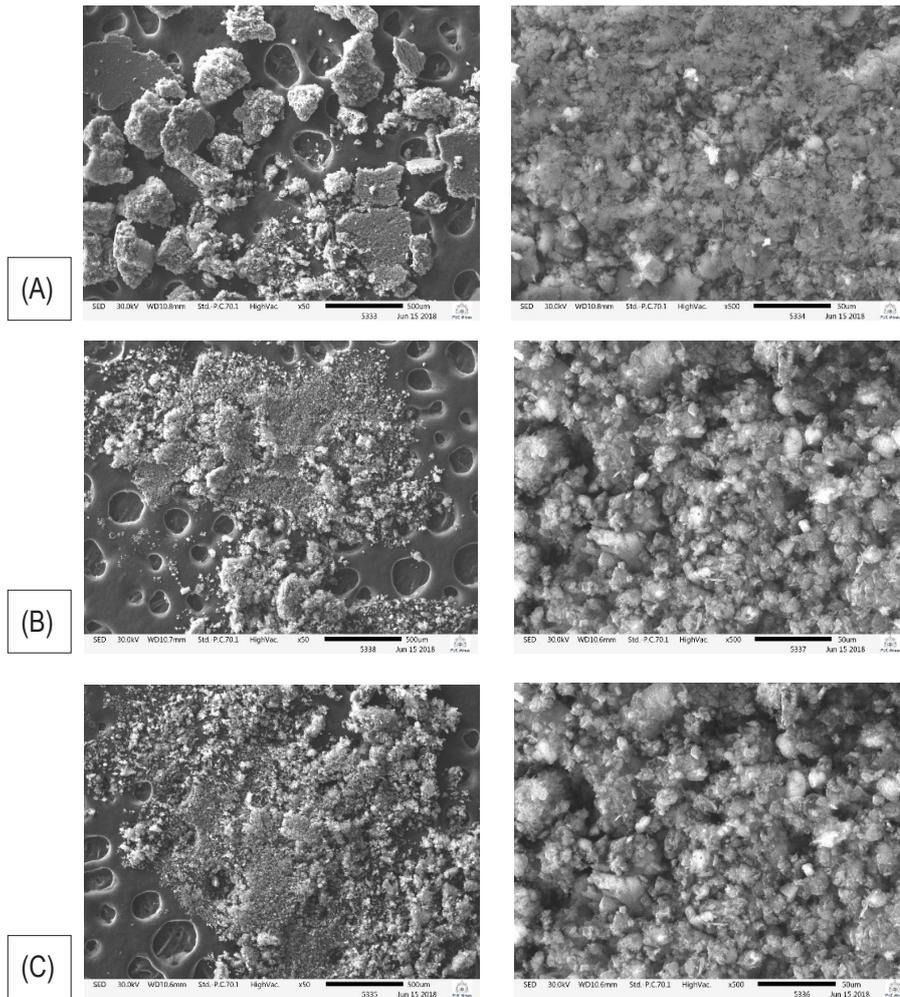
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens das microscopias obtidas para as amostras podem ser vistas na Figura 12. Também foram realizadas análises semi-quantitativas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para os nanocompósitos, que comprovam um maior elevado teor de carbono e também a presença de oxigênio e do enxofre, esperados pela presença do PEDOT, porém a análise mostrou impurezas como cloro e de metais como de zinco, alumínio e cobre.

A partir das imagens obtidas por MEV é possível concluir que os nanocompósitos possuem morfologias similares, com estruturas nodulares. Nas imagens obtidas para o PEDOT, este apresenta tamanho de partículas maiores que as dos nanocompósitos, todavia com aspecto similar a dos nanocompósitos. As imagens obtidas para o PEDOT também são similares as reportadas por Augusto (2012).

Conforme esperado, o MEV não traz conclusões sobre o estado de agregação dos nanotubos de carbono na matriz polimérica devido a impossibilidade de maiores ampliações das imagens. Para isso, sugere-se análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) ou medidas de Potencial Zeta.

FIGURA 12 – Imagens de MEV. Em (A) polímero puro, em (B) HIB-10 e em (C) HIB-9.



4 CONCLUSÃO

Este estudo permitiu concluir que o tanto o PEDOT quanto seus nanocompósitos são materiais viáveis para a confecção das células solares orgânicas, porém o material mais indicado dentre os três analisados, por suas características e pela reversibilidade que seu sistema gera é o nanocompósito HIB-10.

Também foi possível concluir que a presença dos MWCNT influenciou drasticamente no comportamento destes materiais e conseguiu melhorias quanto a reversibilidade dos sistemas, porém a sua presença dificultou as análises de UV-Vis e FTIR. Para melhores discussões quanto ao comportamento destes nanotubos em relação a sua condutividade, a espectroscopia de espalhamento RAMAN seria o método indicado. Embora a não formação dos filmes esteja fortemente associada a baixa quantidade de material disponível é importante ressaltar que a dispersão se tornou ineficiente nos dois solventes utilizados, devido a interferência das forças de Van der Waals entre os MWCNT.

Para melhor compreensão a respeito destes nanocompósitos mais informações serão necessárias, pois não há informação quanto ao teor dos nanotubos incorporados ao polímero, portanto a fim de compreender melhor estes materiais são preciso a realização de técnicas diferentes para se obter tais informações e também verificar outras propriedades como, por exemplo, a estabilidade térmica, propriedades óticas. Através das sugestões apresentadas será possível ter um posicionamento ainda melhor quanto a possibilidade de aplicação destes nanocompósitos em células solares orgânicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos profissionais do Grupo de Materiais Multicomponente da Universidade Federal de Minas Gerais que gentilmente cederam os materiais para realização deste estudo, bem como a infraestrutura para realização dos ensaios de voltametria cíclica. Agradecem também ao professor Ubirajara Domingos de Castro da PUC-Minas que viabilizou os ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS

ALVES *et al*, **Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações**, Química Nova, vol. 33 Nº 10, 2010 Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n10/29.pdf>> Acesso em 10 de Setembro de 2017

ALVES, Marcos, **Síntese Química de Poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT): Novas Arquiteturas para Diferentes Aplicações**, 2012. Tese de doutorado USP. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-02052013-141310/publico/TeseCorrigidaTatianaAugusto.pdf>> Acesso em 01 de Junho 2018

AUGUSTO, Tatiana, **Síntese e Caracterização Eletroquímica do Poli(3-Metoxítiofeno) e Estudo por Voltametria Cíclica do Ferricianeto de Potássio**, 2007. Monografia.UFMG. Disponível em: < <https://catalogobiblioteca.ufmg.br/pergamum/biblioteca/index.php> > Acesso em 01 de Junho 2018

ANEEL, Atlas de energia elétrica do Brasil, ed. 2, 2005, Brasília Disponível em: [http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-energia_solar\(3\).pdf](http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-energia_solar(3).pdf) Acesso em 10/09/2017

BLUSOL. Introdução aos sistemas solares, 2016 Disponível em: <http://programaintegradoronline.com.br/wp-content/uploads/2016/03/Livro-Digital-de-Introdu%C3%A7%C3%A3o-aos-Sistemas-Solares-novo.pdf> Acesso em 14/09/2017

ELSCHNER, Andreas *et al*. **PEDOT: Principals and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer**, p.77, 78. 1 ed, ilustrada. Boca Raton: CRC Press, 2010. *E-book disponível parcialmente em*: <https://books.google.com.br/books?id=e12gOPc4IWAC&dq=Infra+red+PEDOT&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s> Acesso em: 24 de Maio de 2018

FAEZ, *et al*. **Polímeros condutores**, 2000. Artigo publicado na revista *Química Nova na Escola*, ed Nº11. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc11/v11a03.pdf>> Acesso em 28 de Setembro de 2017

FERREIRA, Luiza, **Estudo espectroeletroquímico de politiofenos substituídos para aplicação em dispositivos eletrocromicos**, 2015. Dissertação de mestrado. UFMG Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-9VUUSM/disserta__o_luiza_de_lazari.pdf?sequence=1> Acesso em 07 de Outubro de 2017

GONÇALVES, M.G. **Transporte eletrônico em nanoestruturas fotovoltaicas de heterojunção orgânica** / Macário Granja Gonçalves. – Recife: O Autor, 2015. 89 f.: fig., tab. Orientador: Celso Pinto de Melo. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2015.

HALDORAI, Yuvaraj *et al*. **Synthesis of MWNT/PEDOT Composites for the Application of Organic Light Emitting Diodes**, 2009. Artigo. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/230855190_Synthesis_of_MWNTPEDOT_Composites_for_the_Application_of_Organic_Light_Emitting_Diodes?enrichId=rgreq-3668a6d9669653def28948425be4d0b0-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdIOzIzMDg1NTE5MDtBUzoxMzI1NTM4MDE0NzQwNDhAMTQwODYxNDY5NzA1Mw%3D-%3D&el=1_x_2&_esc=publicationCoverPdf> Acesso em 24 de Maio de 2018

KULANDAIVALU, S. & SULAIMAN, Y. **A New Approach for Electrodeposition of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/ polyaniline(PEDOT/PANI) Copolymer**; Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 8926 – 8940. Artigo. Disponível em: <<http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/101108926.pdf> > Acesso em 24 de Maio de 2018

LOURENÇO JUNIOR, O.F.; RAMONI, M.C.; MENEZES, L.C.W.; BAGNIS, D.; ROMAN, L.S. **Células Solares Orgânicas, a Energia que Vem dos Polímeros**. Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (3), 583-597. Data de publicação na Web: 14 de Maio de 2020

SACCARDO, Matheus C. Trabalho de Conclusão de Curso. Desenvolvimento de filmes transparentes condutores baseados em PEDOT. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina. 2017. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/8230/1/LD_COEMA_2017_1_11.pdf>

ZHAO, Qin *et al.* **The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method**, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/266946530_The_structure_and_properties_of_PEDOT_synthesized_by_template-free_solution_method?_sg=EvWXTvgTWW7cR6c8S5GVMS6vFSK_89DRan3BYyQflSnjzkkq0jh-46Asd30IBBbnLmnS_bKh0w> Acesso em 24 de Maio de 2018