

**Síntese e Caracterização de Polímeros Condutores com
Aplicações em Células Solares**

Clementina da Conceição Soares Ribeiro

Relatório Final de Projeto apresentado na
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança**

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

Novembro de 2015

Síntese e Caracterização de Polímeros Condutores com Aplicações em Células Solares

Clementina da Conceição Soares Ribeiro

Relatório Final de Projeto apresentado na
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias

Novembro de 2015

Agradecimentos

Com a chegada do final desta etapa da minha vida e após todo o trabalho desenvolvido não poderia deixar de agradecer a todos os professores, amigos, familiares que me apoiaram.

Em primeiro lugar tenho de deixar um enorme agradecimento ao meu orientador Professor Doutor Rolando Dias, por me ter dado a oportunidade de desenvolver este projeto, por todo o apoio, disponibilidade e motivação ao longo deste trabalho.

Quero agradecer à Doutora Luísa Andrade e à Andreia Cruz por toda a disponibilidade e por toda a ajuda que me prestaram durante a construção das DSC's no laboratório da UPTEC.

Também queria deixar um especial agradecimento às técnicas dos laboratórios de Química Paula Matos e Maria João Afonso pela ajuda prestada nos testes efetuados ao PEDOT.

Um especial agradecimento ao financiamento desta investigação pela FCT e FEDER, nomeadamente no âmbito dos programas COMPETE (Project PEst-C/EQB/LA0020/2013), QREN/ON2/Project NORTE-07-0162-FEDER-000050 e QREN/ON2/Project NORTE-07-0124-FEDER- 0000014 - Polymer Reaction Engineering.

Por último mas não menos importante quero agradecer à minha família, por todos os esforços que fez para que fosse possível terminar esta etapa, ao meu namorado por ter estado sempre presente e por todo o apoio e por fim aos meus amigos e colegas de laboratório em especial ao Hugo Costa e Daniela Oliveira pelo apoio prestado no laboratório LSRE.

Obrigada a todos!

Resumo

Neste trabalho foi realizada a síntese de PEDOT (Poli (3,4-etilenodioxítiofeno)) através de três tipos de polimerização a partir do monómero EDOT (3,4-etilenodioxítiofeno): Polimerização oxidativa de EDOT, polimerização oxidativa de EDOT:PSS (Poli (4- ácido estirenosulfónico)) e eletropolimerização de EDOT. Também foi feita interpenetração de PEDOT num hidrogel de ácido acrílico através de diversos métodos, nomeadamente a síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco, síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico, interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco e interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogel de ácido acrílico. O método que se verificou funcionar de forma mais adequada foi o de síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco. A interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogel de ácido acrílico mostrou ser também parcialmente viável. Estes testes tiveram como objetivo avaliar a síntese de materiais híbridos, nomeadamente hidrogéis estimuláveis pela corrente elétrica.

Procedeu-se também à caracterização dos materiais obtidos através de, espectroscopia UV (Ultravioleta), análise microscópica, testes de condutividade do material, e voltametria cíclica (CV).

Na fase final do trabalho foram estudadas duas aplicações práticas dos materiais sintetizados. Procedeu-se à construção de DSC's (células solares sensibilizadas por corante) com aplicação de PEDOT no contra elétrodo e comprovou-se também o efeito electrocrómico do polímero através de voltametria cíclica. No último caso foi realizada a eletropolimerização de EDOT num vidro FTO (Óxido de Estanho Dopado com Flúor).

Neste trabalho são também apresentadas as curvas *I-V* das DSC's elaboradas e são analisados os valores obtidos nos testes que lhes foram efetuados. Pretendeu-se desta forma comparar o desempenho das DSC's produzidas com soluções já padronizadas.

Palavras-chave: PEDOT, polimerização oxidativa, eletropolimerização, células solares sensibilizadas por corante

Abstract

In this work was performed the synthesis of PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) considering three different types of polymerization starting from the EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene) monomer: oxidative polymerization of EDOT, oxidative polymerization of EDOT:PSS (poly(styrenesulfonate)) and electropolymerization of EDOT. It was also studied the interpenetration of PEDOT in acrylic acid hydrogels considering different methodologies, namely the synthesis of PEDOT:PSS with simultaneous interpenetration in dry acrylic acid hydrogel, synthesis of PEDOT:PSS with simultaneous polymerization of acrylic acid hydrogel, interpenetration of dry PEDOT:PSS in dry acrylic acid hydrogel and interpenetration of PEDOT:PSS in acrylic acid hydrogel. It was observed that the synthesis of PEDOT:PSS with simultaneous interpenetration in dry acrylic acid hydrogel is probably the best alternative. The interpenetration of PEDOT:PSS in acrylic acid hydrogel was found to lead also to reasonable results. These studies aim the assessment of the production of hybrid materials, namely hydrogels with ability to be stimulated by an electric flow.

The materials obtained were characterized using ultraviolet (UV) spectroscopy, microscopic analysis, conductivity measurements and cyclic voltammetry (CV).

In the latter stage of this work were studied two different applications of the materials synthesized. Dye solar cells (DSCs) were built-up with the application of PEDOT in the counter-electrode and the electrochromic effect associated to PEDOT was also assessed through cyclic voltammetry. In the latter case was performed the electropolymerization of the EDOT monomer in a FTO (Fluorine doped Tin Oxide) glass.

The Current-Voltage curves (*I-V* curves) of the produced DSC are also here presented and discussed. These measurements aimed the comparison of the performance of the built-up DSC with that correspondent to standard solutions.

Keywords: PEDOT, oxidative polymerization, electropolymerization, dye solar cells

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
Índice.....	IV
Índice de Figuras.....	IX
Índice de Tabelas	XV
Lista de Anexos	XVII
Lista de símbolos	XIX
Lista de Abreviaturas	XX
Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Disposição do trabalho	2
Capítulo 2	4
Fundamentação teórica.....	4
2.1 Introdução.....	4
2.2 Polímeros condutores	4
2.2.1 Perspetiva histórica.....	4
2.2.2 Propriedades dos polímeros condutores	5
2.3 Politiofenos	7
2.4 Monómero EDOT	8
2.5 Polímero PEDOT	8
2.5.1 Polimerização oxidativa química	9
2.5.2 Polimerização eletroquímica.....	11
2.5.4 Aplicações práticas.....	11

2.5.4.1 Eletrólito sólido para condensadores	11
2.5.4.2 Substituição do ITO	12
2.5.4.3 Revestimentos anti estáticos.....	13
2.5.4.4 Díodos Emissores de Luz Orgânicos (OLED's)	13
2.5.4.5 Células solares orgânicas	14
2.5.4.6 Células solares sensibilizadas por corante	16
2.5.4.7 Dispositivos electrocrômicos	17
2.5.4.8 Eléttodos monolíticos de Ni ₃ S ₂ -PEDOT para baterias de sódio	18
Capítulo 3	19
Materiais e instrumentação.....	19
3.1 Introdução.....	19
3.2 Processos de Síntese de PEDOT.....	19
3.2.1 Reagentes utilizados	19
3.2.2 Instrumentação utilizada	20
Eléttodo de platina	22
3.3 Caracterização dos materiais obtidos	23
3.3.1 Reagentes utilizados	23
3.3.2 Instrumentação utilizada	23
3.4 Testes eletroquímicos.....	24
3.4.1 Reagentes utilizados	24
3.4.2 Instrumentação utilizada	25
3.5 Caracterização do comportamento electrocrômico do PEDOT.....	25
3.5.1 Reagentes utilizados	25
3.5.2 Instrumentação utilizada	25
3.6 Construção de DSC's	25
3.6.1 Materiais utilizados	25
3.6.1 Instrumentação utilizada.....	26

Capítulo 4	27
Reações de síntese de PEDOT.....	27
4.1 Introdução.....	27
4.2 Procedimento experimental para a polimerização oxidativa de EDOT	27
4.2.1 Tratamento dos produtos obtidos	28
4.2.2 Produtos resultantes da polimerização oxidativa de EDOT	30
4.3 Procedimento experimental para a polimerização oxidativa de EDOT:PSS.....	31
4.3.1 Tratamento dos produtos obtidos	33
4.3.2 Produtos resultantes da polimerização oxidativa de EDOT:PSS	34
4.4 Procedimento experimental para a eletropolimerização de EDOT.....	35
4.4.1 Produtos resultantes da eletropolimerização de EDOT	36
4.5 Procedimento experimental para polimerização de ácido acrílico em solução aquosa	37
4.5.1 Tratamento dos produtos obtidos	38
4.6 Experiências de interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogéis de ácido acrílico	39
4.6.1 Síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco	39
4.6.1.1 Tratamento dos produtos obtidos	40
4.6.1.2 Produtos resultantes da síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco	41
4.6.2 Síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico	41
4.6.2.1 Produtos resultantes da síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico	42
4.6.3 Interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco	42
4.6.3.1 Produtos obtidos na interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco	43
4.6.4 Interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogel de ácido acrílico.....	43

4.6.4.1 Produtos obtidos na interpenetração de PEDOT:PSS em ácido acrílico	43
4.7 Formação de um filme de PEDOT:PSS com PE	44
Capítulo 5	46
Caracterização dos Materiais Sintetizados	46
5.1 Introdução	46
5.2 Análise de espectroscopia UV	46
5.2.1 Resultados obtidos	46
5.3 Análise microscópica	47
5.3.1 Resultados obtidos	47
5.4 Testes de condutividade do material sintetizado	48
5.4.1 Resultados obtidos	48
Capítulo 6	50
Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos	50
6.1 Introdução	50
6.2 Voltametria cíclica	50
6.2.1 Procedimento experimental	51
6.3 Testes de voltametria cíclica clássica	51
6.4 Testes CV do PEDOT obtido a partir de polimerização oxidativa com FeCl ₃	54
6.5 Testes CV do PEDOT:PSS	55
6.6 Testes CV ao PEDOT eletropolimerizado	62
Capítulo 7	65
Comportamento electrocrómico do PEDOT	65
7.1 Introdução	65
7.2 Eletrodeposição dos filmes de PEDOT	65
7.3 Comportamento electrocrómico do PEDOT	67
Capítulo 8	69
Construção de DSC's com aplicação do PEDOT sintetizado	69

8.1 Introdução.....	69
8.2 Procedimento experimental	69
8.2.1 DSC's artesanais	69
8.2.2 DSC's técnicas	72
8.3 Resultados obtidos	78
8.3.1 DSC's artesanais	78
8.3.2 DSC's técnicas	82
Capítulo 9	88
Conclusões.....	88
9.1 Conclusões gerais.....	88
9.2 Trabalhos futuros	91
Referências	92
Anexos.....	i

Índice de Figuras

Figura 1- Estrutura molecular do trans-poliacetileno [30].	5
Figura 2- Processos de dopagem de polímeros condutores e as suas aplicações [32].	6
Figura 3- Estrutura molecular do monómero EDOT [29].	8
Figura 4- Estrutura molecular do PEDOT polimerizado com FeCl ₃ [29].	9
Figura 5- Estrutura molecular do PEDOT:PSS [33].	10
Figura 6- Condutividade dos eletrólitos utilizados nos condensadores eletrolíticos [29].	11
Figura 7- Performance dos condensadores de cerâmica, com eletrólito de polímero e com eletrólito sólido [29].	12
Figura 8- Corte transversal de um OLED, demonstrando a origem da eletroluminescência orgânica [29].	13
Figura 9- (1) Esquema de uma célula com 2 camadas na heterojunction (2) Esquema de uma célula Bulk heterojunction, com a configuração interna da Bulk heterojunction.[12]	15
Figura 10- Aplicações de PEDOT:PSS em OSC's. (1) Substituto do ITO aplicado diretamente no substrato (2) Substituto do ITO aplicado na camada foto ativa (3) Como camada de transporte de buracos [29].	16
Figura 11- Princípio de funcionamento de uma DSC [36].	16
Figura 12- Estado oxidado e reduzido do PEDOT:PSS [42].	18
Figura 13- Potencióstato Zahner XPOT e descrição das conexões do mesmo.	21
Figura 14- Eléctrodo Ag/AgCl.	21
Figura 15 – Eléctrodo de platina. (1) Ponta de eléctrodo de platina (M3, 2 mm). (2) Pin de contacto M3. (3) Suporte para ponta de eléctrodo.	21
Figura 16- Eléctrodo de carbono vítreo. (1) Ponta de eléctrodo de carbono vítreo (M3, 2 mm). (2) Pin de contacto M3. (3) Suporte para ponta de eléctrodo.	22
Figura 17- Eléctrodo de platina (área da superfície de trabalho: 4 cm ²).	22
Figura 18 – Eléctrodos de aço (1) ø 3 mm. (2) ø 4 mm. (3) ø 3 mm.	22
Figura 19- Eléctrodos de grafite utilizados.	23
Figura 20- Espectrofotómetro utilizado nas análises do espectro UV.	23
Figura 21- Microscópio e computador utilizados.	24
Figura 22- Fonte de tensão, multímetros, placa e fios eléctricos utilizados.	24

Figura 23- Estrutura de montagem utilizada no processo de polimerização oxidativa do EDOT.....	28
Figura 24- Evolução da cor da solução ao longo do tempo.	28
Figura 25- (1) Monómero que não reagiu. (2) Solução de metanol com PEDOT.....	29
Figura 26- (1) Primeira lavagem do PEDOT. (2) Terceira lavagem de PEDOT.	29
Figura 27- PEDOT obtido através de polimerização oxidativa com FeCl ₃	30
Figura 28- Mistura de H ₂ O DI, PSS e EDOT.....	32
Figura 29- Variação da cor da solução ao longo do tempo na polimerização de EDOT:PSS.....	33
Figura 30- Dispersão de PEDOT:PSS antes de secar.	33
Figura 31- Polímero PEDOT:PSS seco.....	34
Figura 32- Configuração da célula eletroquímica utilizada na eletropolimerização do EDOT.....	35
Figura 33- (1) Eléctrodo de aço antes da eletropolimerização. (2) Eléctrodo de aço depois da eletropolimerização.	36
Figura 34- Voltamograma da eletropolimerização do eléctrodo de aço nº2, com uma velocidade de varrimento de 100 mV·s ⁻¹ , de -0,4 a 1,5 V, numa solução de 10% (v/v) de acetonitrilo 0,1 M de LiClO ₄ e de 0,01 M de EDOT.	37
Figura 35- Hidrogel de ácido acrílico sintetizado.....	38
Figura 36- (1) Hidrogel por secar. (2) Hidrogel seco e triturado.	38
Figura 37- Reação de polimerização do EDOT:PSS dentro do hidrogel de ácido acrílico.	40
Figura 38- (1) Hidrogel com PEDOT:PSS antes da lavagem. (2) Hidrogel com PEDOT:PSS durante a lavagem. (3) Hidrogel com PEDOT:PSS depois da lavagem. ..	40
Figura 39- Evolução da cor ao longo da reação de síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico.....	42
Figura 40- Aspeto final do produto obtido na interpenetração de PEDOT:PSS seco num hidrogel de ácido acrílico seco.	43
Figura 41- (1) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico limpo com etanol. (2) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico sem lavagem.....	44
Figura 42- (1) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico limpo com etanol seco. (2) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico sem lavagem seco.....	44
Figura 43- Filme de PEDOT:PSS com PE.....	45
Figura 44- Espectro UV da solução de PEDOT:PSS durante a polimerização.	47

Figura 45- Imagens microscópicas obtidas. (1) Ampliação de 4×. (2) Ampliação de 10×.	48
Figura 46- Circuito elétrico aplicado nos testes de condutividade do material sintetizado.	48
Figura 47- Variação do valor da resistência do material com o aumento do valor da tensão.	49
Figura 48- Configuração utilizada nos testes de voltametria clássica, sendo o RE de Ag/AgCl, o CE de grafite e o WE de grafite.....	52
Figura 49- Efeito da variação da velocidade de varrimento na forma dos voltamogramas do sistema redox Fe^{2+}/Fe^{3+} , considerando a solução eletrolítica S1.....	53
Figura 50- Efeito da concentração do eletrólito (S1 e S2) nos voltamogramas do sistema redox Fe^{2+}/Fe^{3+} para uma velocidade de varrimento de $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	53
Figura 51- Voltamograma do eletrodo de carbono vítreo limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT com carbono C65 e PE (azul), com uma velocidade de varrimento de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de $LiClO_4$	55
Figura 52- Voltamograma do eletrodo de carbono vítreo limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no eletrodo de carbono vítreo (azul), com uma velocidade de varrimento de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de $LiClO_4$	56
Figura 53- Voltamograma do eletrodo de carbono vítreo limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no eletrodo de carbono vítreo, com uma velocidade de varrimento de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de $LiClO_4$	57
Figura 54- Ensaio 1- Voltamograma do eletrodo de aço limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no eletrodo de aço, com uma velocidade de varrimento de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de $LiClO_4$	58
Figura 55- Ensaio 2- Voltamograma do eletrodo de aço limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no eletrodo de aço, com uma velocidade de varrimento de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de $LiClO_4$	59
Figura 56- Voltamograma do PEDOT:PSS aplicado no eletrodo de carbono vítreo (azul), voltamograma do eletrodo de carbono vítreo limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de $LiClO_4$	60

Figura 57- Voltamograma da pasta de PEDOT:PSS, DMSO e carbono C65 aplicada no eletrodo de carbono vítreo (azul), voltamograma do eletrodo de carbono vítreo limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .	61
Figura 58- Voltamograma da pasta de PEDOT:PSS, DMSO e carbono C65 aplicada no eletrodo de carbono vítreo (azul), voltamograma de PEDOT:PSS aplicado no eletrodo de carbono vítreo (verde), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .	62
Figura 59- Voltamograma do eletrodo de aço nº1 eletropolimerizado (azul), voltamograma do eletrodo de aço nº 1limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .	63
Figura 60- Voltamograma do eletrodo de aço nº2 eletropolimerizado (azul), voltamograma do eletrodo de aço nº 2limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .	63
Figura 61- Voltamograma do eletrodo de aço nº3 eletropolimerizado (azul), voltamograma do eletrodo de aço nº 3limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .	64
Figura 62- Estrutura utilizada para a eletropolimerização no vidro FTO. (1) Vidro FTO antes da eletropolimerização. (2) Vidro FTO depois da eletropolimerização.	66
Figura 63- Voltamograma da eletropolimerização no vidro FTO, com uma velocidade de varrimento de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de 0 a 1,5 V, numa solução de 10% (v/v) de acetonitrilo 0,1 M de LiClO_4 e de 0,01 M de EDOT.	66
Figura 64- Evolução da cor do filme de PEDOT ao longo do teste. (1) Cor inicial. (2) Cor quando ocorre a redução do PEDOT. (3) Cor quando ocorre a oxidação do PEDOT.	67
Figura 65- Voltamograma obtido à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com um varrimento de potencial entre -1 V e 1 V, iniciado a 1 V e à velocidade de varrimento de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Está representado o pico de oxidação a cerca de 0,4 V e o pico de redução a cerca de 0,5 V.	68
Figura 66- Fotoeletrodo com o dióxido de titânio antes da sinterização.	70
Figura 67- Contra eletrodos produzidos. (1) Eletrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (2) Eletrodo de PEDOT eletropolimerizado.	71
Figura 68-Fotoeletrodos e contra eletrodos produzidos. (1) Fotoeletrodo com corante de framboesa e contra eletrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (2) Fotoeletrodo com corante de framboesa e contra eletrodo de PEDOT eletropolimerizado. (3) Fotoeletrodo com	

corante de amora e contra elétrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (4) Fotoelétrodo com corante de amora e contra elétrodo de PEDOT eletropolimerizado. (5) Fotoelétrodo com corante de mirtilo e contra elétrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (6) Fotoelétrodo com corante de mirtilo e contra elétrodo de PEDOT eletropolimerizado.	71
Figura 69- DSC's produzidas artesanalmente.	72
Figura 70- Procedimento de perfuração do vidro FTO, começa-se por furar até metade da espessura do vidro e o restante furo é efetuado do lado oposto do vidro para evitar que este se parta. São feitos dois furos em cada contra elétrodo.	72
Figura 71- Técnica de screen printing utilizada.	73
Figura 72- Fotoelétrodo com área retangular já com corante aplicado.....	74
Figura 73- Técnica utilizada para a deposição dos filmes de PEDOT no vidro FTO. ...	75
Figura 74- Contra elétrodo de PEDOT:PSS+ DMSO+C65 com parafilme colocado....	75
Figura 75- DSC selada com parafilme e com molas.....	75
Figura 76- Colocação da folha de polímero Surlyn® no contra elétrodo.	76
Figura 77- Célula selada.....	76
Figura 78- Introdução de eletrólito na célula.	76
Figura 79- Selagem final da célula.	76
Figura 80- DSC final obtida.	77
Figura 81- Prato de aquecimento utilizado, com os contra elétrodos cobertos pela solução de PEDOT:PSS.....	77
Figura 82- Pistola de ar comprimido utilizada para borrifar os contra elétrodos.	77
Figura 83- Contra elétrodos de PEDOT:PSS.	78
Figura 84- Contra elétrodos de PEDOT:PSS+ DMSO+C65.	78
Figura 85- DSC's com contra elétrodo de PEDOT:PSS.....	78
Figura 86- DSC's com contra elétrodo de PEDOT:PSS+ DMSO+C65.	78
Figura 87- Método utilizado nas medições das DSC's artesanais.	79
Figura 88- Aplicação da célula no simulador solar para a leitura da radiação Is.	82
Figura 89- Leitor da radiação Is.....	82
Figura 90-Curvas <i>I-V</i> e <i>P-V</i> típicas de um painel fotovoltaico [48].	84
Figura 91- Curvas <i>I-V</i> das DSC's de área retangular com contra elétrodos: Platina (R11, R12), PEDOT:PSS+DMSO+C65 (R1 e R2), PEDOT eletropolimerizado (R3, R4 e R5).	85
Figura 92- Curvas <i>I-V</i> das DSC's de área retangular, com contra elétrodos: PEDOT:PSS+DMSO+C65 (R1 e R2) e PEDOT eletropolimerizado (R3, R4 e R5).	85

Figura 94- Curvas I-V das DSC's de área circular com contra elétrodos de PEDOT:PSS.	86
Figura 95- Curvas I-V das DSC's de área circular com contra elétrodos de PEDOT:PSS+DMSO+C65.....	86
Figura 96- Curvas I-V das DSC's de área circular com contra elétrodos de PEDOT eletropolimerizado.	86

Índice de Tabelas

Tabela 1- Estrutura molecular de alguns polímeros condutores [32].	7
Tabela 2- Propriedades físicas do monómero EDOT [29].	8
Tabela 3- Propriedades de dispersões de PEDOT:PSS comerciais [29].	10
Tabela 4- Características técnicas do potencióstato Zahner XPOT.	20
Tabela 5- Quantidades de reagentes utilizadas nas reações de polimerização oxidativa do EDOT.	27
Tabela 6- Rendimentos obtidos nas reações de polimerização oxidativa do EDOT.	31
Tabela 7- Quantidades de reagentes utilizadas na polimerização oxidativa do EDOT:PSS.	32
Tabela 8- Rendimentos obtidos nos processos de síntese de PEDOT:PSS.	34
Tabela 9- Quantidades de reagentes utilizadas na eletropolimerização de EDOT.	35
Tabela 10- Quantidades de reagentes utilizadas na polimerização do ácido acrílico.	37
Tabela 11- Quantidades de reagentes utilizadas na síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico seco.	39
Tabela 12- Quantidades de reagentes utilizadas Síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico.	41
Tabela 13- Quantidades de reagentes utilizadas na interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco.	42
Tabela 14- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação de solução de ácido acrílico.	43
Tabela 15- Quantidades de reagentes utilizados para a formação de um filme de PEDOT:PSS com PE.	45
Tabela 16- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação das soluções eletrolíticas (S1 e S2) utilizada nos testes de voltametria clássica.	52
Tabela 17- Quantidades de reagentes utilizados na preparação do eletrólito utilizado nos testes CV do PEDOT.	54
Tabela 18- Quantidades de reagentes utilizados na preparação da pasta utilizada nos testes CV do PEDOT.	54
Tabela 19- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação do eletrólito utilizado nos testes CV da pasta de PEDOT:PSS+C65+PE.	55
Tabela 20- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação da pasta de PEDOT:PSS+C65+PE.	56

Tabela 21- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação do eletrólito utilizado nos testes CV do PEDOT:PSS.....	60
Tabela 22- Quantidades utilizadas na eletropolimerização do vidro FTO.....	65
Tabela 23- Parametrização do potencióstato na eletropolimerização do vidro FTO.....	65
Tabela 24- Quantidades de reagentes utilizados na preparação da solução aquosa de 0,1M de LiClO ₄	67
Tabela 25- Parametrização do potencióstato nos testes electrocrômicos do vidro eletropolimerizado.	67
Tabela 26- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação do eletrólito.....	69
Tabela 27- Quantidades de reagentes utilizadas para a mistura de PEDOT:PSS+DMSO+C65.....	69
Tabela 28- Desempenho das DSC's artesanais com os diversos contra eléctrodos utilizados:PEDOT:PSS+DMSO+C65 e PEDOT eletropolimerizado e com diferentes tipos de corante: mirtilo, amora, framboesa.	81
Tabela 29- Desempenho das DSC's de área retangular com os diversos contra eléctrodos utilizados: PEDOT:PSS+DMSO+C65, PEDOT eletropolimerizado e Platina.	83
Tabela 30- Desempenho das DSC's de área circular com os diversos contra eléctrodos utilizados: Platina, PEDOT:PSS, PEDOT:PSS+DMSO+C65 e PEDOT eletropolimerizado.	86

Lista de Anexos

Anexo 1- Tabela com as diversas aplicações do PEDOT [29].	ii
Anexo 2- Características dos reagentes utilizados nos processos de síntese de PEDOT.	iv
Anexo 3- Cálculos efetuados para obtenção das quantidades de reagentes necessários em processos de síntese, na caracterização dos materiais obtidos e na avaliação do seu desempenho.	vi
Anexo 4- Voltamogramas obtidos durante a eletropolimerização nos elétrodos de aço, as figuras a) e b) dizem respeito aos voltamogramas dos elétrodos de aço nº1 e nº3 respectivamente, obtidos na primeira experiência. Os voltamogramas da segunda experiência são os apresentados nas figuras c), d), e) e são relativas aos elétrodos de aço nº1,2 e 3 respectivamente.	xv
Anexo 5- Tabelas com os resultados obtidos nos testes de condutividade de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico. A tabela a) apresenta os resultados obtidos para a corrente e resistência do PEDOT:PSS em pó, a tabela b) apresenta os resultados de corrente e resistência obtidos para o PEDOT:PSS interpenetrado num hidrogel de ácido acrílico.	xx
Anexo 6- Variação da forma dos voltamogramas de voltametria cíclica clássica com a variação da velocidade de varrimento da solução S2.	xxi
Anexo 7- Variação da forma dos voltamogramas de voltametria cíclica clássica com a variação da velocidade de varrimento com as duas soluções utilizadas.	xxii
Anexo 8- Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados com PEDOT obtido a partir de polimerização oxidativa com FeCl_3 , incorporado numa pasta de PE e carbono. Foi assim verificada a reprodutibilidade dos testes efetuados.	xxiii
Anexo 9- Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados ao PEDOT:PSS incorporado numa pasta de PE e Carbono C65. Foi assim verificada a reprodutibilidade dos testes efetuados. As imagens a) e b) correspondem à pasta de PEDOT:PSS aplicada no eletrodo de carbono vítreo e as imagens c) e d) correspondem à pasta de PEDOT:PSS aplicada no eletrodo de aço.	xxv
Anexo 10- Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados ao PEDOT:PSS aplicando diretamente a dispersão no eletrodo de carbono vítreo com posterior secagem (imagens a), b) e c)). Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados ao PEDOT:PSS+DMSO+C65 aplicando diretamente a solução no eletrodo de carbono vítreo com posterior secagem (imagens d), e) e f)). As imagens g) e h) apresentam as	

comparações entre os testes feitos ao PEDOT:PSS e com PEDOT:PSS+DMSO+C65. Estes testes tiveram como objetivo comprovar a reprodutibilidade dos testes.	xxvii
Anexo 11- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados aos elétrodos de aço eletropolimerizados, na segunda experiência. Foram efetuados 3 testes a cada eletrodo para comprovar a sua reprodutibilidade.	xxx
Anexo 12-Voltamogramas obtidos na eletropolimerização do vidro FTO para aplicação nas DSC's artesanais.	xxxiii
Anexo 13- Voltamogramas obtidos na eletropolimerização dos vidros FTO para as DSC's de área retangular construídas na UPTEC.	xxxiv
Anexo 14- Voltamogramas obtidos na eletropolimerização dos vidros FTO para as DSC's de área circular construídas na UPTEC.	xxxv
Anexo 15- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados à pasta de PEDOT com PE e Carbono C65, usando o eletrólito de 0,5 M de HCl com 0,1 M de FeCl ₂ .4 H ₂ O e 0,1 M de FeCl ₃ . Pasta aplicada no eletrodo de aço.	xxxvii
Anexo 16- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados à pasta de PEDOT:PSS com PE e Carbono C65, usando como eletrólito água DI com 0,1 M de LiClO ₄ . Configuração de elétrodos considerada: RE=Ag/AgCl, CE=platina e WE=aço. Velocidade de varrimento de 10 mV·s ⁻¹ numa gama de potencial de -0,5 a 0,5 V.	xxxix
Anexo 17- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados com os elétrodos de aço eletropolimerizados da primeira experiência. Os testes foram efetuados num eletrólito de água DI com 0,1M de LiClO ₄ . Foi considerada a seguinte configuração de elétrodos: RE=Ag/AgCl, CE=carbono vítreo e WE=aço eletropolimerizado.	xl
Anexo 18- Voltamogramas obtidos nos testes de electrocromismo do PEDOT. A figura a) diz respeito ao segundo ciclo efetuado no primeiro teste e a figura b) diz respeito ao primeiro e segundo ciclos do segundo teste efetuado.	xlii

Lista de símbolos

% – Percentagem

°C – Grau Celsius

A – Ampere

cm – Centímetro

cm² – Centímetro quadrado

cm³ – Centímetro cúbico

g – Grama

h – Horas

Hz – Hertz

l – litro

mA – Miliampere

mbar – Milibar

mg – Miligrama

ml – Mililitro

mV – Milivolt

nm – Nanómetro

Pa – Pascal

s – Segundos

V – Volt

π – Pi

σ – Sigma

Ω – Ohm

Lista de Abreviaturas

(SN)_x – Nitreto de Enxofre

AgCl – Cloreto de Prata

APS – Persulfato de Amónia

BHJ – *Bulk Heterojunction*

CE – Contra Eléctrodo

CV – Voltametria Cíclica

DI – Desionizada

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DSC – Célula Solar Sensibilizada por Corante

E – Potencial

EDOT – 3,4-etilenodioxítiofeno

ESR – Resistência em Série Equivalente

Fe₂(SO₄)₃ – Sulfato de Ferro III

FeCl₃ – Cloreto de Ferro III

FTO – Óxido de Estanho Dopado com Flúor

GC – Eléctrodo de Carbono Vítreo

HCl – Ácido Clorídrico

HOMO – Orbital Molecular Ocupada Mais Elevada

HTL – *Hole Transport Layer*

ITO – Óxido de Índio e Estanho

IV – Infravermelha

LED – Díodo Emissor de Luz

LiClO₄ – Perclorato de Lítio

LUMO – Orbital Molecular Desocupada Mais Baixa

M – Massa Molar

MBA_m – N,N'-metileno-bis-acrilamida

MDOT – 3,4-metilenodioxítiofeno

MnO₂ – Dióxido de Manganês

XX

OLED – Díodos Emissores de Luz Orgânicos
OSC – Células Solares Orgânicas
P3AT – Poli (3-alkil) tiofeno
PA – Poliacetileno
PANI – Polianilina
PE – Polietileno
PEDOT – Poli (3,4-etilenodioxítiofeno)
PEDOT:PSS – (Poli (3,4-etilenodioxítiofeno)): Poli (4- ácido estirenosulfônico).
PPy – Polipirrol
PSS – Solução de Poli (ácido 4-estirenosulfônico)
PT – Politiofeno
Pt – Platina
R_{CT} – Resistência de Transferência de Carga
RE – Eléctrodo de Referência
TCNQ – Tetracianoquinodimetano
TCO – Óxido Condutor Transparente
TiO₂ – Dióxido de Titânio
UV – Ultravioleta
V50 – 2,2'-Azobis (2-metil amidinopropano) dicloridrato
WE – Eléctrodo de Trabalho

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Com a descoberta do efeito fotovoltaico no silício no ano de 1954, começa uma nova era de produção de eletricidade a partir de módulos fotovoltaicos. Como este tipo de células fotovoltaicas são a tecnologia mais madura, estas representam cerca de 90% do total do atual mercado fotovoltaico. No entanto, existem inconvenientes associados às células de silício pois estas possuem um elevado custo de produção e de instalação, o que faz com que a energia solar não seja devidamente aproveitada [1-27].

Surgem assim como opção as Células Solares Orgânicas (OSC) que apresentam um menor custo de produção e instalação, sendo uma alternativa promissora às células solares inorgânicas (células de silício). As células solares baseadas em polímeros têm como grande vantagem o facto de serem flexíveis, leves, mais baratas e o potencial para serem aplicadas em produção de energia em grande escala [1-27].

As OSC são compostas por condutores e semicondutores orgânicos aplicados através de métodos económicos, tais como impressão ou revestimento [28, 29]. Um dos materiais que compõem estas células é o PEDOT (Poli (3,4-etilenodioxitiofeno)), um polímero condutor que pode ser utilizado como substituto do óxido condutor transparente (TCO) como por exemplo o ITO (Óxido de Índio e Estanho) e pode também funcionar como *Hole Transport Layer* (HTL), facilitando a extração de cargas geradas na camada ativa pela radiação solar. A utilização de PEDOT neste tipo de células melhora o seu desempenho e processamento [28, 29].

Para além das aplicações que este polímero tem em células solares, pode ser utilizado em diversos domínios alternativos, como por exemplo em dispositivos eletrónicos, entre outros. Torna-se assim interessante o estudo deste material que é o único polímero condutor produzido e comercializado em grande escala para diversas aplicações, pois tem uma condutividade, processabilidade e estabilidade que outros polímeros condutores não possuem [29].

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de PEDOT através de três tipos de polimerização a partir do monómero EDOT: Polimerização oxidativa de EDOT, polimerização oxidativa de EDOT:PSS e eletropolimerização de EDOT.

Também é estudada a interpenetração do PEDOT num hidrogel de ácido acrílico através de diversos métodos, síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco, síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico, interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco, interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogel de ácido acrílico.

Estes testes tiveram como objetivo avaliar a síntese de materiais híbridos, nomeadamente hidrogéis estimuláveis pela corrente elétrica.

Realizou-se a caracterização dos materiais obtidos por espectroscopia UV, análise microscópica, testes de condutividade do material, e através da análise de voltametria cíclica.

É também avaliada a aplicação prática do PEDOT em células solares, mais propriamente em DSC's e também comprovada a atividade electrocrómica do polímero.

Pretende-se assim investigar as potencialidades do PEDOT como polímero condutor, tanto como a sua aplicação em células solares e a grande vantagem isso representa, mas também em diversas outras aplicações que o PEDOT possui.

1.3 Disposição do trabalho

Este trabalho apresenta a seguinte estrutura:

- Capítulo 1- são apresentadas as motivações deste trabalho e também os objetivos propostos.
- Capítulo 2- é descrita a fundamentação teórica associada a este trabalho, tal como as características associadas ao polímero sintetizado, tipos de polimerização e aplicações práticas do mesmo.
- Capítulo 3- são apresentados todos os materiais e instrumentação utilizados ao longo dos processos de síntese, testes e aplicações práticas.

- Capítulo 4- são descritos os processos de síntese de PEDOT e apresentados os produtos obtidos nessas reações de síntese.
- Capítulo 5- é apresentada a caracterização dos materiais obtidos, através de testes de espectroscopia UV, análise microscópica e testes de condutividade do material.
- Capítulo 6- são expostos os testes de voltametria cíclica efetuados ao material sintetizado e também os testes de voltametria cíclica clássica realizados.
- Capítulo 7- é feita a verificação da atividade electrocrómica do PEDOT.
- Capítulo 8- é apresentado o procedimento e os resultados obtidos na construção de DSC's, aplicando os diversos materiais sintetizados.
- Capítulo 9- Conclusões gerais
- Capítulo 10- Referências bibliográficas
- Capítulo 11- Anexos

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Introdução

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica referente ao trabalho desenvolvido ao longo desta tese. Inicialmente, é feita uma pequena introdução aos polímeros condutores, com a sua perspetiva histórica e algumas das suas características e aplicações. Posteriormente, é apresentada a origem dos politiofenos, do monómero utilizado (EDOT) e finalmente é introduzido o polímero estudado, o PEDOT, com algumas das formas de polimerização, suas características e algumas aplicações práticas.

2.2 Polímeros condutores

Os polímeros são moléculas que formam longas cadeias [30], constituídas pelo monómero que lhe deu origem. Para tornar-se eletricamente condutor, um polímero tem de imitar um metal, isto é, os seus eletrões necessitam de ser livres para se moverem e não podem estar ligados aos átomos.

A primeira condição para que este fenómeno ocorra é que o polímero seja composto por ligações alternadas simples e duplas, que são designadas por ligações duplas conjugadas. No entanto, esta condição não é suficiente para o polímero se tornar condutor. Adicionalmente, o polímero tem de sofrer uma perda de eletrões em resultado da sua oxidação ou então um aumento de eletrões em consequência da redução do mesmo [30].

Os polímeros condutores, tal como o nome indica, são polímeros que contêm uma elevada condutividade intrínseca. O polipirrol, polianilina e o PEDOT são aqueles estudados mais intensamente devido ao facto de terem elevada estabilidade, propriedades específicas e a aplicação em diversas áreas da tecnologia [31].

2.2.1 Perspetiva histórica

No início da década de 1970, o químico japonês Shirakawa descobriu que era possível sintetizar poliacetileno de uma nova forma, na qual se tomava possível controlar as proporções de isómeros *cis* e *trans* no filme preto deste polímero [30].

Durante o trabalho de pesquisa, por engano, foi adicionada uma quantidade de catalisador mil vezes superior à que era pretendida formando-se assim um filme prateado. O filme prateado tratava-se do trans-poliacetileno (Figura 1), e a reação correspondente a uma outra temperatura originou uma película de cor cobre, tratando-se de um *cis*-poliacetileno. Esta forma de variar a temperatura e a concentração do catalisador tornou-se decisiva para o desenvolvimento da área dos polímeros condutores [30].

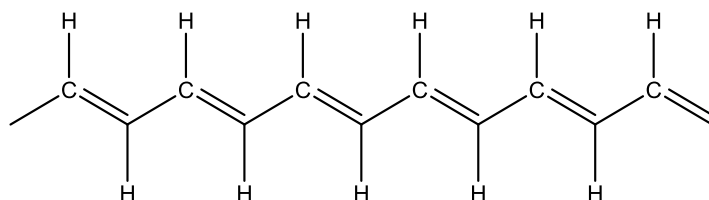


Figura 1-Estrutura molecular do trans-poliacetileno [30].

Simultaneamente, o químico MacDiarmid e o físico Heeger fizeram experiências com um filme de polímero inorgânico com um aspecto metálico (Nitreto de Enxofre (SN)_x). Quando MacDiarmid ouviu falar sobre a descoberta de Shirakawa, este convidou-o para trabalhar na Universidade da Pensilvânia, em Filadélfia. Eles decidiram então modificar o poliacetileno a partir da oxidação com vapor de iodo. Verificou-se assim que o trans-poliacetileno dopado com iodo tinha uma condutividade 10 milhões de vezes superior à do trans-poliacetileno falado anteriormente [30].

Foi publicado então no verão de 1977 o artigo “*Síntese de polímeros orgânicos eletricamente condutores: Derivados halogenados do poliacetileno (CH)_n*” no *The Journal of Chemical Society, Chemical Communications*. A descoberta foi considerada um grande avanço [30], levando a que em 2000 Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa tenham recebido o Prémio Nobel da Química pelas suas contribuições para o desenvolvimento dos polímeros condutores [29]. Desde então, a área dos polímeros condutores tem crescido imensamente.

2.2.2 Propriedades dos polímeros condutores

Ao contrário dos polímeros saturados, em que todos os seus eletrões de valência são utilizados em ligações covalentes, no caso dos polímeros conjugados a sua configuração eletrónica é diferente. Os polímeros conjugados são compostos por cadeias que contêm ligações duplas conjugadas C=C, as ligações químicas que levam a que haja um eletrão livre (eletrão π) por átomo de carbono. Além disso, a ligação π (π) onde as orbitais do carbono se encontram na configuração sp^2p_z , levam à deslocação do eletrão ao longo da

cadeia polimérica. Esta deslocação providencia assim um caminho para a mobilização da carga ao longo da cadeia polimérica [32].

De facto, uma das características importantes para um polímero ser condutor é o facto de ter ligações duplas conjugadas ao longo da sua cadeia. Estas ligações duplas contêm uma ligação sigma (σ) e uma ligação π . A ligação σ é fixa e imóvel enquanto a ligação π é mais fraca [30]. Porém, só o facto de existirem ligações duplas não garante que o polímero seja condutor. É necessário também que haja uma dopagem no material, através de oxidação ou redução, em cujos processos são retirados ou adicionados eletrões, respetivamente [30]. Quando são retirados eletrões, é formado um “buraco” que após preenchimento por um eletrão vizinho cria um novo “buraco”, ocorrendo assim uma transferência sucessiva, permitindo que a carga migre ao longo da cadeia polimérica [30]. Existem quatro tipos de mecanismos para a dopagem de polímeros conjugados: química, eletroquímica, fotoquímica e interfacial. Na Figura 2 encontram-se descritos os diferentes mecanismos e as suas aplicações [32].

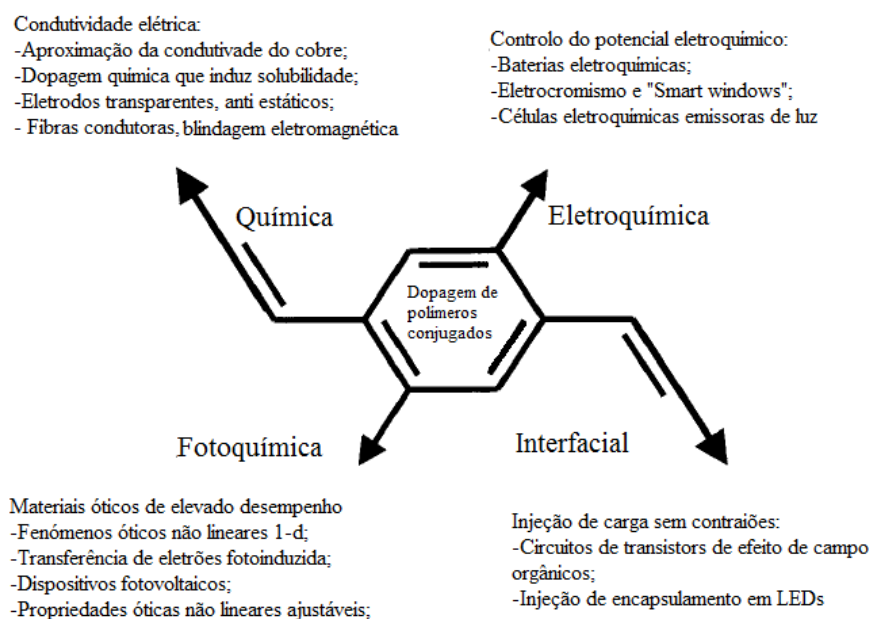
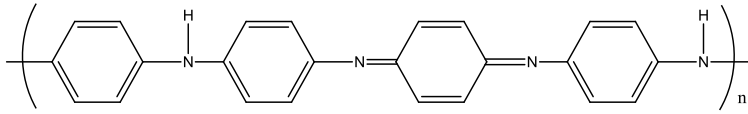
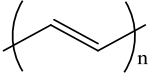
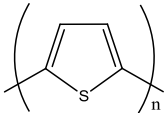
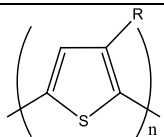
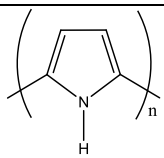


Figura 2- Processos de dopagem de polímeros condutores e as suas aplicações [32].

A estrutura eletrónica nos polímeros condutores é determinada pela simetria da cadeia polimérica, sendo necessário que o polímero tenha uma cadeia linear. Pode ser visualizada na Tabela 1 a estrutura molecular de alguns polímeros condutores [32].

Tabela 1- Estrutura molecular de alguns polímeros condutores [32].

Estrutura molecular	Nome e símbolo
	Polianilina (PANI)
	Poliacetileno (PA)
	Politiofeno (PT)
	Poli (3-alkil) tiofeno (P3AT)
	Polipirrol (PPy)

Assim sendo, são necessárias algumas propriedades para que um polímero conjugado seja um polímero condutor, nomeadamente, possuir ligações duplas conjugadas e ser dopado através de oxidação (dopagem do tipo p) ou através de redução (dopagem do tipo n). Com estas características é possível aumentar a mobilidade dos eletrões ao longo da cadeia polimérica e ainda aumentar a condutividade do mesmo [32].

2.3 Politiofenos

Apesar do poliacetileno dopado poder ser considerado o primeiro polímero condutor com uma boa condutividade, colocam-se algumas questões importantes para que este seja útil industrialmente, sendo nomeadamente a sua sensibilidade ao ar ser um fator decisivo na sua utilização [29].

Mais tarde, a polianilina e o polipirrol foram dados como polímeros com uma boa condutividade e com diversas aplicações na indústria, mas ambos possuem uma cor demasiado intensa e, em consequência, não possuem a transparência que algumas aplicações exigem, como por exemplo, em filmes finos [29].

Pela mesma altura, já eram conhecidos diversos poli (3-alkil-tiofenos) que possuíam uma elevada condutividade no seu estado dopado mas apresentavam uma elevada instabilidade no estado de mais alta condutividade [29].

As alternativas mais promissoras encontravam-se nos politiofenos em que o oxigênio substitui as posições 3- e 4- no tiofeno. Esta alternativa permite estabilizar o estado dopado dos politiofenos pelas suas propriedades dadoras de elétrons. Entretanto, várias hipóteses foram estudadas mas todas elas apresentavam algum tipo de desvantagem, até que os investigadores da Bayer, após o fracasso inicial ao sintetizar MDOT (3,4-metilenodioxitiofeno), estenderam o tamanho do anel do dioxolano anelado ao anel dioxano de seis membros em 3,4-etilenodioxitiofeno, alcançando assim o sucesso [29].

2.4 Monómero EDOT

A síntese associada ao EDOT (3,4-etilenodioxitiofeno) remonta ao ano de 1930, quando foram sintetizados os ésteres do ácido 2,5-dicarboxílico. Na Figura 3 é possível observar a estrutura molecular do EDOT [29].

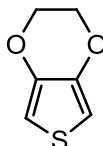


Figura 3- Estrutura molecular do monómero EDOT [29].

Este monómero, no seu estado puro, e recentemente destilado, apresenta-se como um líquido quase transparente e com um odor desagradável. Na Tabela 2 são apresentadas algumas das características físicas do EDOT [29].

Tabela 2- Propriedades físicas do monómero EDOT [29].

Viscosidade (20 °C)	11 mPa·s
Densidade (20 °C)	1,34 g/cm ³
Ponto de fusão	10,5 °C
Ponto de ebulição (1013 mbar)	225 °C
Pressão de vapor (20 °C)	0,05 mbar
Pressão de vapor (90 °C)	10 mbar
Solubilidade em água (20 °C)	2,1 g/l
Ponto de <i>flash</i>	104 °C
Temperatura de ignição	360 °C

2.5 Polímero PEDOT

Com todos os polímeros condutores que foram desenvolvidos, o PEDOT é aquele que demonstra um maior sucesso em diversas aplicações. Este polímero possui uma elevada

condutividade, elevada transparência, alta estabilidade e é de fácil processamento [33]. É possível polimerizar o PEDOT de várias formas como por exemplo, a polimerização oxidativa química, polimerização eletroquímica (eletropolimerização) [33]. Nos seguintes subcapítulos são descritas estas técnicas de polimerização e também algumas das suas aplicações práticas.

2.5.1 Polimerização oxidativa química

A polimerização química do EDOT pode ser efetuada através de diversos métodos e diversos agentes oxidantes. O método clássico utiliza o FeCl_3 como agente oxidante [33]. Este método permite obter um pó insolúvel com uma elevada condutibilidade [29]. Na Figura 4 é demonstrada a estrutura molecular do PEDOT que teve como agente oxidante o FeCl_3 .

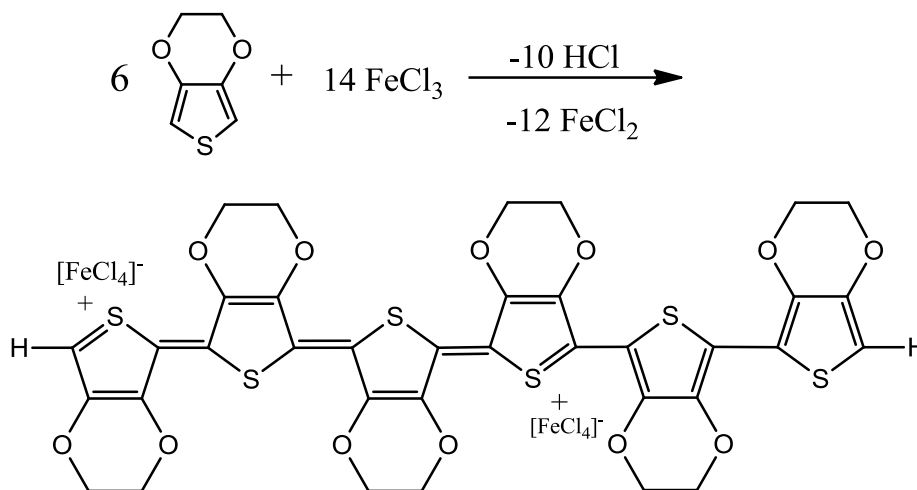


Figura 4- Estrutura molecular do PEDOT polimerizado com FeCl_3 [29].

Se este tipo de PEDOT for sintetizado em acetonitrilo em ebulição (cerca de $82\text{ }^\circ\text{C}$) tem uma condutividade de cerca de 15 S/cm . Quando comparado com o polipirrol sintetizado nas mesmas condições, o PEDOT tem uma condutividade cerca de 3000 vezes maior. A condutividade deste tipo de PEDOT pode ser ainda aumentada se a polimerização entre o EDOT e o FeCl_3 for feita em benzonitrilo em ebulição ($182\text{ }^\circ\text{C}$). O facto do PEDOT se conseguir manter estável a esta temperatura atesta assim tolerabilidade a elevadas temperaturas [29].

Outro dos produtos resultantes da polimerização oxidativa é o PEDOT:PSS. Este polímero utiliza como contra-ião o PSS (Solução de Poli (ácido 4-estireno sulfónico)) [29] e em geral utiliza o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como agentes oxidantes [33]. Conseguem-se assim uma dispersão estável que é produtível a nível industrial. Esta reação ocorre à

temperatura ambiente e resulta numa dispersão azul-escura. Na Figura 5 é demonstrada a estrutura molecular do polímero PEDOT:PSS.

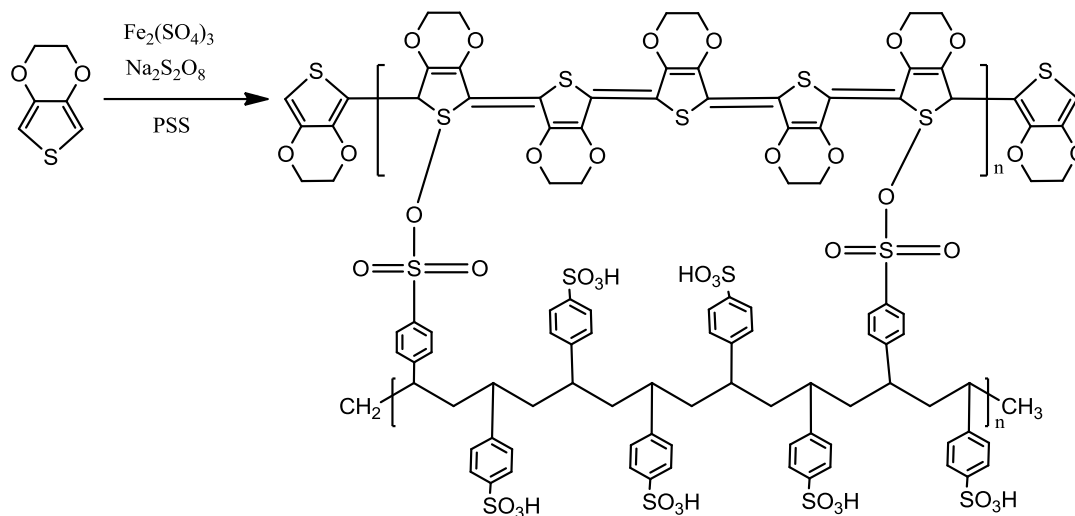


Figura 5- Estrutura molecular do PEDOT:PSS [33].

O PEDOT:PSS é obtido utilizando o PSS em excesso em relação ao monómero e com rácios entre 1:2,5 e 1:20 em termos de massa. A empresa que comercializa as dispersões de PEDOT:PSS é a H.C. Starck Clevios GmbH, na qual o nome comercial do PEDOT:PSS é Clevios™ [29]. Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades das dispersões comercializadas por esta empresa.

Tabela 3- Propriedades de dispersões de PEDOT:PSS comerciais [29].

Nome	Percentagem de sólido em água (w/w) %	Rácio PEDOT:PSS (w/w)	Viscosidade a 20 °C (mPa)	Tamanho das partículas (nm)	Condutividade (S/cm)
Clevios P	1,3	1:2,5	80	80	<10
Clevios PH	1,3	1:2,5	20	30	<10
Clevios P VP AI 4083	1,5	1:6	10	40	1×10^{-3}
Clevios P VP CH 8000	2,8	1:20	15	25	1×10^{-5}
Clevios PH 500	1,1	1:2,5	25	30	500
Clevios PH 750	1,1	1:2,5	25	30	750
Clevios PH 1000	1,1	1:2,5	30	30	1000

Nas versões comerciais acima apresentadas verifica-se que os três últimos produtos possuem uma condutividade muito mais elevada do que as anteriores, isto deve-se ao facto de ter sido adicionado à dispersão dimetil sulfóxido (DMSO) [29]. Verifica-se

também que, quanto maior é a percentagem de PSS na dispersão, menor é a sua condutividade, menor é o tamanho das partículas e menor é a viscosidade.

2.5.2 Polimerização eletroquímica

A polimerização eletroquímica do monómero EDOT é um método eficiente que permite controlar a espessura dos filmes, alterando os parâmetros da polimerização, como por exemplo o número de ciclos. As propriedades dos filmes de PEDOT são afetados por diversos fatores, são eles o solvente utilizado, o eletrólito de suporte, o material do eletrodo e a metodologia eletroquímica [31].

Por norma, a grande maioria dos filmes são produzidos com solventes orgânicos. No entanto, a utilização da água torna-se numa solução mais barata e mais ecológica. A desvantagem em utilizar água é que os tiofenos são pouco solúveis neste solvente [31].

2.5.3 Aplicações práticas

O facto de o PEDOT ser um polímero condutor com características extremamente interessantes, faz com que este tenha várias aplicações em diversas áreas. De seguida, são descritas algumas das aplicações que utilizam o PEDOT. No Anexo 1 é apresentada uma tabela com todas as aplicações do PEDOT, funções, processos de aplicação e o estado em que se encontram essas aplicações.

2.5.3.1 Eletrólito sólido para condensadores

A utilização de polímeros condutores como eletrólito sólido nos condensadores representa a grande maioria do mercado dos polímeros condutores. O facto dos polímeros condutores possuírem uma condutividade mais elevada (ver Figura 6) do que a dos eletrólitos líquidos ou outros eletrólitos sólidos, como por exemplo: o MnO_2 (Dióxido de Manganês) ou o TCNQ (tetracianoquinodimetano) faz com que estes sejam desejados para este tipo de aplicação [29].

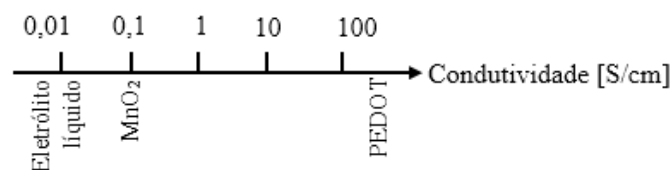


Figura 6- Condutividade dos eletrólitos utilizados nos condensadores eletrolíticos [29].

A estabilidade a altas temperaturas é um fator muito importante nos condensadores eletrolíticos, e, como foi abordado anteriormente, o PEDOT é um polímero com uma elevada estabilidade nesse aspeto. Também o facto do processamento do PEDOT ser relativamente fácil e o seu monómero (EDOT) não apresentar características tóxicas, como por exemplo o pirrol, fazem com que neste momento o PEDOT seja o polímero que domina o mercado como eletrólito sólido em condensadores eletrolíticos [29].

A introdução de PEDOT como eletrólito sólido nos condensadores de tântalo permite que estes se tornem mais seguros do que os habituais de MnO_2 . Permite também que estes consigam competir com os condensadores de cerâmica. Contudo, é ainda necessário uma redução do valor do ESR (Resistência em Série Equivalente) e um aumento do valor da capacitância do mesmo. Embora utilizado como eletrólito sólido, os condensadores de PEDOT ainda não apresentam um valor de ESR menor do que os de cerâmica, mas apresentam um valor de capacitância superior. Na Figura 7 pode observar-se a distribuição desses valores e qual seria a combinação perfeita para os condensadores [29].

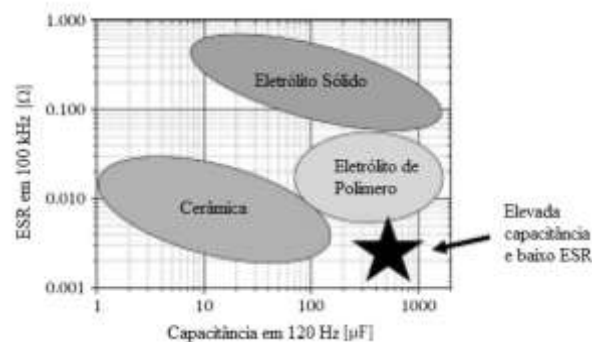


Figura 7- Performance dos condensadores de cerâmica, com eletrólito de polímero e com eletrólito sólido [29].

2.5.3.2 Substituição do ITO

Os TCO's (Óxidos Transparentes Condutores) são muito utilizados para aplicações que requeiram materiais com elevada transparência e condutividade. São elas por exemplo, painéis com *touchscreen*, janelas inteligentes, janelas de baixa emissividade para refrigeradores, entre outras. O metal que tem sido utilizado é o ITO (Óxido de Índio e Estanho), mas a limitação deste material é o custo do seu processo de deposição. Surge assim como opção a utilização de polímeros condutores para estas aplicações [29].

A substituição do ITO por PEDOT já foi demonstrada em algumas destas aplicações tais como, células solares, janelas electrocrómicas, dispositivos eletroluminescentes orgânicos, lâmpadas, painéis LCD's, *touchscreens*, entre outras [29].

2.5.3.3 Revestimentos anti estáticos

Uma das primeiras aplicações anti estáticas do PEDOT:PSS foi em filmes fotográficos à base de halogeneto de prata. O PEDOT:PSS foi aplicado na parte de trás destes filmes para impedir que as cargas electrostáticas geradas durante a produção do filme formem *flashes* depois do filme ser revelado [29].

O seu efeito anti estático pode ser utilizado também para evitar choques electrostáticos e evitar contaminações por pó, em revestimentos híbridos anti estáticos resistentes a riscos para folhas de policarbonato, em luvas de látex anti estáticas revestidas com PEDOT: PSS (cumprindo os testes de resistência da superfície, na resistência à perfuração e decadência de carga), em tecidos anti estáticos, no revestimento de pisos, e em fitas adesivas anti estáticas [29].

2.5.3.4 Díodos Emissores de Luz Orgânicos (OLED's)

A descoberta da eletroluminescência em sólidos orgânicos aconteceu há quase 50 anos atrás. Foi demonstrado que flocos de antraceno cristalino emitiam luz quando lhe era aplicado um campo elétrico. Em 1980, foram fabricados OLED's através da deposição de camadas finas em vácuo sublimadas de pequenas moléculas aplicadas entre dois elétrodos [29].

Na Figura 8 é apresentado um esquema simples de um OLED. O material do ânodo transparente necessita de ser condutor e transparente, sendo em geral utilizado o ITO ou polímeros condutores. No cátodo é utilizado cálcio depositado em vácuo, bário ou fluoreto de lítio [29].

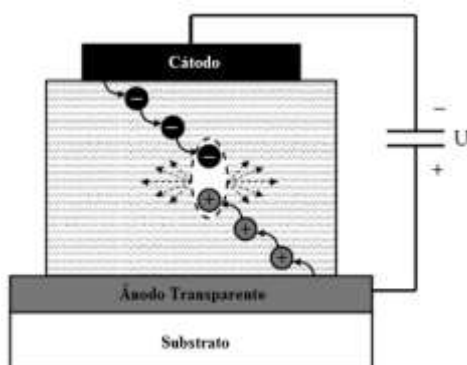


Figura 8- Corte transversal de um OLED, demonstrando a origem da eletroluminescência orgânica [29].

Os materiais do ânodo devem ter um potencial de oxidação elevado para permitir a injeção de *buracos* no HOMO (orbital molecular ocupada mais elevada) da camada

orgânica emissora de luz adjacente. Relativamente ao material do cátodo deve acontecer o contrário, ou seja, deve ter um valor potencial de oxidação baixo para reduzir a barreira energética da injeção de elétrons no LUMO (orbital molecular desocupada mais baixa). Num OLED ideal é necessário aplicar uma tensão de 2 a 4 V para haver emissão de luz, dependendo da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO [29].

Nas camadas emissoras de luz têm de ser utilizados materiais que sejam fluorescentes ou fosforescente, e estes têm de permitir o transporte de elétrons e *buracos*, e devem ter a capacidade de formar *excitações* [29].

Como alternativa aos materiais utilizados na camada de injeção de *buracos* e como eletrodo transparente surge o PEDOT:PSS. Como camada de injeção de *buracos* o PEDOT:PSS é interessante, pois trata-se de um material altamente condutor e com potencial para substituição do ITO. Pode também ser usado como uma camada intermédia para melhorar a injeção de *buracos* e para alisar a camada rugosa do ânodo.

2.5.3.5 Células solares orgânicas

As OSC's conseguiram atrair as atenções no ano de 1986, quando foi provado que era possível aumentar a eficiência em 1%, fazendo com que o dador e o recetor de elétrons se reunissem numa só célula. Este tipo de células têm a vantagem de serem flexíveis, leves, mais baratas que as células de silício, e têm o potencial de serem aplicadas em larga escala [1].

O tipo de célula que obteve melhor desempenho até aos dias que correm foi a célula (BHJ) Bulk Heterojunction [1]. A célula bulk heterojunction compreende a mistura entre o componente dador e recetor. O conceito deste tipo de célula fez com que houvesse um aumento da área de interface das fases entre o dador e o recetor, resultando numa maior eficiência das células. Enquanto nas células de duas camadas o dador e o aceitador estão separados e tocam o cátodo e o ânodo respetivamente (Figura 9.1), neste tipo de células ambas as fases se encontram misturadas (Figura 9.2) [12].

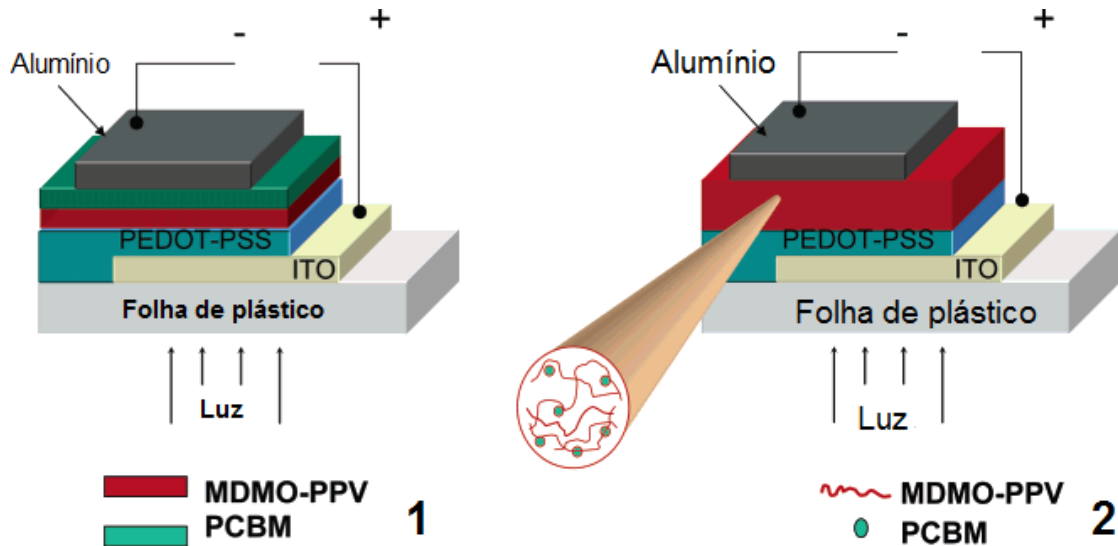


Figura 9- (1) Esquema de uma célula com duas camadas na *heterojunção* (2) Esquema de uma célula *Bulk heterojunção*, com a configuração interna da *Bulk heterojunção* [12].

Nas OSC's o PEDOT:PSS tem aplicações como substituto do ITO [28] e como camada de transporte de buracos [28].

É vantajoso utilizar o PEDOT:PSS como ânodo transparente, pois os TCO's contribuem para o aumento do preço das OSC's. Pensa-se que o PEDOT:PSS é o polímero que melhor se adequa para substituir os TCO's e conseguiu já ser utilizado positivamente com aplicação no substrato (Figura 10.1) ou mesmo quando aplicado no topo da célula (Figura 10.2) [29].

Como camada transportadora de buracos, este é aplicado entre a camada TCO e a camada foto ativa da célula solar, em caso de células invertidas este é aplicado entre a camada foto ativa e o eletrodo metálico superior [29]. Esta aplicação é vantajosa, pois forma contactos *ohmicos* entre o TCO e o metal, reduz a probabilidade de curto-circuitos alisando defeitos que possam haver na superfície do substrato, é condutor e tem uma elevada transparência [28].

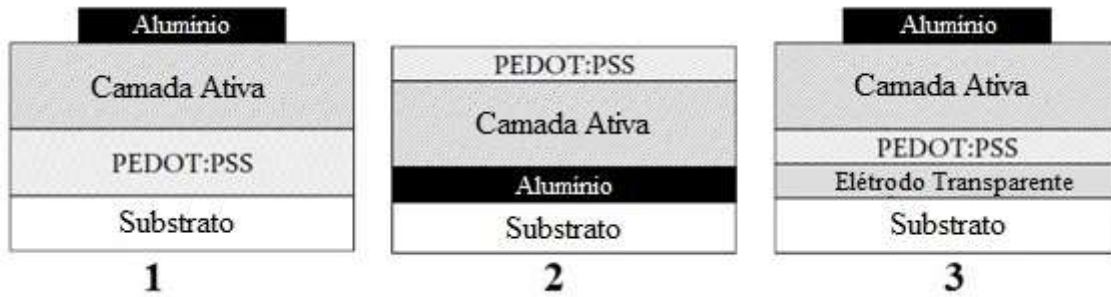


Figura 10- Aplicações de PEDOT:PSS em OSC's. (1) Substituto do ITO aplicado diretamente no substrato (2) Substituto do ITO aplicado na camada foto ativa (3) Como camada de transporte de *buracos* [29].

2.5.3.6 Células solares sensibilizadas por corante

As células solares sensibilizadas por corante (DSC) são uma alternativa técnica e economicamente viável nos dias que correm. Ao contrário do que acontece nas células convencionais, em que o semicondutor tem como função tanto de absorver a luz solar como de portador de carga, no caso das DSC's essas funções são separadas [34].

As DSC's são compostas por um fotoelétrodo, um contra elétrodo e o eletrólito. O fotoelétrodo da célula é composto por uma camada de um óxido poroso semicondutor com moléculas de corante na superfície das partículas, depositado num substrato condutor [35]. Entre o fotoelétrodo e o contra elétrodo é aplicado o eletrólito que, em geral, utiliza um solvente orgânico que possua um par redox (comummente é utilizado iodeto/triodeto) [34]. Na Figura 11 é apresentado um esquema de uma DSC.

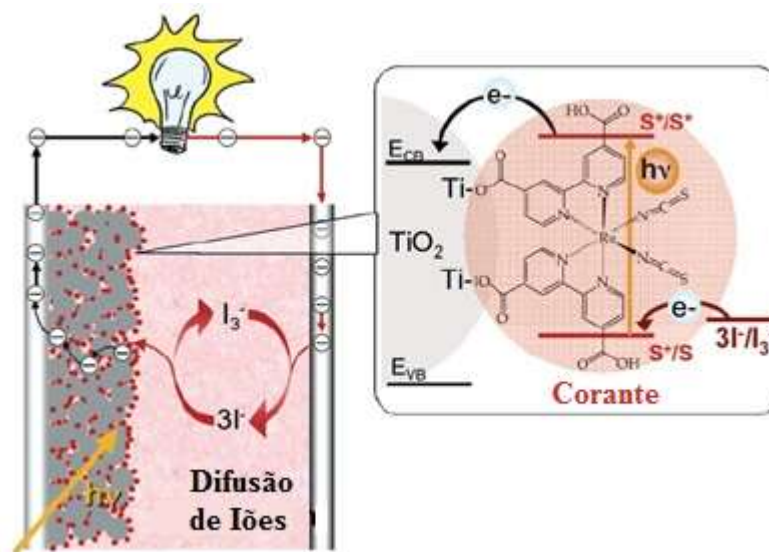


Figura 11- Princípio de funcionamento de uma DSC [36].

Quando o corante absorve um fóton proveniente da luz solar, este adquire energia suficiente para passar do estado fundamental para o estado excitado, ocorrendo assim a injeção de elétrons do corante para a banda de condução do semicondutor [35]. O transporte dos elétrons injetados até ao substrato condutor ocorre por difusão através da camada semicondutora. Os elétrons circulam para o circuito exterior da célula, originando assim corrente elétrica. A regeneração do corante é garantida pelo eletrólito, que por oxidação, fornece um elétron à molécula do corante [34]. O circuito fica completo com a regeneração da espécie oxidada do eletrólito no contra eletrodo, onde ganha elétrons provenientes do circuito externo [34].

Enquanto o corante se mantém estável, ou seja, sem alteração da sua composição química, o dispositivo gera eletricidade a partir da luz incidente através dos vários processos de regeneração dos componentes [35].

O PEDOT surge como alternativa para ser aplicado como contra eletrodo ou como substituto do eletrólito.

Para ser utilizado como contra eletrodo, o PEDOT pode ser aplicado fazendo a polimerização oxidativa diretamente no substrato de vidro ou fazendo a eletropolimerização no mesmo [37]. Outra das formas de usar o PEDOT no substrato é através da aplicação de uma dispersão de PEDOT:PSS, mas adicionando diferentes tipos de solventes como por exemplo: DMSO, DMF, entre outros. Nas soluções com DMSO tem sido aplicada também uma certa quantidade de carbono para assim aumentar a condutibilidade e rugosidade dos filmes [38].

Um dos inconvenientes deste tipo de célula é o facto destas perderem eletrólito devido à dificuldade em serem seladas. Surge assim como hipótese, a substituição do eletrólito líquido por PEDOT [39]. Segundo a bibliografia (ver referências [39] e [40]) existem duas formas de se aplicar o PEDOT como eletrólito no fotoeletrodo. O primeiro aplica o PEDOT a partir da polimerização *in situ* do PEDOT, sendo este polimerizado por cima do fotoeletrodo. O segundo aplica o PEDOT através de polimerização fotoeletroquímica no fotoeletrodo.

2.5.3.7 Dispositivos electrocrómicos

Foi demonstrado pelo grupo Inganäs [41], que o PEDOT:PSS pode alterar a sua cor quando lhe é aplicada uma tensão. Quando é aplicada uma tensão elétrica, este comportamento electrocrómico deve-se a uma reação de transferência de elétrons que ocorre durante a oxidação/redução do polímero [42].

Partindo de um estado oxidado, o PEDOT:PSS aceita elétrons do cátodo, quando aplicada uma tensão de 2,5V, alterando-se assim para o estado reduzido e muda de uma cor azul-transparente para azul-escuro. Aplicando uma tensão inversa de -2,5V o polímero passa do estado reduzido para o estado oxidado, passando assim de azul-escuro para um azul transparente como era inicialmente. Na Figura 12 são apresentados os estados oxidado e reduzido do PEDOT:PSS [42].

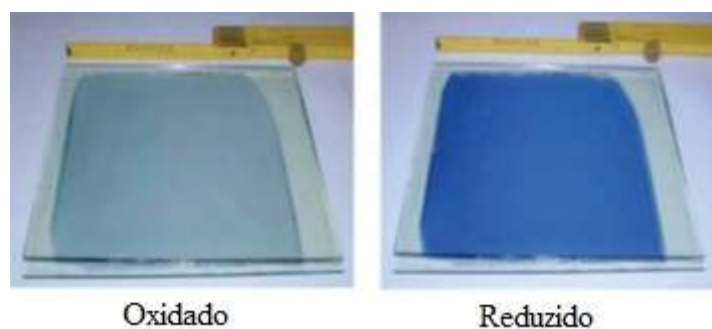


Figura 12- Estado oxidado e reduzido do PEDOT:PSS [42].

Assim sendo, o PEDOT:PSS quando aplicado num dispositivo electrocrómico (cátodo/electrólito/ânodo) consegue resultados bastante interessantes. Pode ser utilizado em janelas inteligentes, o que permite um ganho na eficiência energética do edifício.

2.5.3.8 Eléttodos monolíticos de Ni₃S₂-PEDOT para baterias de sódio

As baterias de sódio recarregáveis têm tido bastante interesse, na medida em que apresentam um baixo custo, e existe uma grande abundância de sódio na natureza. Um dos eléctrodos mais promissores é o eléctrodo de Ni₃S₂ (sulfureto de níquel), pois apresenta um baixo preço, é amigo do ambiente e tem uma elevada capacidade teórica [43].

Uma das desvantagens reside no facto deste material apresentar uma baixa condutividade. Uma das formas de combater este inconveniente baseia-se no crescimento direto de Ni₃S₂ em substratos eletrocondutores. O facto deste tipo de eléctrodo ter uma variação muito elevada de volume durante os ciclos de carga e descarga pode também fazer com que haja um enfraquecimento da sua capacidade [43].

A solução encontrada para este problema foi a aplicação de um polímero eletroativo com uma boa compatibilidade de ligação. Surge assim como opção o PEDOT que consegue reunir uma boa estabilidade, flexibilidade mecânica e uma condutividade excelente. A aplicação do PEDOT é feita a partir de eletrodeposição [43]. Assim, a camada de PEDOT aplicada no eléctrodo de Ni₃S₂ é capaz de o proteger de forma eficiente contra quebras durante os processos de carga e descarga.

Capítulo 3

Materiais e instrumentação

3.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados todos os reagentes, materiais e instrumentação utilizados em todos os processos de síntese de PEDOT, nos testes realizados aos materiais obtidos, nos testes de voltametria cíclica, na análise do comportamento electrocrómico do PEDOT e na produção de DSC's.

3.2 Processos de Síntese de PEDOT

3.2.1 Reagentes utilizados

Ao longo das experiências de síntese de PEDOT, foram utilizados os seguintes reagentes:

- 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT, 99%, *Acros Organics*);
- Cloreto de Ferro III (FeCl_3 , 98%, *Acros Organics*);
- Poly(4-styrenesulfonic acid) solution (PSS, 18% w in H_2O , *Aldrich*);
- Ammonium Peroxodisulphate (APS, 98%, *Panreac*);
- Sulfato de Ferro III hidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 97%, *Sigma Aldrich*);
- Perclorato de Lítio (LiClO_4 , 99%, *Acros Organics*);
- Acetonitrilo (CH_3CN , 99,9%, *Sigma Aldrich*);
- Metanol (CH_4O , *Labchem*);
- Ácido acrílico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, 99%, *Aldrich*);
- V50 (2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride, 97%, *Aldrich*);
- VA-044 (2,2'-Azobis [2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride, 97%, *Wako*);
- MBAm (N,N'-Methylenebis (acrylamide), 99%, *Sigma Aldrich*);
- Hidróxido de sódio (NaOH , *Vencilab*);
- PE (Polietileno, *Aldrich*).

No Anexo 2 é possível encontrar mais detalhes sobre os reagentes utilizados. Para além dos reagentes acima mencionados, foi também utilizada parafina líquida para a preparação dos banhos termostáticos, e água DI (desionizada) para a preparação das soluções aquosas.

3.2.2 Instrumentação utilizada

Durante as experiências de síntese do PEDOT foram utilizados instrumentos como: placas de aquecimento e agitação, suportes, tinas de vidro, frascos de 10 ml, 20 ml, 100 ml e 250 ml, micropipetas, pipetas de Pasteur, barras magnéticas, balança para as pesagens, potenciômetro e eletrodos. De seguida são dadas algumas especificações do potenciômetro e dos eletrodos utilizados.

Potenciômetro Zahner XPOT

O equipamento XPOT (Figura 13) é um potenciômetro externo que opera na gama ± 500 mA e ± 10 V sendo utilizado, por exemplo, em experiências com eletrodos disco/anel e configurações em multicélulas.

Este potenciômetro fornece uma corrente máxima de 500 mA e um potencial máximo de ± 10 V. Na Tabela 4 são apresentadas outras características do XPOT.

Tabela 4- Características técnicas do potenciômetro Zahner XPOT.

Modo de operação	pot/gal
Intervalo de potencial	± 4 V/ ± 10 V
Precisão da potência	$\pm 0.1\%$ / ± 1 mV
Intervalo de corrente	± 10 mA - ± 500 mA
Precisão da corrente	0.2%/ ± 100 mA
Dissipação da potência	30 W @ T_a
Potência de saída	12 W @ T_a
Intervalo de frequência	10 μ Hz – 200 kHz
Intervalo de impedância	0.1 Ω – 1 G Ω
Temperatura ambiente	0 °C ... 25 °C
Requerimentos do sistema	IM6/Zennium + EPC42

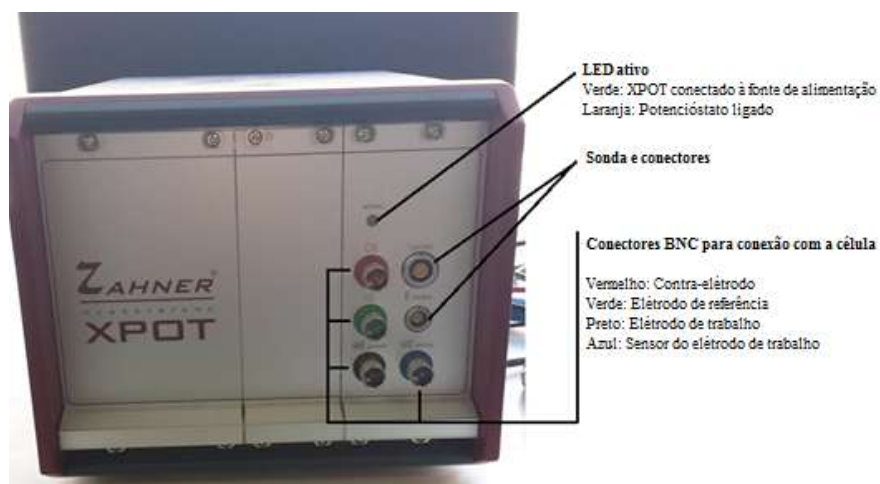


Figura 13- Potenciostato Zahner XPOT e descrição das conexões do mesmo.

Elétrodo de referência - Ag/AgCl

Trata-se de um elétrodo com o sistema de referência Ag/AgCl para medições em volumes pequenos; tem uma elevada estabilidade (eletrólito com uma solução saturada de KCl) e o seu diâmetro da ponta é de 5 mm. Na Figura 14 apresenta-se o elétrodo utilizado.



Figura 14- Elétrodo Ag/AgCl.

Elétrodo de platina Metrohm

Elétrodo de platina (Figura 15) (Pt), com um diâmetro da área de trabalho de 2 mm.



Figura 15 – Elétrodo de platina. (1) Ponta de elétrodo de platina (M3, 2 mm). (2) Pin de contacto M3. (3) Suporte para ponta de elétrodo.

Elétrodo de carbono vítreo Metrohm

Elétrodo de carbono vítreo (Figura 16) (GC), com um diâmetro da área de trabalho 2 mm.



Figura 16- Eléctrodo de carbono vítreo. (1) Ponta de eléctrodo de carbono vítreo (M3, 2 mm). (2) Pin de contacto M3. (3) Suporte para ponta de eléctrodo.

Eléctrodo de platina

Eléctrodo de platina (Figura 17), usado normalmente como contra eléctrodo, para a célula KMZ 3/5, NF, área da superfície: 4 cm².



Figura 17- Eléctrodo de platina (área da superfície de trabalho: 4 cm²).

Eléctrodos de aço

Eléctrodos de aço (Figura 18) revestidos com um material plástico.



Figura 18 – Eléctrodos de aço (1) ø 3 mm. (2) ø 4 mm. (3) ø 3 mm.

Eléctrodos de grafite

Na Figura 19 apresentam-se os eléctrodos de grafite utilizados nos testes de voltametria cíclica clássica.

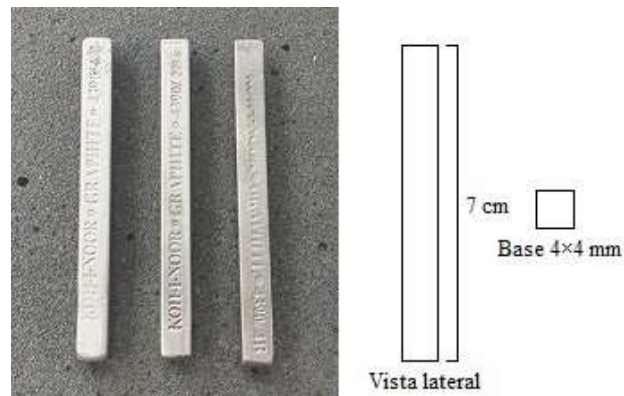


Figura 19- Eléttodos de grafite utilizados.

3.3 Caracterização dos materiais obtidos

3.3.1 Reagentes utilizados

Para se efetuar a caracterização dos materiais obtidos foram utilizados os polímeros sintetizados e água DI, nomeadamente para realizar as diluições inerentes aos testes de análise do espectro UV.

3.3.2 Instrumentação utilizada

Para os testes de análise do espectro UV foram utilizadas cuvetes, espectrofóttmetro da marca Jasco V-530 e computador para a recolha de dados (Figura 20).



Figura 20- Espectrofóttmetro utilizado nas análises do espectro UV.

Na análise microscópica foram utilizadas lamelas e lâminas de vidro, microscópio e computador para a recolha das imagens (Figura 21).

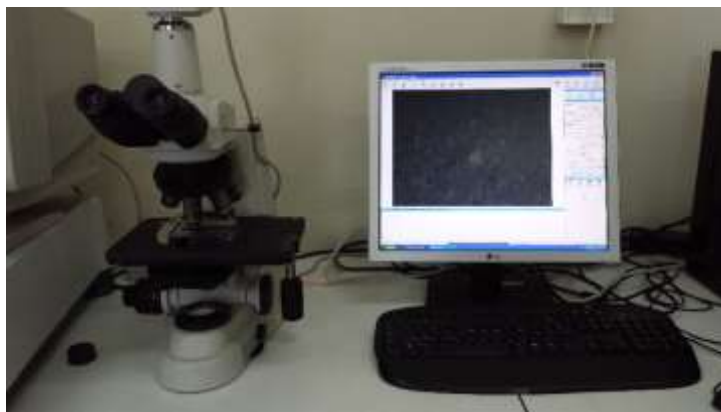


Figura 21- Microscópio e computador utilizados.

Durante os testes da condutividade dos materiais sintetizados foram necessários tubos de plástico, uma placa, uma fonte de tensão (Figura 22), um multímetro (Figura 22) e fios condutores.

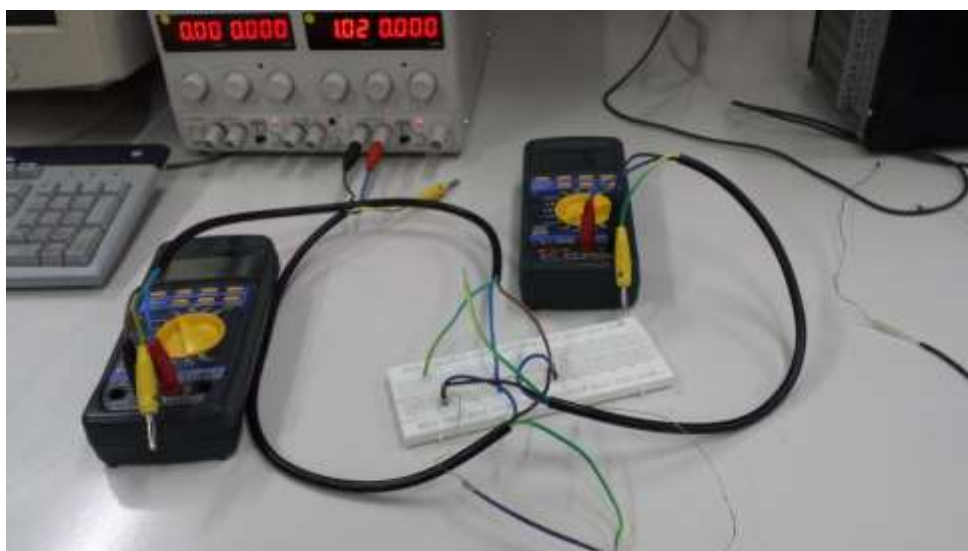


Figura 22- Fonte de tensão, multímetros, placa e fios elétricos utilizados.

3.4 Testes eletroquímicos

3.4.1 Reagentes utilizados

Para os testes eletroquímicos foi utilizado carbono condutor C65 da *Timcal Graphite & Carbon*, polietileno da marca *Aldrich* (já descrito anteriormente), os polímeros sintetizados e clorofórmio 99,9% da *Solvay*. Para formação dos eletrólitos foi utilizado HCl da *Fisher Scientific*, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Perclorato de Lítio 99% da *Acros Organics* e FeCl_3 98% da *Acros Organics*

3.4.2 Instrumentação utilizada

Para a leitura dos testes de voltametria cíclica foi utilizado o potenciômetro e os eletrodos já descritos no capítulo 3.2.2. Foi também utilizada balança para as pesagens e um almofariz para efetuar o fracionamento dos polímeros com o carbono e polietileno.

3.5 Caracterização do comportamento electrocrômico do PEDOT

3.5.1 Reagentes utilizados

Para a caracterização do comportamento electrocrômico do PEDOT utilizou-se perclorato de lítio (LiClO_4 , 99%, *Acros Organics*), acetonitrilo (CH_3CN , 99,9%, *Sigma Aldrich*), 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT, 99%, *Acros Organics*), vidro FTO de 3 mm com uma resistência de $8 \Omega/\text{sq}$ e água DI.

3.5.2 Instrumentação utilizada

Para realizar a eletropolimerização de EDOT no vidro FTO e para efetuar os testes de electrocromismo foi utilizado o potenciômetro Zahner XPOT e os eletrodos de Ag/AgCl e platina já descritos no capítulo 3.2.2.

3.6 Construção de DSC's

3.6.1 Materiais utilizados

Para a construção de DSC's foram necessários os seguintes reagentes:

- Vidro FTO 3 mm ($8 \Omega/\text{sq}$);
- Dióxido de titânio (TiO_2 , Ti-Nanoxide T/SP, 18% wt, *Solaronix*);
- PEDOT:PSS sintetizado;
- Dimetilsulfóxido (DMSO, 99%, *Aldrich*);
- Carbono C65 (*Timcal Graphite & Carbon*);
- 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT, 99%, *Acros Organics*);
- Perclorato de Lítio (LiClO_4 , 99%, *Acros Organics*);
- Acetonitrilo (CH_3CN , 99,9%, *Sigma Aldrich*);
- Etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, *Merck*);
- Iodeto de potássio (KI, 99,5%, *Panreac*);
- Iodo (I_2 , 99,8%, *Panreac*);
- Amoras, framboesas, mirtilos.
- Eletrólito de eficiência Iodolyte AN-50 (*Solaronix*)

- Corante Ruthenizer 505 (*Solaronix*)
- Platina Platisol T/SP (*Solaronix*)
- Surlyn® Meltonix 1170-25 (*Solaronix*)
- Surlyn® Meltonix 1170-60 (*Solaronix*)
- Tinta de prata Silver conductive paint 209 (*RS*)

3.6.1 Instrumentação utilizada

Para a construção das DSC's foram utilizados instrumentos tais como mufla para o aquecimento do TiO_2 na criação das DSC's artesanais, potenciômetro *Zahner XPOT* para fazer a eletrodeposição de PEDOT no vidro, screen printer para depositar o TiO_2 no vidro FTO, aparelho de limpeza Amsonic, forno, Blow drier, ferramenta para efetuar os furos nos vidros FTO da *Dremel 3000*, prensa para efetuar a selagem das DSC's da *EMG Presses*, máquina de soldar para finalizar o processo de selagem, simulador solar e potenciômetro *Zahner Zennium*.

Capítulo 4

Reações de síntese de PEDOT

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados juntamente com as quantidades de reagentes utilizados durante os processos de síntese de PEDOT. Posteriormente, são descritos os processos de tratamento dos materiais obtidos e uma descrição desses mesmos materiais.

4.2 Procedimento experimental para a polimerização oxidativa de EDOT

Para efetuar a polimerização oxidativa do EDOT foi necessário adicionar num frasco de 20 ml de água DI juntamente com FeCl_3 e o monómero EDOT (as massas e os volumes utilizados nas diversas replicas encontram-se descritos na Tabela 5, sendo que os cálculos efetuados para a obtenção desses valores se encontram no Anexo 3). De seguida, foi adicionado o agitador magnético e após o banho termostático se encontrar a 40 °C colocou-se o frasco dentro da parafina líquida durante 24 horas para que ocorresse a polimerização do EDOT por ação do cloreto de ferro [29]. O cloreto de ferro funciona como oxidante, fazendo com que o EDOT se oxide e perca elétrons, provocando assim uma dopagem do tipo p. Na Figura 23 é apresentada a montagem utilizada nos processos de polimerização.

Tabela 5- Quantidades de reagentes utilizadas nas reações de polimerização oxidativa do EDOT.

Experiência	FeCl_3 (g)	EDOT (μl)	H_2O DI (ml)	Temperatura (°C)
1	0,4590	100	10	40
2	0,4602	100	10	40
3	0,4605	100	10	40
4	0,4735	100	10	40

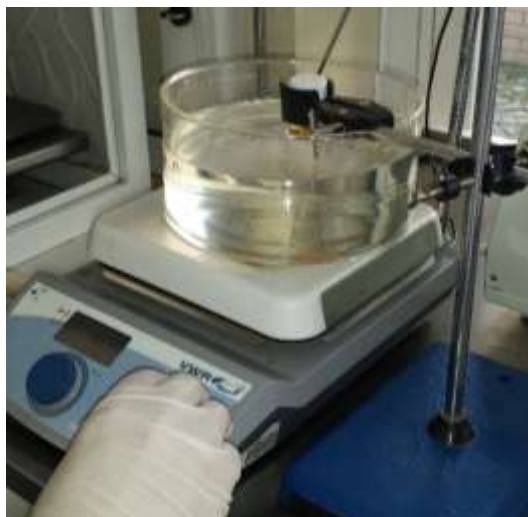


Figura 23- Estrutura de montagem utilizada no processo de polimerização oxidativa do EDOT.

Ao longo da reação a solução muda de cor, passa de laranja para azul-escuro, e verifica-se a formação de PEDOT. Na Figura 24 é mostrada a evolução da cor da solução ao longo do tempo de reação.



Figura 24- Evolução da cor da solução ao longo do tempo.

4.2.1 Tratamento dos produtos obtidos

Após as 24 h de reação, retirou-se a solução do banho termostático e colocou-se num frasco de 100 ml, depois adicionou-se metanol para efetuar a limpeza do PEDOT e retirar todos os reagentes não convertidos. Na Figura 25.1 é visível ainda algum monómero que não reagiu totalmente e na Figura 25.2 é possível visualizar a solução de metanol e PEDOT.



Figura 25- (1) Monómero que não reagiu. (2) Solução de metanol com PEDOT.

Como é possível ver na Figura 26, a solução fica amarelada. Procedeu-se assim à substituição do metanol à medida que o PEDOT se ia depositando, até se obter uma solução quase transparente. Na Figura 26 está demonstrada a evolução da coloração do metanol.



Figura 26- (1) Primeira lavagem do PEDOT. (2) Terceira lavagem de PEDOT.

Depois da lavagem do PEDOT, procedeu-se à respetiva secagem. Inicialmente, efetuou-se filtração, mas verificou-se que esta não funcionava, pois o PEDOT ficou entranhado no filtro, perdendo-se demasiada massa. A solução adotada baseou-se na evaporação da quantidade residual de metanol sem utilização de papel de filtro.

4.2.2 Produtos resultantes da polimerização oxidativa de EDOT

Após a secagem do produto final obteve-se um pó de cor preta (Figura 27). Note-se que na primeira síntese a lavagem foi efetuada de forma diferente, pois não foi mudado o metanol à medida que o pó se ia depositando. Verificou-se desta forma que esse primeiro pó tinha resíduos amarelos. Por esta razão optou-se por fazer a lavagem dos restantes produtos de forma diferente.

Também a forma de secagem do PEDOT tem influência na quantidade e qualidade do produto final. Se este for seco num filtro é perdida demasiada massa pois há uma parte substancial do produto que fica retido no papel. No primeiro procedimento é possível verificar que o rendimento da reação é muito pequeno devido à perda de massa que se verificou no processo de secagem.

Nos restantes procedimentos há alguma perda de massa devido ao polímero que fica retido no frasco. Trata-se de um pó muito fino que fica facilmente agarrado ao frasco, sendo por outro lado a conversão de monómero relativamente baixa, como é possível observar na Figura 25 (baixa solubilidade do EDOT em água). Com a análise da Tabela 6 dos rendimentos obtidos pode concluir-se que este processo de polimerização não é muito eficiente.



Figura 27- PEDOT obtido através de polimerização oxidativa com FeCl_3 .

Tabela 6- Rendimentos obtidos nas reações de polimerização oxidativa do EDOT.

Experiência	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)	Notas
1	0,5930	0,0050	0,84	Secagem através de filtração
2	0,5942	0,0400	6,73	Secagem a 25 °C
3	0,5945	0,0223	3,75	Secagem a 25 °C
4	0,6075	0,0718	11,82	Secagem a 25 °C

4.2.3 Resultados obtidos

Analisando os resultados obtidos a partir deste tipo de polimerização foi possível verificar que não se trata de um método de polimerização eficiente. Obtiveram-se valores de rendimento demasiado baixos devido à baixa solubilidade do monómero em água. Para melhorar este tipo de polimerização é possível fazer a alteração do solvente, em vez de ser utilizada água pode utilizar-se um solvente orgânico como por exemplo o benzonitrilo [29] e aumentar também a temperatura de reação pois o polímero tem uma boa tolerância a temperaturas elevadas [29]. Conclui-se assim que este tipo de polimerização pode ser otimizado.

4.3 Procedimento experimental para a polimerização oxidativa de EDOT:PSS

Outra das formas para polimerizar o EDOT é através da incorporação na solução de um outro polímero, nomeadamente o PSS (Solução de Poli (4- ácido estirenosulfónico)). Este é utilizado devido à sua elevada solubilidade em água, tornando-se assim propício para formar filmes resistentes, e ao facto de não absorver a luz no espectro visível tornando-o importante para produzir filmes transparentes [29].

Para se iniciar o processo de polimerização oxidativa do EDOT:PSS começou-se por juntar num frasco de 100 ml água DI, o PSS e o monómero EDOT. Juntou-se o agitador magnético e misturou-se a solução durante cerca de 10 minutos [29, 33]. Na Figura 28 é mostrada a mistura descrita anteriormente.



Figura 28- Mistura de H₂O DI, PSS e EDOT.

Após misturar os reagentes, adicionou-se o sulfato de ferro III e o iniciador APS, voltou-se a colocar a mistura no agitador e deixou-se reagir durante 24 h à temperatura ambiente (Ver referência [33]) com agitação para que não se formem aglomerados de polímero. Na Tabela 7 são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas nesta síntese.

Tabela 7- Quantidades de reagentes utilizadas na polimerização oxidativa do EDOT:PSS.

Experiência	EDOT (μl)	H ₂ O DI (ml)	PSS 18% (ml)	APS (g)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg)	Temperatura (°C)
1	300	100	4,5	0,9661	7,9	25
2	300	100	4,5	0,9690	8	25

Como é possível observar através da Figura 29, verifica-se que a solução passa de amarela para azul-escuro ao longo do tempo e ainda que a reação começa a ocorrer muito rapidamente.



Figura 29- Variação da cor da solução ao longo do tempo na polimerização de EDOT:PSS.

4.3.1 Tratamento dos produtos obtidos

Findas as 24 h de reação procedeu-se à lavagem da solução com metanol. Colocou-se a dispersão de PEDOT:PSS num frasco de 250 ml e adicionou-se metanol até perfazer 200 ml. Depois do PEDOT:PSS se depositar no fundo do frasco, retirou-se o máximo de metanol com uma pipeta de Pasteur. Depois colocou-se a dispersão em placas de Petri (Figura 30) e posteriormente dentro da estufa de vácuo para evaporar o restante metanol.



Figura 30- Dispersão de PEDOT:PSS antes de secar.

4.3.2 Produtos resultantes da polimerização oxidativa de EDOT:PSS

Depois de seco verificou-se que o polímero obtido tem a cor preta, não é um pó tão fino como o PEDOT oxidado com FeCl_3 e tem uma consistência mais elástica que o anterior (Figura 31). Também se verificou que o rendimento desta reação é muito maior que o anterior, isto deve-se ao facto de quase todo o monómero ter reagido e também não houve tanta perda de polímero no frasco, pois este tem uma consistência que permite que seja retirado das placas de Petri de uma forma fácil. Verifica-se assim que no primeiro procedimento houve um rendimento de 83,3% (Tabela 8), no segundo não foi possível obter um rendimento, pois este foi mantido em dispersão para outro tipo de aplicações.



Figura 31- Polímero PEDOT:PSS seco.

Tabela 8- Rendimentos obtidos nos processos de síntese de PEDOT:PSS.

Experiência	Rendimento (%)	Notas
1	83,3	Secagem a 50 °C na estufa de vácuo
2	-	Mantida em dispersão

4.3.3 Resultados obtidos

Avaliando os valores de rendimento obtidos neste tipo de polimerização é possível concluir que este procedimento é mais eficiente que a polimerização oxidativa de EDOT com FeCl_3 . O facto de ter sido adicionado o PSS à solução fez com que o maior problema associado à polimerização anterior fosse solucionado. É assim possível sintetizar PEDOT utilizando água como solvente e obter um bom rendimento dessa polimerização.

4.4 Procedimento experimental para a eletropolimerização de EDOT

Outra das formas de proceder à síntese de PEDOT é através da eletropolimerização. Como foi abordado no capítulo 2.5.2, esta forma de polimerização é vantajosa quando se pretende formar um filme fino de PEDOT, como por exemplo para o revestimento de elétrodos.

Começou-se por juntar num gobelé água DI, acetonitrilo, o monómero EDOT e o perclorato de lítio e agitou-se até que o perclorato de lítio se dissolvesse na solução e o EDOT se distribuísse ao longo da solução[31]. Na Tabela 9 são descritas as quantidades de reagentes utilizadas nesta reação, sendo que os cálculos efetuados para a obtenção desses valores se encontram no Anexo 3.

Tabela 9- Quantidades de reagentes utilizadas na eletropolimerização de EDOT.

Experiência	EDOT (μl)	H ₂ O DI (ml)	Acetonitrilo (ml)	LiClO ₄ (g)	Temperatura (°C)
1	20	9	1	0,1077	25
2	100	45	5	0,5335	25

Terminada esta etapa, foi efetuada a montagem da célula eletroquímica, utilizou-se como elétrodo de referência (RE) o elétrodo de Ag/AgCl, como contra elétrodo (CE) o elétrodo de carbono vítreo e como elétrodo de trabalho (WE) o elétrodo de aço (é neste último que se forma o filme de PEDOT), na Figura 32 é apresentada a configuração da célula eletroquímica.

Mergulharam-se então os elétrodos no gobelé com a solução preparada, e iniciou-se o processo de voltametria cíclica, com 20 ciclos, numa gama de potencial entre os 0,4 e os 1,5 mV com uma velocidade de varrimento (*scan rate*) de 100 mV·s⁻¹.



Figura 32- Configuração da célula eletroquímica utilizada na eletropolimerização do EDOT.

4.4.1 Produtos resultantes da eletropolimerização de EDOT

Após terminar a voltametria cíclica, observou-se a formação de PEDOT na área condutora do eletrodo de trabalho, tal como era esperado. Na Figura 33 é possível visualizar o eletrodo antes da eletropolimerização e depois da eletropolimerização.

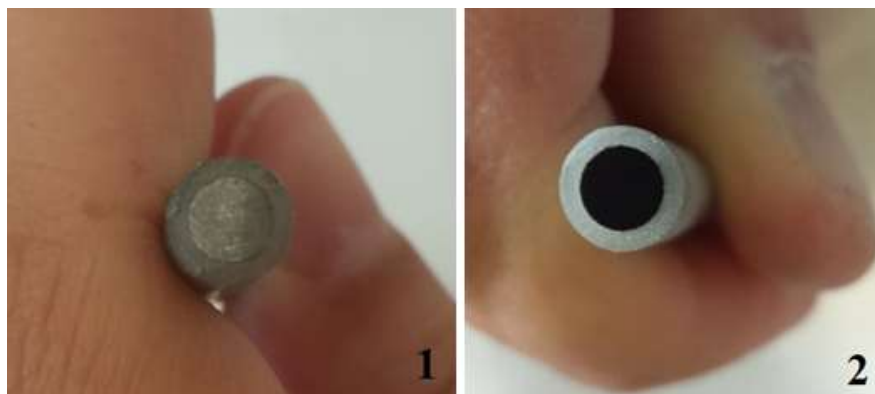


Figura 33- (1) Eletrodo de aço antes da eletropolimerização. (2) Eletrodo de aço depois da eletropolimerização.

4.4.2 Resultados obtidos

Ao longo da eletropolimerização é construído um voltamograma que demonstra a formação de PEDOT ao longo de todo o processo, dependendo do número de ciclos efetuados, obtém-se espessuras diferentes de filme. Na Figura 34 é apresentado o voltamograma obtido na polimerização do eletrodo de aço nº2. Pela análise da Figura 34 verifica-se o aparecimento de uma ténue bossa no varrimento catódico a um potencial de aproximadamente $-0,21$ V que foi aumentando de intensidade com o decorrer dos ciclos, atingindo um valor máximo de -6×10^{-4} A. Já no varrimento anódico verificou-se no decorrer dos ciclos o aparecimento de um pico bem visível a aproximadamente $0,27$ V, em que a sua intensidade aumentou ao longo dos ciclos e atingindo um valor máximo de 5×10^{-4} A. O aparecimento destes picos de oxidação e de redução demonstra que ocorreu a formação de PEDOT no eletrodo e que com o aumento de camadas de polímero depositado houve um aumento da atividade eletroquímica. No Anexo 4 são apresentados os voltamogramas obtidos na eletropolimerização dos eletrodos nº 1 e nº 3 de aço na primeira experiência e são apresentados os voltamogramas obtidos na segunda experiência.

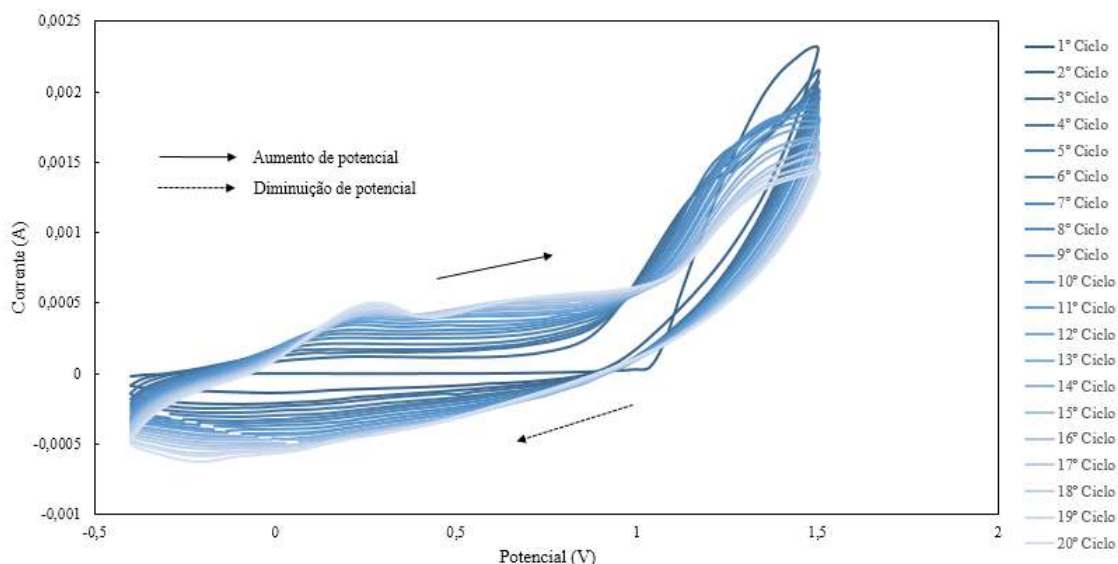


Figura 34- Voltamograma da eletropolimerização do eletrodo de aço nº2, com uma velocidade de varrimento de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -0,4 a 1,5 V, numa solução de 10% (v/v) de acetonitrilo 0,1 M de LiClO_4 e de 0,01 M de EDOT.

4.5 Procedimento experimental para polimerização de ácido acrílico em solução aquosa

Procedeu-se à polimerização de ácido acrílico para que se pudesse interpenetrar o PEDOT:PSS num hidrogel.

Para a polimerização de ácido acrílico começou-se por adicionar num frasco de 250 ml água DI, ácido acrílico e hidróxido de sódio. O hidróxido de sódio foi adicionado em partes para que fosse mais fácil a sua dissolução em água. Verificou-se ao dissolver o hidróxido de sódio que a solução aqueceu, ou seja, ocorreu uma reação exotérmica. O hidróxido de sódio foi adicionado para que se obtivesse uma solução iónica no interior do hidrogel. Após o hidróxido de sódio, adicionou-se o *crosslinker* MBAm e o iniciador V50. Ao adicionar-se o iniciador verificou-se a formação de um precipitado branco. Colocou-se um agitador magnético no frasco e colocou-se no banho termostático a 50 °C. Na Tabela 10 são apresentados as quantidades de reagentes utilizadas, sendo que os cálculos efetuados para a obtenção desses valores se encontram no Anexo 3.

Tabela 10- Quantidades de reagentes utilizadas na polimerização do ácido acrílico.

H_2O DI (ml)	Ácido acrílico (ml)	V50 (mg)	MBAm (mg)	NaOH (g)	Temperatura (°C)
80	20	396,4	90,3	5,8	50

A formação do hidrogel demorou cerca de 15 minutos, mas deixou-se a reagir durante 24 horas para que todos os reagentes fossem consumidos. Na Figura 35 é apresentado o hidrogel depois da reação.



Figura 35- Hidrogel de ácido acrílico sintetizado.

4.5.1 Tratamento dos produtos obtidos

Após a síntese do hidrogel, procedeu-se à secagem do mesmo. Retirou-se uma certa quantidade de hidrogel (12,5 g) e colocou-se numa placa de Petri e colocou-se dentro da estufa a vácuo. Depois de grande parte da água ter evaporado, procedeu-se à trituração do hidrogel para que a restante água fosse retirada com mais facilidade. Na Figura 36 é apresentado o hidrogel antes de ser seco e após a secagem completa.

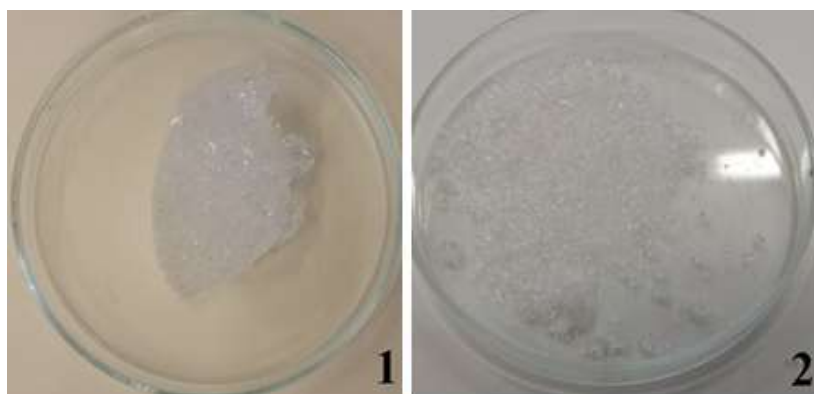


Figura 36- (1) Hidrogel por secar. (2) Hidrogel seco e triturado.

4.6 Experiências de interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogéis de ácido acrílico

Nas experiências abaixo descritas teve-se como objetivo avaliar a síntese de materiais híbridos, nomeadamente hidrogéis estimuláveis pela corrente elétrica.

4.6.1 Síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco

Para se efetuar a interpenetração do PEDOT:PSS no hidrogel durante a polimerização oxidativa do EDOT:PSS começou-se por seguir os mesmos passos que se seguiram para a polimerização oxidativa do EDOT:PSS, isto é, adicionou-se num frasco de 100 ml água DI, o PSS e o monómero EDOT. Juntou-se o agitador magnético e misturou-se a solução durante cerca de 10 minutos. Findos os 10 minutos, adicionou-se o sulfato de ferro III e o APS, em seguida foi adicionado o hidrogel seco e colocou-se na placa de agitação. Na Tabela 11 são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas, e os cálculos efetuados para a obtenção desses valores se encontram no Anexo 3.

Tabela 11- Quantidades de reagentes utilizadas na síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico seco.

Hidrogel seco (g)	EDOT (μ l)	H ₂ O DI (ml)	PSS (ml)	APS (g)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg)	Temperatura (°C)
1,0025	75	25	1,125	0,245	2,1	25

Depois de iniciada a reação, verificou-se que a formação de PEDOT:PSS não era tão rápida como foi na polimerização sem hidrogel. Ao longo da reação, verificou-se a absorção da solução por parte do hidrogel, mas a formação de PEDOT foi mais lenta, por isso adicionou-se mais 5 mg de sulfato de ferro 10 minutos após o início da reação. Na Figura 37 é apresentada a evolução da cor da solução ao longo do tempo.

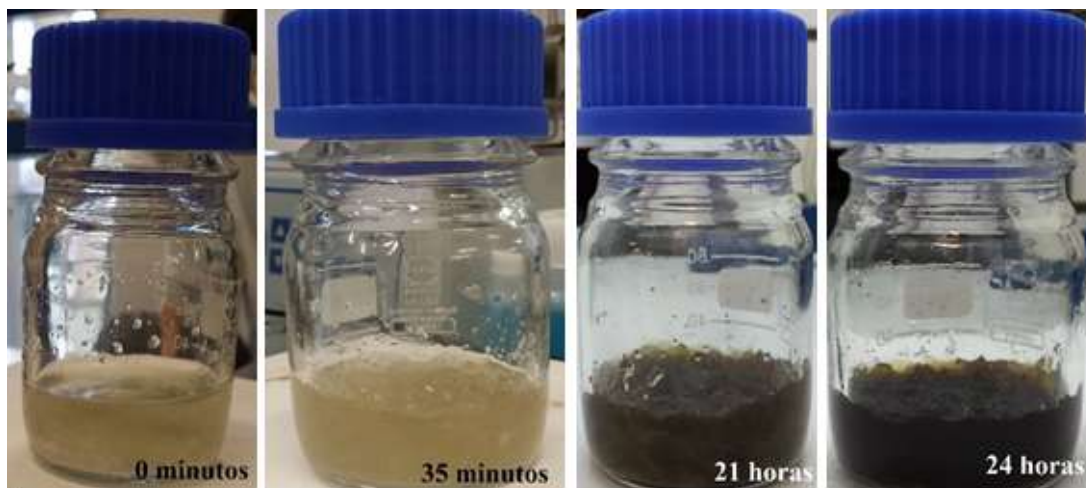


Figura 37- Reação de polimerização do EDOT:PSS dentro do hidrogel de ácido acrílico.

Ao fim de 21 horas de reação, como se verificou que a reação não tinha ocorrido totalmente, colocou-se num banho termostático a 50 °C para que acabasse de reagir.

4.6.1.1 Tratamento dos produtos obtidos

Após se terminar o processo de síntese efetuou-se a lavagem do hidrogel obtido, para isso retirou-se uma certa quantidade de hidrogel e colocou-se num frasco de 10 ml. A esse hidrogel adicionou-se uma certa quantidade de etanol e deixou-se repousar. Depois do hidrogel repousar voltou a proceder-se da mesma forma até se obter um etanol transparente. Na Figura 38 é apresentada o hidrogel antes, durante e depois da lavagem.



Figura 38- (1) Hidrogel com PEDOT:PSS antes da lavagem. (2) Hidrogel com PEDOT:PSS durante a lavagem. (3) Hidrogel com PEDOT:PSS depois da lavagem.

4.6.1.2 Produtos resultantes da síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco

Com esta interpenetração conseguiu obter-se um hidrogel de ácido acrílico que contém no seu interior PEDOT:PSS. Este apresenta uma cor castanho-escura, ao contrário do PEDOT:PSS habitual que apresenta uma coloração azul-escura.

Percebeu-se que a reação demora mais tempo que a polimerização oxidativa do EDOT:PSS simples, pois na polimerização oxidativa ao fim de cerca de 15 minutos já é visível a formação de PEDOT e neste caso apenas se verifica a formação do mesmo ao fim de 21 horas. Como se verificou que ao fim de 21 horas ainda havia reagentes que não tinham sido consumidos, foi necessário aumentar a temperatura para 50 °C.

4.6.2 Síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico

Neste tipo de interpenetração pretende-se polimerizar de forma simultânea o EDOT:PSS e o hidrogel de ácido acrílico.

Começou-se por preparar a solução para a polimerização do EDOT:PSS, desta forma juntou-se num gobelé o EDOT, metade do valor total de água DI e o PSS e agitou-se durante cerca de 10 minutos. Entretanto, preparou-se a solução para a polimerização do hidrogel de ácido acrílico, num frasco de 250 ml adicionou-se a restante água DI, o ácido acrílico, o hidróxido de sódio, o MBAm e o V50. Depois da solução para a polimerização do hidrogel de ácido acrílico estar preparada juntou-se, à solução do PEDOT:PSS, o APS e o sulfato de ferro III. Juntou-se esta solução à solução de hidrogel de ácido acrílico e colocou-se no banho termostático a 50 °C. Na Tabela 12 são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas nesta síntese.

Tabela 12- Quantidades de reagentes utilizadas Síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico

EDOT (μ l)	H ₂ O DI (ml)	PSS (ml)	APS (g)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg)	Ácido acrílico (ml)	V50 (mg)	MBAm (mg)	NaOH (g)	Temperatura (°C)
300	100	4,5	0,9672	7,9	20	396,2	90,3	5,8123	50

4.6.2.1 Produtos resultantes da síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico

Durante a realização deste tipo de interpenetração verificou-se que não houve formação de hidrogel nem de PEDOT:PSS. Verificou-se que a solução mudou de cor, de amarelada para avermelhada, o que pode indicar que a solução ficou inibida. Conclui-se assim que este tipo de interpenetração não resulta. Na Figura 39 é apresentada a evolução da coloração da reação ao longo do tempo.



Figura 39- Evolução da cor ao longo da reação de síntese de PEDOT:PSS em simultâneo com a polimerização de hidrogel de ácido acrílico.

4.6.3 Interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco

Para se interpenetrar PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco, começou-se por triturar num almofariz o hidrogel seco com o PEDOT:PSS sintetizado anteriormente, até as partículas terem um tamanho reduzido. Posteriormente, num frasco de 10 ml juntou-se o hidrogel, o PEDOT:PSS e água DI. As quantidades utilizadas neste procedimento são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13- Quantidades de reagentes utilizadas na interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco.

PEDOT:PSS (g)	Hidrogel de ácido acrílico (g)	H ₂ O DI (ml)	Temperatura
0,3162	0,392	10	25

4.6.3.1 Produtos obtidos na interpenetração de PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico seco

Verificou-se que esta interpenetração não funciona, pois não houve absorção por parte do hidrogel, nem de água nem de PEDOT, apenas ficou depositado no fundo do frasco. Conclui-se assim que este tipo de interpenetração não é exequível. Na Figura 40 é apresentado o aspeto final do produto obtido.



Figura 40- Aspeto final do produto obtido na interpenetração de PEDOT:PSS seco num hidrogel de ácido acrílico seco.

4.6.4 Interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogel de ácido acrílico

Para efetuar esta interpenetração foi primeiro necessário secar uma certa quantidade de PEDOT:PSS lavado com etanol. Depois preparou-se uma solução de ácido acrílico com iniciador VA044 e água DI. Após o PEDOT:PSS estar seco e a solução estar preparada, juntou-se ao frasco onde se tinha secado o PEDOT:PSS uma certa quantidade da solução de ácido acrílico até cobrir o PEDOT:PSS seco. Juntou-se um agitador magnético ao frasco e colocou-se num banho termostático a 44 °C. Na Tabela 14 são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas na solução de ácido acrílico.

Tabela 14- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação de solução de ácido acrílico.

Ácido acrílico (ml)	VA044 (mg)	H ₂ O DI (ml)
5	53,3	5

4.6.4.1 Produtos obtidos na interpenetração de PEDOT:PSS em ácido acrílico

Depois da reação ter ocorrido, verificou-se que se formou um gel azul-escuro, onde uma parte desse gel foi sujeita a uma lavagem com etanol (Figura 41.1) e outra não sofreu

lavagem. (Figura 41.2) No gel que foi limpo é possível visualizar partículas de PEDOT:PSS espalhadas ao longo do mesmo.

Com a observação das figuras verifica-se que o gel que foi lavado é menos viscoso do que aquele que não foi lavado.

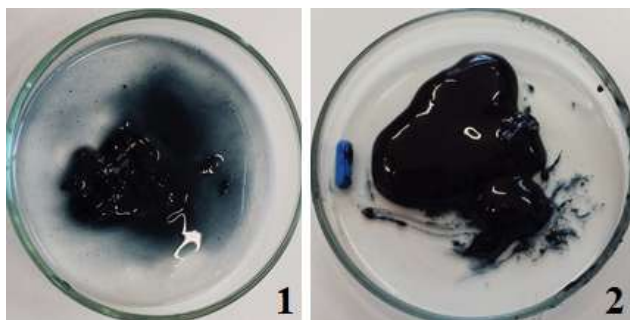


Figura 41- (1) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico limpo com etanol. (2) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico sem lavagem.

Após a secagem tanto do etanol (Figura 42.1) como da água DI (Figura 42.2) comprova-se que o gel que foi lavado com etanol possui uma viscosidade menor, pois este espalhou-se ao longo da placa de Petri, enquanto o gel que não sofreu lavagem manteve-se no mesmo local onde foi depositado.

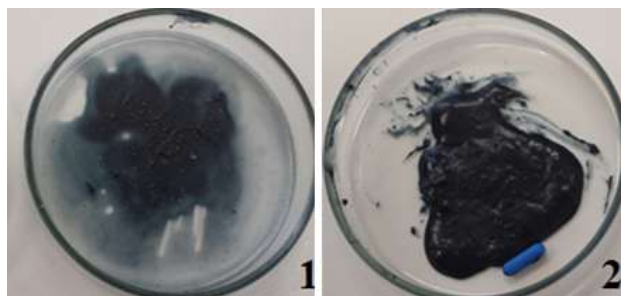


Figura 42- (1) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico limpo com etanol seco. (2) PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico sem lavagem seco.

4.6.5 Resultados obtidos

Com as experiências de interpenetração de PEDOT:PSS em hidrogel de ácido acrílico efetuadas é possível concluir que apenas duas das quatro metodologias revelaram ter sucesso. Em concreto, a experiência de interpenetração PEDOT:PSS durante a sua polimerização em ácido acrílico seco e a interpenetração PEDOT:PSS seco em hidrogel de ácido acrílico durante a sua polimerização mostraram bons resultados. É assim encontrado um padrão, pois apenas foi possível interpenetrar o PEDOT:PSS e o hidrogel

quando um deles se encontrava no processo de polimerização. Também não foi possível efetuar a interpenetração quando os dois materiais se encontravam no estado sólido.

4.7 Formação de um filme de PEDOT:PSS com PE

Para a formação de um filme de PEDOT:PSS com PE foi necessário triturar o PEDOT:PSS seco que foi sintetizado anteriormente até se obterem partículas muito pequenas. De seguida, adicionou-se o PEDOT:PSS ao PE num recipiente previamente construído com a forma retangular e colocou-se numa placa de aquecimento a 120 °C. Após todo o PE se ter fundido por completo retirou-se da placa e deixou-se secar. Na Tabela 15 são apresentados as quantidades de PE e PEDOT:PSS utilizados.

Tabela 15- Quantidades de reagentes utilizados para a formação de um filme de PEDOT:PSS com PE.

Polietileno (g)	PEDOT:PSS (g)	Temperatura (°C)
0,1513	0,09	120

Após a secagem do filme verificou-se a formação de um filme de cor preta, contudo um pouco quebradiço. É também possível visualizar que há zonas do filme em que há bolhas que se formaram durante a fusão e há espaços vazios que não há PEDOT. Isto deve-se ao facto do PEDOT:PSS não ter ficado espalhado de forma uniforme no PE. Na Figura 43 é possível ver o filme formado.

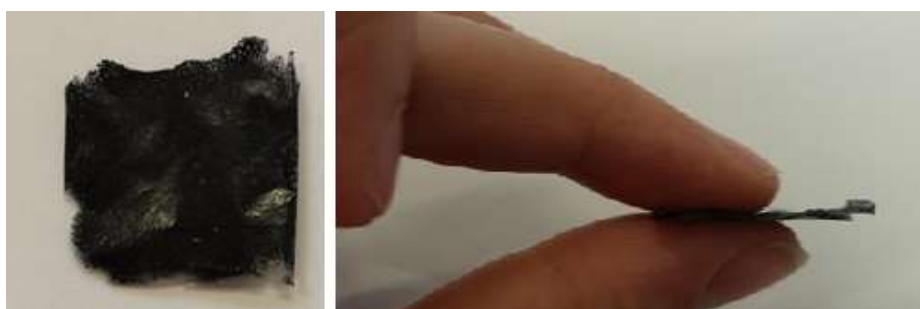


Figura 43- Filme de PEDOT:PSS com PE.

4.7.1 Resultados obtidos

Com a síntese de um filme de PEDOT com PE quis-se comprovar a possibilidade de se formar um filme condutor de PEDOT. Para se atestar que este realmente era condutor e que as propriedades do PEDOT não foram alteradas com a alta temperatura utilizada, aplicou-se o multímetro nas extremidades do filme e observou-se que este realmente conduzia corrente elétrica.

Capítulo 5

Caracterização dos Materiais Sintetizados

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os testes efetuados aos materiais obtidos nas sínteses realizadas, assim como os procedimentos adotados. É feita a análise do espectro UV, análise microscópica e testes de condutividade.

5.2 Análise de espectroscopia UV

A análise UV foi efetuada aquando da polimerização oxidativa do EDOT:PSS, tendo sido retirada uma amostra da solução logo após o instante de início da polimerização. Foi também retirada uma amostra da dispersão no final da reação (ao fim de 24 horas).

Inicialmente foi necessário efetuar uma leitura onde em ambas as cuvets foi colocada água DI, para se obter um branco. De seguida foram diluídas as amostras para se conseguir obter um resultado aceitável, depois da diluição foi colocada numa cuvete a amostra diluída e em outra cuvete água DI. Foram colocadas as duas cuvets no espectrofotómetro e efetuaram-se as leituras necessárias.

5.2.1 Resultados obtidos

Na Figura 44 é apresentada a absorção UV da solução de PEDOT:PSS, os picos representados aos 230 e 260 nm aproximadamente correspondem à absorção das =C–H do EDOT que vão enfraquecendo gradualmente [33]. Este enfraquecimento comprova a polimerização oxidativa do EDOT.

Note-se que os valores absolutos da absorbância apresentados na Figura 44 estão aparentemente invertidos devido às concentrações utilizadas (a concentração utilizada na leitura às 24 h foi superior à utilizada no minuto 0). Ficam de qualquer forma demonstrada na Figura 44 a possibilidade de monitorizar esta reação usando UV, o que se reveste de especial importância no estudo cinético deste tipo de sistemas de polimerização [33].

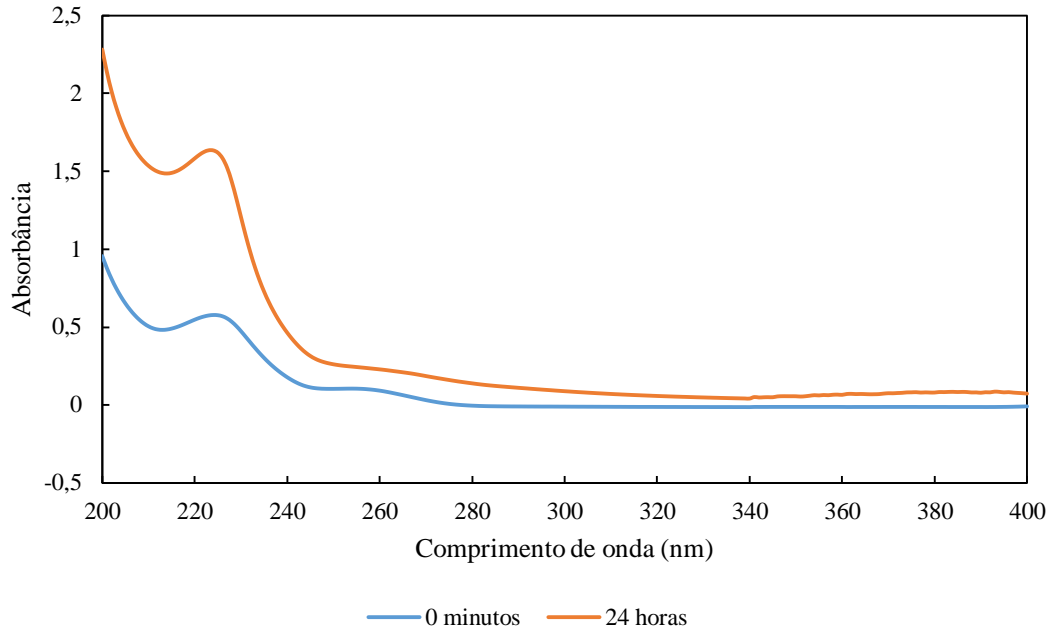


Figura 44- Espectro UV da solução de PEDOT:PSS durante a polimerização.

5.3 Análise microscópica

A análise microscópica do PEDOT:PSS permite analisar a homogeneidade do material obtido. Para se obter as imagens desejadas, colocou-se uma gota da dispersão de PEDOT:PSS obtida numa lâmina e cobriu-se com a lamela de forma a não haver formação de bolhas de ar no composto. Colocou-se no microscópio ótico e obtiveram-se as figuras que são apresentadas de seguida.

5.3.1 Resultados obtidos

Com a observação da Figura 45 obtida conclui-se que na dispersão de PEDOT:PSS ainda se encontram partículas insolúveis na solução. Para além do efeito dos iões NH_4^+ , Fe^{3+} e SO_4^{2-} , pode haver deficiência na combinação do PEDOT e do PSS provocando a formação de partículas de PEDOT na solução (Figura 45.2), sendo também observáveis agregados de PEDOT:PSS. Para eliminar estes efeitos, com produção de uma solução mais homogénea, deve-se fazer uma permuta de iões, conforme sugere a referência [33].

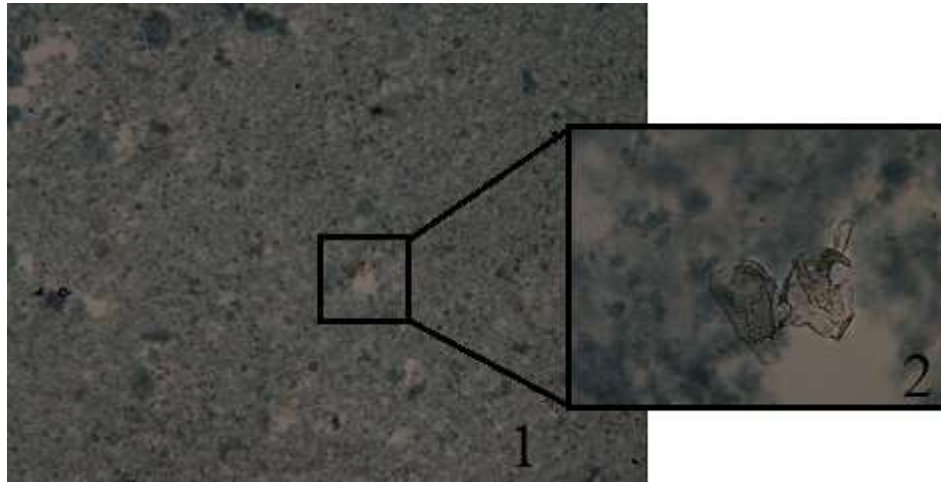


Figura 45- Imagens microscópicas obtidas. (1) Ampliação de 4×. (2) Ampliação de 10×.

5.4 Testes de condutividade do material sintetizado

Para se comprovar a condutividade do material obtido (PEDOT:PSS em pó e PEDOT:PSS interpenetrado num hidrogel de ácido acrílico) optou-se por se aplicar tensão no material e verificar a existência de eventuais variações na corrente e na resistência do material. Com este objetivo foi introduzido num tubo de plástico PEDOT:PSS em pó e noutra tubo PEDOT:PSS interpenetrado num hidrogel de ácido acrílico. Introduziram-se nos tubos dois fios condutores até estes estarem em contacto com os materiais sintetizados, para ligação do material à placa.

Na Figura 46 é apresentado o esquema elétrico aplicado para a leitura do valor de corrente em função da tensão aplicada.

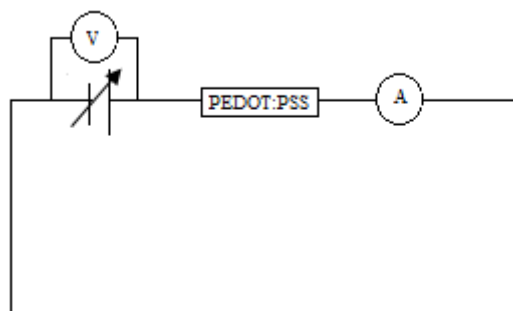


Figura 46- Circuito elétrico aplicado nos testes de condutividade do material sintetizado.

5.4.1 Resultados obtidos

Durante a realização da experiência, verificou-se que o valor da corrente tinha um valor de pico quando era aplicada a tensão, descendo de seguida, não se mantendo portanto

num valor estável, verificou-se assim que o material tinha um comportamento idêntico a um condensador. Por isso os dados apresentados neste teste tratam-se de valores de pico. No Anexo 5 são apresentadas as tabelas com os valores obtidos neste teste.

Com a análise da Figura 47 verifica-se que com o aumento do valor da tensão ocorre uma diminuição no valor da resistência. Verifica-se também que o decrescimento do valor da resistência é mais acentuado no início, para valores mais pequenos de tensão.

Comparando os dois tipos de materiais conclui-se que o PEDOT:PSS interpenetrado em hidrogel apresenta uma maior resistência do que o PEDOT:PSS simples. Isto deve-se ao facto de ter sido interpenetrado. No caso do PEDOT:PSS em pó verifica-se que perto dos 5 V há um aumento do valor da resistência, isto pode ter ocorrido devido ao toque no tubo que continha o material, verificando-se que este era sensível ao toque.

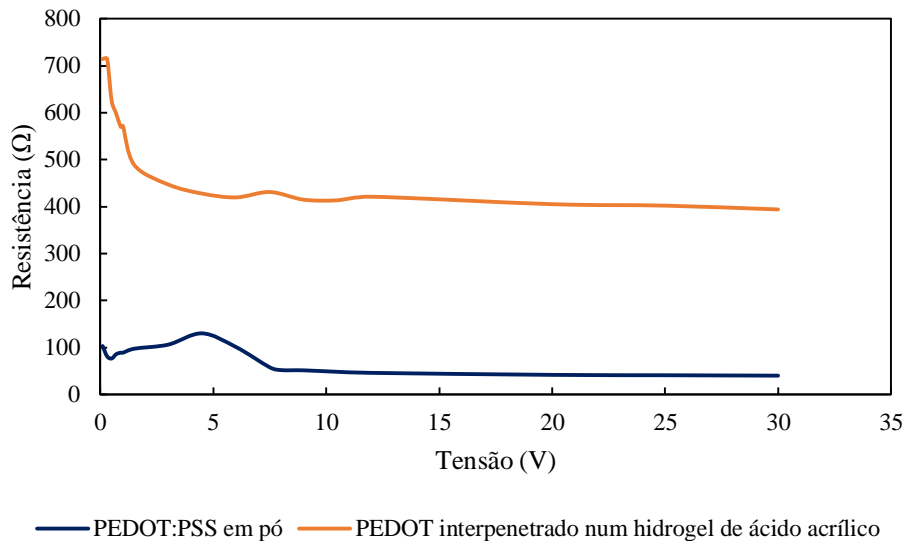


Figura 47- Variação do valor da resistência do material com o aumento do valor da tensão.

Capítulo 6

Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

6.1 Introdução

Neste capítulo é inicialmente apresentada uma pequena introdução teórica sobre a voltametria cíclica. De seguida, é descrito o procedimento experimental utilizado e posteriormente são apresentados testes de voltametria cíclica clássica e os testes efetuados aos materiais sintetizados (PEDOT obtido por polimerização oxidativa com FeCl_3 , PEDOT:PSS, PEDOT:PSS+DMSO+C65 e PEDOT eletropolimerizado).

6.2 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (CV) é um método clássico na eletroquímica, sendo um procedimento *standard* para a caracterização de diferentes tipos de processos que envolvem reações de oxidação e redução. [44, 45] Neste método é inicialmente efetuado um varrimento de potencial num determinado sentido. Posteriormente, o sentido de varrimento é invertido e são assim analisadas as reações eletroquímicas no sentido direto e inverso [46]. Em geral, o potencial (E) é varrido ciclicamente a uma velocidade de varrimento de dE/dT entre dois limites. Neste processo, o potencióstato provoca uma variação de potencial com uma forma de onda triangular [44, 45].

Neste método, para se obter as variações desejadas do potencial do eletrodo, as concentrações das espécies electroquimicamente ativas no estabelecimento do potencial do eletrodo na interface eletroquímica têm de ser fixadas de acordo com a equação de Nerst [44].

Em geral, neste tipo de medições, o eletrodo de referência (RE), o contra eletrodo (CE) e eletrodo de trabalho (WE) encontram-se mergulhados numa solução eletrolítica não agitada [46].

O gráfico resultante do potencial do eletrodo efetivo em relação ao eletrodo de referência em função da corrente permite obter o voltamograma cíclico. Estes gráficos permitem perceber quando ocorre a oxidação e redução das espécies em solução, a dissolução de metais ou a adsorção e dessorção de componentes. As análises típicas envolvem o estudo

de sistemas redox, deposição de metais ou mudanças na cobertura do eletrodo com espécies adsorvidas [44, 45].

6.2.1 Procedimento experimental

Para a realização dos testes de voltametria cíclica foi inicialmente necessário preparar a solução eletrolítica. Foram preparadas dois tipos de solução diferentes que serão descritas em cada um dos capítulos. Para se preparar os eletrólitos começou-se por pesar os reagentes que de seguida foram juntos à solução com agitação até se dissolverem.

Posteriormente, procedeu-se à preparação da pasta de PEDOT, utilizando-se para tal uma mistura de carbono C65 e PE, sendo que o PE tem como funcionalidade ligar o PEDOT e o carbono C65. Utilizou-se uma proporção mássica de 75:20:5 (75% PEDOT, 20% carbono C65 e 5% PE). Para a preparação da pasta de PEDOT começou-se por fazer as pesagens dos reagentes, de seguida adicionou-se num almofariz esses mesmos reagentes, triturou-se e juntou-se clorofórmio. Mergulhou-se o eletrodo nesta pasta e deixou-se evaporar.

Nos testes em que não foi utilizada pasta de PEDOT:PSS, mas sim o PEDOT:PSS simples, apenas se colocou dispersão de PEDOT:PSS no eletrodo e promoveu-se a sua secagem na estufa a 70 °C. Para o caso PEDOT:PSS+DMSO+C65 (Solução descrita no capítulo 8.2.1) efetuou-se um procedimento análogo.

Posteriormente, colocou-se o eletrodo de trabalho na célula eletroquímica e efetuaram-se os testes de voltametria cíclica pretendidos.

6.3 Testes de voltametria cíclica clássica

Para se averiguar se o sistema/instrumentação a usar estava operar de forma fiável e reprodutível, optou-se inicialmente por estudar um sistema clássico constituído pelo par redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . Pretendia-se desta forma para reproduzir os voltamogramas cíclicos clássicos correspondentes a este sistema eletroquímico. Para tal seguiu-se o procedimento descrito na referência [44]. Na Tabela 16 são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas e no Anexo 3 são descritos os cálculos efetuados para a obtenção desses valores. Na Figura 48 pode observar-se a configuração utilizada. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente (25 °C) e variou-se a velocidade de varrimento utilizada nas duas soluções. Em concreto, obtiveram-se resultados para as velocidades de varrimento de 10

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e para $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Nestas medições realizou-se o varrimento do potencial entre os limites $-0,6$ a $0,6 \text{ V}$ com início a $0,6 \text{ V}$.

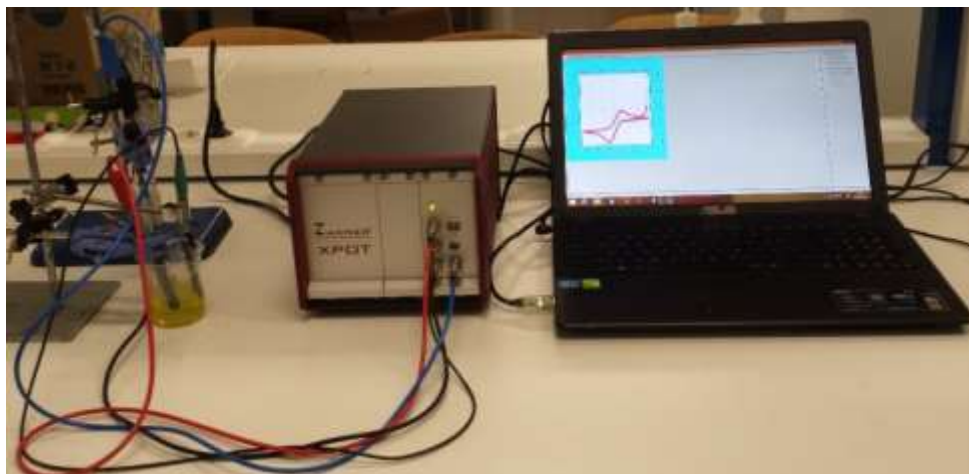


Figura 48- Configuração utilizada nos testes de voltametria clássica, sendo o RE de Ag/AgCl, o CE de grafite e o WE de grafite.

Tabela 16- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação das soluções eletrolíticas (S1 e S2) utilizada nos testes de voltametria clássica.

Solução	H ₂ O DI (ml)	HCl (ml)	FeCl ₂ .4H ₂ O (g)	FeCl ₃ (g)
S1	47,5	2,5	0,989	0,8124
S2	47,5	2,5	0,4946	0,4082

Na Figura 49, pode observar-se a sobreposição dos voltamogramas obtidos com diferentes velocidades de varrimento na solução S1. Conclui-se que com o aumento da velocidade de varrimento as correntes dos picos anódicos e catódicos vão aumentando, e ocorre uma ligeira movimentação dos picos para a direita. Observa-se que o pico de oxidação ocorre a um potencial de cerca de $0,1 \text{ V}$ a uma velocidade de varrimento de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, quando a uma velocidade de varrimento de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ o potencial correspondente aumenta para cerca de $0,2 \text{ V}$. O mesmo ocorre com os picos de redução, verificando-se que a uma velocidade de varrimento de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ o potencial do pico é de cerca de $-0,1 \text{ V}$ e para $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ o potencial do pico passa a ser de cerca de $-0,25 \text{ V}$. No Anexo 6 são apresentados os voltamogramas obtidos com a variação da velocidade de varrimento para a solução S2.

É possível verificar que existe uma certa simetria no voltamograma, pois os picos de oxidação e de redução ocorrem em valores aproximadamente simétricos.

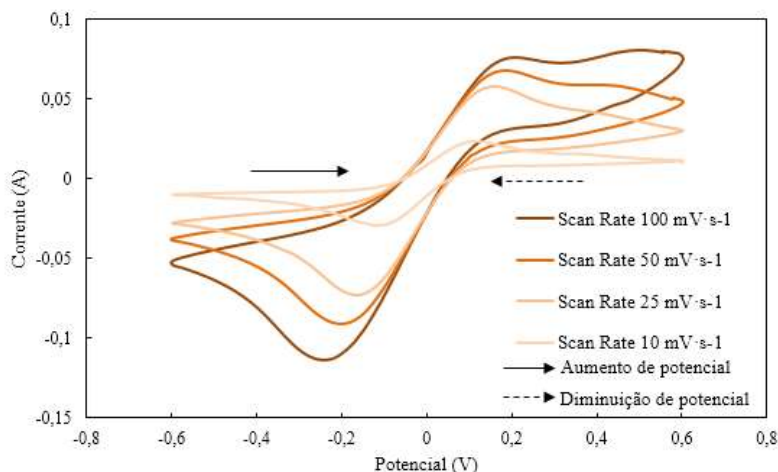


Figura 49- Efeito da variação da velocidade de varrimento na forma dos voltamogramas do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, considerando a solução eletrolítica S1.

Na Figura 50 é possível verificar o efeito que a concentração tem na forma dos voltamogramas obtidos através do uso das soluções S1 e S2. Os voltamogramas correspondentes à solução mais concentrada (S1) apresentaram os picos de redução e oxidação mais afastados e as correntes dos respectivos picos são relativamente superiores quando comparadas com os voltamogramas obtidos com a solução menos concentrada. No Anexo 7 são apresentados os voltamogramas obtidos com as diferentes velocidades de varrimento e comparando o efeito da concentração. É possível verificar que com a velocidade de varrimento de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ os picos obtidos da solução menos concentrada apresentaram uma corrente ligeiramente superior.

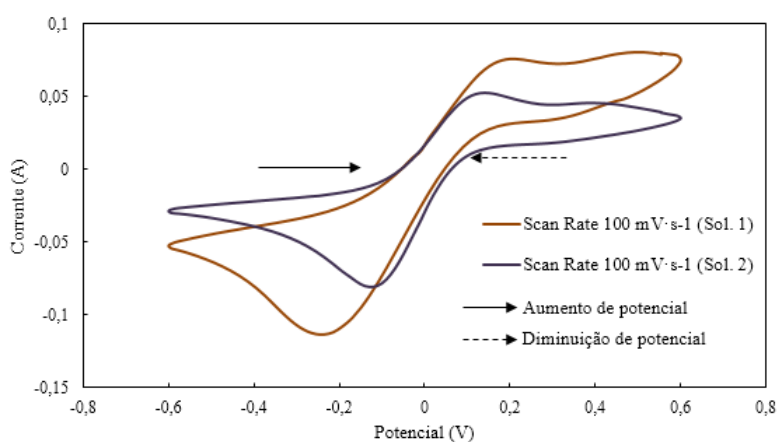


Figura 50- Efeito da concentração do eletrólito (S1 e S2) nos voltamogramas do sistema redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para uma velocidade de varrimento de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

6.4 Testes CV do PEDOT obtido a partir de polimerização oxidativa com FeCl₃

Os estudos eletroquímicos do PEDOT obtido a partir de polimerização oxidativa com FeCl₃ foram efetuados numa célula eletroquímica com a configuração de três elétrodos mergulhados numa solução eletrolítica 0,1 M de LiClO₄. As quantidades utilizadas encontram-se descritas na Tabela 17 e os cálculos efetuados para a obtenção dos valores a considerar encontram-se apresentados no Anexo 3. Estas medições foram realizadas usando como RE o eléctrodo de Ag/AgCl, CE de platina e WE de carbono vítreo. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente, numa gama de potencial de -1,5 a 1,5 V. Foi produzida uma pasta contendo PEDOT, carbono C65 e PE para ser aplicada no WE, ou seja no eléctrodo de carbono vítreo, as quantidades de reagente utilizadas são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 17- Quantidades de reagentes utilizados na preparação do eletrólito utilizado nos testes CV do PEDOT.

H ₂ O DI (ml)	LiClO ₄ (mg)
10	106,4

Tabela 18- Quantidades de reagentes utilizados na preparação da pasta utilizada nos testes CV do PEDOT.

PEDOT (mg)	Carbono C65 (mg)	PE (mg)
37,5	10,2	2,7

Com a análise da Figura 51 verifica-se que o eléctrodo de carbono vítreo não apresenta atividade eletroquímica. Com a aplicação da pasta de PEDOT com carbono C65 e PE os voltamogramas obtidos demonstram a existência de um pico de oxidação e verifica-se que há um aumento nas correntes obtidas.

O pico de oxidação observado dá-se a um potencial de aproximadamente 0,75 V e tem uma intensidade de $2,7 \times 10^{-3}$ A. Neste voltamograma não são visíveis picos de redução. No Anexo 8 são apresentados os restantes testes efetuados nas mesmas condições acima mencionadas.

Para este tipo de PEDOT sintetizado foram também realizados testes CV com o eletrólito de 0,5 M de HCl com 0,1 M de FeCl₂.4 H₂O e 0,1 M de FeCl₃. Com este eletrólito não foi possível obter resultados relativos ao comportamento eletroquímico do PEDOT. Os voltamogramas assim obtidos encontram-se no Anexo 15.

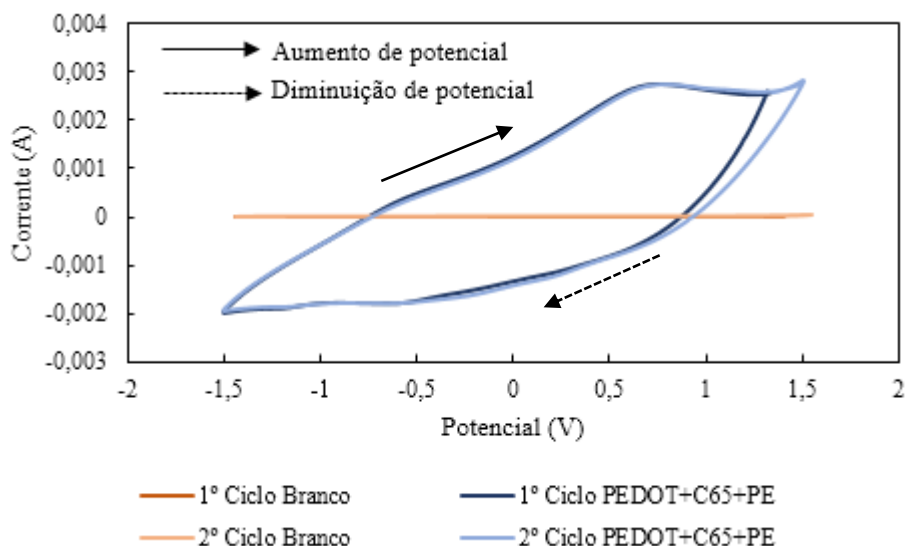


Figura 51- Voltamograma do elétrodo de carbono vítreo limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT com carbono C65 e PE (azul), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Como foi descrito anteriormente, neste teste não foram visíveis picos de redução o que é explicado pelo fato de a reação de redução ser demasiado lenta e por isso não ocorrer a um valor de potencial específico mas sim ao longo de uma gama de potencial. Para se resolver este problema é possível efetuar as leituras a uma velocidade de varrimento mais baixa para assim se poder visualizar o pico de redução.

6.5 Testes CV do PEDOT:PSS

No estudo eletroquímico do PEDOT:PSS foi utilizada uma célula eletroquímica com a configuração de três elétrodos mergulhados numa solução eletrolítica 0,1 M de LiClO_4 (quantidades de reagentes utilizadas são apresentadas na Tabela 19). Utilizou-se a seguinte configuração de elétrodos: RE=Ag/AgCl, CE=platina e WE=carbono vítreo. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente, numa gama de potencial de -1,5 a 1,5 V. Foi produzida uma pasta com PEDOT:PSS, carbono C65 e PE (quantidades utilizadas apresentadas na Tabela 20) que foi aplicada no elétrodo de carbono vítreo.

Tabela 19- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação do eletrólito utilizado nos testes CV da pasta de PEDOT:PSS+C65+PE.

$\text{H}_2\text{O DI}$ (ml)	LiClO_4 (mg)
10	106,7

Tabela 20- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação da pasta de PEDOT:PSS+C65+PE.

PEDOT (mg)	Carbono C65 (mg)	PE (mg)
38,2	10	2,4

Com a análise da Figura 52 verifica-se que o elétrodo de carbono vítreo não apresenta atividade eletroquímica. Com a aplicação da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE, os voltamogramas obtidos demonstram a existência de um pico de oxidação e outro de redução e verifica-se também que existe um aumento nas correntes obtidas.

O pico de oxidação observado dá-se a um potencial de aproximadamente 0,64 V e tem uma intensidade de $2,2 \times 10^{-4}$ A. O pico de redução ocorre a um potencial de -0,59 V e com um valor de corrente de $4,8 \times 10^{-4}$ A. Com a análise do segundo ciclo obtido pode concluir-se que há uma degradação da pasta no decorrer dos ciclos. De facto, é observada uma diminuição da intensidade dos picos de oxidação e redução e ocorre também uma diminuição na área do voltamograma.

Para o PEDOT:PSS foram realizados mais testes CV nas mesmas condições para atestar a reprodutibilidade dos mesmos. Estes voltamogramas encontram-se apresentados no Anexo 9, comparando os diversos testes verifica-se que estes são reprodutíveis. Também houve testes que não apresentaram resultados significativos, pois o intervalo de potencial utilizado foi demasiado pequeno (-0,5 V a 0,5 V). Esses testes são apresentados no Anexo 16.

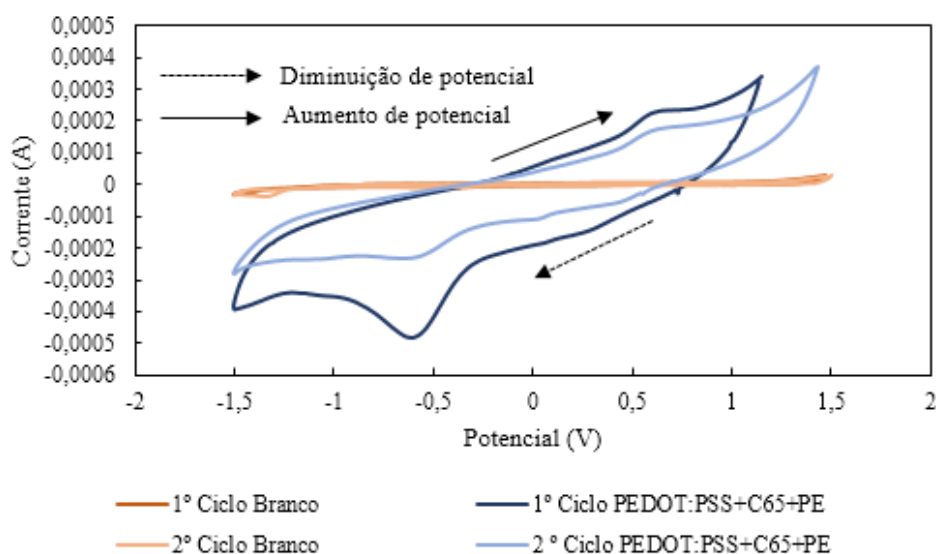


Figura 52- Voltamograma do elétrodo de carbono vítreo limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no elétrodo de carbono vítreo (azul), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Conclui-se assim que o PEDOT:PSS, comparativamente ao PEDOT, apresenta uma maior atividade eletroquímica e no caso do PEDOT:PSS já é possível verificar a ocorrência de um pico de redução. É assim possível concluir que a adição do PSS induz um aumento da condutividade do PEDOT, favorecendo a reação de redução e a atividade catalítica do polímero.

Num estudo posterior foram utilizadas as mesmas condições que no procedimento anterior, apenas tendo sido alterado o CE que passou a ser de carbono vítreo. Verifica-se pela Figura 53 que o pico de oxidação observado dá-se a um potencial de aproximadamente 0,64 V e tem uma intensidade de $2,0 \times 10^{-4}$ A. O pico de redução ocorre a um potencial de -0,54 V e com um valor de corrente de $3,1 \times 10^{-4}$ A.

Comparando também o CV do elétrodo de carbono vítreo limpo com o CV do elétrodo de carbono vítreo com pasta de PEDOT:PSS continua a verificar-se que o primeiro não possui atividade eletroquímica. Conclui-se assim que não ocorrem diferenças significativas com a alteração do CE. A degradação da pasta com o decorrer dos ciclos também é visível neste tipo de configuração.

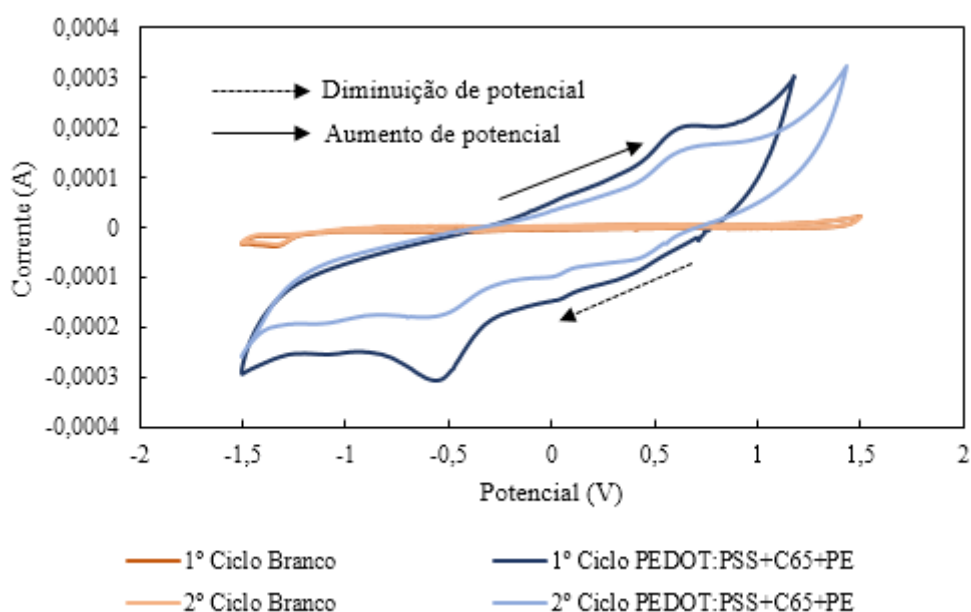


Figura 53- Voltamograma do elétrodo de carbono vítreo limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no elétrodo de carbono vítreo, com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Na análise eletroquímica do PEDOT:PSS apresentada na Figura 54 e na Figura 55 foi utilizada uma célula eletroquímica com a configuração de três elétrodos mergulhados numa solução eletrolítica 0,1 M de LiClO_4 (quantidades apresentadas na Tabela 19),

sendo RE=Ag/AgCl, CE=carbono vítreo e WE=aço, estes testes tiveram como objetivo verificar se o elétrodo de aço teria um bom desempenho neste tipo de teste. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente, numa gama de potencial de -1,5 a 1,5 V. Foi produzida uma pasta com PEDOT:PSS, carbono C65 e PE (quantidades apresentadas na Tabela 20) que foi aplicada no elétrodo de aço.

Com a análise da Figura 54 verifica-se que o comportamento do elétrodo de aço sem pasta é muito semelhante à do elétrodo de aço com pasta. Os picos de oxidação e de redução ocorrem com maior intensidade quando a pasta é aplicada, mas ocorrem aproximadamente no mesmo potencial.

O pico de oxidação observado com a pasta de PEDOT:PSS dá-se a um potencial de aproximadamente 1,15 V e tem uma intensidade de $3,5 \times 10^{-4}$ A. Os picos de redução ocorrem a um potencial de -0,96 V e -1,39 V e com um valor de corrente de $-1,0 \times 10^{-3}$ A e de $-1,3 \times 10^{-3}$ A, respetivamente. Ao analisar o segundo ciclo obtido verifica-se que ocorre uma diminuição na intensidade dos picos, aproximando-se dos valores obtidos CV do elétrodo de aço limpo, podendo ter ocorrido um desprendimento da pasta do elétrodo.

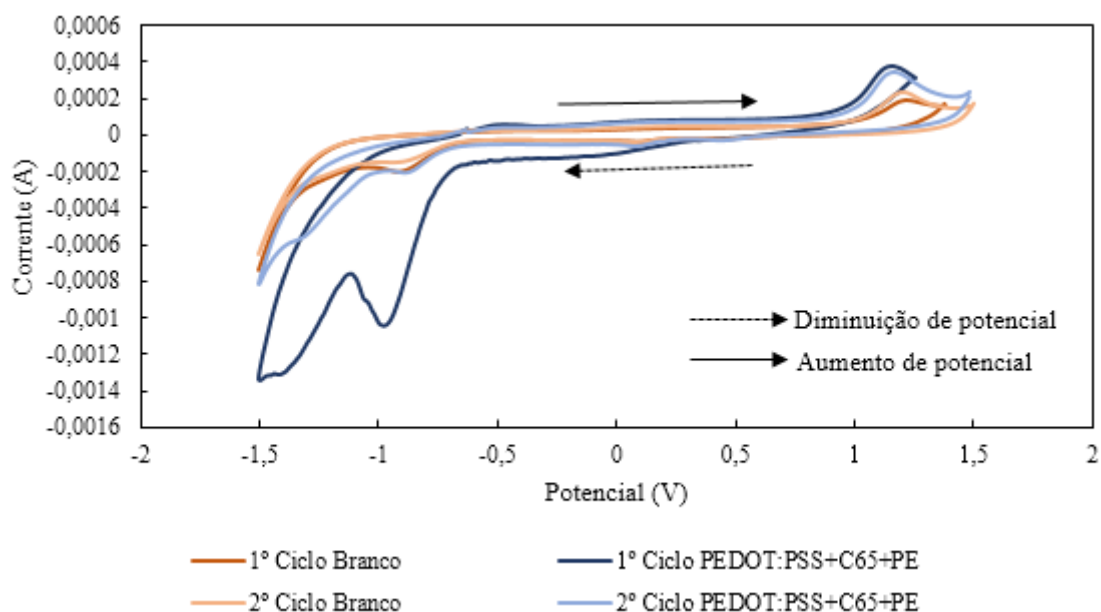


Figura 54- Ensaio 1- Voltamograma do elétrodo de aço limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no elétrodo de aço, com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Foi aplicada uma nova pasta no elétrodo de aço cujos resultados são apresentados na Figura 55. Pela observação dessa figura verifica-se que os picos que anteriormente tinham uma intensidade maior do que as do elétrodo limpo são agora mais reduzidos, ainda assim

são de intensidade superior à do elétrodo de aço limpo. Os picos de redução ocorrem a um potencial de -0,92 V e de -1,31 V e com uma intensidade de $-4,2 \times 10^{-4}$ A e de $-5,5 \times 10^{-4}$ A, ou seja, há uma redução dos valores de intensidade de corrente em cerca de 10 vezes. Os restantes CV's efetuados encontram-se no Anexo 9.

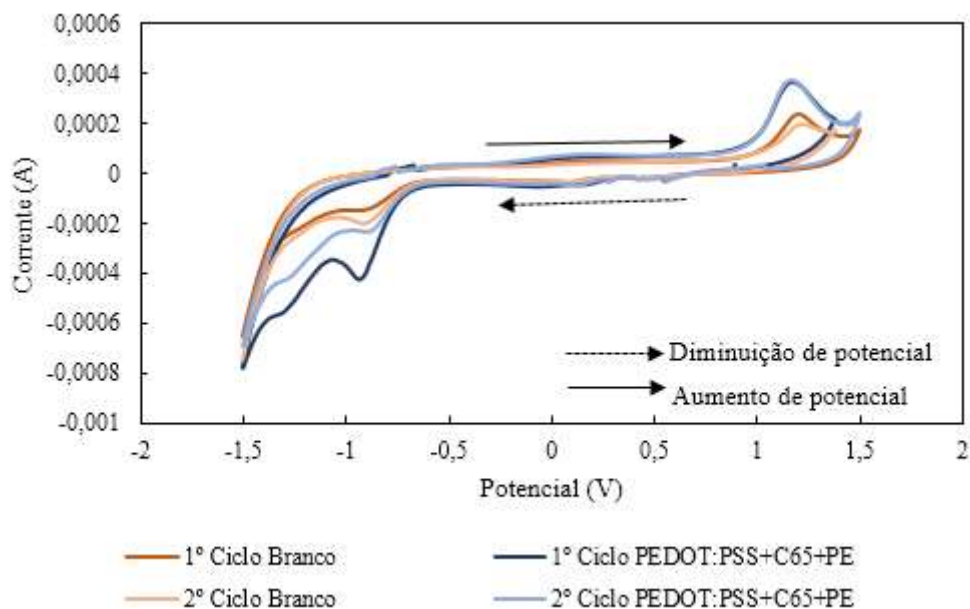


Figura 55- Ensaio 2- Voltamograma do elétrodo de aço limpo (laranja) e voltamograma da pasta de PEDOT:PSS com carbono C65 e PE aplicada no elétrodo de aço, com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Analisando os resultados obtidos nos dois testes efetuados é possível concluir que o elétrodo de aço não é uma boa opção para efetuar este tipo de testes pois influencia a resposta obtida. Analisando os picos ao pormenor, é visível que o primeiro pico de oxidação corresponde claramente a uma resposta do elétrodo de aço e o segundo pico corresponde ao pico de redução do material aplicado no elétrodo. No entanto, as observações efetuadas não permitiram retirar conclusões sobre os valores dos picos obtidos.

Foi efetuado um estudo eletroquímico do PEDOT:PSS, sem ser introduzido numa pasta de carbono C65 e PE, por aplicação direta da dispersão de PEDOT:PSS no elétrodo de carbono vítreo, com posterior secagem. Foi utilizada uma célula eletroquímica com a configuração de três elétrodos mergulhados numa solução eletrolítica 0,1 M de LiClO_4 (quantidades apresentadas na Tabela 21), sendo que o RE=Ag/AgCl, CE=platina e WE=carbono vítreo. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente, numa gama de potencial de -1,5 a 1,5 V.

Tabela 21- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação do eletrólito utilizado nos testes CV do PEDOT:PSS.

H ₂ O DI (ml)	LiClO ₄ (mg)
20	214,5

Analisando a Figura 56 é possível observar a existência de picos de oxidação e redução bem definidos. O pico de oxidação ocorre por volta dos 0,38 V com uma intensidade de corrente de $1,1 \times 10^{-3}$ A, o pico de redução ocorre aos -0,35 V com uma intensidade de $-9,8 \times 10^{-4}$ A.

Comparando o voltamograma do eletrodo limpo com o do eletrodo com PEDOT:PSS verifica-se que não há atividade eletroquímica por parte do eletrodo limpo comparativamente com o eletrodo coberto por PEDOT:PSS. No Anexo 10 são apresentados os restantes testes CV efetuados ao PEDOT:PSS que atestam a reprodutibilidade dos mesmos.

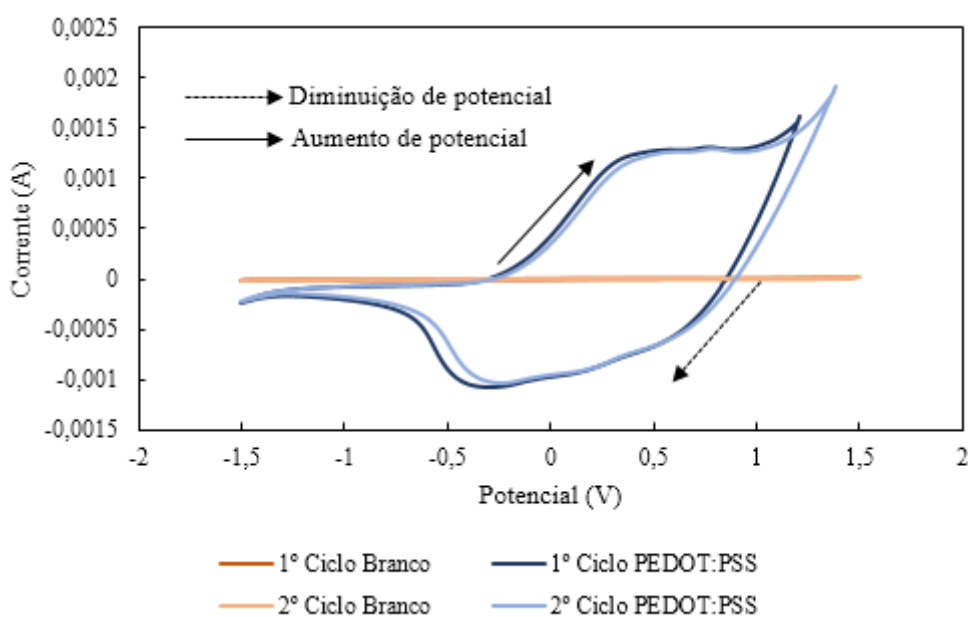


Figura 56- Voltamograma do PEDOT:PSS aplicado no eletrodo de carbono vítreo (azul), voltamograma do eletrodo de carbono vítreo limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO₄.

Foram efetuados testes de voltametria cíclica à mistura de PEDOT:PSS+DMSO+C65. Para isso aplicou-se a mistura no eletrodo de carbono vítreo e deixou-se secar. Utilizou-se uma célula eletroquímica com a configuração de três eletrodos mergulhados numa solução eletrolítica 0,1 M de LiClO₄ (quantidades apresentadas na Tabela 21), sendo que

RE=Ag/AgCl, CE=platina e WE=carbono vítreo. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente, numa gama de potencial de -1,5 a 1,5 V.

Comparando o voltamograma obtido com o elétrodo de carbono vítreo limpo com aquele obtido com o PEDOT:PSS+DMSO+C65 (Figura 57), conclui-se que este não apresenta atividade eletroquímica comparativamente ao PEDOT:PSS+DMSO+C65. O voltamograma do PEDOT:PSS+DMSO+C65 apresenta um pico de redução a um potencial de -0,78 V com uma intensidade de $-2,4 \times 10^{-4}$ A. Neste voltamograma não é possível visualizar picos de oxidação. No Anexo 10 são apresentados os restantes voltamogramas efetuados ao PEDOT:PSS+DMSO+C65 que comprovam a reprodutibilidade dos mesmos.

Tal como na análise feita à pasta de PEDOT+C65+PE, neste teste apenas é visível um pico de redução (no PEDOT+C65+PE apenas era visível pico de oxidação). Como foi atrás descrito, para se resolver esta questão, deve-se efetuar os testes com uma velocidade de varrimento menor pois para uma reação de redução tem de haver um mecanismo correspondente de oxidação.

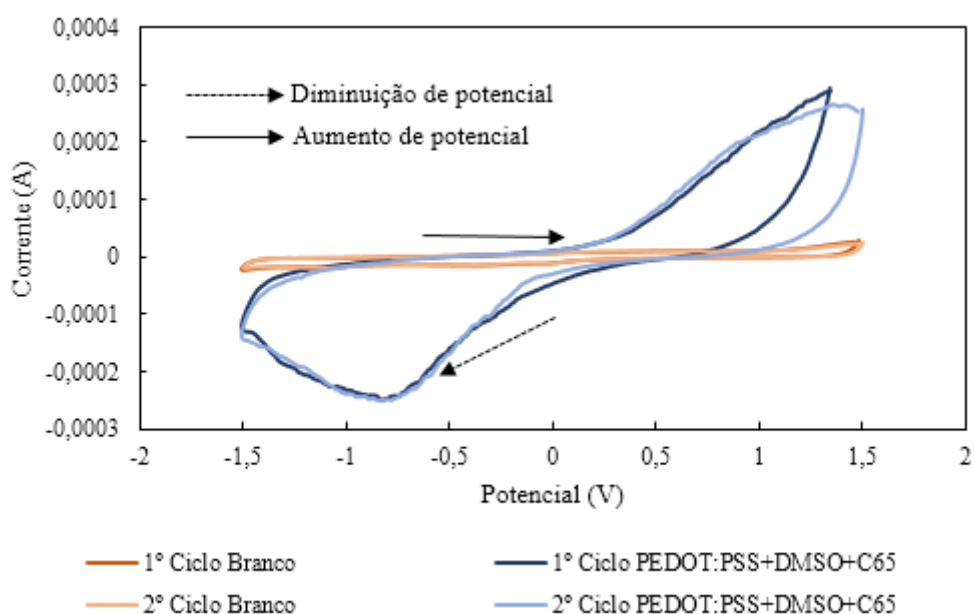


Figura 57- Voltamograma da pasta de PEDOT:PSS, DMSO e carbono C65 aplicada no elétrodo de carbono vítreo (azul), voltamograma do elétrodo de carbono vítreo limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Comparando o voltamograma do PEDOT:PSS com o voltamograma do PEDOT:PSS+DMSO+C65 (Figura 58) conclui-se que o PEDOT:PSS tem valores de corrente muito superiores aos do PEDOT:PSS+DMSO+C65. No caso do PEDOT:PSS é

possível verificar picos de oxidação e redução, enquanto no PEDOT:PSS+DMSO+C65 só é visível um pico de redução.

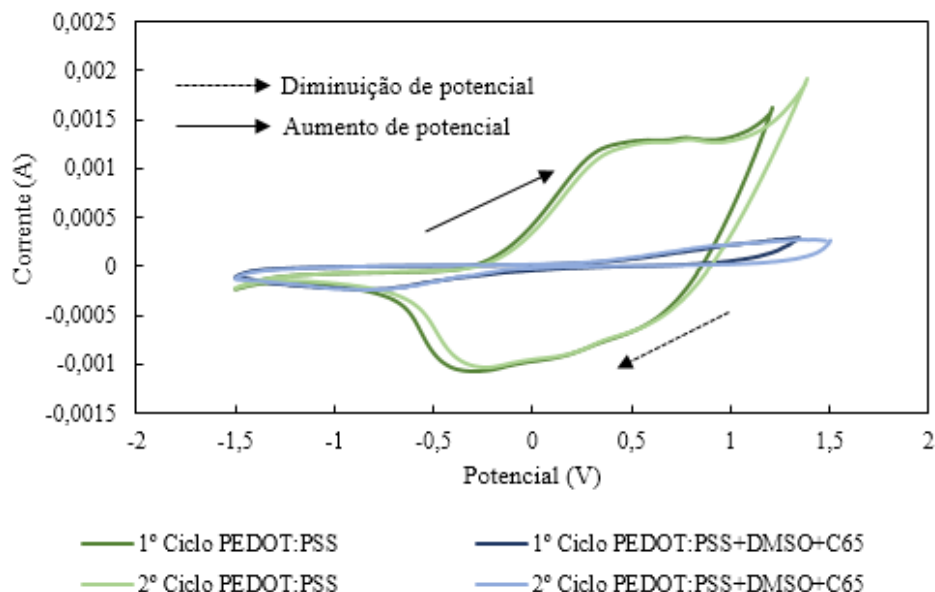


Figura 58- Voltamograma da pasta de PEDOT:PSS, DMSO e carbono C65 aplicada no eletrodo de carbono vítreo (azul), voltamograma de PEDOT:PSS aplicado no eletrodo de carbono vítreo (verde), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

6.6 Testes CV ao PEDOT eletropolimerizado

Efetuuou-se também a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos de aço com PEDOT depositado por eletropolimerização. Foram efetuados testes aos eletrodos eletropolimerizados na primeira experiência e estes encontram-se apresentados no Anexo 17. Relativamente aos eletrodos eletropolimerizados na segunda experiência os resultados são apresentados de seguida.

Utilizou-se uma célula eletroquímica com a configuração de três eletrodos mergulhados numa solução eletrolítica 0,1 M de LiClO_4 (quantidades apresentadas na Tabela 21), sendo que RE=Ag/AgCl, CE=platina e WE=aço. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente, numa gama de potencial de -1,5 a 1,5 V.

Observando a Figura 59 conclui-se que o eletrodo de aço nº 1 eletropolimerizado tem uma maior atividade eletroquímica comparativamente ao eletrodo limpo. O voltamograma do eletrodo eletropolimerizado apresenta dois picos, um de oxidação e um de redução bem acentuados. O pico de oxidação ocorre a um potencial de aproximadamente -0,12 V com uma intensidade de corrente de $9,44 \times 10^{-5} \text{ A}$, o pico de redução ocorre a um potencial de -0,81 V e com uma intensidade de $-1,1 \times 10^{-4} \text{ A}$.

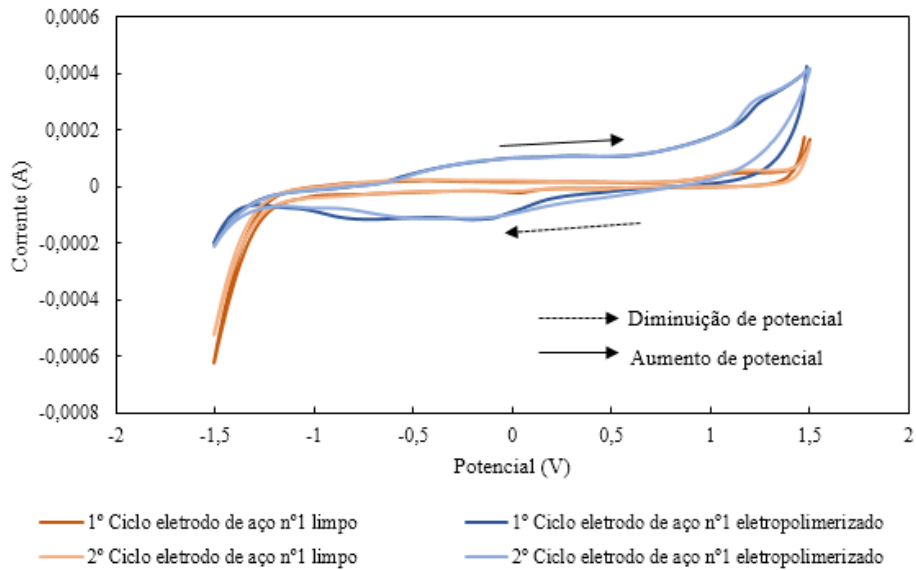


Figura 59- Voltamograma do eletrodo de aço nº1 eletropolimerizado (azul), voltamograma do eletrodo de aço nº1 limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Observando a Figura 60 é possível concluir que o eletrodo de aço nº 2 eletropolimerizado tem uma maior atividade eletroquímica comparativamente ao mesmo eletrodo limpo. O voltamograma do eletrodo eletropolimerizado apresenta dois picos, um de oxidação e um de redução bem visíveis. O pico de oxidação ocorre a um potencial de aproximadamente 0,31 V com uma intensidade de corrente de $1,7 \times 10^{-4} \text{ A}$, o pico de redução ocorre a um potencial de -0,22 V e com uma intensidade de $-1,7 \times 10^{-4} \text{ A}$.

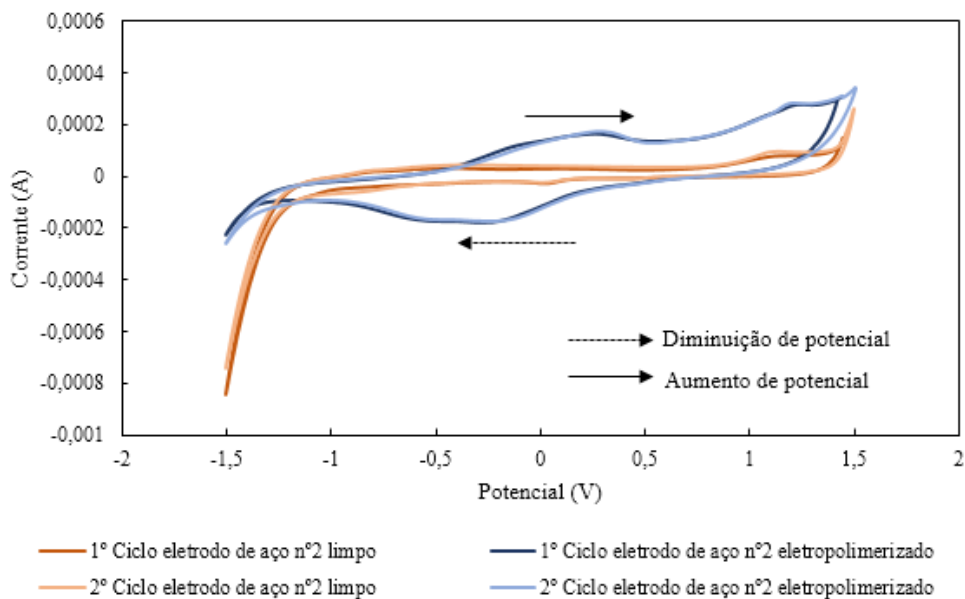


Figura 60- Voltamograma do eletrodo de aço nº2 eletropolimerizado (azul), voltamograma do eletrodo de aço nº2 limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de -1,5 a 1,5 V, numa solução 0,1 M de LiClO_4 .

Observando a Figura 61, à semelhança do que acontece nos voltamogramas anteriores, verifica-se que o eletrodo de aço nº 3 eletropolimerizado tem uma maior atividade eletroquímica comparativamente ao mesmo eletrodo limpo. O voltamograma do eletrodo eletropolimerizado apresenta dois picos, um de oxidação e um de redução. O pico de oxidação ocorre a um potencial de aproximadamente $-0,20$ V com uma intensidade de corrente de $7,9 \times 10^{-5}$ A, o pico de redução ocorre a um potencial de $-0,46$ V e com uma intensidade de $-1,0 \times 10^{-4}$ A.

No Anexo 11 são apresentados os restantes testes efetuados aos eletrodos eletropolimerizados para assim se poder verificar a reprodutibilidade dos mesmos.

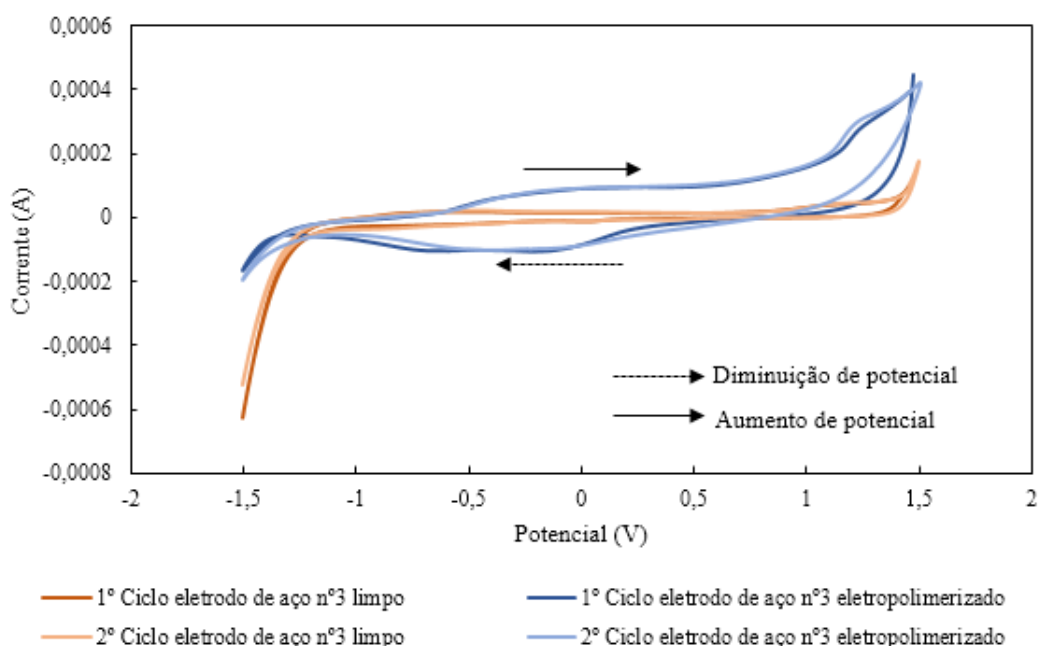


Figura 61- Voltamograma do eletrodo de aço nº3 eletropolimerizado (azul), voltamograma do eletrodo de aço nº3limpo (laranja), com uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de $-1,5$ a $1,5$ V, numa solução $0,1 \text{ M}$ de LiClO_4 .

Capítulo 7

Comportamento electrocrómico do PEDOT

7.1 Introdução

Ao longo deste capítulo são comprovadas as características electrocrómicas do PEDOT. Inicialmente é descrito o procedimento feito para a deposição dos filmes de PEDOT e de seguida é apresentado o procedimento do teste electrocrómico feito ao PEDOT.

7.2 Eletrodeposição dos filmes de PEDOT

Inicialmente, foi necessário depositar os filmes de PEDOT no vidro FTO. Esta deposição foi feita através da eletropolimerização do EDOT diretamente no vidro. Para efetuar a eletropolimerização utilizou-se uma solução aquosa com EDOT (0,01 M), com LiClO₄ (0,1 M) e com acetonitrilo. As quantidades utilizadas são descritas na Tabela 22.

Tabela 22- Quantidades utilizadas na eletropolimerização do vidro FTO.

EDOT (μl)	H ₂ O DI (ml)	Acetonitrilo (ml)	LiClO ₄ (g)	Temperatura (°C)
100	45	5	0,5335	25

Como RE foi utilizado o elétrodo de Ag/AgCl, como CE foi utilizado o elétrodo de Platina e como WE foi utilizado o vidro FTO. A parametrização utilizada no potencióstato é apresentada na Tabela 23.

Tabela 23- Parametrização do potencióstato na eletropolimerização do vidro FTO.

Variação de Potencial (V)	Velocidade de varrimento (mV·s ⁻¹)	Número de ciclos
0 a 1,5	100	2

Na Figura 62 é apresentada a configuração experimental utilizada durante a eletropolimerização no vidro.

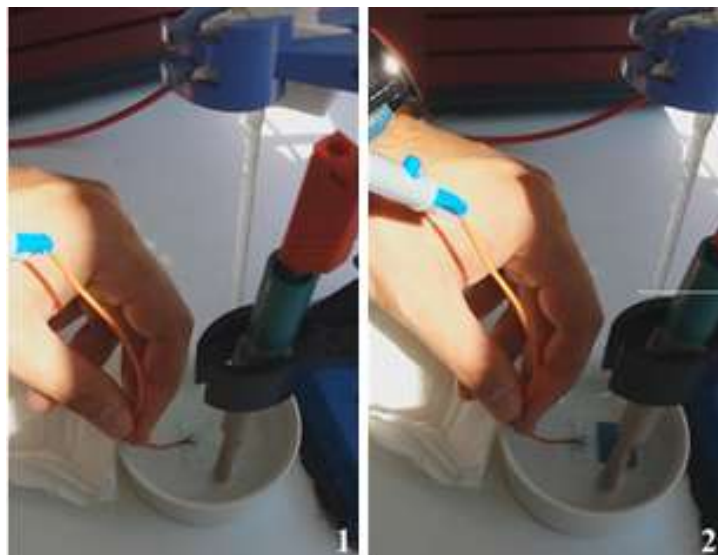


Figura 62- Estrutura utilizada para a eletropolimerização no vidro FTO. (1) Vidro FTO antes da eletropolimerização. (2) Vidro FTO depois da eletropolimerização.

Durante a eletropolimerização foi obtido um voltamograma a partir do potenciômetro (Figura 63). A formação do PEDOT na superfície do vidro ocorre quando há um aumento drástico da corrente [47], ou seja, a formação de PEDOT ocorre entre 1 e 1,5 V. Tendo em conta que o ponto de partida do voltamograma foi definido para começar pelo valor mais elevado de potencial, alguns instantes após o início do voltamograma verificou-se a formação de PEDOT no vidro.

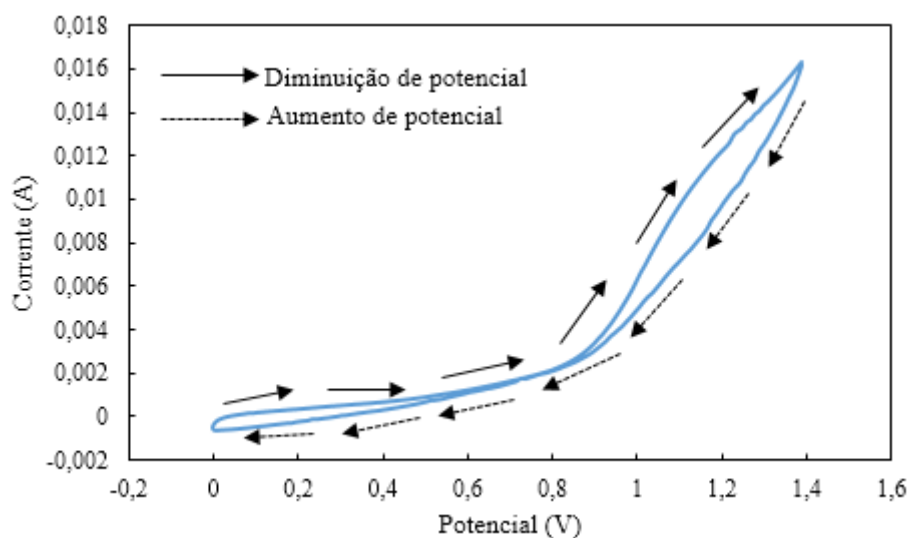


Figura 63- Voltamograma da eletropolimerização no vidro FTO, com uma velocidade de varrimento de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, de 0 a 1,5 V, numa solução de 10% (v/v) de acetonitrilo 0,1 M de LiClO_4 e de 0,01 M de EDOT.

7.3 Comportamento electrocrómico do PEDOT

Para se comprovar o comportamento electrocrómico do PEDOT utilizou-se o potencióstato de modo a aplicar tensão no vidro eletropolimerizado.

Para isso foi necessário preparar uma solução aquosa de LiClO_4 de concentração 0,1 M. As quantidades utilizadas para esta solução encontram-se descritas na Tabela 24.

Tabela 24- Quantidades de reagentes utilizados na preparação da solução aquosa de 0,1M de LiClO_4 .

$\text{H}_2\text{O DI}$ (ml)	LiClO_4 (mg)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
20	214,5	25

Utilizou-se o mesmo procedimento que se considerou para a eletropolimerização do vidro FTO, isto é, usou-se como RE o eléctrodo de Ag/AgCl , como CE o eléctrodo de Platina e como WE o vidro eletropolimerizado. Mergulharam-se os eléctrodos na solução preparada anteriormente e iniciaram-se os testes de voltametria cíclica. Os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25- Parametrização do potencióstato nos testes electrocrómicos do vidro eletropolimerizado.

Varição de Potencial (V)	Velocidade de varrimento ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	Número de ciclos
-1 a 1	100	2

Durante os testes de voltametria cíclica verificou-se a mudança de cor do filme de PEDOT depositado no vidro. Verificou-se que alterava de azul-escuro para azul-claro (Figura 64).

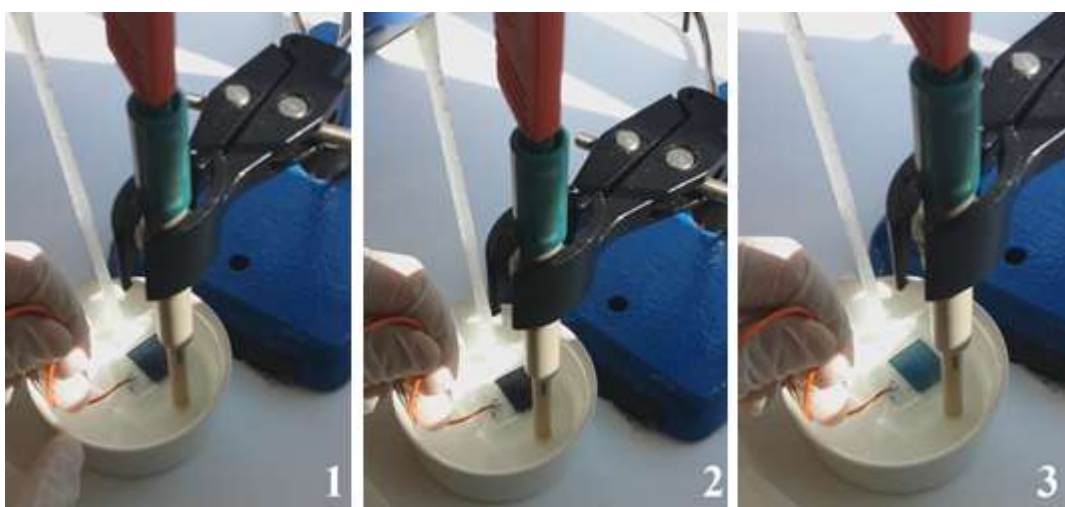


Figura 64- Evolução da cor do filme de PEDOT ao longo do teste. (1) Cor inicial. (2) Cor quando ocorre a redução do PEDOT. (3) Cor quando ocorre a oxidação do PEDOT.

Durante a realização do voltamograma que foi sendo construído ao longo do teste verificou-se que a mudança de cor para azul-escuro dá-se perto dos -0,5 V e a mudança para azul-claro acontece quando se aproxima dos 0,4 V. A Figura 65 apresenta o voltamograma obtido no primeiro ciclo feito durante o teste. Foram feitos dois testes, os voltamogramas obtidos no segundo teste são apresentados no Anexo 18.

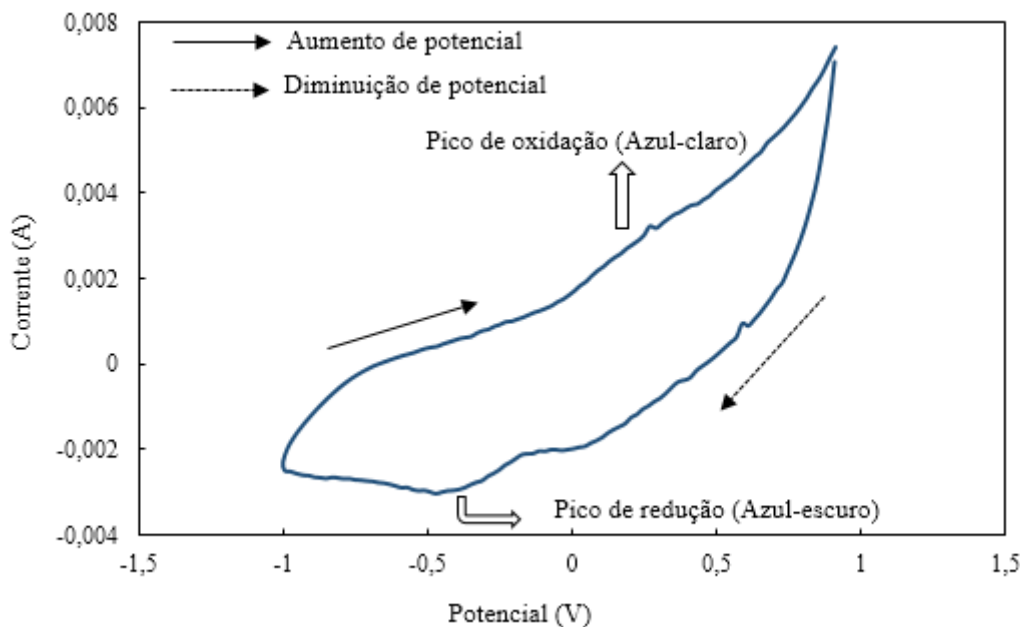


Figura 65- Voltamograma obtido à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre -1 V e 1 V, iniciado a 1 V e à velocidade de varrimento de 100 mV·s⁻¹. Está representado o pico de oxidação a cerca de 0,4 V e o pico de redução a cerca de 0,5 V.

7.4 Resultados obtidos

Com a realização dos testes de electrocromismo concluiu-se que variando a tensão aplicada ao polímero é possível alterar a sua cor para azul-escuro (reduzido) ou para azul-claro (oxidado). A alteração para a cor azul-escuro deu-se quando ocorreu o pico de redução observado no voltamograma da Figura 65 e a alteração para azul-claro deu-se quando ocorre o pico de oxidação que é visível na Figura 65. Esta característica associada ao PEDOT permite que este seja aplicado em diversas áreas para o melhoramento da eficiência energética.

Capítulo 8

Construção de DSC's com aplicação do PEDOT sintetizado

8.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os procedimentos efetuados para a produção de DSC's artesanais e para o fabrico de DSC's elaboradas no laboratório da UPTEC. Também é descrito o procedimento adotado para testar as células construídas. Posteriormente são apresentados e analisados os resultados obtidos nos testes efetuados a estas células.

8.2 Procedimento experimental

8.2.1 DSC's artesanais

No processo de produção de DSC's artesanais começou-se por preparar a solução de eletrólito. Inicialmente pesaram-se os reagentes, sendo as quantidades utilizadas apresentadas na Tabela 26. Juntou-se então num frasco o etilenoglicol, o iodo e o iodeto de potássio e agitou-se até os reagentes sólidos se dissolverem no etilenoglicol.

Tabela 26- Quantidades de reagentes utilizadas na preparação do eletrólito.

Etilenoglicol (ml)	Iodo (mg)	Iodeto de potássio (g)	Temperatura (°C)
20	252,7	1,6687	25

Foi necessário também preparar a solução de PEDOT:PSS+DMSO+Carbono C65. Para isso, adicionou-se num frasco três partes de dispersão PEDOT:PSS previamente preparada com uma parte de DMSO. Agitou-se durante 10 minutos e de seguida adicionou-se o Carbono C65 e agitou-se a solução mais 15 minutos, este procedimento foi baseado no método reportado na referência [38]. Na Tabela 27 são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas.

Tabela 27- Quantidades de reagentes utilizadas para a mistura de PEDOT:PSS+DMSO+C65.

PEDOT:PSS (ml)	DMSO (ml)	Carbono C65 (mg)	Temperatura (°C)
7,5	2,5	10	25

De seguida procedeu-se à lavagem dos vidros FTO com acetona e etanol. Depois foi necessário verificar qual o lado condutor do vidro, para isso utilizou-se um multímetro e mediu-se a resistência do mesmo.

Posteriormente foi efetuada a produção dos fotoelétrodos através da aplicação do dióxido de titânio na face condutora do vidro FTO através da técnica de *doctor blading*. É necessário em cada eletrodo deixar um espaço que não contenha dióxido de titânio para depois ser possível efetuar as medições. Na Figura 66 é apresentado o vidro com o dióxido de titânio aplicado. Após a deposição do dióxido de titânio colocou-se o fotoeletrodo no forno a 300 °C durante 20 minutos.



Figura 66- Fotoeletrodo com o dióxido de titânio antes da sinterização.

Entretanto, enquanto o fotoeletrodo arrefeceu, fez-se a preparação do contra eletrodo. Com esse objetivo, fez-se a deposição do PEDOT:PSS+DMSO+Carbono C65 (através de espalhamento manual) na zona condutora do vidro FTO e secou-se na estufa a 70 °C durante cerca de 20 minutos. Foram produzidas três amostras deste tipo de PEDOT. Neste eletrodo foi necessário também deixar espaço livre para efetuar as medições.

Quanto à deposição de PEDOT através da eletropolimerização, efetuou-se o mesmo procedimento que foi utilizado na eletropolimerização dos eletrodos de aço descrito no capítulo 4.4. Em concreto, utilizou-se o vidro como eletrodo de trabalho, como RE utilizou-se o eletrodo de Ag/AgCl e como CE foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo. Mergulharam-se os eletrodos numa solução que continha EDOT, LiClO₄, acetonitrilo e água DI. Depois iniciou-se o processo de voltametria cíclica, com dois ciclos, numa gama de potencial entre os 0,4 e os 1,5 mV com uma velocidade de varrimento de 100 mV·s⁻¹. No Anexo 12 são apresentados os voltamogramas obtidos durante a eletropolimerização do PEDOT no vidro FTO. Produziram-se três amostras deste tipo de PEDOT. Na Figura 67 são apresentados os contra eletrodos produzidos.

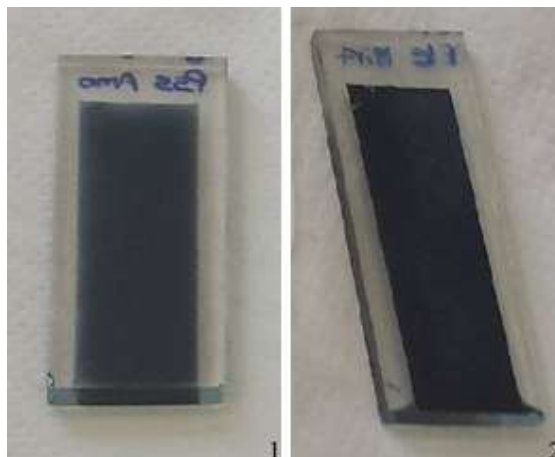


Figura 67- Contra elétrodos produzidos. (1) Eléctrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (2) Eléctrodo de PEDOT eletropolimerizado.

Posteriormente aplicou-se o corante no fotoeléctrodo. Para isso trituraram-se as framboesas, as amoras e os mirtilos e colocaram-se em cima do dióxido de titânio durante cerca de 15 minutos até este ficar colorido. Depois foi realizada a lavagem do fotoeléctrodo com água DI e de seguida com etanol. Foram produzidos dois fotoeléctrodos para cada tipo de corante, um para cada tipo de PEDOT. Na Figura 68 são apresentados os fotoeléctrodos e eléctrodos positivos produzidos.

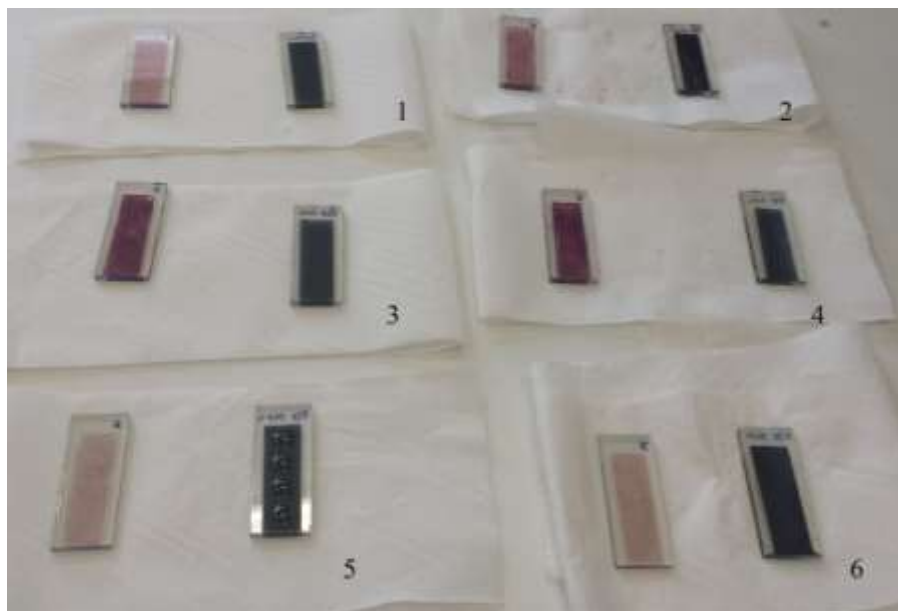


Figura 68-Fotoeléctrodos e contra eléctrodos produzidos. (1) Fotoeléctrodo com corante de framboesa e contra eléctrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (2) Fotoeléctrodo com corante de framboesa e contra eléctrodo de PEDOT eletropolimerizado. (3) Fotoeléctrodo com corante de amora e contra eléctrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (4) Fotoeléctrodo com corante de amora e contra eléctrodo de PEDOT eletropolimerizado. (5) Fotoeléctrodo com corante de mirtilo e contra eléctrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65. (6) Fotoeléctrodo com corante de mirtilo e contra eléctrodo de PEDOT eletropolimerizado.

Por fim fez-se a montagem das DSC's colocando-se quatro gotas de eletrólito em cada contra eletrodo e de seguida posicionando-se o fotoeletrodo por cima do contra eletrodo. A estrutura final foi obtida prendendo a célula com duas molas. Apresenta-se na Figura 69 as células já montadas. A letra S escrita na célula permite saber qual é a face do fotoeletrodo.



Figura 69- DSC's produzidas artesanalmente.

8.2.2 DSC's técnicas

Estes tipos de células foram elaborados parcialmente no laboratório da UPTEC e no LSRE do IPB. No laboratório da UPTEC foram construídos os fotoelétrodos e os contra elétrodos de platina, sendo que os contra elétrodos foram preparados no LSRE.

O procedimento utilizado no laboratório da UPTEC consiste inicialmente por cortar os vidros FTO nas dimensões desejadas. Posteriormente, foram feitos furos debaixo de água (Figura 70) nos contra elétrodos para mais tarde se fazer a inserção do eletrólito a partir desses furos. Posteriormente procedeu-se à lavagem de todos os vidros no aparelho de limpeza Amsonic. Para esse efeito, os vidros foram colocados em detergente durante 15 minutos e de seguida foram mergulhados em água limpa durante mais 15 minutos. Por último passou-se em água e secou-se.



Figura 70- Procedimento de perfuração do vidro FTO, começa-se por furar até metade da espessura do vidro e o restante furo é efetuado do lado oposto do vidro para evitar que este se parta. São feitos dois furos em cada contra eletrodo.

Antes de se aplicar a platina e o dióxido de titânio no substrato, este sofreu um tratamento UV durante 15 minutos.

Nos dois tipos de células elaboradas (área retangular de $1 \times 1 \text{ cm}^2$, área circular de $0,2 \text{ cm}^2$), a aplicação da platina no vidro FTO foi feita de duas formas diferentes. Para os contra elétrodos de área retangular aplicou-se a platina através da técnica de *doctor blading*. Nas células de área circular utilizou-se a técnica de *screen printing* para a aplicação da platina. Para os contra elétrodos com a área do fotoelétrodo circular foi necessário utilizar os vidros previamente furados. Com os contra elétrodos que utilizaram os fotoelétrodos de área retangular foram utilizados vidros FTO sem furos pois estas células não foram seladas.

De seguida fez-se a deposição do dióxido de titânio. Foram aplicadas três camadas de TiO_2 para se aumentar a eficiência. Para isso fez-se a aplicação através da técnica *screen printing* (Figura 71) de duas camadas de TiO_2 e deixou-se secar ao ar livre durante 20 minutos. Posteriormente realizou-se a sinterização dos materiais no equipamento de *Blow Drier* a 120°C durante 10 minutos. Repetiu-se o procedimento para as seguintes camadas. Depois de todas as camadas aplicadas, deixou-se secar 20 minutos ao ar livre e de seguida colocou-se novamente o fotoelétrodo no equipamento de *Blow Drier* a 100°C durante 10 minutos. Fez-se o aumento da temperatura em 100°C a cada 10 minutos até se atingir os 500°C durante 30 minutos. Findo todo este tempo, deixou-se arrefecer o fotoelétrodo dentro do sistema de *Blow Drier*.

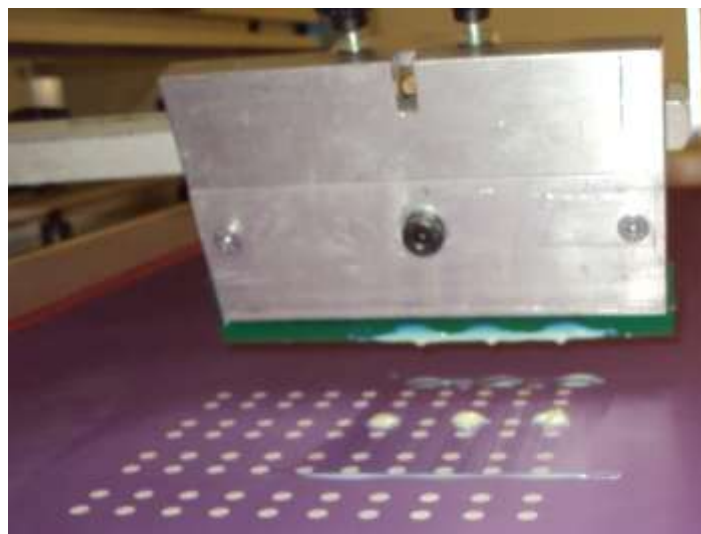


Figura 71- Técnica de *screen printing* utilizada.

Depois de se ter deixado arrefecer o fotoelétrodo este foi mergulhado na solução com corante. Usou-se para este efeito uma solução 0,5 mM de N719 diluído em etanol. Os fotoelétrodos estiveram mergulhados no corante 24 h. Posteriormente, lavaram-se os fotoelétrodos com etanol 100% e foram secos com azoto. Na Figura 72 é apresentado um fotoelétrodo já com o corante aplicado.



Figura 72- Fotoelétrodo com área retangular já com corante aplicado.

O procedimento para a deposição de PEDOT nos contra elétrodos de área retangular foi o mesmo utilizado na deposição das DSC's artesanais. Em concreto, fez-se a deposição do PEDOT:PSS+DMSO+Carbono C65 na zona condutora do vidro FTO e secou-se na estufa a 70 °C durante cerca de 20 minutos. Foram produzidas três amostras deste tipo de PEDOT. Quanto à deposição de PEDOT através da eletropolimerização, efetuou-se o mesmo procedimento que foi utilizado na eletropolimerização nos elétrodos de aço descrito no capítulo 4.4. Os voltamogramas obtidos neste contexto são apresentados no Anexo 13.

Nos contra elétrodos de área circular foram colocadas pontas de micropipetas para que o PEDOT:PSS não tapasse os furos para a inserção do eletrólito (Figura 73). Depois de se colocarem as pontas das micropipetas, os procedimentos foram efetuados da mesma forma que foi anteriormente descrita para os contra elétrodos de área retangular. Os voltamogramas obtidos na eletropolimerização deste tipo de contra elétrodos são apresentados no Anexo 14.

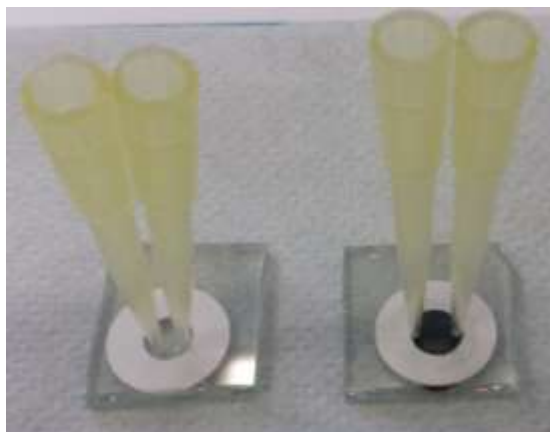


Figura 73- Técnica utilizada para a deposição dos filmes de PEDOT no vidro FTO.

Finalmente procedeu-se à montagem as DSC's, tendo sido adotados dois procedimentos diferentes para os dois tipos de eléctodos (circulares e retangulares). Para montar os eléctodos retangulares aplicou-se nas pontas dos fotoeléctodos e dos contra eléctodos tinta de prata para aí se ligarem os crocodilos necessários para a realização dos testes. Após secagem da tinta é expectável o aumento da condução do material. Posteriormente colocou-se um pedaço de parafilme no contra eléctrodo (Figura 74) com uma área superior a 1 cm^2 para que o eletrólito não se espalhasse ao longo da célula e se mantivesse junto dos eléctodos. Depois de se colocar o parafilme introduziu-se o eletrólito AN-50 e aplicou-se o fotoeléctrodo por cima do contra eléctrodo No fim seguraram-se as células com molas como é visível na Figura 75.

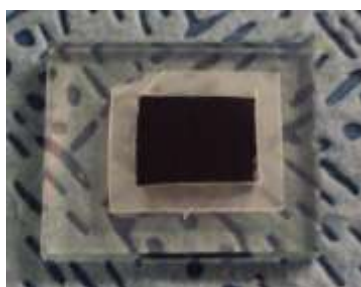


Figura 74- Contra eléctrodo de PEDOT:PSS+ DMSO+C65 com parafilme colocado.

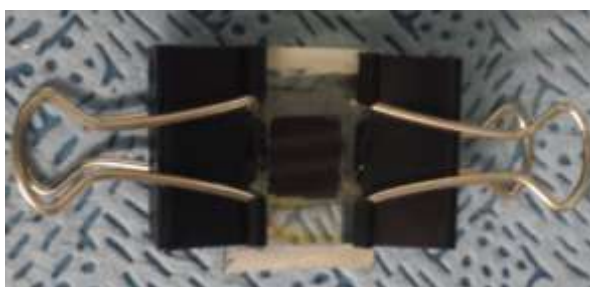


Figura 75- DSC selada com parafilme e com molas.

Por outro lado, a selagem das células com área circular foi feita através de uma folha de polímero de Surlyn®. Neste processo começou-se por colocar a folha Surlyn® no contra eléctrodo de forma que todo o PEDOT se encontrasse dentro da área do polímero Surlyn® (Figura 76). De seguida, colocou-se o fotoeléctrodo por cima do contra eléctrodo de maneira que o TiO_2 ficasse dentro da folha Surlyn® e em contacto com o PEDOT. Colocou-se a célula na prensa (aquecida previamente a $175 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 10 segundos sem se aplicar

pressão. Depois aplicaram-se 10 bar durante 6 segundos, rodou-se a célula 180° e aplicou-se novamente uma pressão de 10 bar durante 6 segundos. Retirou-se a célula e verificou-se se estava nas condições pretendidas. Em caso contrário colocou-se a 90° durante mais alguns segundos. Na Figura 77 é apresentada uma célula já selada.

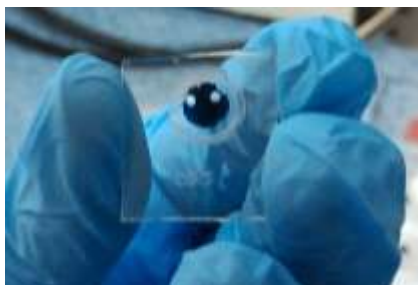


Figura 76- Colocação da folha de polímero Surlyn® no contra elétrodo.



Figura 77- Célula selada.

Depois de se terem montado todas as células como atrás descrito, procedeu-se à introdução do eletrólito e à sua selagem final. Para se introduzir o eletrólito começou-se por limpar a célula na zona dos furos com etanol 100%. De seguida, colocou-se uma ponta de micropipeta num dos furos do contra elétrodo e no outro furo introduziu-se o eletrólito com outra micropipeta (Figura 78) até se verificar que houve saída de eletrólito pela ponta da micropipeta. Posteriormente retirou-se a micropipeta e a ponta e limpou-se os excessos de eletrólito na célula. Para se efetuar a selagem final colocou-se um pedaço de polímero Surlyn® de 60 microns por cima dos furos e colocou-se uma lamela de vidro redonda e realizou-se a selagem com o ferro de soldar (Figura 79). No fim foram retirados os excessos de folha de Surlyn®, e foi aplicada a tinta de prata nas extremidades da célula. Na Figura 80 é apresentada uma das células obtidas.



Figura 78- Introdução de eletrólito na célula.



Figura 79- Selagem final da célula.



Figura 80- DSC final obtida.

Nas células com área circular verificou-se que quando se fez a inserção de eletrólito houve fuga de líquido nos contra elétrodos de PEDOT:PSS e de PEDOT:PSS+DMSO+ C65. Este facto resulta da deficiente selagem das células, talvez devido ao método de secagem efetuado nos contra elétrodos. Decidiu-se então que seriam feitas novas células com estes tipos de contra elétrodos na UPTEC. Nestas novas células o método de deposição utilizado recorreu a um prato de aquecimento regulado para 120 °C. Aplicou-se uma folha de alumínio por cima onde se colocaram os vidros de FTO. Posteriormente borrifaram-se os vidros com uma pistola de ar comprimido (Figura 82) ligada ao recipiente onde se colocou a solução a depositar. Este processo foi concluído quando os vidros se encontravam cobertos pela solução (Figura 81). Na Figura 83 e na Figura 84 são apresentados os contra elétrodos obtidos.



Figura 81- Prato de aquecimento utilizado, com os contra elétrodos cobertos pela solução de PEDOT:PSS.



Figura 82- Pistola de ar comprimido utilizada para borrifar os contra elétrodos.

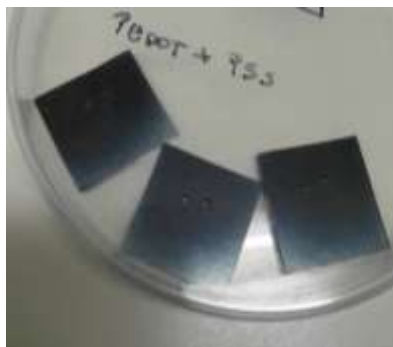


Figura 83- Contra eléttodos de PEDOT:PSS.

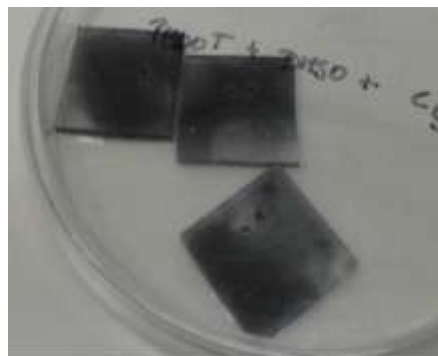


Figura 84- Contra eléttodos de PEDOT:PSS+ DMSO+C65.

Aguardou-se que os contra eléttodos secassem e limpou-se o excesso com água destilada e cotonetes. O método de montagem das células foi o mesmo utilizado nas DSC's de área circular. Na Figura 85 e na Figura 86 são apresentadas as DSC's montadas, obtidas a partir do processo acima descrito.

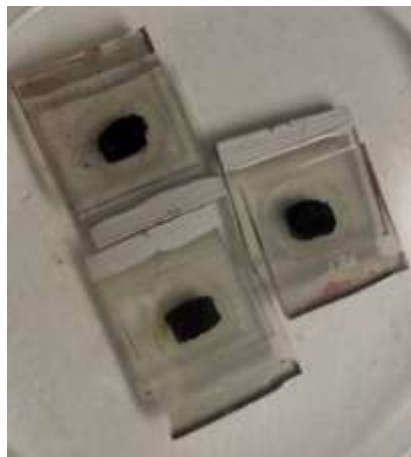


Figura 85- DSC's com contra eléttodo de PEDOT:PSS.

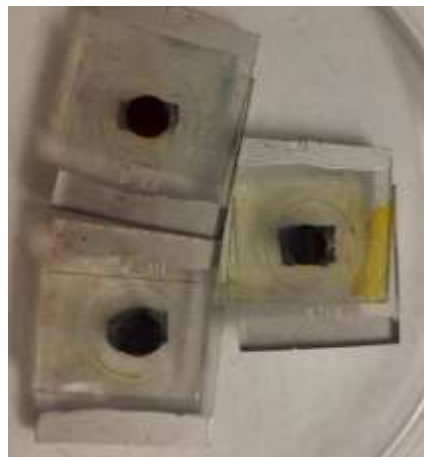


Figura 86- DSC's com contra eléttodo de PEDOT:PSS+ DMSO+C65.

8.3 Resultados obtidos

8.3.1 DSC's artesanais

Para se testar as células artesanais obtidas utilizou-se um multímetro para medir a tensão e a corrente associada à célula. Para isso colocou-se a célula ao sol com o fotoeléttodo voltado para cima e ligaram-se os crocodilos do multímetro a cada extremidade da célula. A montagem é apresentada na Figura 87.



Figura 87- Método utilizado nas medições das DSC's artesanais.

É de salientar que os valores medidos a partir do multímetro têm um erro considerável (na análise dos valores apresentados esse facto deve ser tido em consideração). O fato do fotoelétrodo ter sofrido uma lavagem com água fez com que o rendimento associado à célula fosse inferior pois a água provoca a desorção do corante. Deve assim ser evitado o uso da água na sua lavagem e usar-se apenas etanol. A área da célula também influenciou os resultados, pois para um maior rendimento deve-se ter uma área menor de célula. Os valores de tensão e corrente obtidos expondo as DSC's ao sol são apresentados na Tabela 28. Os valores da radiação foram retirados dos dados recolhidos no seguidor solar existente na ESTIG.

Observando os valores obtidos conclui-se que a célula que possui um maior valor de corrente é a célula A3, com contra elétrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65 e com o corante de amora. Os valores de corrente desta célula variam entre 6,2 mA e os 3,4 mA. Em valores de corrente as células que possuem piores resultados são as DSC's A1 e A4 que têm como corante o mirtilo. Embora estas células sejam as que exibem piores resultados, são aquelas que apresentaram resultados mais constantes ao longo das medições.

Avaliando os valores de tensão obtidos é perceptível que existe uma variação em todos eles. Todas as DSC's apresentam valores de tensão bastante aproximados (ex. da ordem de 300/400 mV), exceto a A4 que apresenta quase sempre valores inferiores a 100 mV menos nas duas primeiras medições. Na medição final todas as células apresentam valores baixos de tensão com exceção das células A6, A3 e A1.

Em termos gerais a célula que apresentou melhores resultados foi a DSC A3. É de salientar que as DSC's analisadas não passaram pelo processo de selagem rigoroso. Houve com certeza evaporação do eletrólito aplicado, sendo também de referir que os valores apresentados não foram obtidos num ambiente controlado. Os próprios parâmetros de radiação solar podem ter variado ao longo da medição e a inclinação com que as células eram expostas à luz solar não foi controlada. Estas são algumas razões plausíveis que explicam as variações de desempenho das DSC's observadas ao longo das diversas medições.

Ainda assim é possível concluir que as células com corante de mirtilo são as que apresentam o valor mais baixo de corrente, sendo que em termos de tensão as DSC's com corante de mirtilo e contra elétrodo de PEDOT:PSS+DMSO+C65 (A1) apresentam valores razoáveis. As DSC's que globalmente apresentam melhores resultados foram produzidas com corante de amora.

Construção de DSC's com aplicação do PEDOT sintetizado

Tabela 28- Desempenho das DSC's artesanais com os diversos contra elétrodos utilizados: PEDOT:PSS+DMSO+C65 e PEDOT eletropolimerizado e com diferentes tipos de corante: mirtilo, amora, framboesa.

DSC			Área cm ²	1ª Medição			2ª Medição			3ª Medição			4ª Medição			5ª Medição		
Amostra	Contra elétrodo	Corante		<i>I</i> mA	<i>V</i> mV	<i>I_s</i> mW·cm ⁻²	<i>I</i> mA	<i>V</i> mV	<i>I_s</i> mW·cm ⁻²	<i>I</i> mA	<i>V</i> mV	<i>I_s</i> mW·cm ⁻²	<i>I</i> mA	<i>V</i> mV	<i>I_s</i> mW·cm ⁻²	<i>I</i> mA	<i>V</i> mV	<i>I_s</i> mW·cm ⁻²
A1	PEDOT:PSS+ DMSO+ C65	Mirtilo	5,46	1,9	326	92,5	1,5	322	92,4	1,07	304	75,4	1,2	386	97,8	1,3	347	92,5
A2	PEDOT:PSS+ DMSO+ C65	Framboesa	6,02	4	150	92,5	1,2	60	92,4	2,2	281	75,4	2,3	350	97,8	1,8	88	92,5
A3	PEDOT:PSS+ DMSO+ C65	Amora	6,16	6,2	382	92,5	5,7	387	92,4	3,4	402	75,4	4,2	405	97,8	4,7	406	92,5
A4	PEDOT eletropolimerizado	Mirtilo	5,74	1,08	180	92,5	1,08	122	92,4	0,6	33	75,4	0,5	26	97,8	0,7	33	92,5
A5	PEDOT eletropolimerizado	Framboesa	5,59	5	150	92,5	0,5	322	92,4	2	395	75,4	2,7	194	97,8	0,14	61	92,5
A6	PEDOT eletropolimerizado	Amora	5,6	4	400	92,5	3,9	343	92,4	3,5	366	75,4	3,5	402	97,8	3,71	378	92,5

8.3.2 DSC's técnicas

Os testes efetuados com as células que foram fabricadas na UPTEC foram realizados num simulador solar (Figura 88) para assim se conseguir traçar a curva IV das DSC's. Para tal, inicialmente foi necessário calcular a radiação que o simulador estava a emitir no momento de teste. Esta medição foi efetuada através de uma célula padrão que após ser colocada no simulador permitiu avaliar a radiação emitida (Figura 89).



Figura 88- Aplicação da célula no simulador solar para a leitura da radiação I_s .



Figura 89- Leitor da radiação I_s .

Em seguida colocaram-se as DSC's no simulador com o fotoelétrodo virado para cima de modo a receber a radiação I_s e com os terminais ligados corretamente. Foram depois calculados os valores de *Fator de preenchimento* (FF) e a eficiência das células. Estes valores foram obtidos através das equações (1) e (2), respetivamente. Os cálculos de suporte que é necessário efetuar encontram-se descritos no Anexo 3.

$$FF = \frac{I_{MPP} \times V_{MPP}}{J_{SC} \times V_{OC}} = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \quad (2)$$

Células de área retangular:

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 29, comparando as células com contra elétrodo de PEDOT com as células com contra elétrodo de platina, verifica-se que as células R3, R4 e R5 têm um FF (0,920; 0,725; 0,846 respectivamente) acima dos valores que as células de platina apresentam (0,556 e 0,617). Note-se que os contra elétrodos de platina são aqueles mais comumente usados em DSC devido ao facto de potenciarem o seu desempenho. Em termos de eficiência, as DSC's que apresentam melhores resultados são as células R4 e R12. No entanto, a célula R4 (PEDOT eletropolimerizado) possui uma eficiência bastante inferior comparativamente com a célula R12 de Platina. No Anexo 3 são apresentados os cálculos efetuados para a obtenção do FF e da eficiência das células.

Tabela 29- Desempenho das DSC's de área retangular com os diversos contra elétrodos utilizados: PEDOT:PSS+DMSO+C65, PEDOT eletropolimerizado e Platina.

Nome		R1	R2	R3	R4	R5	R11	R12
Tipo de contra elétrodo		PEDOT:PSS +DMSO+C65		PEDOT eletropolimerizado		Platina		
Área ativa	cm ²	1,00						
Radiação incidente	I_s (mW cm ⁻²)	96						
Tensão de circuito aberto	V_{oc} (V)	0,600	0,610	0,710	0,680	0,680	0,750	0,760
Corrente de curto-circuito	J_{sc} (mA/cm ²)	0,783	0,997	0,295	1,079	0,178	1,143	5,938
Ponto de potência máxima	MMP mW/cm ²	0,297	0,289	0,193	0,532	0,102	0,476	2,785
Fator de preenchimento	FF	0,632	0,475	0,920	0,725	0,846	0,556	0,617
Eficiência	%	0,309	0,301	0,201	0,554	0,107	0,496	2,901

Adicionalmente, quando se analisam as curvas $I-V$ das células de PEDOT (Figura 92), verifica-se que estas têm um comportamento diferente das curvas das células de platina, também incluídas na comparação apresentada na Figura 91. Este formato da curva permite concluir que os valores de FF obtidos são artificiais dado que é visível uma variação anormal nas linhas $I-V$ das células R3, R4 e R5. Como se pode verificar pela equação (1), o FF é calculado a partir dos valores de I_{MPP} e V_{MPP} e por observação da Figura 90 mostra-se que esses valores são em geral inferiores aos valores de V_{oc} e de J_{sc} . Desta forma, quando ocorrem curvaturas semelhantes às observadas na Figura 92, o valor de I_{MPP} é superior ao valor de J_{sc} fazendo com que haja um aumento do FF . Parece portanto ser claro que os valores de FF das células com contra elétrodos de PEDOT que são superiores aos valores de FF das DSC's com contra elétrodos com platina correspondem a artefactos introduzidos pelas curvas $I-V$. Excluindo estes valores

anormais, as células com PEDOT que apresentam melhores resultados são as DSC's fabricadas com PEDOT+DMSO+C65 (nomeadamente R1). Neste caso é observado um formato esperado classicamente para a curva I - V da DSC, tal como se pode observar por comparação das Figura 90 e Figura 91.

Analisando os valores de V_{oc} e o J_{sc} verifica-se que as células com PEDOT se mostram capazes de extrair tensão mas, no entanto, em termos de corrente, os valores observados são pequenos quando comparados com os valores que se conseguem obter nas células com platina. Verifica-se assim que o material PEDOT funciona como bom catalisador, com benefício para as reações de oxidação-redução, mas não permite extrair a corrente equivalente à obtida com DSC's de platina. Este facto explica-se com o aumento da R_{CT} (resistência de transferência de carga), o que origina uma acumulação de carga no contra elétrodo.

O facto de não ter sido realizada a selagem destas células pode também ter influência nos resultados obtidos. É provável que a temperatura que se faz sentir na célula durante os testes afete o desempenho das DSC's. Este possível deficiente funcionamento das DSC's é também em princípio comum às células testadas com PEDOT ou com platina. Desta forma, optou-se por construir novas DSC's, com selagem efetiva do eletrólito, considerando também a incorporação de polímero Surlyn® no seu fabrico. Neste caso as células apresentam uma área ativa circular, como atrás descrito.

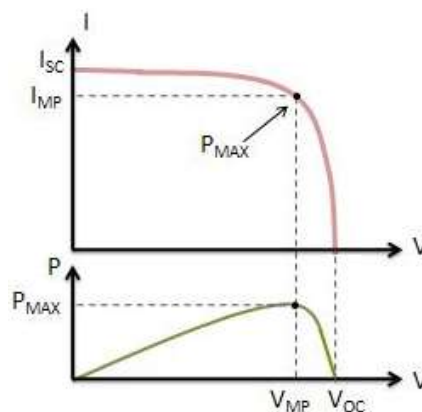


Figura 90-Curvas I - V e P - V típicas de um painel fotovoltaico [48].

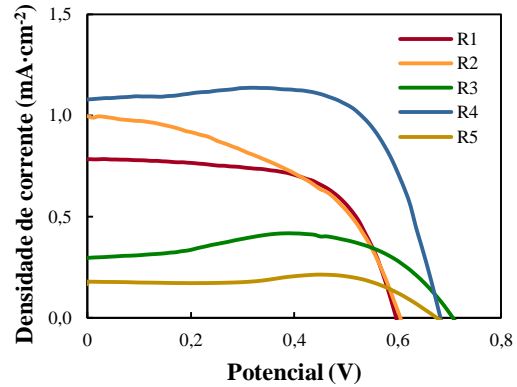
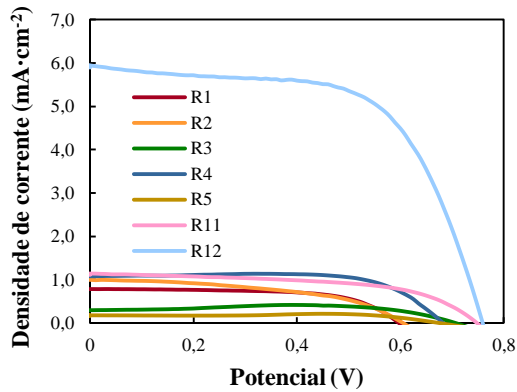


Figura 91- Curvas *I-V* das DSC's de área retangular com contra elétrodos: Platina (R11, R12), PEDOT eletropolimerizado (R3, R4 e R5).
 Figura 92- Curvas *I-V* das DSC's de área retangular, com contra elétrodos: PEDOT:PSS+DMSO+C65 (R1 e R2) e PEDOT eletropolimerizado (R3, R4 e R5).

Células de área circular:

Como foi atrás descrito, este tipo de células foi sujeito a um processo de selagem. Não apresentam por isso a desvantagem associada à evaporação do eletrólito. Desta forma, espera-se que os valores obtidos para o seu desempenho sejam mais próximos das soluções comerciais, sendo expectáveis parâmetros superiores para a eficiência destas DSC's.

Em termos de extração de densidade de corrente observando a Tabela 30, as células com PEDOT conseguem aproximar-se dos valores das células com platina, o que não se verificava anteriormente. Também se pode concluir que são as células com PEDOT:PSS+DMSO+C65 (nomeadamente C10 e C11) que mais se conseguem aproximar das células de platina em termos de desempenho. Verifica-se assim que a adição de carbono e de um solvente orgânico são importantes para aumento da eficiência deste tipo de DSC's.

Pela análise dos valores apresentados na Tabela 30, as células que apresentam melhores desempenhos nas diversas categorias são C2 para DSC's de platina, C6 para DSC's de PEDOT:PSS, C10 para DSC's de PEDOT:PSS+DMSO+C65 e C14 para DSC's de PEDOT eletropolimerizado. Comparando estas 4 células, conclui-se que a DSC C2 é aquela que possui maior eficiência. No entanto, em termos de *FF*, é a célula C14 apresenta o valor mais elevado.

Construção de DSC's com aplicação do PEDOT sintetizado

Tabela 30- Desempenho das DSC's de área circular com os diversos contra eléttodos utilizados: Platina, PEDOT:PSS, PEDOT:PSS+DMSO+C65 e PEDOT eletropolimerizado.

Nome		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	
		Platina			PEDOT:PSS			PEDOT:PSS+DMSO+C65			PEDOT eletropolimerizado					
Área ativa	cm ²	0,20														
Radiação incidente	<i>I_s</i> (mW·cm ⁻²)	98			96			98			96			96		
Tensão de circuito aberto	<i>V_{oc}</i> (V)	0,670	0,690	0,660	0,680	0,410	0,530	0,508	0,370	0,680	0,620	0,610	0,570	0,580	0,580	
Corrente de curto-circuito	<i>J_{sc}</i> (mA·cm ⁻²)	7,475	8,248	7,778	7,828	2,452	4,227	2,944	5,308	8,565	7,805	7,830	4,625	3,910	4,424	
Ponto de potência máxima	<i>MPP</i> (mW·cm ⁻²)	3,466	3,983	3,599	3,795	0,524	0,971	0,741	0,697	2,968	3,404	3,328	1,962	1,570	1,962	
Fator de preenchimento	<i>FF</i>	0,692	0,700	0,701	0,713	0,521	0,433	0,496	0,355	0,510	0,703	0,697	0,744	0,693	0,765	
Eficiência	%	3,537	4,064	3,673	3,872	0,546	1,011	0,772	0,711	3,092	3,546	3,466	2,002	1,602	2,002	

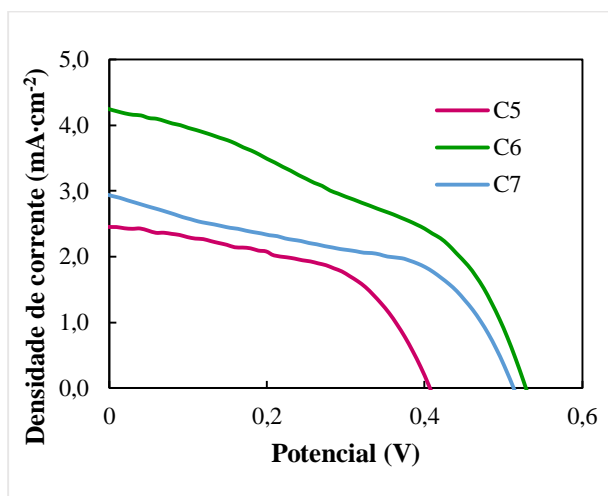


Figura 93- Curvas *I-V* das DSC's de área circular com contra eléttodos de PEDOT:PSS.

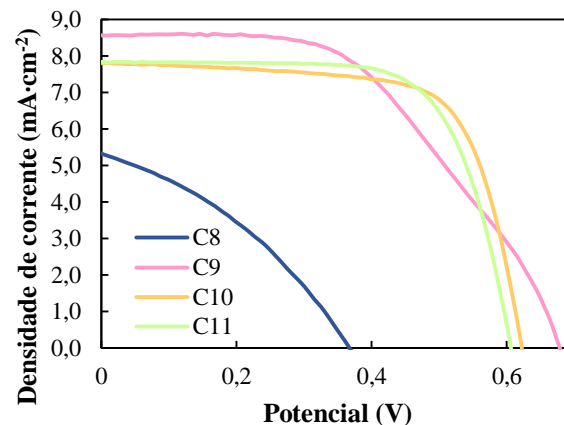


Figura 94- Curvas *I-V* das DSC's de área circular com contra eléttodos de PEDOT:PSS+DMSO+C65.

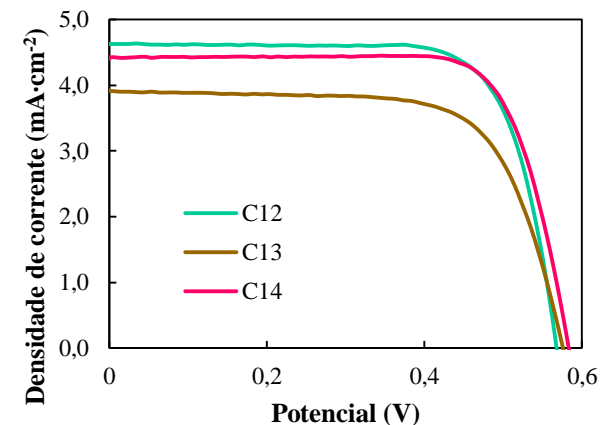


Figura 95- Curvas *I-V* das DSC's de área circular com contra eléttodos de PEDOT eletropolimerizado.

Comparando as formas das curvas $I-V$ representadas na Figura 93, Figura 94 e Figura 95, verifica-se que as células de PEDOT eletropolimerizado são aquelas que apresentam linhas $I-V$ com o formato mais próximo do comportamento clássico.

Por outro lado, as células com PEDOT:PSS são aquelas que apresentam formas mais inesperadas para as curvas $I-V$ (facto também reportado na referência [38]), isto deve-se ao fato de existirem demasiadas resistências parasitas. Ao comparar as células em que foi utilizado PEDOT:PSS+DMSO+C65 é visível uma melhoria na forma da curva, o que está em linha com investigações anteriores sobre este assunto [38]. Com os resultados aqui apresentados também é possível concluir que com a adição do solvente orgânico é melhorado o desempenho das DSC's, bastando para isso analisar os valores medidos quer de V_{oc} quer de J_{sc} .

Os dados apresentados na Tabela 30 mostram também que a célula C10 apresenta valores de eficiência próximos dos correspondentes à DSC de platina (C2). Em concreto, para a célula C10 foi medida uma eficiência de 3,546% e $FF=0,703$ e para a célula C2 uma eficiência de 4,064% e $FF=0,700$. É também de salientar que a célula C14 possui um valor de FF superior a todas as outras ($FF=0.765$).

Em termos gerais, as melhores opções para utilização de PEDOT como contra elétrodo nas DSC's parecem estar associadas ao PEDOT eletropolimerizado e à combinação PEDOT:PSS+DMSO+C65. Adicionalmente, tendo em consideração os valores de J_{sc} obtidos nas células de PEDOT eletropolimerizado e nas DSC's de PEDOT:PSS+DMSO+C65, conclui-se que o desempenho das células é superior no último caso. O uso da dispersão de PEDOT:PSS para este tipo de aplicações parece assim ser favorecido com a adição de um solvente orgânico e carbono.

É assim possível concluir que a adição do DMSO e do carbono permite melhorar a eficiência das células, diminuindo a R_{CT} e melhorando a atividade catalítica do contra elétrodo. O DMSO permite melhorar a condutividade do PEDOT pois aumenta a rugosidade superficial dos filmes e o carbono C65 melhora a atividade catalítica.

Capítulo 9

Conclusões

9.1 Conclusões gerais

Neste trabalho procedeu-se à síntese de PEDOT considerando três métodos de polimerização diferentes. O primeiro método utilizado foi a polimerização oxidativa do EDOT com FeCl_3 . Com o segundo método foi produzido PEDOT:PSS através da polimerização oxidativa de EDOT:PSS. Neste caso, ao sistema de polimerização é adicionado PSS que apresenta uma elevada solubilidade em água, que é desta forma também induzida no monómero EDOT. Este método de polimerização permitiu obter filmes condutores com elevada resistência. O terceiro método considerado foi a eletropolimerização de EDOT. Este método é vantajoso quando se pretende formar um filme numa superfície condutora, como por exemplo em vidro FTO.

Analisando todos os mecanismos de polimerização, aquele que mostra ser o menos eficiente é o processo de polimerização oxidativa com FeCl_3 . No caso da polimerização oxidativa de EDOT:PSS foi possível obter um rendimento de 83,3%. Por outro lado, com eletropolimerização, foi possível fazer diversas aplicações em superfícies planas apenas com a solução de monómero inicialmente preparada.

Também foram efetuadas neste trabalho diferentes tentativas de interpenetrar PEDOT num hidrogel de ácido acrílico. De entre as combinações consideradas, aquela que se revelou eficaz foi a de interpenetrar PEDOT:PSS durante a sua polimerização num hidrogel de ácido acrílico previamente seco. Também foi possível obter com sucesso um gel que incorporava PEDOT através da interpenetração de PEDOT:PSS seco durante a polimerização de ácido acrílico. Estes resultados mostram a possibilidade de sintetizar materiais híbridos com propriedades condutoras, nomeadamente hidrogéis estimuláveis pela corrente elétrica.

Os testes de espectroscopia UV que foram efetuados durante a polimerização oxidativa de EDOT:PSS mostraram a possibilidade de monitorizar a cinética de polimerização através do seguimento de picos associados à absorção das ligações $=\text{C}-\text{H}$ do monómero EDOT.

A observação da dispersão de PEDOT:PSS através de microscopia mostrou a existência de partículas heterogêneas no produto sintetizado. A obtenção de uma dispersão mais homogênea obriga à utilização de resinas de permuta de iões, conforme sugerido na literatura.

Foram efetuados testes de resistência elétrica com o PEDOT:PSS interpenetrado no hidrogel de ácido acrílico que mostram a condutividade do material híbrido. Comparando o comportamento do hidrogel interpenetrado com PEDOT:PSS com aquele correspondente ao PEDOT:PSS isolado, verifica-se que o material interpenetrado apresenta uma maior resistência elétrica. Ainda assim, comprovou-se que continua a ser um material condutor, o que poderá ser explorado no desenvolvimento de materiais sensíveis a múltiplos estímulos.

Através dos testes de voltametria cíclica realizados verificou-se que todos os materiais sintetizados possuíam atividade eletroquímica. Foi possível observar que o material com maior intensidade nos picos de oxidação e redução corresponde a PEDOT:PSS sem incorporação na pasta de teste do PE e carbono C65. Neste caso foi medido um pico de oxidação aos 0,38 V com uma intensidade de $1,1 \times 10^{-3}$ A e um pico de redução aos -0,35 V com uma intensidade de $-9,8 \times 10^{-4}$ A. Os materiais que apresentaram uma menor intensidade nos picos de oxidação e redução foram o PEDOT eletropolimerizado e a pasta de PEDOT:PSS+PE+C65. Demonstrou-se que os eletrólitos aquosos usados classicamente em testes eletroquímicos não são apropriados ao estudo do comportamento do PEDOT. As condições de análise de PEDOT por CV foram otimizadas através do uso soluções de perclorato de lítio.

Num âmbito mais aplicado desta investigação, foi testado o uso de PEDOT em diferentes tipos de tecnologias. Em concreto, avaliou-se numa primeira fase a capacidade do PEDOT para ser aplicado em dispositivos electrocrómicos. Foi verificado com sucesso a alteração da cor do PEDOT através da aplicação de um potencial elétrico na presença de um eletrólito. Mostrou-se que o PEDOT altera a cor para azul-claro quando ocorre o pico de oxidação e muda a tonalidade para azul-escuro quando se dá o pico de redução.

Num outro campo tecnológico, testou-se a aplicação de PEDOT na construção de DSC's, nomeadamente a sua utilidade no desenvolvimento de contra eléctrodos. Inicialmente procedeu-se à produção de DSC's de forma artesanal, com a aplicação de corantes naturais (mirtilo, framboesa e amora) e com PEDOT+DMSO+C65 ou PEDOT

eletropolimerizado como contra elétrodos. No conjunto de testes realizados, o melhor desempenho foi observado para a célula com PEDOT+DMSO+C65 e com corante de amora. Com o mesmo corante, a DSC com contra eletrodo de PEDOT eletropolimerizado também apresentou um desempenho superior aos seus sistemas análogos, revelando também a influência do tipo de corante na eficiência das DSC's.

Foram também produzidas DSC's na UPTEC sem selagem e com selagem usando um filme de polímero Surlyn®. Para as DSC's sem selagem foram medidos *Fator de preenchimentos* elevados (ex. 0,920; 0,725 ou 0,846), inclusive acima dos valores que as células de platina apresentam (ex. 0,556 ou 0,617). Em termos de eficiência, os melhores resultados foram obtidos para as células com PEDOT eletropolimerizado no contra eletrodo. Todavia, os valores de eficiência medidos para DSC's com contra elétrodos de PEDOT foram sistematicamente inferiores aos observados com células de platina. A análise dos resultados obtidos mostra no entanto que os valores de *FF* medidos para as DSC's com PEDOT estão provavelmente sobrestimados devido ao formato da sua curva *I-V* que foi observado. Assim, em termos gerais, as células de PEDOT que apresentaram melhores resultados foram aquelas que utilizam PEDOT:PSS+DMSO+C65 no contra eletrodo mas sempre com um desempenho inferior às células de platina. Os resultados parecem indicar que a combinação PEDOT:PSS+DMSO+C65 funciona como um bom catalisador do processo eletroquímico mas não permite extrair uma corrente equivalente às DSC's de platina.

As células com selagem apresentaram bons resultados comparativamente com as células de platina. Foram consideradas nesta comparação, para além das DSC's de platina, células com contra eletrodo de PEDOT:PSS, PEDOT:PSS+DMSO+C65 e PEDOT eletropolimerizado. Selecionando os casos com melhor desempenho foram observados os seguintes valores: $FF=0.700$, $\eta=4.064\%$ para DSC's com platina, $FF=0.433$, $\eta=1.011\%$ para DSC's com PEDOT:PSS, $FF=0.703$, $\eta=3.546\%$ para DSC's com PEDOT:PSS+DMSO+C65 e $FF=0.765$, $\eta=2.002\%$ para DSC's com PEDOT eletropolimerizado. É de realçar o desempenho da DSC com PEDOT:PSS+DMSO+C65 que apresenta um comportamento relativamente próximo da célula de platina.

Em resumo, neste trabalho fez-se o estudo experimental do polímero condutor Poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), desde a sua síntese a partir do monómero 3,4-etilenodioxítiofeno (EDOT), passando pela caracterização dos produtos obtidos,

nomeadamente em termos da sua atividade eletroquímica. Foi também estudada e demonstrada a utilidade do PEDOT em diferentes áreas tecnológicas, nomeadamente em electrocromismo e no fabrico de células solares. Foram assim avaliados benefícios que este material poderá introduzir em sistemas para aumento de eficiência energética. Adicionalmente, foi mostrada a possibilidade de criação de polímeros híbridos incorporando polímeros condutores. Esta classe de materiais apresenta aplicações importantes em campos tecnológicos onde a sua estimulação múltipla seja necessária (ex. variação simultânea do pH e da corrente elétrica).

9.2 Trabalhos futuros

Existe uma enorme margem de progresso para investigações nesta área, nomeadamente na otimização do comportamento de polímeros condutores, e em particular do PEDOT, com aplicações em eficiência energética.

A utilização de PEDOT:PSS em DSC's poderá eventualmente ser potenciada considerando outros solventes orgânicos e variações na percentagem de carbono incorporada na mistura, visando o aumento do desempenho das células solares.

A consideração de PEDOT como eletrólito sólido nas DSC's é outra linha de investigação que poderá ser explorada nesta área. Note-se que uma das grandes desvantagens atuais das DSC's é a possibilidade de evaporação do eletrólito, com conseqüente redução do tempo de vida das células solares.

O desenvolvimento de cátodos incorporando PEDOT (ou polímeros condutores análogos), para aumento da sua condutividade, é outra área de investigação atualmente importante na melhoria do desempenho de baterias, com concomitante impacto em eficiência energética.

A criação de materiais híbridos incorporando polímeros condutores reveste-se também de especial importância em diferentes campos tecnológicos (ex. materiais inteligentes sensíveis a estímulos externos). Técnicas de interpenetração de cadeias de polímero como aquelas aqui exploradas, ou outras similares, poderão ser consideradas com vantagem em novos estudos nesta área.

Referências

- [1] Singh, R.P. and Kushwaha, O.S., *Polymer Solar Cells: An Overview*. Macromol. Symp., 2013. **327**: p. 128–149.
- [2] Choi, M.H.; Song, K.W.; Heo, S.W.; Han, Y.W., and Moon, D.K., *A facile method for enhancing photovoltaic performance of low-band-gap D-A conjugated polymer for OPVs by controlling the chemical structure*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **26**: p. 173-181.
- [3] Khlyabich, P.P.; Burkhart, B.; Rudenko, A.E., and Thompson, B.C., *Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design*. Polymer, 2013. **54**(20): p. 5267-5298.
- [4] Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmieda, C., and Brabeca, C.J., *Organic tandem solar cells: A review*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(4): p. 347-363.
- [5] Bechara, R.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Richard, F.; Heise, T.r., and Hadziioannou, G., *Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices using thienothiophene based copolymers as nucleating agents for polythiophene crystallization*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(1).
- [6] Berson, S.; Bettignies, R.D.; Bailly, S., and Guillerez, S., *Poly (3-hexylthiophene) fibers for photovoltaic applications*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(8): p. 1377-1384
- [7] Brabec, C.J.; Gowrisanker, S.; Halls, J.J.M.; Laird, D.; Jia, S., and Williams, S.P., *Polymer–Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*. Advanced Materials, 2010. **22**(34): p. 3839-3856.
- [8] Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y., and Li, G., *Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency*. Nature Photonics, 2009. **3**(11): p. 649-653.
- [9] Chen, J. and Cao, Y., *Development of Novel Conjugated Donor Polymers for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices*. Accounts of Chemical Research, 2009. **42**(11): p. 1709-1718.
- [10] Forrest, S.R., *The limits to organic photovoltaic cell efficiency* MRS Bulletin, 2005. **30**(1): p. 28-32.
- [11] Gadisa, A.; Mammo, W.; Andersson, L.M.; Admassie, S.; Zhang, F.; Andersson, M.R., and Inganäs, O., *A new donor-acceptor-donor polyfluorene copolymer with balanced electron and hole mobility*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(18): p. 3836-3842.
- [12] Gunes, S.; Neugebauer, H., and Sariciftci, N.S., *Conjugated polymer-based organic solar cells*. Chemical Reviews, 2007. **107**(4): p. 1324-1338.
- [13] Huang, J.; Li, G., and Yang, Y., *A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process*. Advanced Materials, 2008. **20**(3): p. 415–419.
- [14] Lan, Z.; Gao, S.; Wu, J., and Lin, J., *High-performing dye-sensitized solar cells based on reduced graphene oxide/PEDOT-PSS counter electrodes with sulfuric acid post-treatment*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(42).
- [15] Sun, K.; Zhang, S.; Li, P.; Xia, Y.; Zhang, X.; Du, D.; Isikgor, F.H., and Ouyang, J., *Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices*. Journal of Materials Science - Materials in Electronics, 2015. **26**(7): p. 4438-4462.
- [16] Maoa, L., et al., *Flexible silver grid/PEDOT:PSS hybrid electrodes for large area inverted polymer solar cells* Nano Energy, 2014. **10**: p. 259-267.

- [17] Kaduwala, D.; Zimmermann, B., and Würfel, U., *ITO-free laminated concept for flexible organic solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014. **120**(SI): p. 449-453
- [18] Ouyang, J., "Secondary doping" methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. *Displays*, 2013. **34**(5): p. 423-436
- [19] Heo, S.W.; Baek, K.H.; Lee, T.H.; Lee, J.Y., and Moon, D.K., *Enhanced performance in inverted polymer solar cells via solution process: Morphology controlling of PEDOT:PSS as anode buffer layer by adding surfactants*. *Organic Electronics*, 2013. **14**(6): p. 1629-1635.
- [20] Chueh, C.-C.; Chien, S.-C.; Yip, H.-L.; Salinas, J.F.; Li, C.-Z.; Chen, K.-S.; Chen, F.-C.; Chen, W.-C., and Jen, A.K.-Y., *Toward High-Performance Semi-Transparent Polymer Solar Cells: Optimization of Ultra-Thin Light Absorbing Layer and Transparent Cathode Architecture*. *Advanced Materials*, 2013. **3**(4): p. 417-423.
- [21] Etzbarria, I.; Ajuria, J., and Pacios, R., *Solution-processable polymeric solar cells: A review on materials, strategies and cell architectures to overcome 10%*. *Advanced Materials*, 2015. **27**(7): p. 1262-1267.
- [22] Ragoussia, M.-E. and Torres, T., *New generation solar cells: concepts, trends and perspectives*. *Chemical Communications*, 2015. **51**(19): p. 3957-3972.
- [23] Joshia, D.; Shivanna, R., and Narayana, K.S., *Organic photovoltaics: key photophysical, device and design aspects* *Journal of Modern Optics*, 2014. **61**(21): p. 1703-1713.
- [24] Andersen, T.R., et al., *Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules*. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7**(9): p. 2925-2933.
- [25] Meerheim, R.; Körner, C., and Leo, K., *Highly efficient organic multi-junction solar cells with a thiophene based donor material*. *Applied Physics Letters*, 2014. **105**(6).
- [26] Roland, S.; Neubert, S.; Albrecht, S.; Stannowski, B.; Seger, M.; Facchetti, A.; Schlatmann, R.; Rech, B., and Neher, D., *Hybrid Organic/Inorganic Thin-Film Multijunction Solar Cells Exceeding 11% Power Conversion Efficiency*. *Advanced Materials* 2015. **27**(7): p. 1262–1267.
- [27] Drobny, J.G., *Polymers for Electricity and Electronics - Materials, Properties, and Applications*. 2012: Wiley.
- [28] *Organic and 3rd generation Solar Cells*. 28 March 2015]; Available from: <http://www.heraeus-clevios.com/en/applications/solarcells/organic-solar-cells.aspx>.
- [29] Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lovenich, W.; Merker, U., and Reuter, K., *PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. 2011: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [30] *The Nobel Prize in Chemistry 2000*. 13 April 2015]; Available from: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/popular.html.
- [31] Karaosmanoglu, H.; Travas-Sejdic, J., and Kilmartina, P.A., *Comparison of Organic and Aqueous Polymerized PEDOT Sensors*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014. **604**:1: p. 233-239.
- [32] Heeger, A.J., *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**:36: p. 8475:8491.

- [33] Wang, J.; Cai, G.; Zhu, X., and Zhou, X., *Oxidative Chemical Polymerization of 3, 4-Ethylenedioxythiophene and Its Applications in Antistatic Coatings*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **124**: p. 109–115.
- [34] Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003. **4**: p. 145–153.
- [35] Sequeira, S.I.H., *Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas*, in *Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia*. 2012, Universidade de Lisboa- Faculdade de Ciências: Lisboa.
- [36] *TiO₂ Dye Solar Cell*. 23 May 2015]; Available from: http://education.mrsec.wisc.edu/SlideShow/slides/TiO2/gratzel_E.html.
- [37] Xia, J. and Yanagida, S., *Strategy to improve the performance of dye-sensitized solar cells: Interface engineering principle*. Solar Energy, 2011. **85**: p. 3143–3159.
- [38] Chen, J.-G.; Wei, H.-Y., and Ho, K.-C., *Using modified poly(3,4-ethylene dioxythiophene): Poly(styrene sulfonate) film as a counter electrode in dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007. **91**: p. 1472–1477.
- [39] Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y., and Yanagida, S., *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hole conductor in solid state dye sensitized solar cells*. Synthetic Metals, 2002. **131**: p. 185–187.
- [40] Kim, Y.; Sung, Y.-E.; Xia, J.-B.; Lira-Cantu, M.; Masaki, N., and Yanagida, S., *Solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as substitutes of iodine/ iodide electrolytes and noble metal catalysts on FTO counter electrodes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **193**: p. 77–80.
- [41] Gustafsson, J.C.; Liedberg, B., and Inganäs, O., *In situ spectroscopic investigations of electrochromism and ion transport in a poly (3,4-ethylenedioxythiophene) electrode in a solid state electrochemical cell*. Solid State Ionics, 1994. **69**(2): p. 145-152.
- [42] Kirchmeyer, S. and Reuter, K., *Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**: p. 2077-2088.
- [43] Shang, C.; Dong, S.; Zhang, S.; Hua, P.; Zhang, C., and Cui, G., *A Ni₃S₂-PEDOT monolithic electrode for sodium batteries*. Electrochemistry Communications, 2014. **50**: p. 24-27.
- [44] Holze, R., *Experimental Electrochemistry*. 2009: Wiley-VCH.
- [45] Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. 2001: Wiley.
- [46] Gonçalves, M.d.L.S.S., *Métodos Instrumentais para análise de soluções*. 3^a ed. 1996: Fundação Calouste Gulbenkian.
- [47] Zainala, M.F. and Mohda, Y., *Characterization of PEDOT Films for Electrochromic Applications*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015. **54**:3: p. 276-281.
- [48] *Solar Panels Characteristics: Current, Voltage and Power curves of a Solar (PV) Panel*. 10 September 2015]; Available from: <http://www.samlexsolar.com/learning-center/solar-panels-characteristics.aspx>.

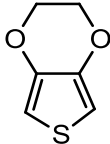
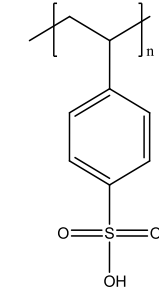
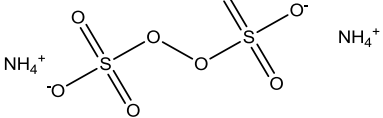
Anexos

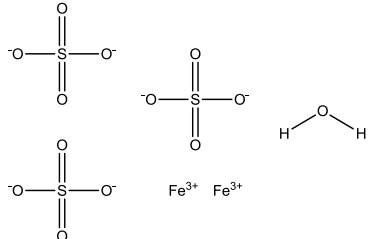
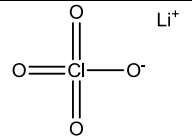
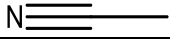
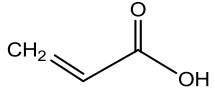
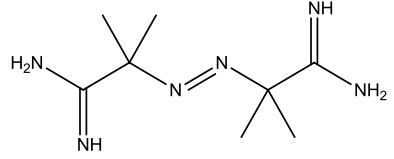
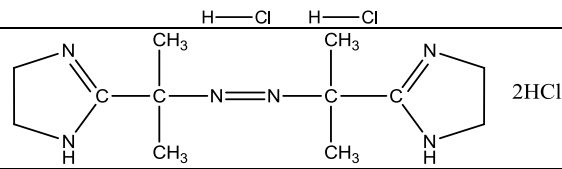
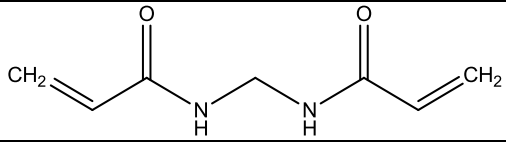
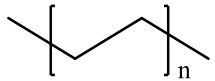
Anexo 1- Tabela com as diversas aplicações do PEDOT [29].

Aplicação	Função	Processo de aplicação	Material	Estado em 2009
Eletrólito sólido para condensadores	Cátodo	Polimerização química	EDOT; oxidante	Estabelecida
Eletrólito sólido para condensadores	Cátodo	Impregnação com dispersão do polímero	PEDOT:PSS	Estabelecida
Placas de circuito de impresso	Camada anti estática	Polimerização química	EDOT (Míco emulsão); Dióxido de Manganês (via KMnO_4 como agente de corrosão)	Estabelecida
Filmes fotográficos	Camada anti estática	Revestimento	PEDOT:PSS	Estabelecida
Películas de embalagem	Camada anti estática	Revestimento	PEDOT:PSS	Estabelecida
Filmes eletrônicos (LCD)	Camada anti estática	Revestimento	PEDOT:PSS	Estabelecida
CRT (Tubo de raios catódicos)	Camada anti estática	Revestimento	PEDOT:PSS	Terminada
Lâmpadas eletroluminescentes	Elétrodo transparente	Serigrafia	PEDOT:PSS	Estabelecida
Ecrãs tácteis	Elétrodo transparente	Revestimento, Serigrafia	PEDOT:PSS	Introdução
OLED's	Camada transportadora de <i>buracos</i>	Revestimento, Impressão a jato de tinta	PEDOT:PSS, PEDOT:polímero	Introdução
OLED's	Elétrodo transparente	Revestimento, Serigrafia, Impressão jato de tinta, Impressão flexográfica	PEDOT:PSS	Pesquisa e desenvolvimento
OSC's	Camada transportadora de <i>buracos</i>	Revestimento, Impressão	PEDOT:PSS, PEDOT:polímero	Pesquisa e desenvolvimento

OSC's	Eléctrodo transparente	Revestimento, Serigrafia, Impressão jato de tinta, Impressão flexográfica	PEDOT:PSS	Pesquisa e desenvolvimento
Janelas inteligentes	Camada electrocrómica	Revestimento, Impressão	PEDOT:PSS	Pesquisa e desenvolvimento
Monitores impressos	Condutor transparente	Impressão	PEDOT:PSS	Introdução

Anexo 2- Características dos reagentes utilizados nos processos de síntese de PEDOT.

Reagentes utilizados	Fórmula química	Estrutura molecular	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Massa molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
EDOT	C ₆ H ₆ O ₂ S		193	10,5-12	142,17	1,331
Cloreto de Ferro III	FeCl ₃	Cl ⁻ Fe ³⁺ Cl ⁻	-	-	162,21	-
Solução Poli (4- ácido estireno sulfônico)	(C ₈ H ₈ O ₃ S) _n		-	-	75	1,11
APS	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃		-	-	228,2	-

Sulfato de Ferro (III) hidratado	$\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$		-	-	399,88	-
Perclorato de Lítio	LiClO_4		-	236	106,39	-
Acetonitrilo	CH_3CN		81-82	-48	41,05	0,786
Ácido acrílico	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$		139	13	72,06	1,051
V50	$[\text{=NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{=NH})\text{NH}_2]_2 \cdot 2\text{HCl}$		-	-	271,19	-
VA-044	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_6$		-	188-193	323,33	-
MBAm	$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH})_2\text{CH}_2$		-	-	154,17	-
Polietileno	$\text{H} (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n \text{H}$		-	92	4000	0,92

Anexo 3- Cálculos efetuados para obtenção das quantidades de reagentes necessários em processos de síntese, na caracterização dos materiais obtidos e na avaliação do seu desempenho.

Polimerização oxidativa do EDOT

$$v_{EDOT} = 100 \mu l \quad M_{EDOT} = 142,18 g \cdot mol^{-1}$$

$$\rho_{EDOT} = 1,34 g \cdot ml^{-1} \quad M_{FeCl_3} = 162,21 g \cdot mol^{-1}$$

$$v_{EDOT} = 100 \mu l \quad M_{EDOT} = 142,18 g \cdot mol^{-1}$$

$$v_{H_2O} = 10 ml$$

$$\rho = \frac{m}{v} \Leftrightarrow 1,34 = \frac{m}{0,1} \Leftrightarrow m = 0,134 g \text{ de EDOT}$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow n = \frac{0,134}{142,18} \Leftrightarrow n = 9,42 \times 10^{-4} \text{ mol de EDOT}$$

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow c = \frac{9,42 \times 10^{-4}}{10 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow c = 0,0942 M \text{ de EDOT}$$

O $FeCl_3$ é utilizado em excesso, no triplo da quantidade molar de EDOT

$$n_{FeCl_3} = 3 \times 9,42 \times 10^{-4} = 2,826 \times 10^{-3} \text{ mol de } FeCl_3$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 2,826 \times 10^{-3} = \frac{m}{162,21} \Leftrightarrow m = 0,4584 g \text{ de } FeCl_3$$

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow c = \frac{2,826 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} \Leftrightarrow c = 0,2826 M \text{ de } FeCl_3$$

Eletrólise:

$$v = 10 ml \quad M_{EDOT} = 142,18 g \cdot mol^{-1}$$

$$c_{EDOT} = 0,01 M \quad \rho_{EDOT} = 1,34 g \cdot ml^{-1}$$

$$c_{LiClO_4} = 0,1 M \quad M_{LiClO_4} = 106,39 g \cdot mol^{-1}$$

EDOT:

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,01 = \frac{n}{0,01} \Leftrightarrow n = 0,0001 \text{ mol de EDOT}$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,0001 = \frac{m}{142,18} \Leftrightarrow m = 0,014218 \text{ g de EDOT}$$

$$\rho = \frac{m}{v} \Leftrightarrow 1,34 = \frac{0,014218}{v} \Leftrightarrow v = 0,0106 \text{ mL} \sim 10,6 \mu\text{l de EDOT}$$

LiClO₄:

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,1 = \frac{n}{0,01} \Leftrightarrow n = 0,001 \text{ mol de LiClO}_4$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,001 = \frac{m}{106,39} \Leftrightarrow m = 0,10639 \text{ g} \Leftrightarrow m = 106,39 \text{ mg de LiClO}_4$$

Hidrogel 20% Ácido acrílico

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = 80 \text{ ml}$$

$$M_{V50} = 271,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$v_{\text{Ácido acrílico}} = 20 \text{ ml}$$

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Ácido acrílico}} = 72,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{MBAm}} = 154,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Ácido acrílico}} = 1,051 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

V50 (0,5%):

$$\rho = \frac{m}{v} \Leftrightarrow 1,051 = \frac{m}{20} \Leftrightarrow m = 21,020 \text{ g de ácido acrílico}$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow n = \frac{21,020}{72,06} \Leftrightarrow n = 0,2917 \text{ mol de ácido acrílico}$$

$$m_{V50} = \left(n_{\text{ácido acrílico}} \times \frac{0,5}{100} \right) \times M_{V50}$$

$$\Leftrightarrow m_{V50} = \left(0,2917 \times \frac{0,5}{100} \right) \times 271,2 \Leftrightarrow m_{V50} = 0,3955 \text{ g de V50}$$

MBAm (0,2%):

$$m_{\text{MBAm}} = \left(n_{\text{ácido acrílico}} \times \frac{0,2}{100} \right) \times M_{\text{MBAm}}$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{MBAm}} = \left(0,2917 \times \frac{0,2}{100} \right) \times 154,17 \Leftrightarrow m_{\text{MBAm}} = 0,0899 \text{ g de MBAm}$$

Hidróxido de sódio (50%):

$$m_{NaOH} = \left(n_{\text{ácido acrílico}} \times \frac{0,2}{100} \right) \times M_{NaOH}$$
$$\Leftrightarrow m_{NaOH} = \left(0,2917 \times \frac{50}{100} \right) \times 40 \Leftrightarrow m_{NaOH} = 5,8340 \text{ g de NaOH}$$

Síntese de PEDOT:PSS com interpenetração simultânea em hidrogel de ácido acrílico inicialmente seco

Para se efetuar esta polimerização utilizou-se $\frac{1}{4}$ dos valores utilizados na polimerização do PEDOT:PSS simples.

$$v_{(EDOT)_1} = 300 \mu l \qquad v_{(H_2O)_1} = 100 \text{ ml}$$

$$v_{(PSS)_1} = 4,5 \text{ ml} \qquad m_{((NH_4)_2S_2O_8)_1} = 0,96 \text{ g}$$

$$m_{(Fe_2(SO_4)_3)_1} = 7,5 \text{ mg}$$

$$v_{(EDOT)_2} = \frac{v_{(EDOT)_1}}{4} \Leftrightarrow v_{(EDOT)_2} = \frac{300}{4} \Leftrightarrow v_{(EDOT)_2} = 75 \mu l \text{ de EDOT}$$

$$v_{(H_2O)_2} = \frac{v_{(H_2O)_1}}{4} \Leftrightarrow v_{(H_2O)_2} = \frac{100}{4} \Leftrightarrow v_{(H_2O)_2} = 25 \text{ ml de } H_2O$$

$$v_{(PSS)_2} = \frac{v_{(PSS)_1}}{4} \Leftrightarrow v_{(PSS)_2} = \frac{4,5}{4} \Leftrightarrow v_{(PSS)_2} = 1,125 \text{ ml de PSS}$$

$$m_{((NH_4)_2S_2O_8)_2} = \frac{m_{((NH_4)_2S_2O_8)_1}}{4} \Leftrightarrow m_{((NH_4)_2S_2O_8)_2} = \frac{0,96}{4} \Leftrightarrow m_{((NH_4)_2S_2O_8)_2} = 0,24 \text{ g de } (NH_4)_2S_2O_8$$

$$m_{(Fe_2(SO_4)_3)_2} = \frac{m_{(Fe_2(SO_4)_3)_1}}{4} \Leftrightarrow m_{(Fe_2(SO_4)_3)_2} = \frac{7,5}{4} \Leftrightarrow m_{(Fe_2(SO_4)_3)_2} = 1,875 \text{ mg de } Fe_2(SO_4)_3$$

Voltametria Clássica:

Solução 1 (S1)

$$v = 50 \text{ ml} \qquad M_{HCl} = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} = 0,1 \text{ M} \qquad M_{FeCl_2 \cdot 4H_2O} = 197,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{FeCl_3} = 0,1 M$$

$$M_{FeCl_3} = 162,21 g \cdot mol^{-1}$$

$$c_{HCl} = 0,5 M$$

$$c_{molar_{HCl}} = 10,137 mol \cdot l^{-1}$$

$$c_1 \times v_1 = c_2 \times v_2 \Leftrightarrow v_1 = \frac{c_2}{c_1} \times v_2 \Leftrightarrow v_1 = \frac{0,5}{10,137} \times 50 \Leftrightarrow v_1 \cong 2,5000 ml de HCl$$

FeCl₂·4 H₂O (0,1 M)

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,1 = \frac{n}{0,05} \Leftrightarrow n = 0,005 mol de FeCl_2 \cdot 4H_2O$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,005 = \frac{m}{197,84} \Leftrightarrow m = 0,9892 g de FeCl_2 \cdot 4H_2O$$

FeCl₃ (0,1 M)

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,1 = \frac{n}{0,05} \Leftrightarrow n = 0,005 mol de FeCl_3$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,005 = \frac{m}{162,21} \Leftrightarrow m = 0,811 g de FeCl_3$$

Solução 2 (S2)

FeCl₂·4 H₂O (0,05 M)

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,05 = \frac{n}{0,05} \Leftrightarrow n = 0,0025 mol de FeCl_2 \cdot 4H_2O$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,0025 = \frac{m}{197,84} \Leftrightarrow m = 0,4946 g de FeCl_2 \cdot 4H_2O$$

FeCl₃ (0,05 M)

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,05 = \frac{n}{0,05} \Leftrightarrow n = 0,0025 mol de FeCl_3$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,0025 = \frac{m}{162,21} \Leftrightarrow m = 0,4055 g de FeCl_3$$

Voltametria Cíclica do PEDOT:

Solução aquosa de LiClO₄

$$v = 10 \text{ ml}$$

$$M_{LiClO_4} = 106,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{LiClO_4} = 0,1 \text{ M}$$

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,1 = \frac{n}{0,01} \Leftrightarrow n = 0,001 \text{ mol de LiClO}_4$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,001 = \frac{m}{106,39} \Leftrightarrow m = 0,10639 \text{ g} \Leftrightarrow m = 106,39 \text{ mg de LiClO}_4$$

Eletrólito utilizado nas DSC's artesanais:

$$v_{Etilenoglicol} = 20 \text{ ml}$$

$$M_{I_2} = 253,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{I_2} = 0,05 \text{ M}$$

$$M_{KI} = 166,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{KI} = 0,5 \text{ M}$$

I₂:

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,05 = \frac{n}{0,02} \Leftrightarrow n = 1 \times 10^{-3} \text{ mol de I}_2$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 1 \times 10^{-3} = \frac{m}{253,81} \Leftrightarrow m = 0,25381 \text{ g de I}_2$$

KI:

$$c = \frac{n}{v} \Leftrightarrow 0,5 = \frac{n}{0,02} \Leftrightarrow n = 0,01 \text{ mol de I}_2$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,01 = \frac{m}{166} \Leftrightarrow m = 1,65 \text{ g de KI}$$

Cálculo do FF e da eficiência das DSC's:

R1:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,297}{0,783 \times 0,600} \Leftrightarrow FF = 0,632$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,600 \times 0,783 \times 0,632}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,309\%$$

R2:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,289}{0,997 \times 0,610} \Leftrightarrow FF = 0,475$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_S} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,610 \times 0,997 \times 0,475}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,301\%$$

R3:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,193}{0,295 \times 0,710} \Leftrightarrow FF = 0,920$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_S} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,710 \times 0,295 \times 0,920}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,201\%$$

R4:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,532}{1,079 \times 0,680} \Leftrightarrow FF = 0,725$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_S} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,680 \times 1,079 \times 0,725}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,554\%$$

R5:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{1,02}{0,178 \times 0,680} \Leftrightarrow FF = 0,846$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_S} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,680 \times 0,178 \times 0,846}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,107\%$$

R11:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,476}{1,143 \times 0,75} \Leftrightarrow FF = 0,556$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_S} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,75 \times 1,143 \times 0,556}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,496\%$$

R12:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{2,785}{5,938 \times 0,760} \Leftrightarrow FF = 0,617$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_S} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,760 \times 5,938 \times 0,617}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 2,901\%$$

C1:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{3,466}{7,475 \times 0,670} \Leftrightarrow FF = 0,692$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,670 \times 7,475 \times 0,692}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 3,537\%$$

C2:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{3,983}{8,248 \times 0,690} \Leftrightarrow FF = 0,700$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,690 \times 8,248 \times 0,700}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 4,064\%$$

C3:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{3,599}{7,778 \times 0,660} \Leftrightarrow FF = 0,701$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,660 \times 7,778 \times 0,701}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 3,673\%$$

C4:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{3,795}{7,828 \times 0,680} \Leftrightarrow FF = 0,713$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,680 \times 7,828 \times 0,713}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 3,872\%$$

C5:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,524}{2,452 \times 0,410} \Leftrightarrow FF = 0,521$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,410 \times 2,452 \times 0,521}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,546\%$$

C6:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,971}{4,227 \times 0,530} \Leftrightarrow FF = 0,433$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,530 \times 4,227 \times 0,433}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 1,011\%$$

C7:

$$FF = \frac{MPP}{J_{sc} \times V_{oc}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,741}{2,944 \times 0,508} \Leftrightarrow FF = 0,496$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,508 \times 2,944 \times 0,496}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,772\%$$

C8:

$$FF = \frac{MPP}{J_{sc} \times V_{oc}} \Leftrightarrow FF = \frac{0,697}{5,308 \times 0,370} \Leftrightarrow FF = 0,355$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,370 \times 5,308 \times 0,355}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 0,711\%$$

C9:

$$FF = \frac{MPP}{J_{sc} \times V_{oc}} \Leftrightarrow FF = \frac{2,968}{8,565 \times 0,680} \Leftrightarrow FF = 0,510$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,680 \times 8,565 \times 0,510}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 3,092\%$$

C10:

$$FF = \frac{MPP}{J_{sc} \times V_{oc}} \Leftrightarrow FF = \frac{3,404}{7,805 \times 0,620} \Leftrightarrow FF = 0,703$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,620 \times 7,805 \times 0,703}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 3,546\%$$

C11:

$$FF = \frac{MPP}{J_{sc} \times V_{oc}} \Leftrightarrow FF = \frac{3,328}{7,830 \times 0,610} \Leftrightarrow FF = 0,697$$

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,610 \times 7,830 \times 0,697}{96} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 3,466\%$$

C12:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{1,962}{4,625 \times 0,570} \Leftrightarrow FF = 0,744$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,570 \times 4,625 \times 0,744}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 2,002\%$$

C13:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{1,570}{3,910 \times 0,580} \Leftrightarrow FF = 0,693$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,580 \times 3,910 \times 0,693}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 1,602\%$$

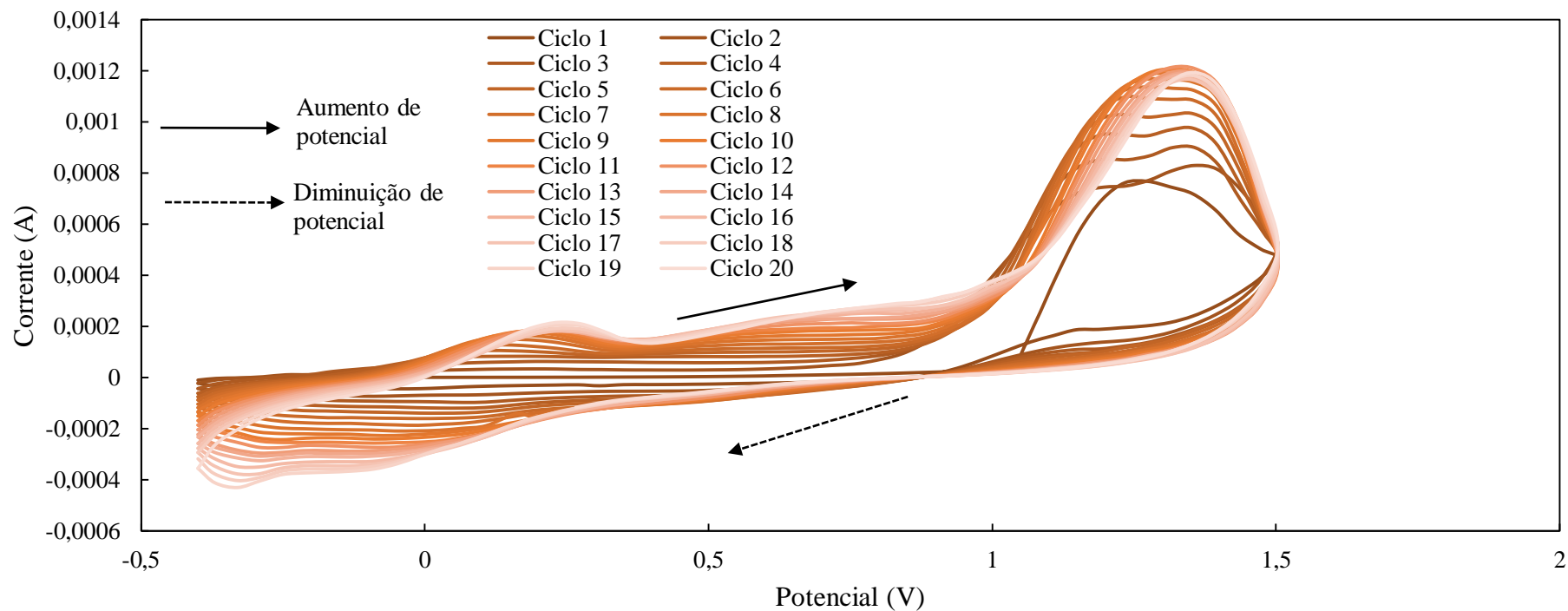
C14:

$$FF = \frac{MPP}{J_{SC} \times V_{OC}} \Leftrightarrow FF = \frac{1,962}{4,424 \times 0,580} \Leftrightarrow FF = 0,765$$

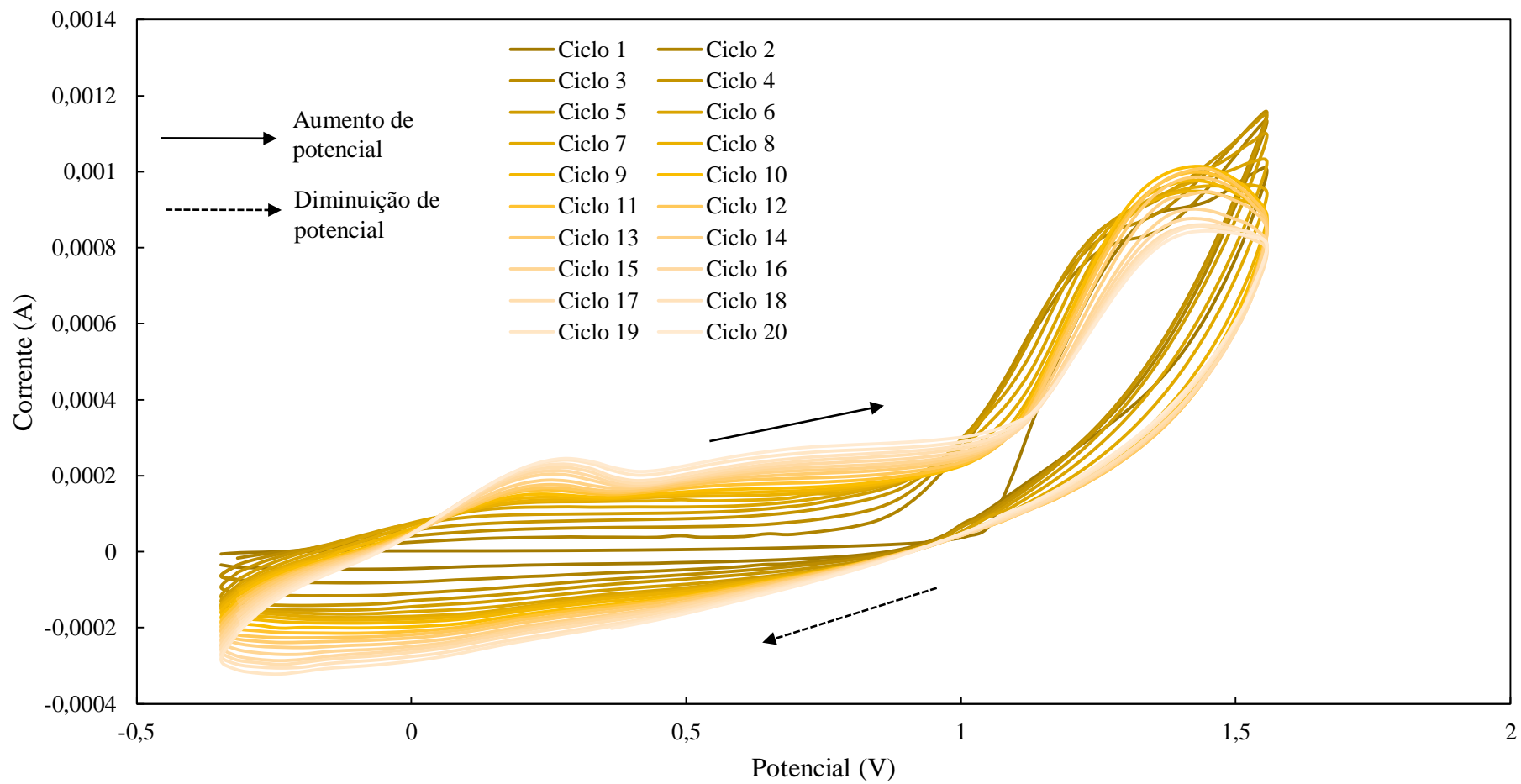
$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{I_s} \times 100 \Leftrightarrow \eta = \frac{0,580 \times 4,424 \times 0,765}{98} \times 100 \Leftrightarrow \eta = 2,002\%$$

Anexo 4- Voltamogramas obtidos durante a eletropolimerização nos elétrodos de aço, as figuras a) e b) dizem respeito aos voltamogramas dos elétrodos de aço nº1 e nº3 respetivamente, obtidos na primeira experiência. Os voltamogramas da segunda experiência são os apresentados nas figuras c), d), e) e são relativas aos elétrodos de aço nº1,2 e 3 respetivamente.

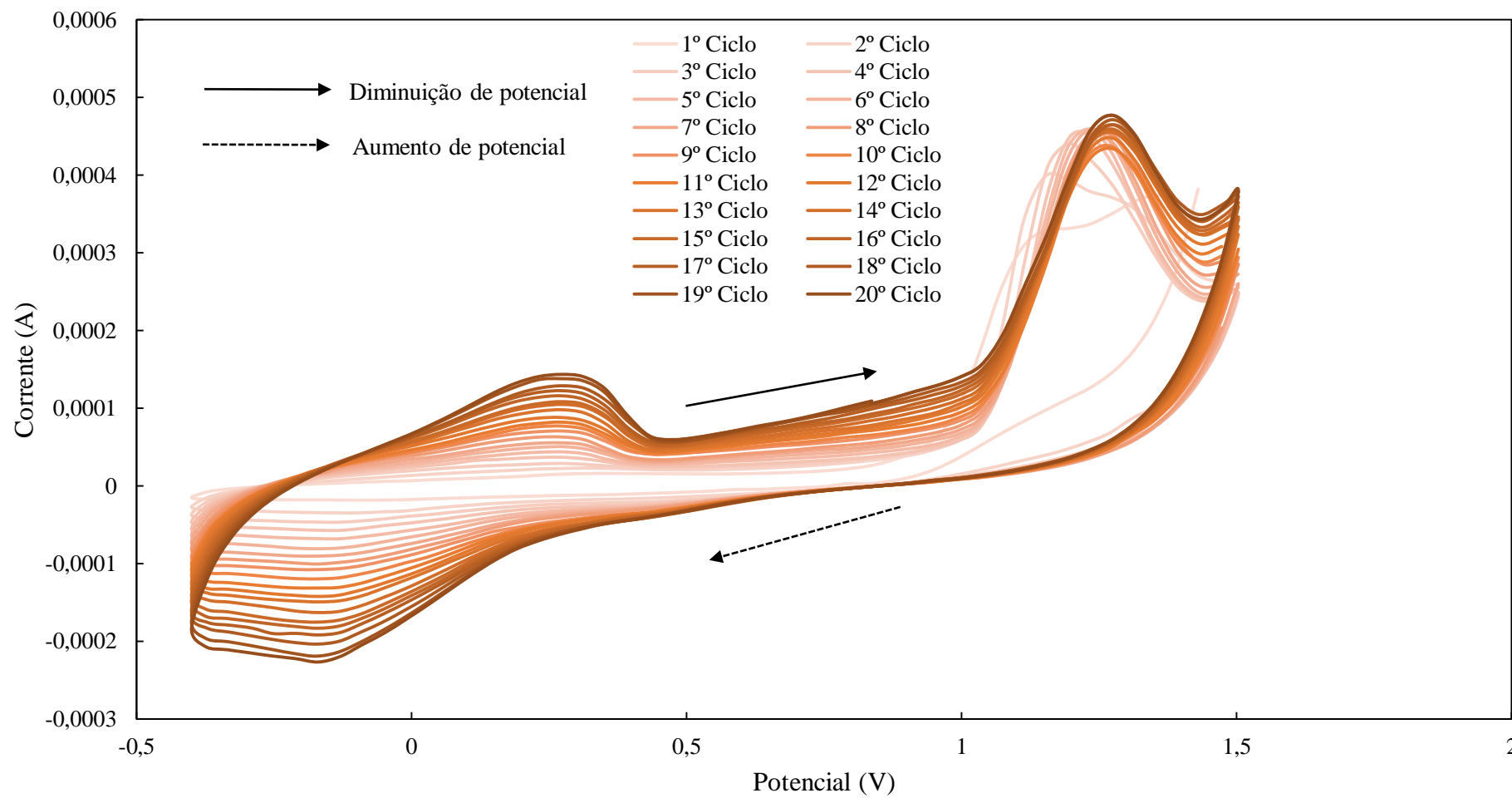
a)



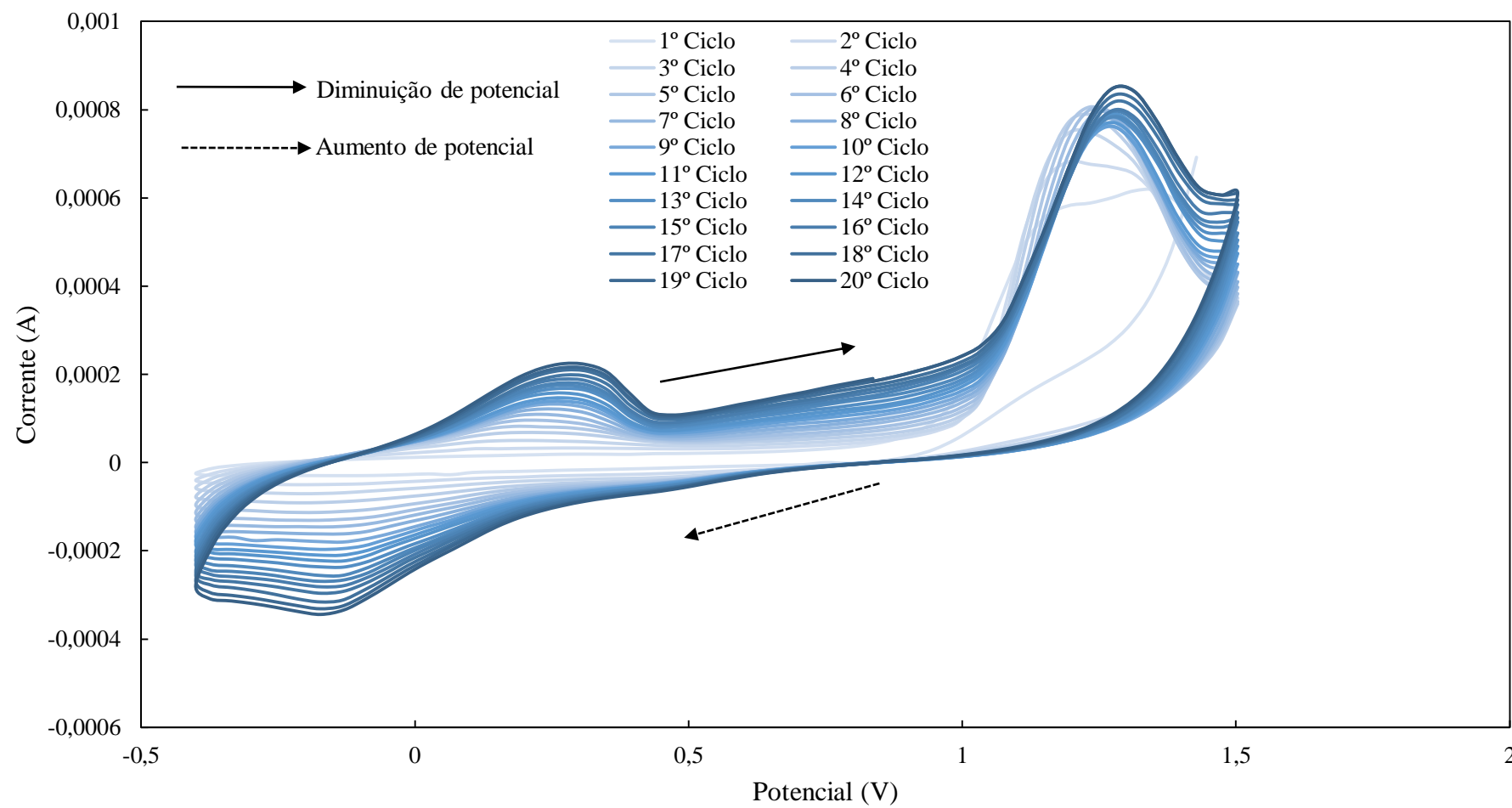
b)



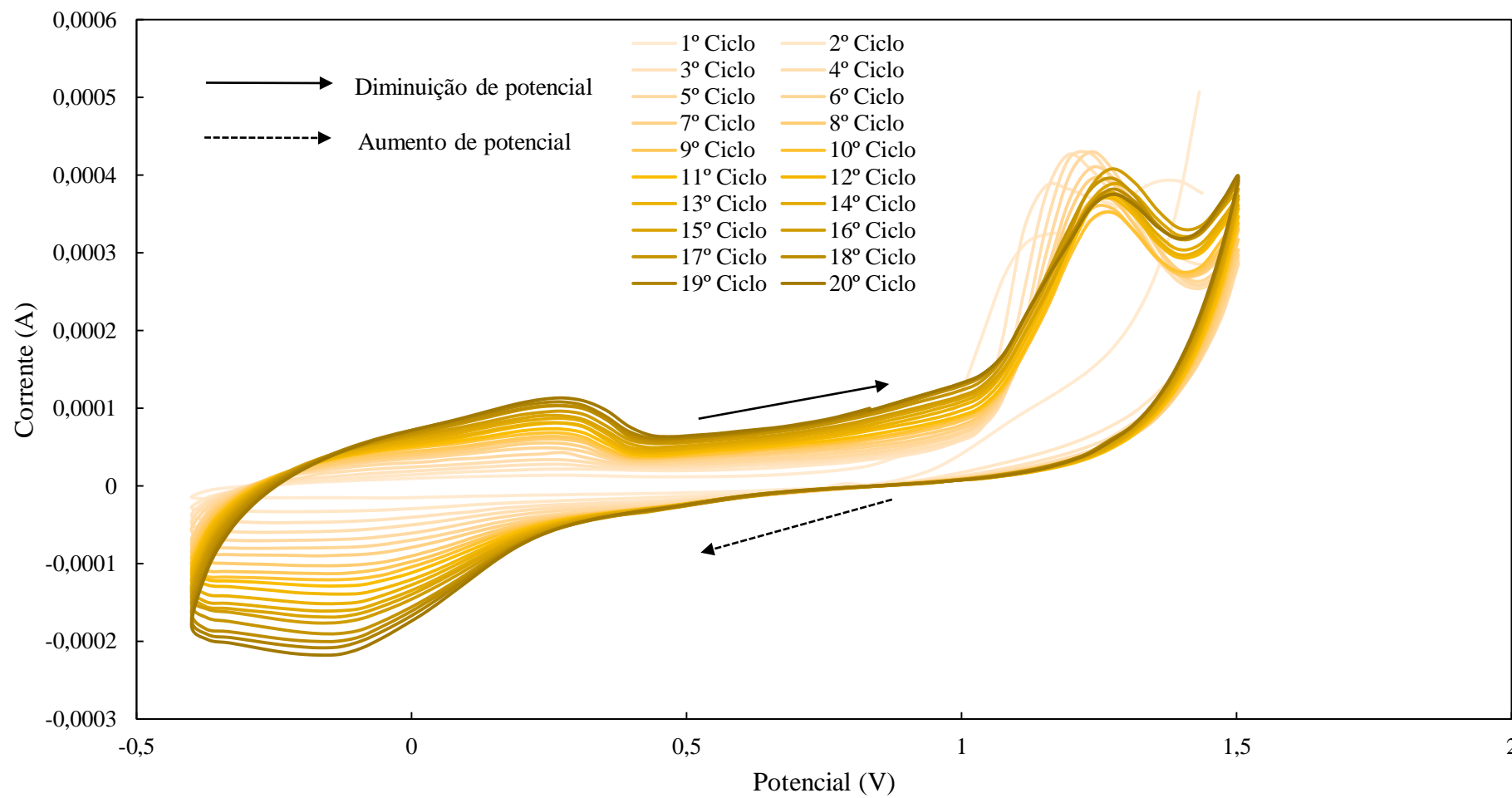
c)



d)



e)



Anexo 5- Tabelas com os resultados obtidos nos testes de condutividade de PEDOT:PSS e PEDOT:PSS interpenetrado em ácido acrílico. A tabela a) apresenta os resultados obtidos para a corrente e resistência do PEDOT:PSS em pó, a tabela b) apresenta os resultados de corrente e resistência obtidos para o PEDOT:PSS interpenetrado num hidrogel de ácido acrílico.

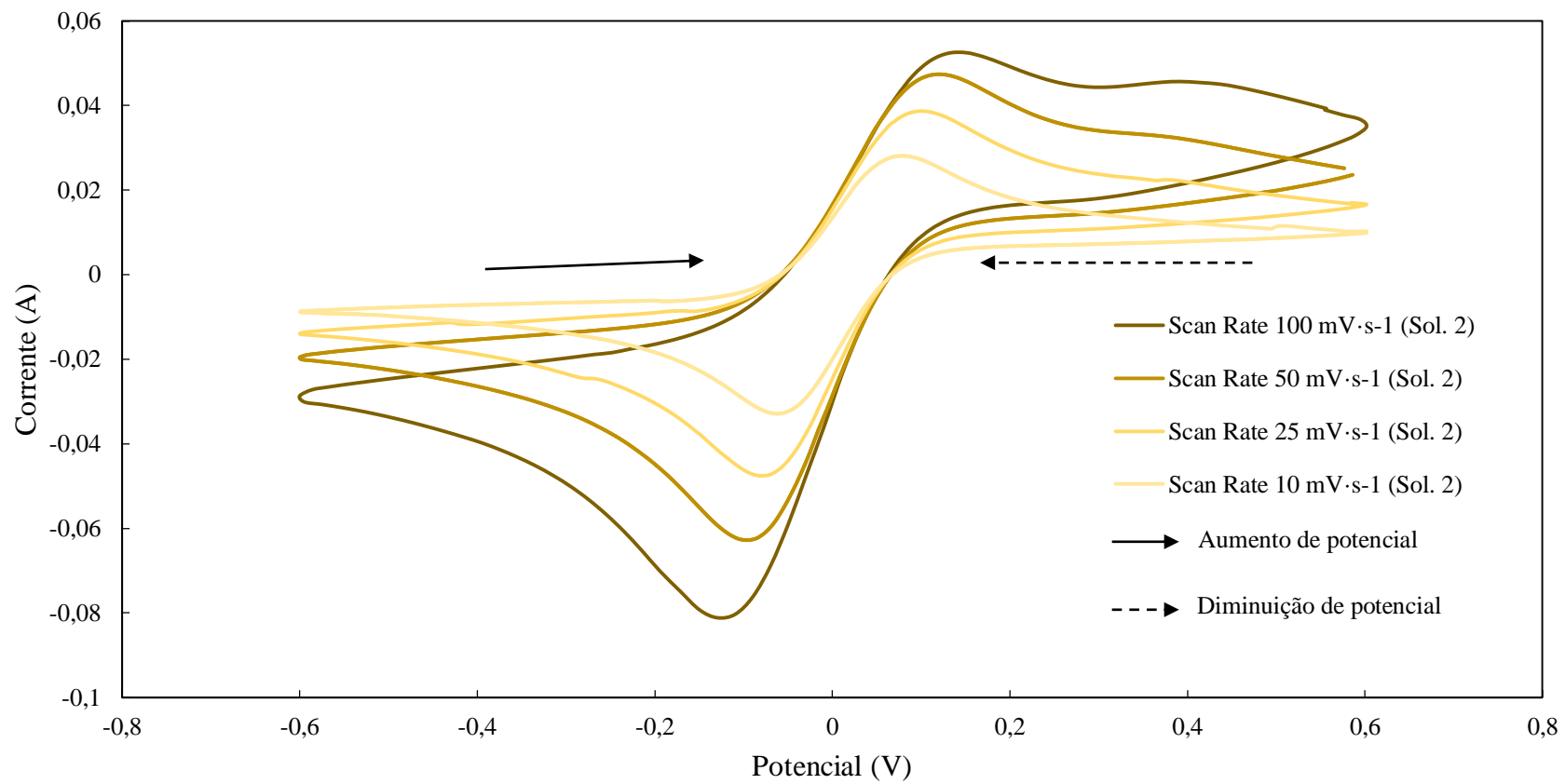
a)

Tensão (V)	Corrente (A)	Resistência (Ω)
0,1	0,00097	103,092
0,3	0,00370	81,0811
0,5	0,00653	76,5697
0,7	0,00817	85,6793
0,9	0,01012	88,9328
1	0,01126	88,8099
1,5	0,01540	97,4026
3	0,02830	106,007
4,5	0,03460	130,058
6	0,05940	101,010
7,5	0,13000	57,6923
8	0,15440	51,8135
9	0,17530	51,3406
10,5	0,21820	48,1210
12	0,26132	45,9207
20	0,48000	41,6667
25	0,61200	40,8497
30	0,75000	40,0000

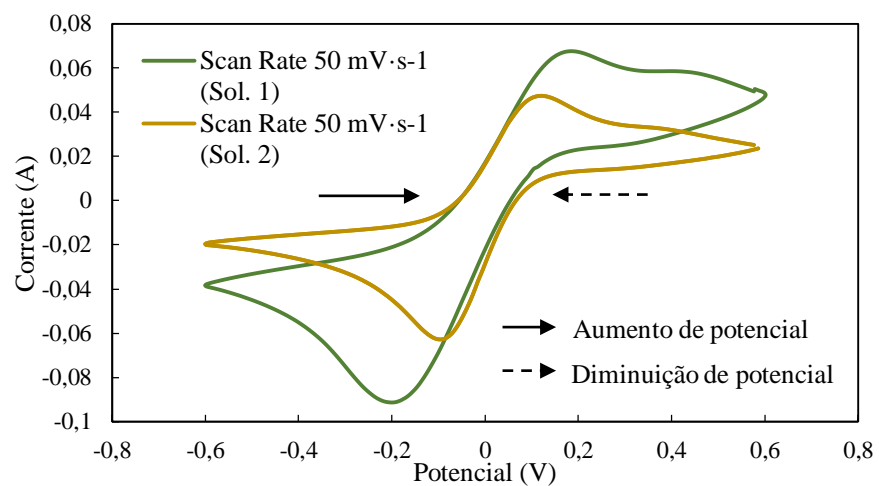
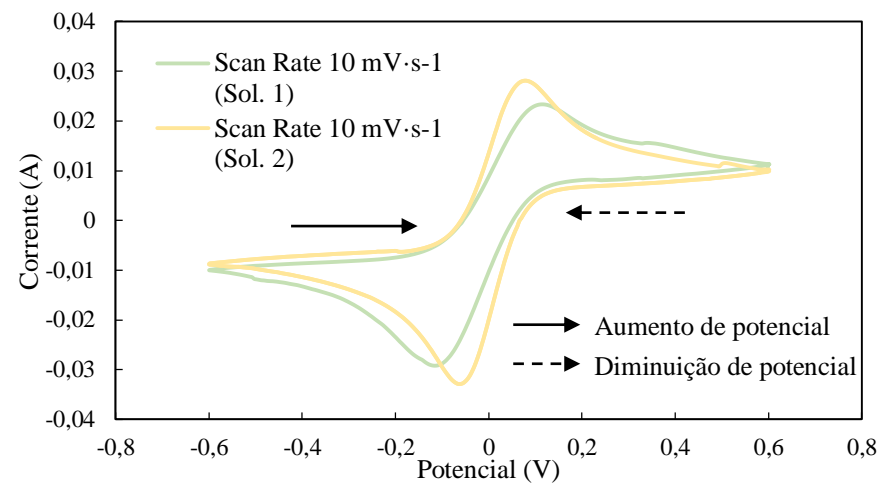
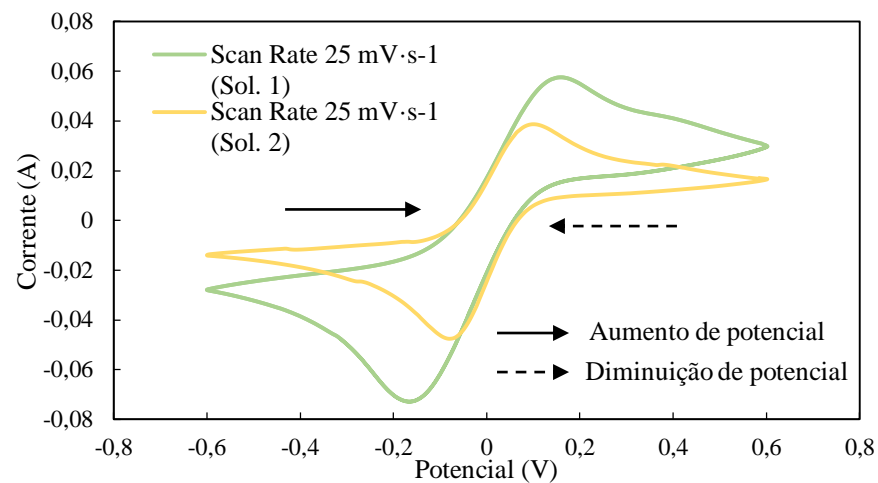
b)

Tensão (V)	Corrente (A)	Resistência (Ω)
0,1	0,00014	714,2857143
0,3	0,00042	714,2857143
0,5	0,00080	625
0,7	0,00117	598,2905983
0,9	0,00158	569,6202532
1	0,00175	571,4285714
1,5	0,00307	488,5993485
3	0,00671	447,0938897
4,5	0,01052	427,756654
6	0,01430	419,5804196
7,5	0,01740	431,0344828
9	0,02170	414,7465438
10,5	0,02540	413,3858268
12	0,02850	421,0526316
20	0,049370	405,1043144
25	0,062180	402,0585397
30	0,076160	393,907563

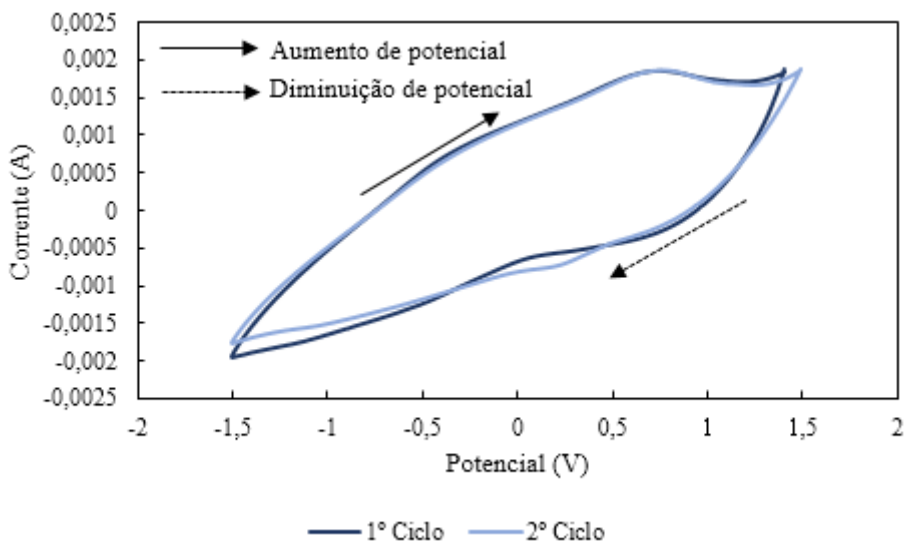
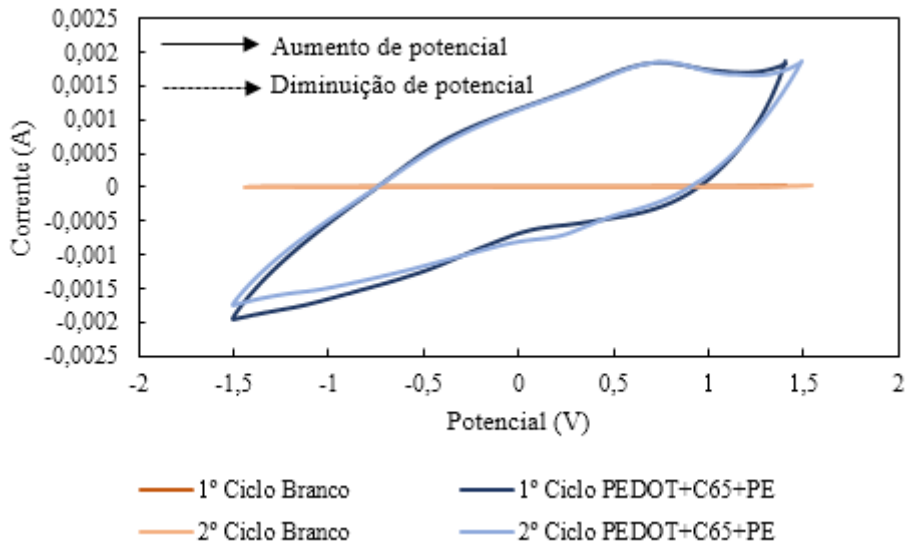
Anexo 6- Variação da forma dos voltamogramas de voltametria cíclica clássica com a variação da velocidade de varrimento da solução S2.

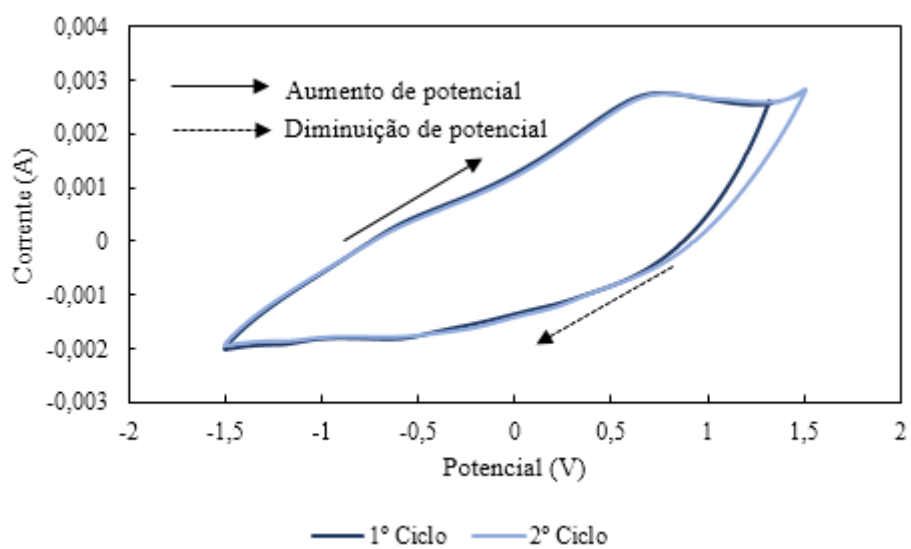
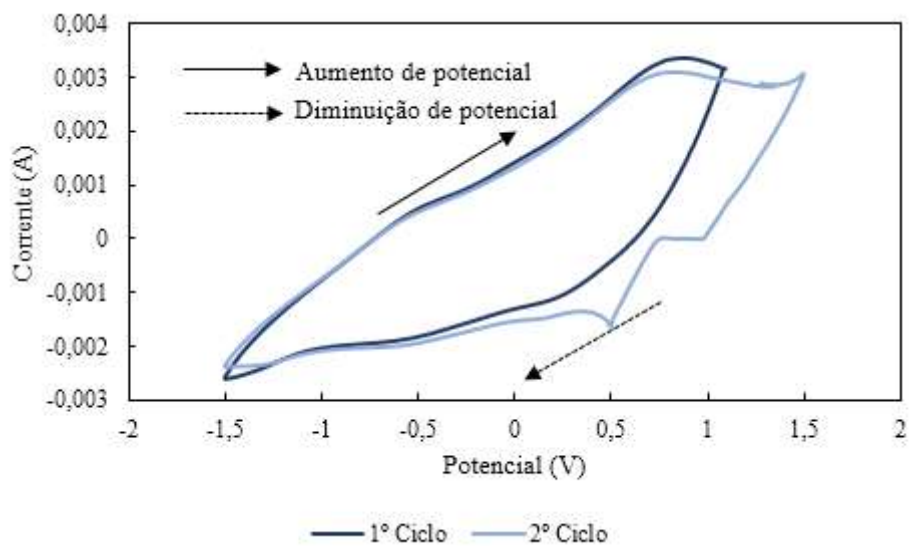


Anexo 7- Variação da forma dos voltamogramas de voltametria cíclica clássica com a variação da velocidade de varrimento com as duas soluções utilizadas.



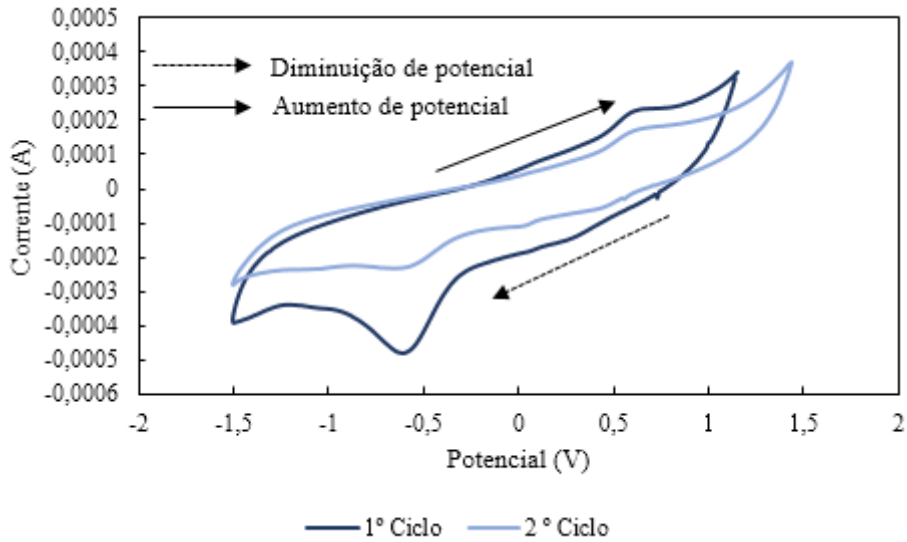
Anexo 8- Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados com PEDOT obtido a partir de polimerização oxidativa com FeCl_3 , incorporado numa pasta de PE e carbono. Foi assim verificada a reprodutibilidade dos testes efetuados.



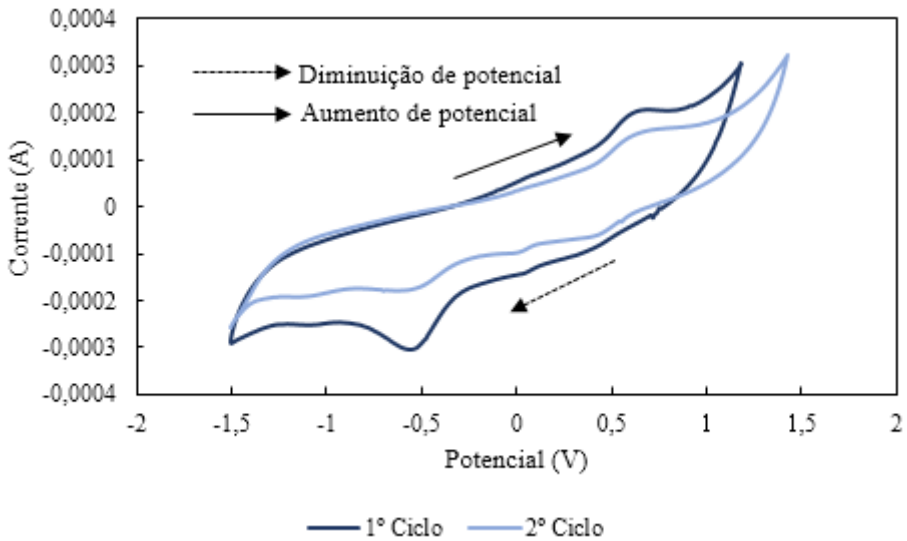


Anexo 9- Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados ao PEDOT:PSS incorporado numa pasta de PE e Carbono C65. Foi assim verificada a reprodutibilidade dos testes efetuados. As imagens a) e b) correspondem à pasta de PEDOT:PSS aplicada no elétrodo de carbono vítreo e as imagens c) e d) correspondem à pasta de PEDOT:PSS aplicada no elétrodo de aço.

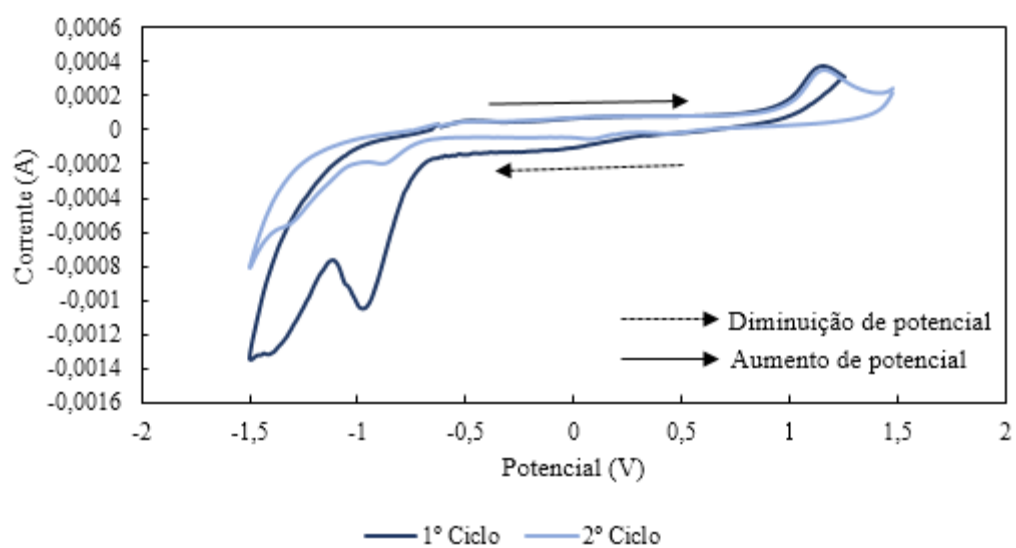
a)



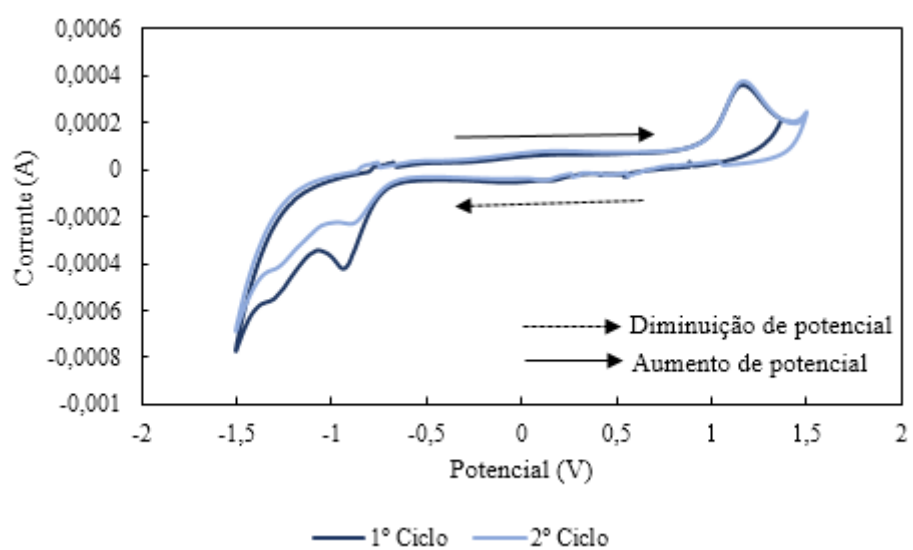
b)



c)

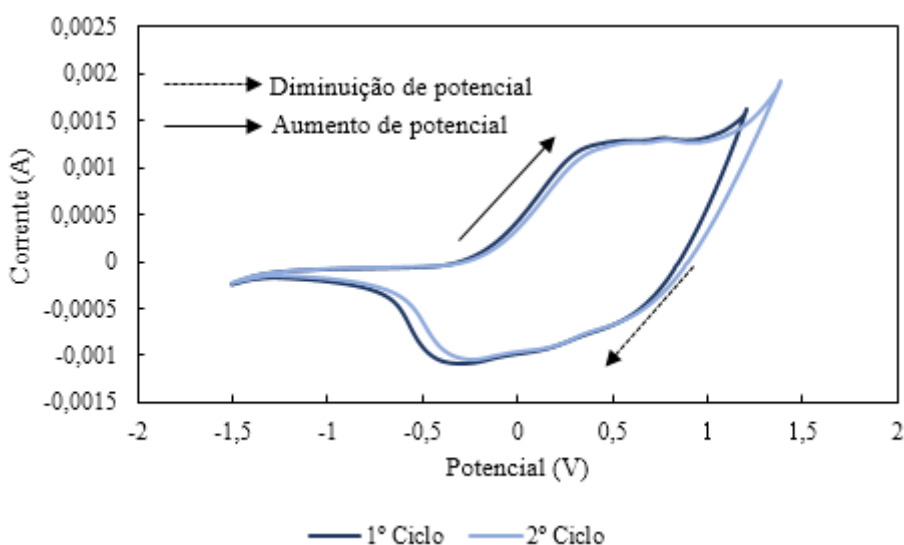


d)

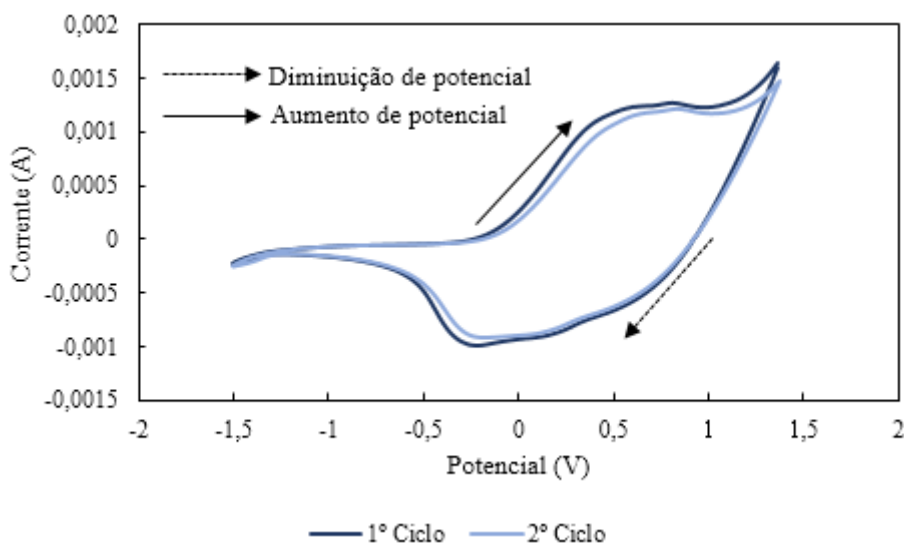


Anexo 10- Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados ao PEDOT:PSS aplicando diretamente a dispersão no elétrodo de carbono vítreo com posterior secagem (imagens a), b) e c)). Voltamogramas obtidos nos restantes testes efetuados ao PEDOT:PSS+DMSO+C65 aplicando diretamente a solução no elétrodo de carbono vítreo com posterior secagem (imagens d), e) e f)). As imagens g) e h) apresentam as comparações entre os testes feitos ao PEDOT:PSS e com PEDOT:PSS+DMSO+C65. Estes testes tiveram como objetivo comprovar a reprodutibilidade dos testes.

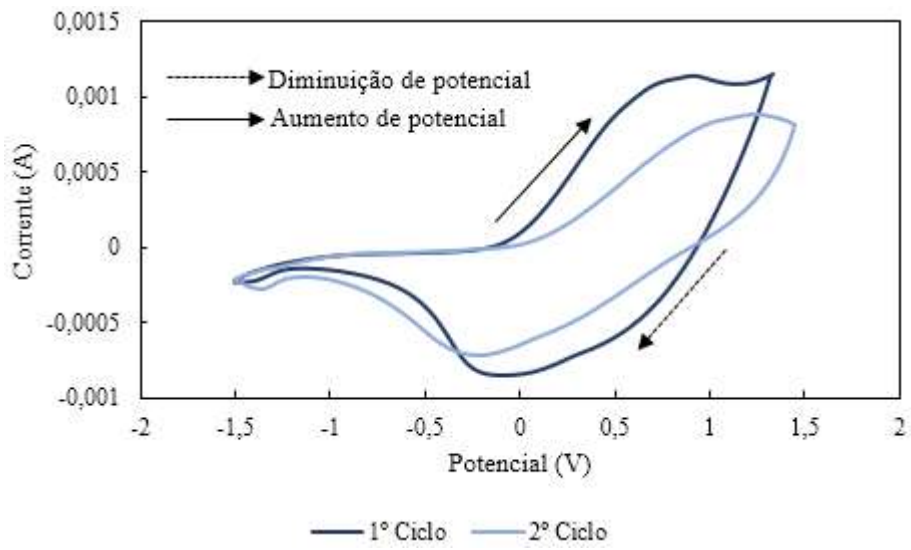
a)



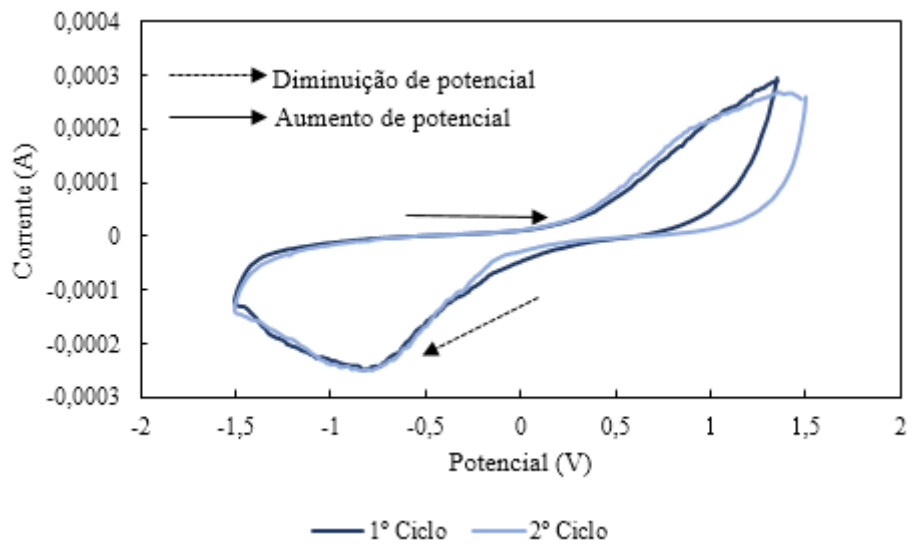
b)



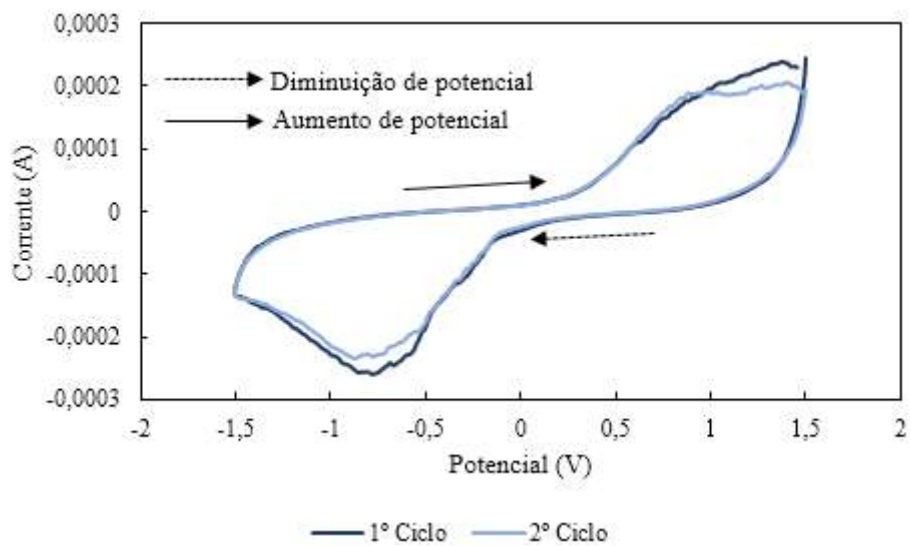
c)



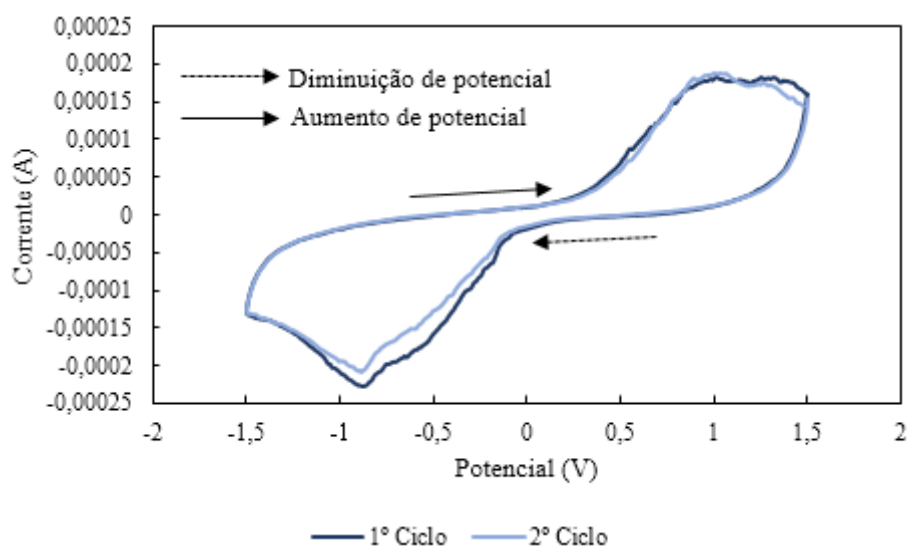
d)



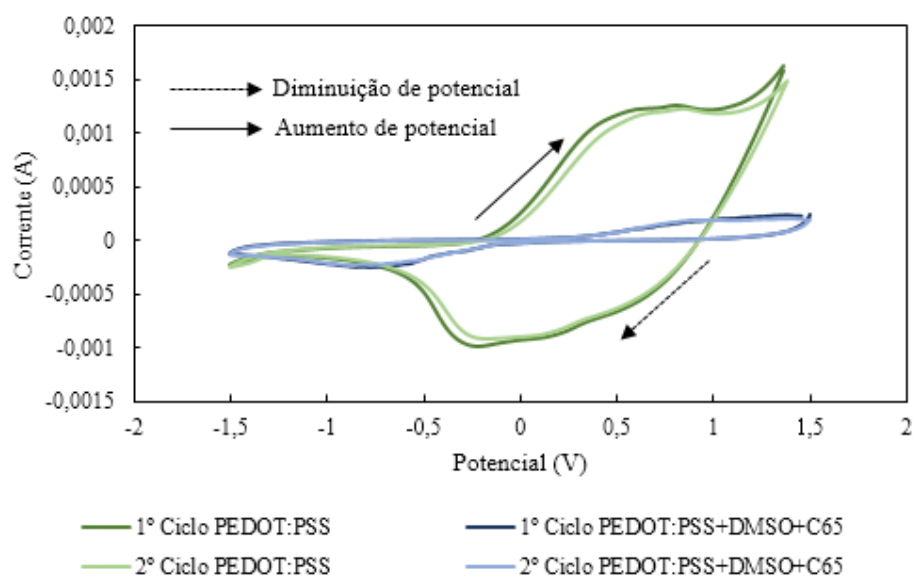
e)



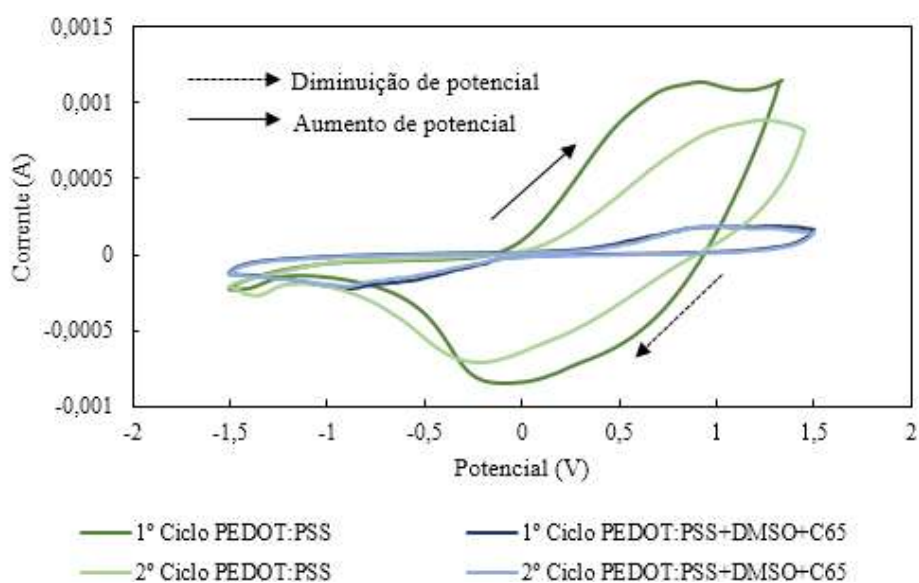
f)



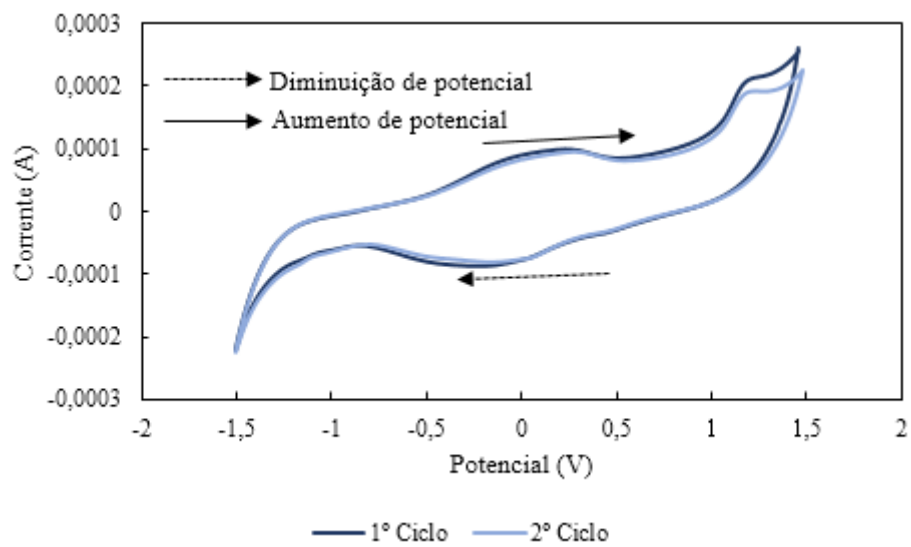
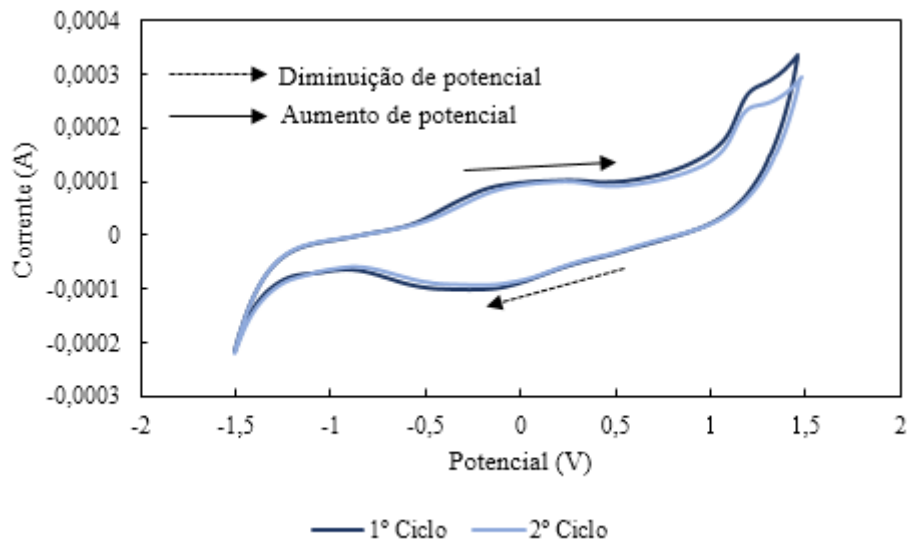
g)

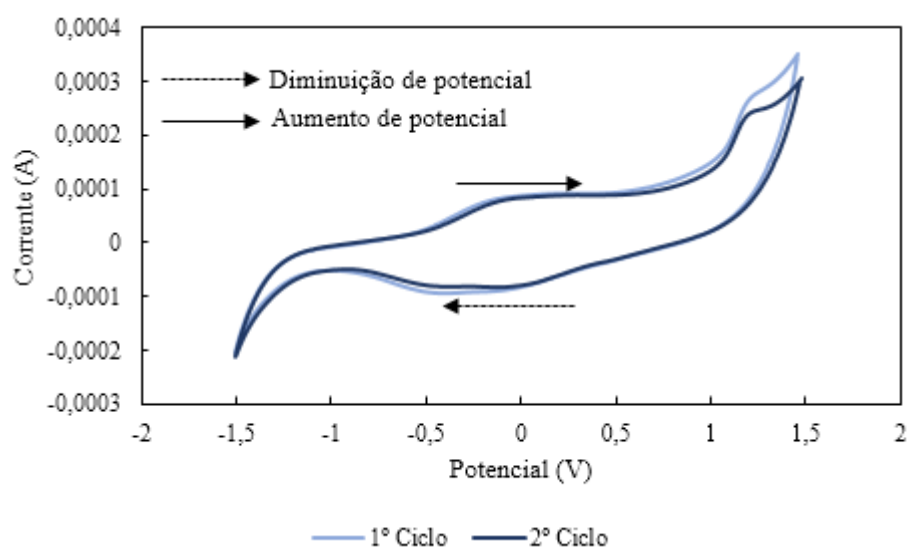
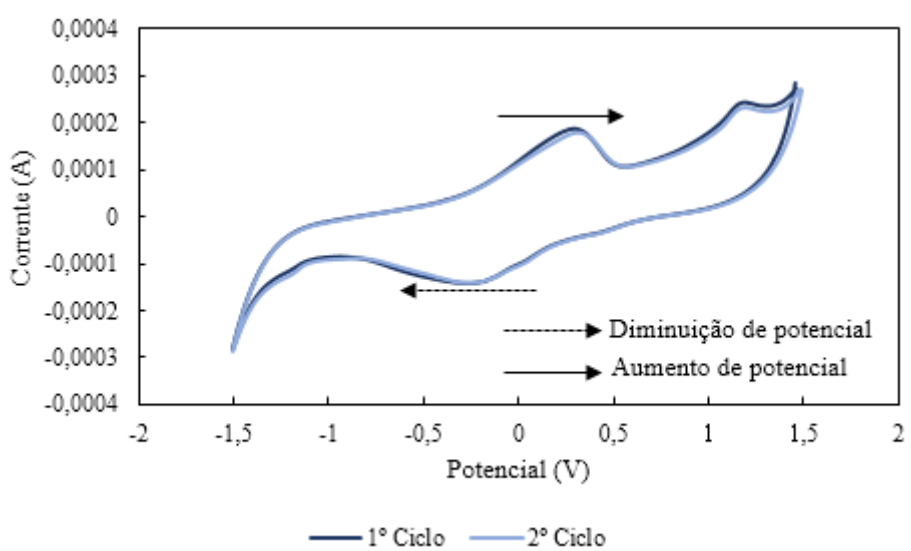
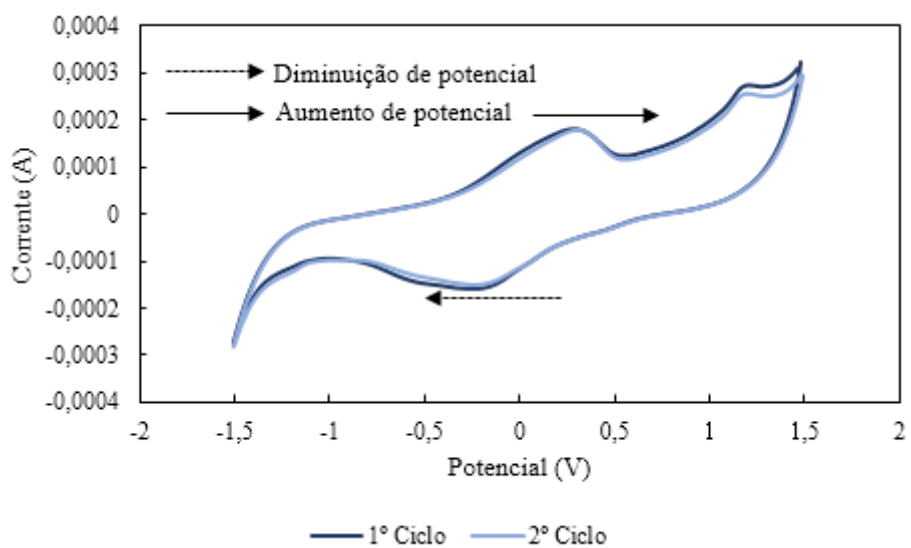


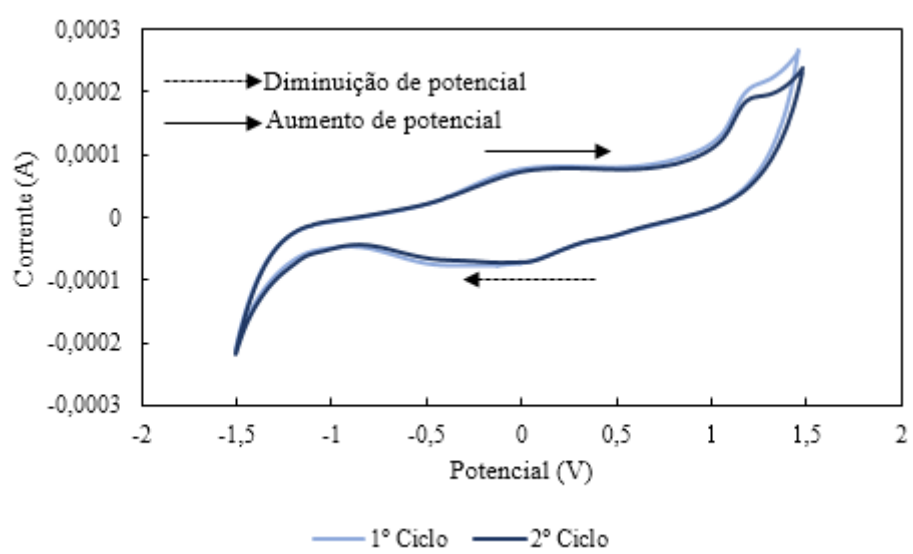
h)



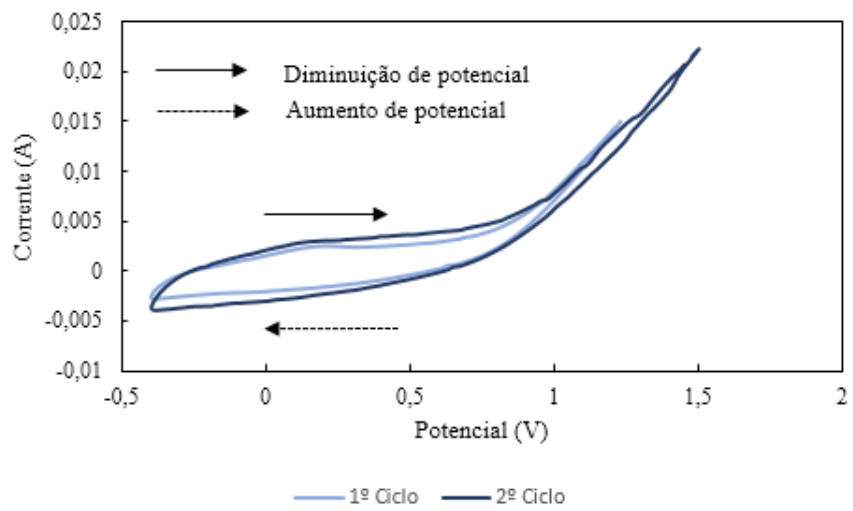
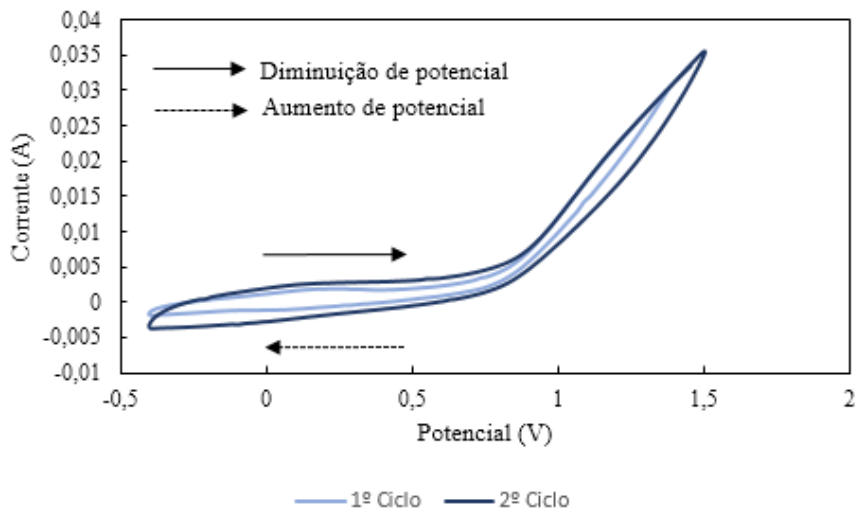
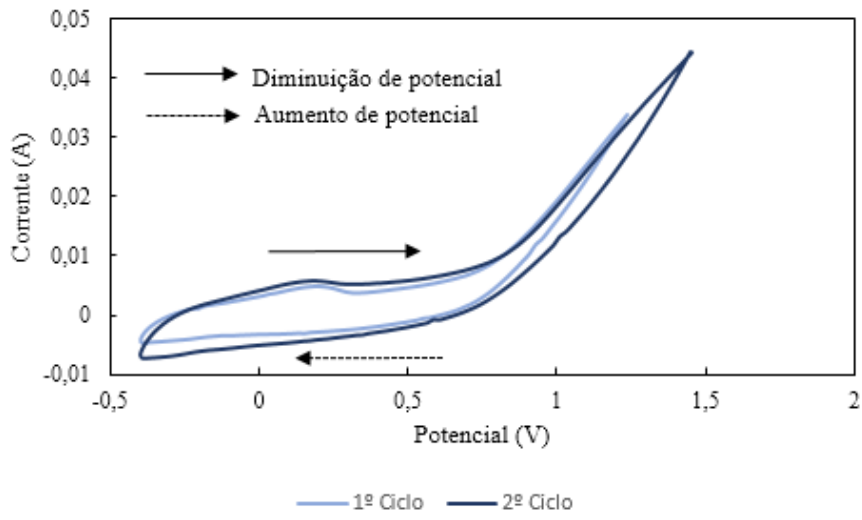
Anexo 11- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados aos elétrodos de aço eletropolimerizados, na segunda experiência. Foram efetuados 3 testes a cada elétrodo para comprovar a sua reprodutibilidade.



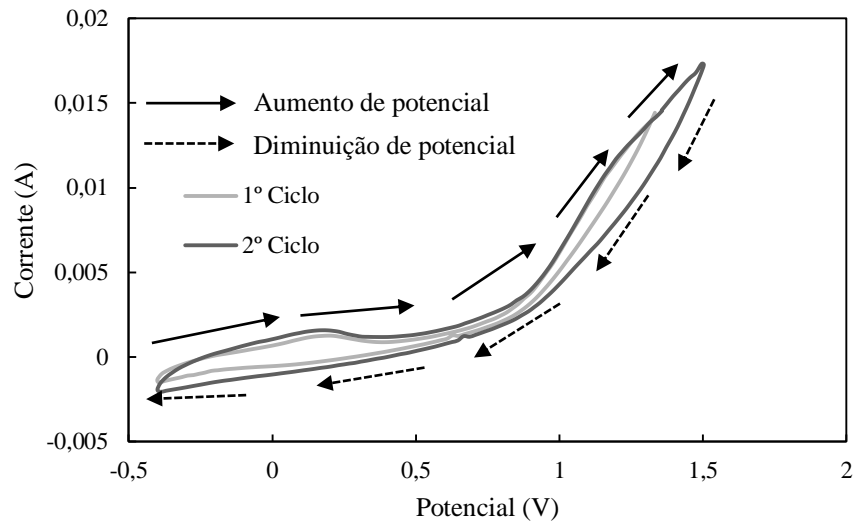
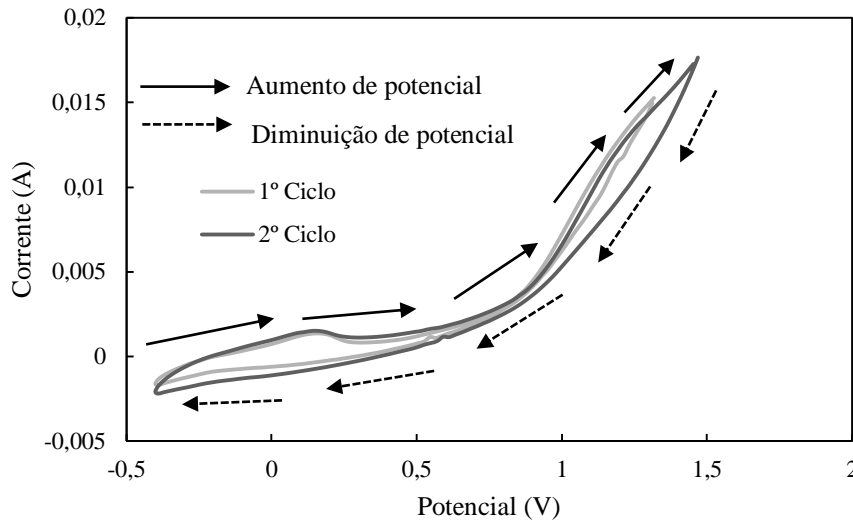
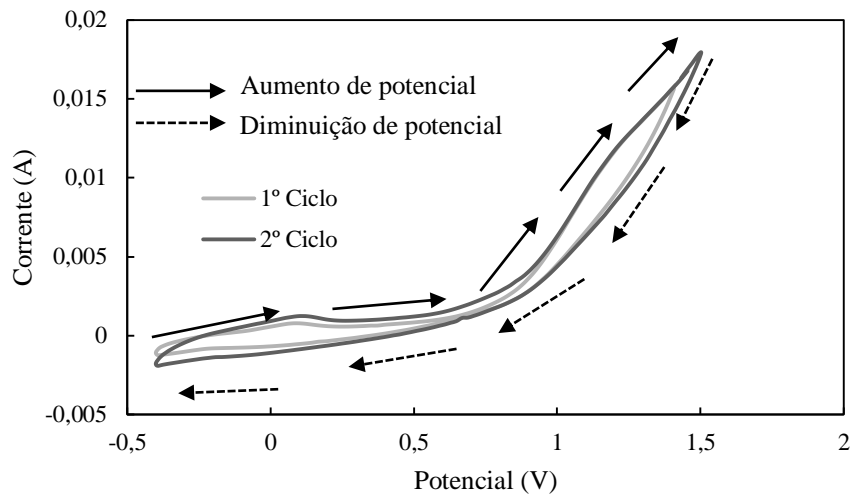




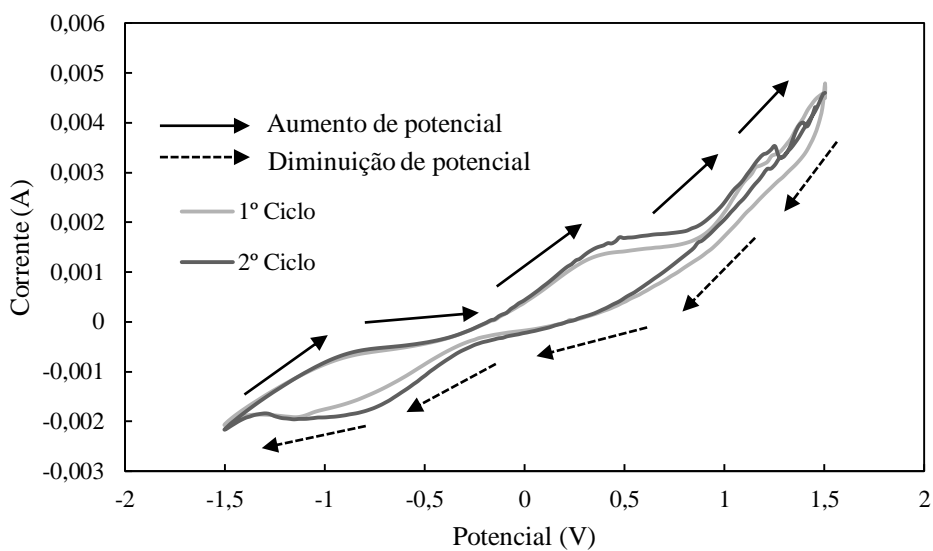
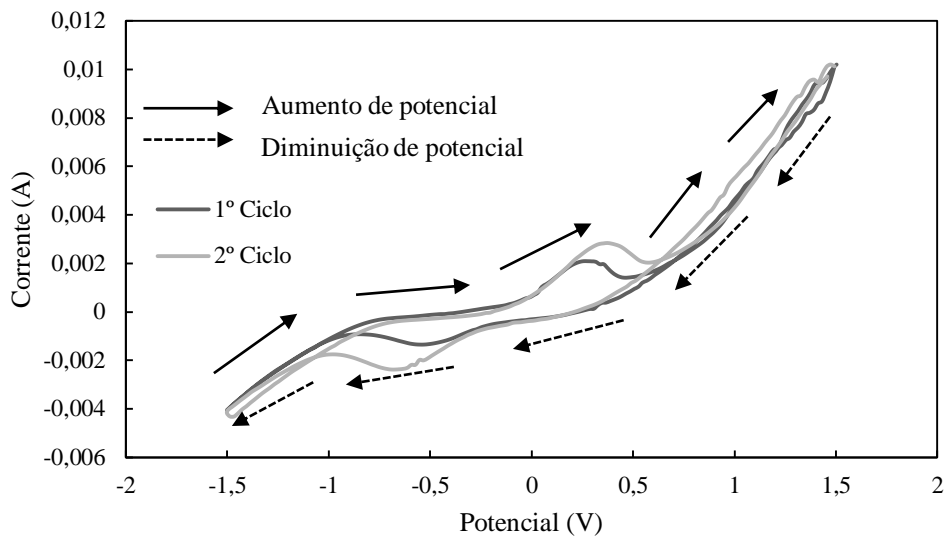
Anexo 12-Voltamogramas obtidos na eletropolimerização do vidro FTO para aplicação nas DSC's artesanais.

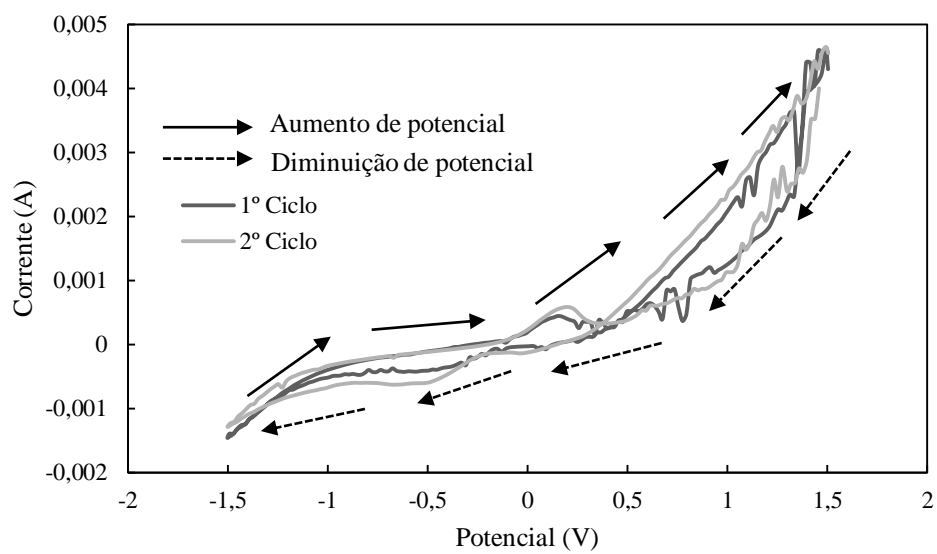


Anexo 13- Voltamogramas obtidos na eletropolimerização dos vidros FTO para as DSC's de área retangular construídas na UPTEC.



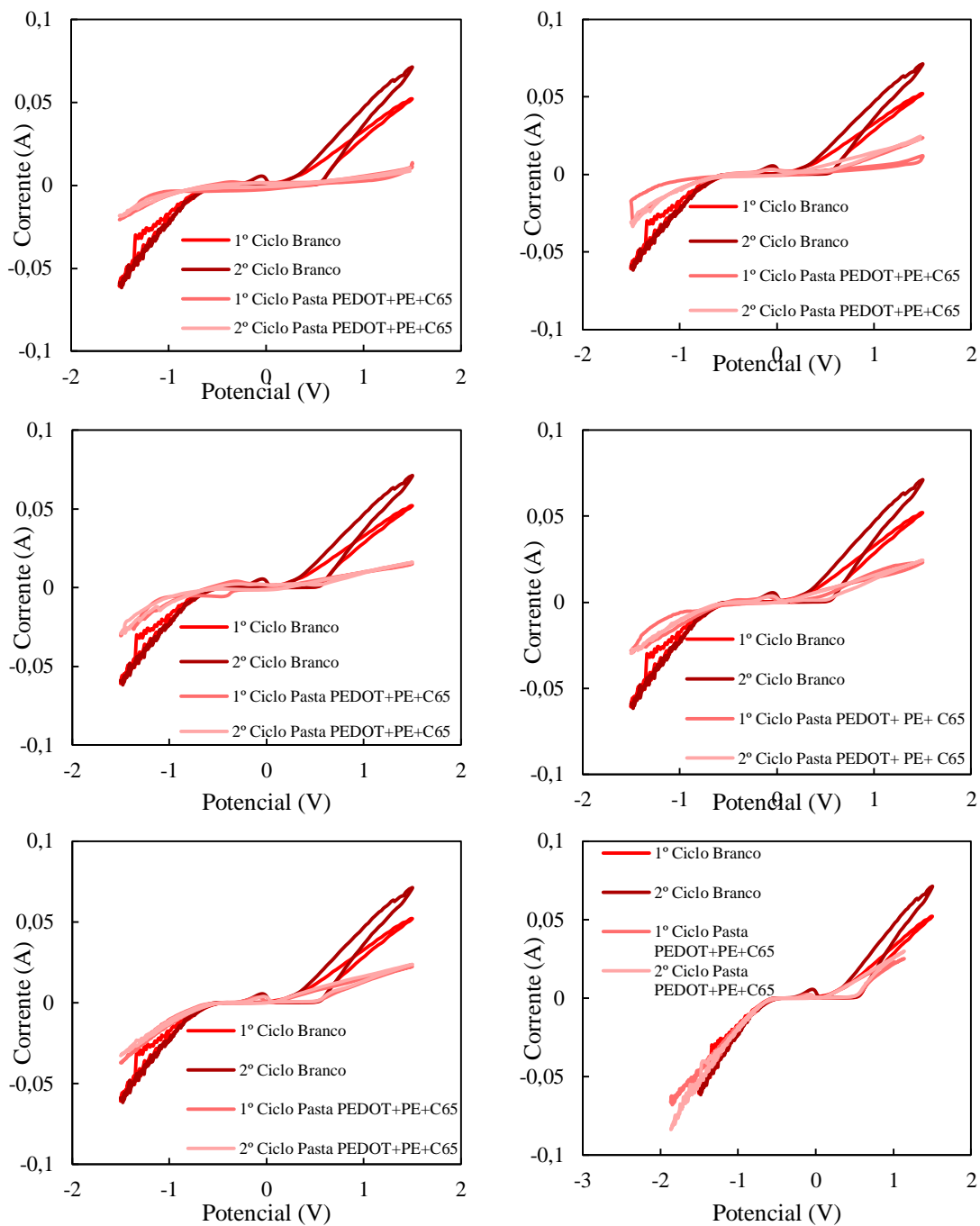
Anexo 14- Voltamogramas obtidos na eletropolimerização dos vidros FTO para as DSC's de área circular construídas na UPTEC.

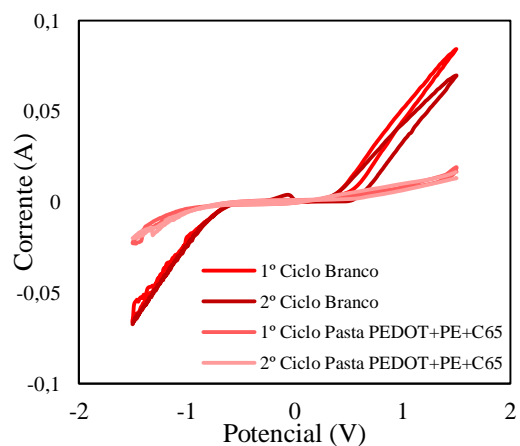
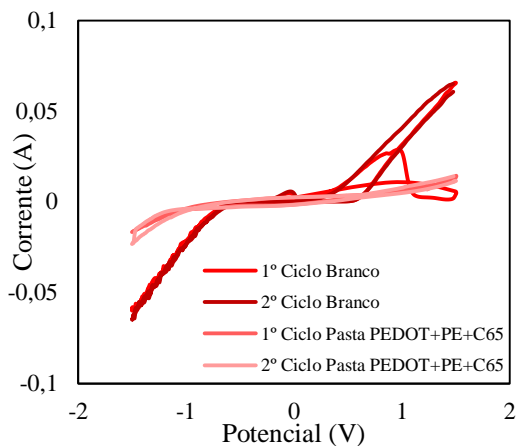
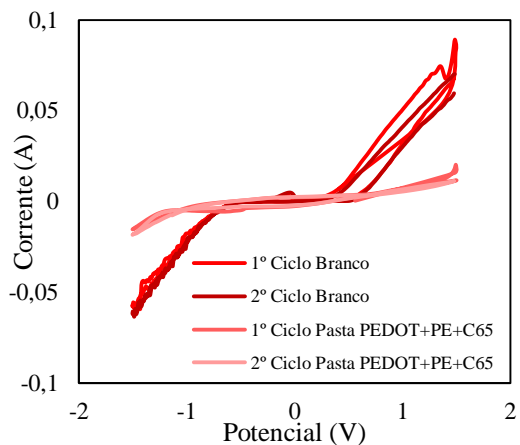
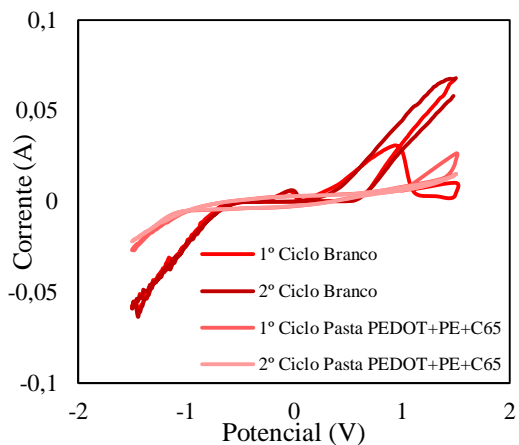
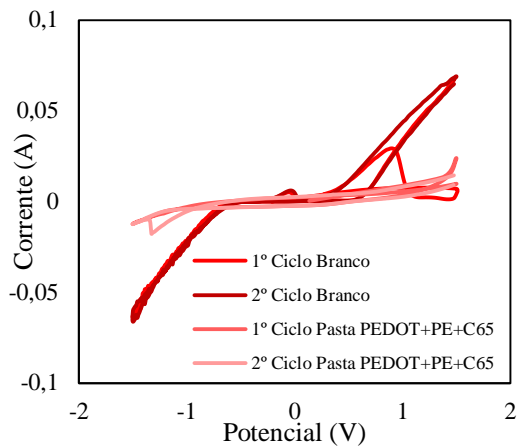
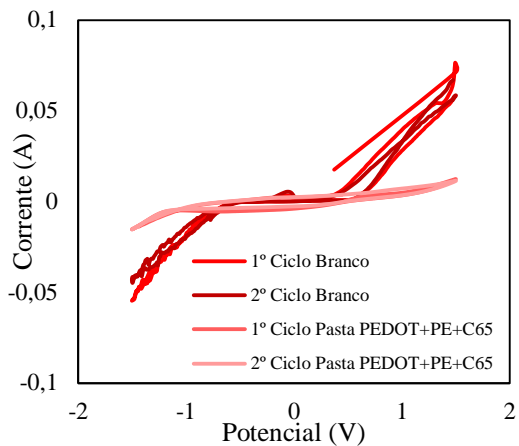




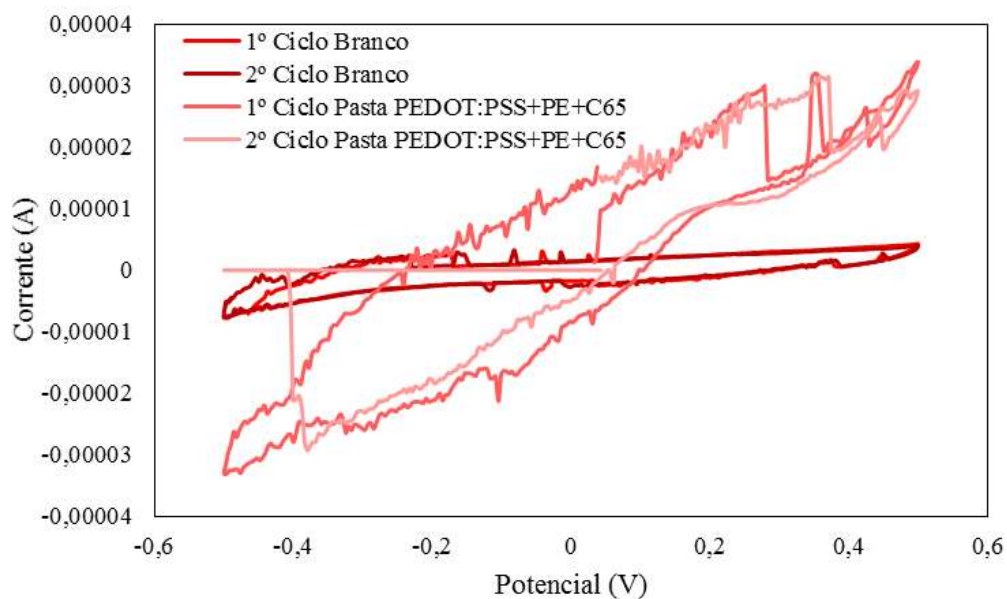
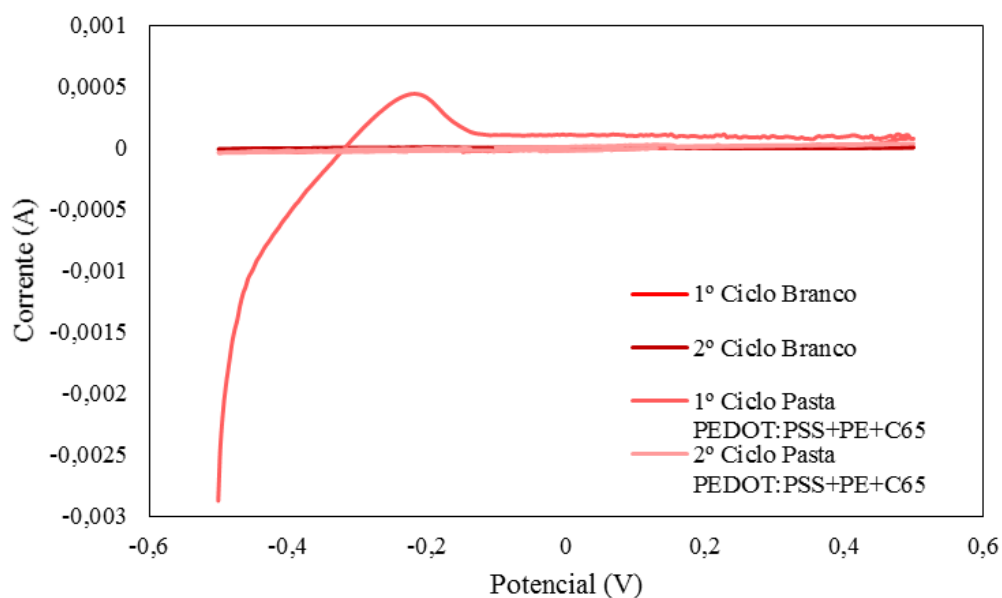
Anexo 15- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados à pasta de PEDOT com PE e Carbono C65, usando o eletrólito de 0,5 M de HCl com 0,1 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ e 0,1 M de FeCl_3 . Pasta aplicada no eletrodo de aço.

Foi aplicado um potencial de -1,5V a 1,5 V a uma velocidade de varrimento de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e usada a seguinte configuração de eletrodos: RE=Ag/AgCl, CE=platina e WE=aço.





Anexo 16- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados à pasta de PEDOT:PSS com PE e Carbono C65, usando como eletrólito água DI com 0,1 M de LiClO₄. Configuração de elétrodos considerada: RE=Ag/AgCl, CE=platina e WE=aço. Velocidade de varrimento de 10 mV·s⁻¹ numa gama de potencial de -0,5 a 0,5 V.



Anexo 17- Voltamogramas obtidos nos testes efetuados com os elétrodos de aço eletropolimerizados da primeira experiência. Os testes foram efetuados num eletrólito de água DI com 0,1M de LiClO₄. Foi considerada a seguinte configuração de elétrodos: RE=Ag/AgCl, CE=carbono vítreo e WE=aço eletropolimerizado.

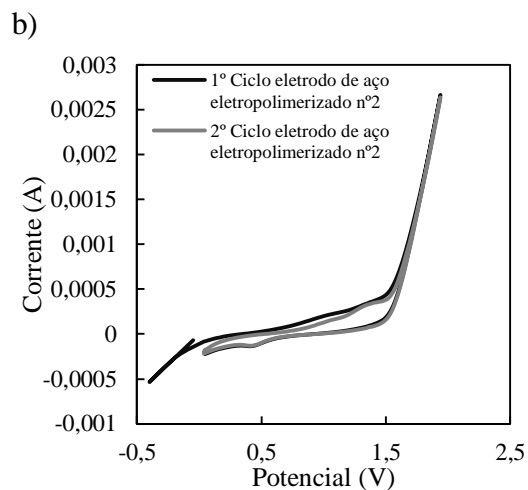
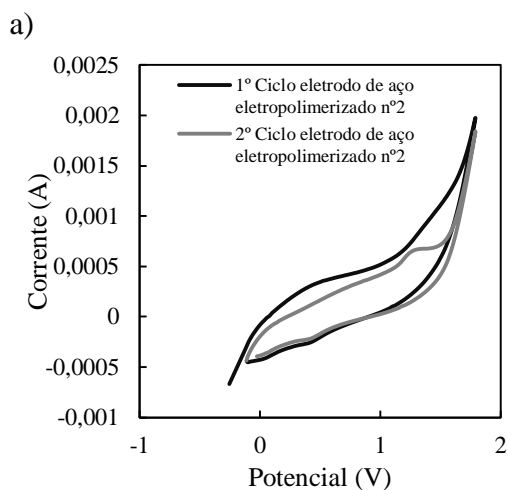
Figuras a), b) e c) com uma gama de potencial de -0,4 V a 1,5 V com uma velocidade de varrimento de 100 mV·s⁻¹.

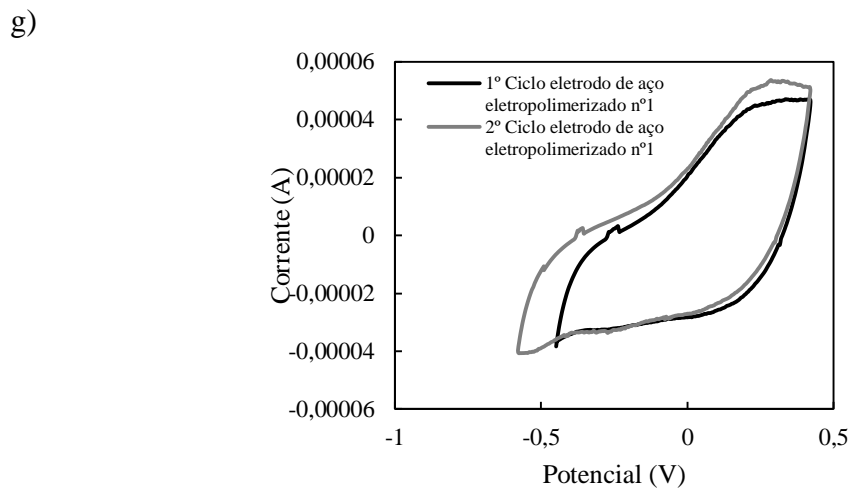
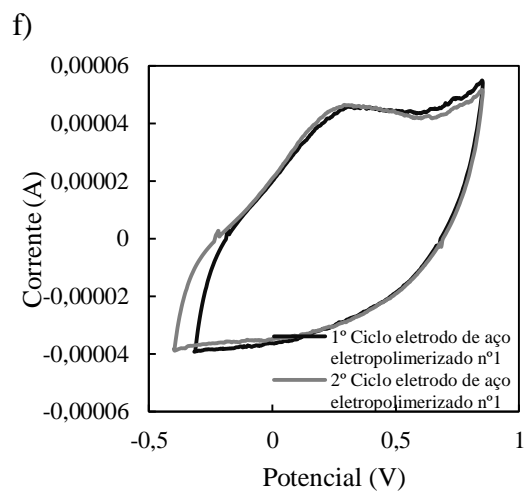
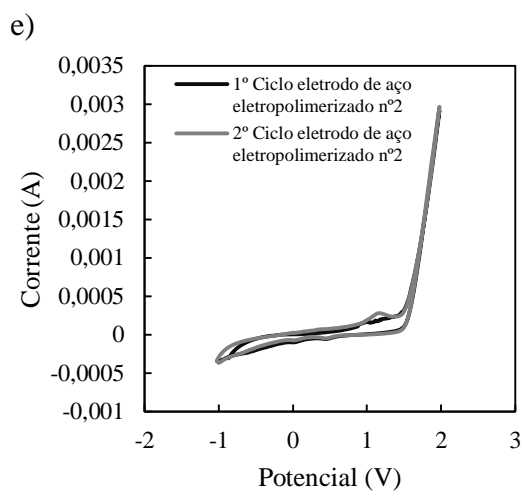
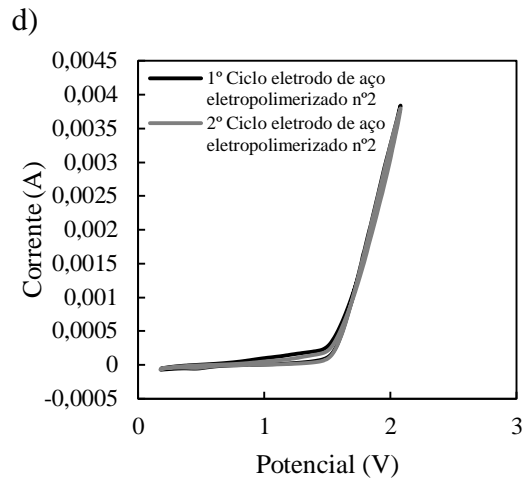
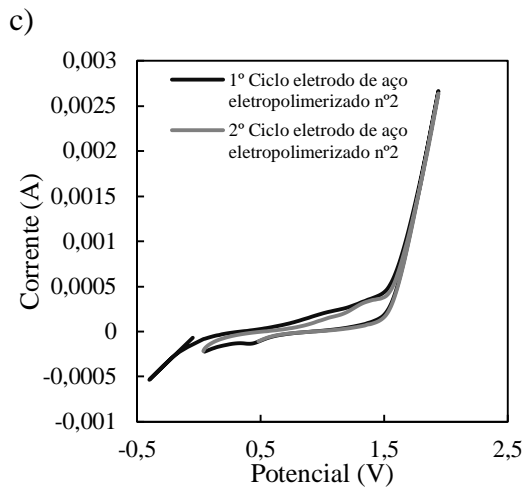
Figura d) com uma gama de potencial de -0,4 V a 1,5 V com uma velocidade de varrimento de 50 mV·s⁻¹.

Figura e) com uma gama de potencial de -1,5 V a 1,5 V com uma velocidade de varrimento de 50 mV·s⁻¹.

Figura f) com uma gama de potencial de -0,75 V a 0,5 V com uma velocidade de varrimento de 10 mV·s⁻¹.

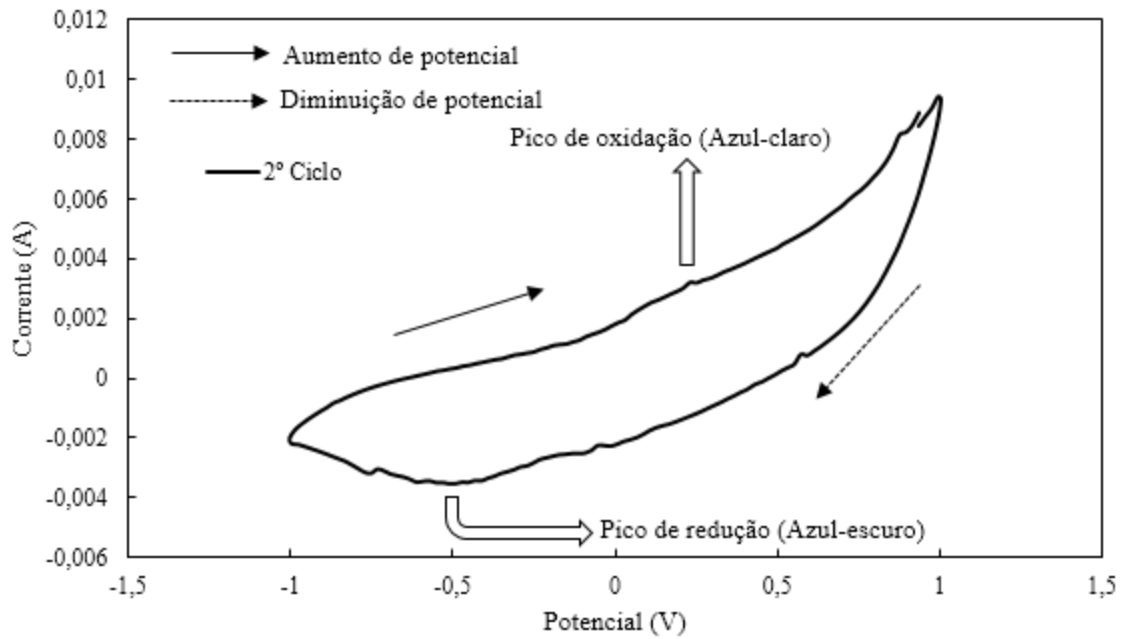
Figura g) com uma gama de potencial de -0,5 V a 0,5 V com uma velocidade de varrimento de 10 mV·s⁻¹.





Anexo 18- Voltamogramas obtidos nos testes de electrocromismo do PEDOT. A figura a) diz respeito ao segundo ciclo efetuado no primeiro teste e a figura b) diz respeito ao primeiro e segundo ciclos do segundo teste efetuado.

a)



b)

