



**ISEL**

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

# **Desenvolvimento de elétrodos transparentes com base em condutores orgânicos para aplicações em dispositivos fotovoltaicos orgânicos**

ANTÓNIO EDUARDO HEITOR ABLÚ

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e  
Biológica

Orientadores:

Doutora Ana Maria de Matos Charas

Doutor Manuel Matos

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutor António Luís Gonçalves de Aguiar

Doutora Maria Paula Alves Robalo

Doutora Ana Maria de Matos Charas

**Setembro de 2022**

## **Agradecimentos**

Nem só de realidades concretas, se descrevem os meses de projeto de investigação passados no grupo “Organic Electronics” do Instituto de Telecomunicações, no Instituto Superior Técnico, nem se explica os novos conhecimentos que adquiri com esta boa experiência.

O percurso feito desde setembro de 2021 até julho de 2022 foi, sem dúvida, uma caminhada muito enriquecedora, não menosprezando, contudo, todas as tarefas desenvolvidas anteriormente ao longo da minha vida académica, licenciatura e mestrado em Engenharia Química e Biológica.

Em especial, deixo o meu maior agradecimento, à orientadora do meu trabalho, Doutora Ana Maria de Matos Charas, primeiro por me ter dado esta excelente oportunidade na minha vida académica e por todo o seu excelente empenho, dedicação, ensinamentos, transmissão de conhecimentos e incentivando sempre para que eu conseguisse fazer muito melhor. Ao meu orientador professor Manuel Matos, do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, agradeço a oportunidade para me integrar no grupo de “Orgânica Eletrónica” do Instituto de Telecomunicações e desenvolver este trabalho.

Agradeço também ao Professor Jorge Morgado por ter disponibilizado os laboratórios para podermos efetuar todo o trabalho.

Agradeço ao professor Luís Santos, do Centro de Química Estrutural, do Instituto Superior Técnico, pela disponibilidade e apoio na determinação de espectros de Raman.

Ao doutor Fábio Garrudo, do grupo “Organic Electronics” do Instituto de Telecomunicações pela disponibilidade e apoio durante a realização das medidas de ângulo de contacto.

Um especial obrigado a todos os colegas, principalmente à Sara Jorge, Cátia Príncipe, Bárbara Oliveira, pela disponibilidade e pela forma como me ajudaram a integrar na equipa, os bons momentos passados e as partilhas feitas, um especial apreço por todos os momentos de convívio e partilha.

Agradeço também à minha família, pela flexibilidade, apoio incondicional e entendimento nesta fase tão relevante da minha vida.

Ao Instituto de Telecomunicações agradeço o acolhimento como bolsista de investigação de mestrado e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelos fundos do projeto SATRAP -PTDC/CTM-REF/28108/2017 – POCI-01-0145-FEDER-028108.

## Resumo

Na área da eletrônica flexível, o desenvolvimento de filmes finos com base em polímeros muito condutores que possam atuar como elétrodos, representa um tópico de grande relevância, devido às propriedades dos polímeros, como o processamento em solução, que permitem fabricar camadas finas sobre substratos flexíveis e com baixo custo. Este trabalho incidiu sobre a otimização das propriedades de filmes finos de PEDOT:PSS (poli(3,4 – etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)), nomeadamente condutividade elétrica e resistência estrutural à água, através da utilização de 3-oxetanol (OxOH) como aditivo na dispersão aquosa de PEDOT:PSS. O PEDOT:PSS destaca-se, de entre os polímeros condutores, pela sua elevada transmitância na região do visível quando na forma de filmes finos (~ 100 nm) e pelo seu processamento em dispersão aquosa. Assim, foram preparados filmes finos com base em misturas de PEDOT:PSSaq. e OxOH, com várias concentrações de OxOH, entre 0,01 e 0,15 g/mL, em substratos de vidro, pelo método de *spin-coating* e as suas propriedades foram estudadas. Verificou-se que, quando imersos em água, os filmes das misturas com 3-oxetanol sofrem reduções nas suas espessuras de apenas de cerca de 20 a 58 %, o que representa uma melhoria muito significativa face aos filmes de PEDOT:PSS puro, que sofrem re-dispersão quase total. Para os filmes das novas misturas, a condutividade superou a dos filmes de PEDOT:PSS puro (1 S/cm) em mais de duas ordens de grandeza, tendo-se obtido valores de condutividade acima de 460 S/cm. Atingiram-se ainda aumentos superiores, através do aumento da temperatura de secagem dos filmes e da imersão dos filmes em água, tendo-se obtido uma condutividade de  $1245 \pm 262$  S/cm para filmes aquecidos a 250 °C durante 10 minutos. Com base em estudos de <sup>1</sup>H-RMN, concluiu-se que o composto 3-oxetanol no meio de PEDOT:PSS reage e forma cadeias poliéter, cujas interações com o PSS deverão provocar segregação das cadeias de PEDOT e originar domínios ordenados deste em que o transporte de cargas elétricas é favorecido. Os aumentos de condutividade obtidos foram também relacionados com alterações conformacionais nos segmentos de cadeias de PEDOT, de estruturas benzenoidais para quinoidais, conforme indicado por espectroscopia de Raman. Por fim, um dos filmes mais condutores e que apresentou maior homogeneidade foi incorporado em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, substituindo o elétrodo transparente, de óxido misto de índio e estanho (ITO). Os dispositivos com o novo elétrodo apresentaram bom desempenho, tendo-se obtido uma redução de apenas 16% na sua eficiência de conversão energética, em relação a dispositivos análogos, com ITO.

Palavras Chave: PEDOT:PSS, polímeros condutores, oxetanos, filmes finos, ITO, OPV.

## **Abstract**

In the area of flexible electronics, the development of thin films based on conducting polymers that can perform as electrodes represents a topic of great relevance, due to the properties of polymers, such as solution processing, which allow the deposition of thin layers on flexible substrates at low cost.

This work focused on the optimization of the properties of PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)) thin films, namely electrical conductivity and structural resistance in water, by using 3-oxetanol (OxOH) as an additive in the PEDOT:PSS aqueous dispersion. PEDOT:PSS stands out among conductive polymers for its high transmittance in the visible region when in the form of thin films (~ 100 nm) and for its processing in aqueous dispersion. Thus, thin films based on mixtures of PEDOT:PSSaq. and OxOH, with various concentrations of OxOH, between 0.01 and 0.15 g/mL, were prepared on glass substrates by the spin-coating method and their properties were studied. It was found that, when immersed in water, the films of the mixtures with 3-oxetanol suffer reductions in their thicknesses of only about 20 to 58 %, which represents a very significant improvement compared with the pure PEDOT:PSS films, which suffer almost total re-dispersion. For the films of the new mixtures, the conductivity exceeded that of the pure PEDOT:PSS films (1 S/cm) by more than two orders of magnitude, with conductivity values above 460 S/cm being obtained. Further increases were achieved by increasing the drying temperature of the films and by immersing the films in water; a conductivity of  $1245 \pm 262$  S/cm was obtained for films heated at 250 °C for 10 minutes. Based on <sup>1</sup>H-MRN studies, it was concluded that the compound 3-oxetanol in PEDOT:PSS medium reacts and forms polyether chains, whose interactions with PSS should cause segregation of PEDOT chains and originate ordered domains in which the transport of electric charges is facilitated. The obtained increases in conductivity were also related to conformational changes in the PEDOT chain segments from benzenoid to quinoid structures, as indicated by Raman spectroscopy. Finally, one of the most conducting formulations, which combined both high conductivity and film homogeneity, was used to prepare films for replacing the transparent, indium-tin oxide (ITO) electrode in organic photovoltaic devices. The devices with the new electrode showed good performance, with a reduction of only 16% in their power conversion efficiency, when compared to analogous devices with ITO.

Keywords: PEDOT:PSS, conducting polymers, oxetane, thin films, ITO, OPV.

## Lista de abreviaturas

BDT - benzoditiofeno

BHJ – heterojunção em massa

FF – *Fill Factor*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

HMO – 3-hidroximetil-3-metil-oxetano

ITIC - 3,9-bis(2-metileno-(3-(1,1-dicianometileno)-indanona))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexilfenil)-ditiemo-[1,2-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']ditiemo

ITO – óxido misto de índio e estanho

$J_{sc}$  – corrente gerada em curto-circuito

LCDs – ecrãs de cristais líquidos

LED – díodo emissor de luz

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

PEDOT - poli(3,4 – etileno dioxitiofeno)

PEDOT:PSS - poli(3,4 – etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)

PSS - poli(estireno sulfonato)

OLEDs – díodos emissores de luz orgânicos

OPV – dispositivos orgânicos fotovoltaicos

ORMOSIL – sílicas orgânicas modificadas

OTFT – transistor de filme fino orgânico

OxOH – 3-oxetanol

PEO – polióxido de etileno

PCE – Eficiência de conversão energética

VdW – Van der Waals

$V_{oc}$  – tensão em circuito aberto

## Índice

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPV)</b>	<b>1</b>
1.1.1 Estrutura de dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPV)	5
1.1.2 Caracterização dos dispositivos solares fotovoltaicos orgânicos	7
<b>1.2 Eléttodos transparentes</b>	<b>9</b>
1.2.1 Óxido de índio e estanho (ITO)	9
1.2.2 O PEDOT:PSS como polímero condutor	11
<b>1.3 PEDOT:PSS:Oxetano em substituição do ITO</b>	<b>14</b>
<b>1.4 Métodos de caracterização dos filmes</b>	<b>17</b>
1.4.1 Método dos 4 pontos (ou medida dos 4 contactos)	17
1.4.2 Perfilometria	18
1.4.3 Microscopia de força atômica (AFM)	19
1.4.3.1 Forças de interação vs distância ponta-amostra	20
1.4.3.2 Modos de operação	21
1.4.4 Espectroscopia de absorção UV-Vis	23
1.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( <sup>1</sup> H-RMN)	24
1.4.6 Método dos ângulos de contacto (molhabilidade)	24
1.4.7 Espectroscopia de Raman	25
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>28</b>
<b>2.1 Tratamento de superfície dos substratos</b>	<b>28</b>
<b>2.2 Preparação de filmes de PEDOT:PSS:OxOH</b>	<b>29</b>
<b>2.3 Métodos de caracterização</b>	<b>30</b>
2.3.1 Medidas de condutividade elétrica	30
2.3.2 Medidas de espessuras	32
2.3.3 Microscopia de Força atômica	32
2.3.4 Medidas de Transmitância	32
2.3.5 Espectroscopia de Raman	33
2.3.6 <sup>1</sup> H-RMN	33
2.3.7 Ângulos de contacto	33
2.3.8 Fabrico e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos	33

3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1	Resistência dos filmes à água	35
3.2	Transmitância dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH	36
3.3	Condutividade elétrica	40
3.4	Análise topográfica	45
3.5	Reatividade do OxOH no meio de PEDOT:PSS	56
3.6	Espectroscopia de RAMAN	66
3.7	Estudos de Molhabilidade	71
3.8	Filmes de PEDOT:PSS:OxOH como eléctrodo transparente em dispositivos orgânicos fotovoltaicos	74
4.	CONCLUSÕES	77
	COMUNICAÇÕES E PUBLICAÇÕES EM QUE O TRABALHO FOI APRESENTADO	79
	REFERÊNCIAS	81
	ANEXO	85

## 1. Introdução

### 1.1 Dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPV)

A capacidade dos materiais orgânicos com conjugação  $\pi$  (formados por cadeias de átomos de carbono nas quais as ligações químicas entre átomos de carbono adjacentes são alternadas, entre ligações simples e ligações duplas) absorverem e emitirem luz e de realizarem transporte de carga torna-os atrativos para diversas aplicações em dispositivos optoelectrónicos de camada fina, como díodos emissores de luz (LEDs), dispositivos fotovoltaicos, fotodetetores e transístores.<sup>[1]</sup>

Contudo, apesar do seu potencial e progressivo desenvolvimento, a integração destes materiais orgânicos na eletrónica atual tem enfrentado importantes desafios, apesar de já ter resultado em exemplos de grande sucesso. O maior exemplo de sucesso são os díodos orgânicos emissores de luz (*Organic Light-emitting Diodes*, OLEDs), com as suas propriedades óticas excelentes, como o elevado contraste, que revolucionaram a indústria dos ecrãs, das televisões e smartphones. Por outro lado, outras aplicações da orgânica eletrónica como os dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPV) e os transístores orgânicos de filme fino (*Organic Thin Film Transistor*, OTFT), apesar das suas semelhanças com a tecnologia OLED, não atingiram, até ao momento, o mesmo sucesso fora da investigação académica.

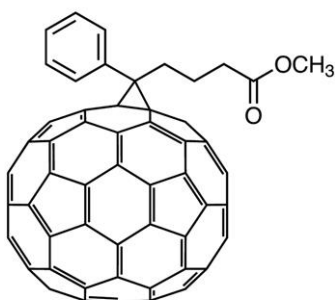
A tecnologia solar fotovoltaica que recorre a compostos semicondutores orgânicos, comumente designada por OPV (*Organic Photovoltaics*), para o processo de criação de cargas elétricas a partir da absorção de fotões apresenta-se, nos dias de hoje, como uma alternativa muito promissora à tecnologia convencional, com base no elemento de silício, sobretudo devido ao seu potencial para o fabrico de dispositivos mecanicamente flexíveis, semi-transparentes e mais finos e leves. Estas características possibilitam uma panóplia de novas aplicações, como dispositivos integrados na construção (*integrated building systems*), em especial de edifícios com telhados ou paredes curvas, janelas geradoras de energia, tecnologias de transporte e de dispositivos vestíveis. Para além disso, os dispositivos OPV utilizam como componentes foto-ativos (absorvedores de luz e geradores de carga elétrica) compostos não tóxicos que são habitualmente processadas em solução como filmes ultrafinos (<100 nm) a baixas temperaturas (25-100 °C), necessitando de pequenas quantidades de material.<sup>[1]</sup>

O comportamento semicondutor em compostos orgânicos é característico de materiais onde existe uma forte sobreposição de orbitais moleculares  $\pi$  que leva à deslocalização eletrônica ao longo de vários átomos de carbono. Estes materiais são normalmente processados como filmes finos, que por sua vez podem ser preparados por sublimação ou por processos de solução, como o *spin-coating* ou o *spray-coating*. Os polímeros conjugados, formados por cadeias de átomos de carbono com conjugação  $\pi$ , representam a classe de materiais orgânicos conjugados que oferece melhor processamento em solução. Tal é devido à facilidade com que a sua solubilidade é afetada pela sua estrutura química, em particular pela introdução de grupos flexíveis laterais nas cadeias conjugadas, como cadeias alquílicas longas. Estes materiais podem assim ser usados como «tintas» em técnicas de impressão de alto rendimento e baixo custo e permitem o fabrico de dispositivos de áreas consideráveis. A possibilidade de modificação das propriedades dos materiais orgânicos através do design molecular, é outra vantagem associada à exploração destes materiais na eletrônica e na produção de células solares. Isto quer dizer que é possível «afinar» as propriedades óticas e elétricas destes materiais através da modificação da sua estrutura química e consequentemente otimizar a *performance* dos dispositivos.<sup>[2]</sup>

Apesar da atratividade da sua comercialização e os progressos realizados nas últimas duas décadas, o estado atual das células solares orgânicas é que os dispositivos de grande área e com potencial comercial ainda apresentam eficiências inferiores quando comparadas com as células feitas de materiais inorgânicos convencionais (de silício). As eficiências mais altas para os dispositivos OPV são normalmente alcançadas em dispositivos formados por uma camada foto-ativa que consiste em dois materiais semicondutores organizados numa “heterojunção em massa” (*Bulk-heterojunction*, BHJ), sendo até agora a melhor configuração para a camada ativa. Esta consiste numa rede interligada de dois semicondutores orgânicos, em que um atua como doador (D) e o outro como aceitador (A) de elétrons. Estes materiais são normalmente polímeros, “moléculas pequenas” ou derivados de fulerenos. As características morfológicas da camada orgânica, designadamente a distribuição, dimensão e forma dos domínios formados pelo doador e aceitador e o grau de interpenetração dos mesmos têm um papel importante no processo de recolha de luz e de geração e transporte de cargas elétricas, pelo que não só a natureza química dos materiais, mas também a sua organização na camada foto-ativa afeta o desempenho do dispositivo e a sua eficiência. Em particular, os estados excitados gerados nos compostos orgânicos, formados por absorção de fótons, denominados por excitações, que consistem em pares elétron-buraco fortemente ligados, têm de aceder à interface entre os domínios de doador e de

aceitador para que ocorra a sua dissociação em portadores de carga livres (que serão recolhidos nos elétrodos e resultarão em corrente elétrica no circuito externo). Dado que o comprimento médio de difusão dos excitões em composto orgânicos é muito curto, da ordem de poucos nanômetros, é então crucial que a morfologia da camada orgânica ativa seja estruturada à nano-escala de modo a permitir a eficiente dissociação do excitão para um eficiente transporte de cargas livres.<sup>[1,3,4]</sup>

No âmbito do desenvolvimento de materiais orgânicos ativos para dispositivos OPV, os fulerenos, nomeadamente o PC70BM (Figura 1) são dos mais explorados como aceitadores de eletrões.<sup>[2,3]</sup>

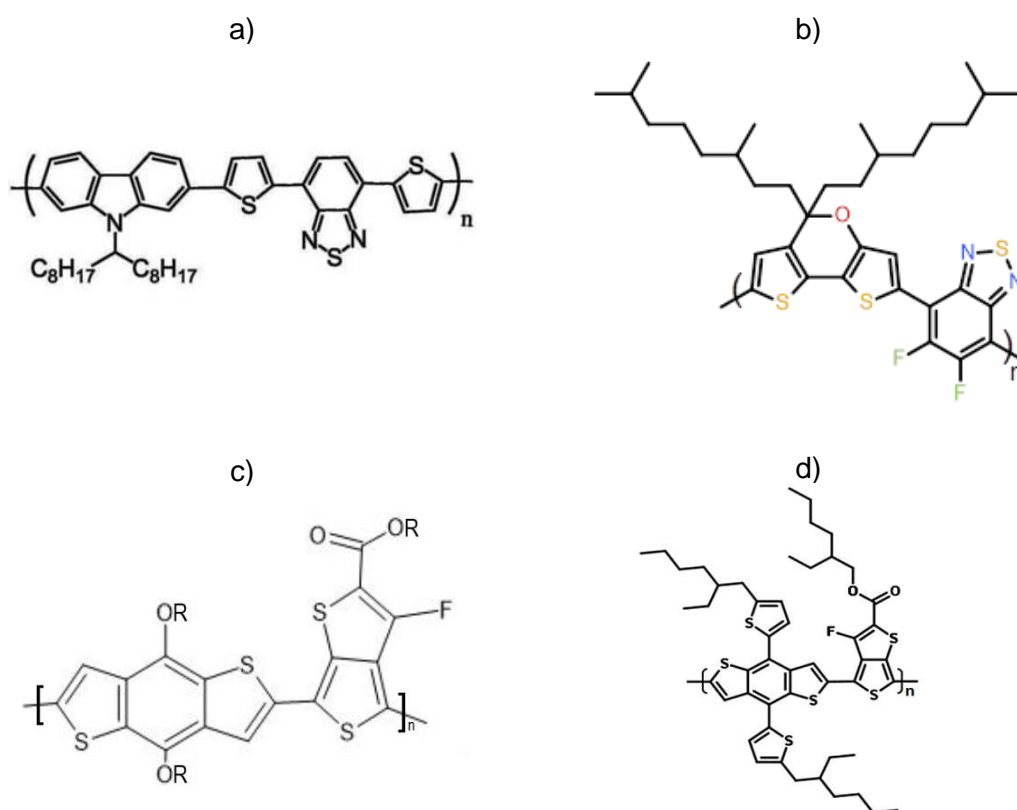


**Figura 1** - Estrutura química do PC70BM.

Porém, devido ao espectro de absorção de baixa intensidade na região do visível típicos dos fulerenos, a juntar às dificuldades modificação dos níveis fronteira de energia, HOMO e LUMO, através da alteração da sua estrutura química, estes materiais têm vindo a ser substituídos por outros aceitadores, não-fulerenos, cuja síntese química oferece maior flexibilidade para modificar as propriedades finais dos compostos. Assim, têm-se desenvolvido materiais alternativos aos fulerenos, nomeadamente polímeros aceitadores, ou moléculas pequenas, como por exemplo, compostos da família do ITIC (3,9-bis(2-metileno-(3-(1,1-dicianometileno)-indanona))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexilfenil)-ditiieno-[1,2-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']ditiófenos). Estes novos aceitadores, designados por “2ª geração”, permitiram aumentar significativamente a eficiência de conversão energética (*Power Conversion Energy*, PCE) dos dispositivos, em alguns casos para valores acima dos 17 %.<sup>[5]</sup> A eficiência de conversão energética traduz a fração de energia solar introduzida no sistema que é convertida em energia elétrica. Este aumento da eficiência foi possível devido às propriedades dos aceitadores não-fulerenos utilizados, nomeadamente, forte absorção no espectro do visível, níveis de energia das orbitais HOMO e LUMO ajustados aos do doador presente na camada ativa, e elevada foto-estabilidade.<sup>[3,4]</sup>

Em relação aos materiais doadores, estes têm sido principalmente polímeros conjugados, em particular co-polímeros que combinam monómeros com sistema conjugado «rico em elétrons» (como carbazole ou anéis de tiofeno) e monómeros com menor densidade eletrônica (como DPP (*diketopyrrolepyrrole*) ou BDT (benzoditiofeno)). Esta configuração estrutural da cadeia conjugada tem por objetivo a redução do hiato óptico do material e, por conseguinte, o aumento da absorção na região do visível.<sup>[2]</sup>

Os co-polímeros denominados por PCDTBT e PDTP-DFTB (Figura 2), são exemplos destes co-polímeros, tendo resultado em eficiências acima de 7,5% quando misturados com PC71BM.<sup>[2]</sup> Outros exemplos de polímeros doadores que têm resultado em dispositivos eficientes são o PTB7 e o seu análogo com o grupo 2-(2'-etilhexil)-tienil, denominado por PTB7-Th ou PCE10.<sup>[2,3]</sup>



**Figura 2** - Estruturas químicas dos polímeros a) PCDTBT, b) PDTP-DFTB, c) PTB7 e d) PTB7-Th. Adaptado de [6,7,8].

Neste trabalho foram fabricados dispositivos fotovoltaicos orgânicos com estrutura convencional e com uma camada ativa do tipo BHJ, formada pelo co-polímero PTB7-Th, como doador de elétrons, e PC70BM, como aceitador de elétrons. Em estudos anteriores reportados por outros autores este sistema resultou em eficiências moderadas, até 7,8%. O efeito de aditivos que tipicamente provocam alterações

benéficas na camada orgânica, como o DIO (1,8-díodooctano), também foi reportado, tendo resultado no aumento da eficiência para 8%.<sup>[2,3]</sup>

### 1.1.1 Estrutura de dispositivos orgânicos fotovoltaicos (OPV)

Células solares são dispositivos que funcionam tendo por base o efeito fotovoltaico e convertem a energia solar em eletricidade.

A arquitetura básica de uma célula solar orgânica consiste de uma camada ativa de materiais orgânicos semicondutores, posicionada entre dois elétrodos de materiais com função de trabalho diferentes, funcionando um como cátodo e o outro como ânodo.<sup>[4]</sup>

Um dos elétrodos tem de ser transparente de forma a permitir que os fótons provenientes do sol, cheguem à camada ativa. Quando um fóton é absorvido pelo semicondutor orgânico, um elétron que se encontra na HOMO (*highest occupied molecular orbital*) é promovido para a LUMO, criando um buraco ( $h^+$ ) na HOMO. O par elétron-buraco (excitação) é neutro e está «ligado» por uma certa energia (energia de ligação,  $E_b$ ), que é de cerca de 0,3 a 0,5 eV nos polímeros conjugados.<sup>[2,4]</sup>

A dissociação do excitão em cargas «livres» ocorre na interface do material doador com o aceitador, devido ao campo elétrico aí gerado, devido às diferenças energéticas entre as orbitais HOMO e LUMO dos materiais. Após a dissociação, as cargas migram para os elétrodos respetivos; isto é; o cátodo recolhe os buracos (na realidade ocorre transferência de elétrons do eletrodo para o material positivamente carregado) e o ânodo, os elétrons. A eficiência de todos estes processos, de absorção de fótons, geração de excitações, dissociação do excitão em cargas livres, transporte de carga para os elétrodos e recolha de cargas nestes, depende de vários fatores relacionados com as propriedades optoelectrónicas dos materiais que compõem o dispositivo e a própria estrutura do dispositivo (incluindo espessura de camadas etc.).<sup>[4]</sup>

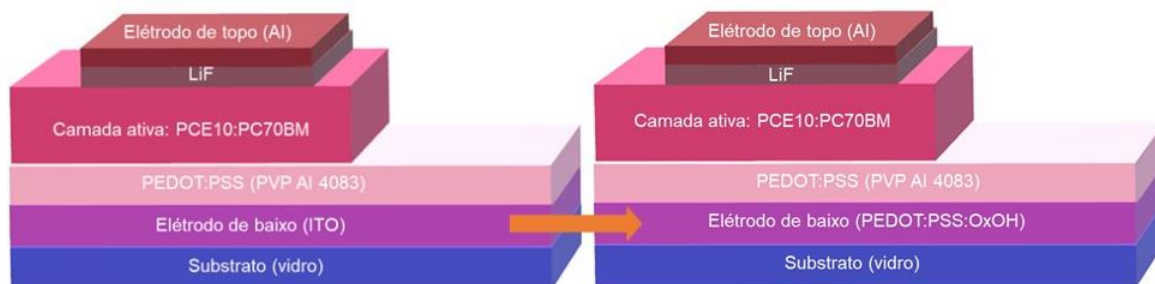
Em geral, um dispositivo orgânico fotovoltaico (Figura 3) é constituído por um substrato de vidro transparente revestido por uma camada de um óxido condutor, tipicamente o ITO (óxido misto de índio e estanho), que funciona como o eletrodo transparente. Sobre este óxido, é depositada, pela técnica de *spin-coating*, uma camada do polímero condutor PEDOT:PSS (poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)), com uma espessura de cerca de 50 nm. Esta camada de PEDOT:PSS serve para otimizar a recolha de carga na camada de ITO (funciona como uma camada auxiliar do transporte de buracos da camada ativa para o ITO) e, dado que se trata de uma camada orgânica, favorece ainda a adesão da camada orgânica foto-ativa. A

camada orgânica é composta pelos materiais semicondutores e é, tipicamente, depositada em solução, pela técnica de *spin-coating*. Esta camada é revestida pelo eletrodo de topo, que normalmente consiste num metal com uma função de trabalho baixa, como o alumínio, depositado em vácuo, por evaporação.<sup>[2]</sup> Na figura 3, pode-se observar esta configuração, usualmente denominada como “configuração convencional” ou “direta”. Na estrutura invertida, as cargas negativas são recolhidas no eletrodo inferior, transparente. A camada ativa pode adotar diversas configurações, para além da BHJ (monocamada, bicamada planar, nanoestruturada), e podem ser construídos dispositivos «em pilha» (*Tandem*), contudo, estas variantes não são aqui descritas por não se enquadrarem no tópico principal deste trabalho.



**Figura 3** - Estrutura típica de um dispositivo fotovoltaico solar orgânico.

Neste trabalho, foram desenvolvidos dispositivos fotovoltaicos com a camada orgânica do tipo BHJ, em que a camada orgânica foto-ativa é obtida pela mistura, em solução, do doador e aceitador e posterior deposição, e com estrutura convencional, por este tipo de dispositivo ser muito representativo dos atualmente estudados. Em particular, foram fabricados dispositivos com a estrutura esquematizada na figura 4 como dispositivos de referência e dispositivos análogos em que a camada de ITO foi substituída por uma camada orgânica, composta por uma nova formulação à base de PEDOT:PSS, desenvolvida neste trabalho.

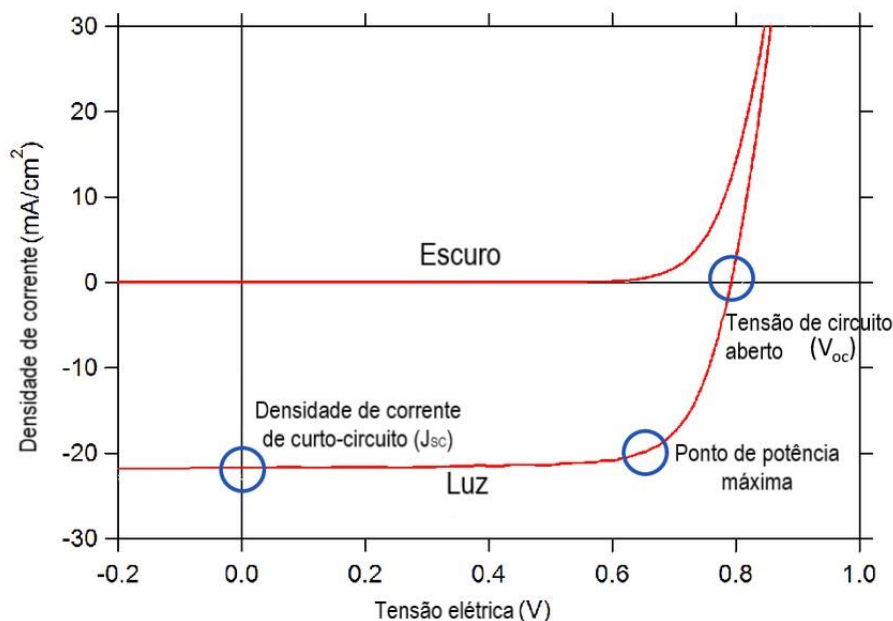


**Figura 4** – Estrutura dos dispositivos OPV de referência (esquerda) e dispositivos análogos com a camada de ITO substituída por uma camada de PEDOT:PSS modificada desenvolvida neste trabalho.

O presente estudo enquadra-se no contexto atual das dificuldades que a tecnologia fotovoltaica orgânica ainda enfrenta para que se torne competitiva no panorama das tecnologias limpas de energias renováveis. A substituição da camada formada pelo óxido misto de índio e estanho (ITO) nestes dispositivos, assim como em muitos outros que fazem parte da eletrónica de filme fino (como por exemplo, em ecrãs táteis para telemóveis e *tablets*), é crucial para manter e desenvolver a eletrónica moderna que conhecemos hoje, pois o elemento índio encontra-se já em escassez na crosta terrestre para as necessidades atuais, devido à sua extração crescente. É então crucial e urgente substituir este eléctrodo por outros mais sustentáveis, isto é, que utilizam elementos cuja disponibilidade não esteja em risco no contexto atual. Este assunto é ainda desenvolvido na secção 1.3.

### 1.1.2 Caracterização dos dispositivos solares fotovoltaicos orgânicos

Existem vários parâmetros que podem ser utilizados de forma a caracterizar e avaliar o desempenho de um dispositivo solar fotovoltaico. Para tal, é necessário medir as suas características de tensão-corrente no escuro e sob iluminação, usando, como fonte de iluminação, um simulador do espectro de irradiância solar padrão (em geral, da classe AM 1,5G). Pela análise da curva “densidade de corrente ( $J$ ) entre os eléctrodos – tensão ( $V$ ) aplicada aos eléctrodos”, sob iluminação, é possível extrair os parâmetros de desempenho do dispositivo. Na figura 5, pode-se observar um exemplo de curvas  $J$ - $V$ .<sup>[2]</sup>



**Figura 5** – Formas típicas de curvas  $J$ - $V$  de um dispositivo fotovoltaico orgânico.

No escuro, o dispositivo deve comportar-se como um díodo. Em que se obtém corrente elevada apenas sob polarização direta, ou seja, o potencial positivo é aplicado no elétrodo de maior função de trabalho (ITO) e o negativo é aplicada ao elétrodo de menor função de trabalho, e em polarização inversa a corrente é muito baixa. Por outro lado, quando a célula está sob iluminação há geração de carga por absorção de fótons (cargas foto-geradas e que resultam da dissociação dos excitões, como descrito em 1.1).

Sob iluminação, em curto-circuito (sem tensão aplicada aos elétrodos,  $V=0$ ), o dispositivo gera o máximo de corrente, sendo esta designada por densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ).

Ao aplicar uma tensão externa positiva, esta tenderá a neutralizar o campo elétrico interno e a corrente foto-gerada. Quando a tensão aplicada é tal que deixa de haver corrente a fluir entre os elétrodos, atinge-se o ponto de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), em que o dispositivo não produz corrente (na curva  $J$ - $V$ , corresponde ao ponto em que a densidade de corrente é 0). Se a corrente externa aplicada continuar a aumentar, vai gerar uma corrente que irá fluir no sentido inverso.<sup>[1,2,4]</sup>

Outro parâmetro importante é o *Fill Factor* ou fator de preenchimento (FF). Este é um parâmetro que caracteriza a eficiência da extração de carga para o circuito elétrico externo. Revelando o quanto a curva  $J$ - $V$  se desvia da curva ideal (que é quadrática), indica também a proximidade do  $J_{máx}$  (densidade de corrente à potência máxima

produzida pela célula) e do  $V_{m\acute{a}x}$  (tensão elétrica à potência máxima produzida pela célula) em relação ao  $J_{sc}$  e ao  $V_{oc}$ , ou seja, quão perto as características do dispositivo se encontram das características do dispositivo ideal. O valor de FF pode então ser calculado através de:

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

A eficiência de conversão energética (PCE) do dispositivo pode ser calculada a partir dos três parâmetros apresentados anteriormente, FF,  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$  e representa a quantidade de energia da fornecida ao dispositivo que é transformada em energia gerada pela célula, conforme a equação:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = FF \times \frac{J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

Em que:

$P_{in}$  – é potência elétrica da luz que incide no dispositivo;

$P_{out}$  – é potência elétrica máxima gerada pelo dispositivo,

$$P_{out} = J_{max} \times V_{max}$$

Outro parâmetro que caracteriza o desempenho do dispositivo fotovoltaico é a eficiência quântica externa (EQE). Esta traduz a razão entre o número de elétrons gerados pelo dispositivo que são recolhidos pelo circuito externo e o número de fótons incidentes, para cada comprimento de onda da luz de iluminação. O gráfico resultante dá informação sobre a probabilidade de um fóton incidente com um comprimento de onda específico, gerar um elétron para o circuito externo.

## 1.2 Eléttodos transparentes

### 1.2.1 Óxido de índio e estanho (ITO)

Como referido anteriormente, o ITO é atualmente o material mais usado como eléctrodo transparente, sendo que a maioria dos dispositivos fotovoltaicos solares

utilizam substratos de vidro cobertos por este óxido. Porém, este óxido apresenta várias desvantagens. Entre elas, sobressai o seu elevado custo que é devido à pouca disponibilidade do índio na crosta terrestre para extração (estima-se que cerca de 37 a 50% do custo de material nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos é devido ao ITO). Adicionalmente, a camada de ITO possui uma elevada fragilidade mecânica (limitando o fabrico de dispositivos em substratos muito flexíveis) e é pouco apropriada para a deposição direta da camada orgânica em solventes orgânicos, não favorecendo a sua adesão.<sup>[9,10]</sup>

Para além disso, nos dispositivos em que a camada de ITO é coberta por uma camada de PEDOT:PSS, a estabilidade dos dispositivos é também afetada pela corrosão da camada de ITO por ação do meio ácido de PEDOT:PSS.<sup>[9]</sup> Contudo, a principal desvantagem relaciona-se, como já referido, com a escassez do índio, o que eleva bastante o custo do óxido ITO. De facto, ao longo da história da humanidade, o fornecimento e utilidade dos metais têm sido peças-chave no desenvolvimento e progresso da tecnologia e das sociedades. Nos dias de hoje, o índio é indiscutivelmente um dos metais mais importantes, apesar da sua relativamente recente descoberta. A procura por este metal aumentou exponencialmente desde os anos 70, especialmente devido ao seu uso em ecrãs de cristais líquidos (LCDs) e painéis solares. Alguns governos e instituições viram-se “obrigados” a classificar o índio como um metal crítico, devido à preocupação com a segurança do seu aprovisionamento futuro, já que o índio é um dos elementos menos abundantes na crosta terrestre. A apreensão com a disponibilidade deste elemento tem ainda por base o conhecimento muito limitado sobre os recursos atuais ou futuros do índio. Algumas pesquisas, sugerem mesmo que o stock de índio é já praticamente inexistente.<sup>[11]</sup>

Com o propósito de ultrapassar estas desvantagens associadas à utilização do ITO, têm sido investigadas várias hipóteses para a sua substituição, como por exemplo o recurso a nanofios metálicos, a nanotubos de carbono, e a polímeros condutores. Neste trabalho, é desenvolvida e estudada uma nova alternativa para substituir a camada transparente de ITO em dispositivos OPV, que é baseada no polímero condutor poli(3,4-etileno dioxitiofeno) (PEDOT) dopado com poli(estireno sulfonato) modificado com um composto oxetano, como aditivo.<sup>[9]</sup>

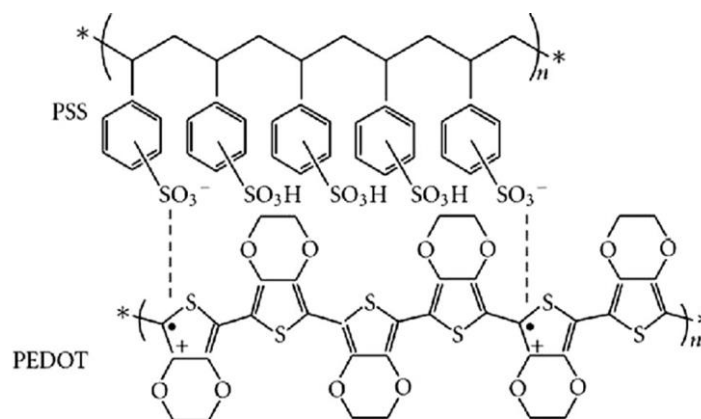
### 1.2.2 O PEDOT:PSS como polímero condutor

No contexto da eletrônica emergente “flexível e elástica”, que tem dado origem a ao desenvolvimento de dispositivos monitores de saúde, sensores de toque flexíveis, etc.<sup>[12]</sup>

O material ideal utilizado como eletrodo deve reunir várias características, como boa flexibilidade mecânica, para baixo custo, deposição através de métodos de solução, como por exemplo, *spin-coating*, que permitem o fabrico de filmes finos de grande área e baixo custo. Com o intuito de reunir todas estas propriedades, têm sido muito explorados filmes finos à base de polímeros condutores.

Dentro da classe dos polímeros condutores destaca-se o poli(3,4 – etileno dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato), também conhecido como PEDOT:PSS. Este material é composto por cadeias de PEDOT, com carga positiva, neutralizadas por cadeias de PSS carregadas negativamente. O PEDOT oxidado (com cargas positivas) é um semiconductor com condutividade elevada, porém é insolúvel e por isso de difícil processamento em solução. O PSS, é um polímero não conjugado, hidrofílico e isolador. No composto PEDOT:PSS, o PSS possibilita uma configuração estável das cadeias de PEDOT através das forças eletrostáticas (forças de Coulomb) entre os segmentos com cargas opostas. Por outro lado, o PSS, devido à sua hidrofilicidade, facilita a dispersão do PEDOT em água. Esta última função do PSS permitiu que o PEDOT:PSS forme dispersões aquosas estáveis e que seja comercialmente disponibilizado nesta forma.

O PEDOT:PSS é considerado o polímero condutor com maior sucesso na eletrônica orgânica, especialmente devido à sua utilização para a produção de eletrodos e de camadas transportadoras de buracos depositadas por métodos de solução como o spin-casting, impressão a jato de tinta ou revestimento por pulverização.<sup>[12,13]</sup>



**Figura 6** - Estrutura química do PEDOT:PSS.

O PEDOT:PSS destaca-se ainda, de entre a classe dos polímeros condutores, pela elevada transmitância que, na forma de filmes finos ( $\approx 100$  nm), revela na região do visível do espectro eletromagnético. Para além disso, na forma de filme fino, apresenta ainda:

- boa condutividade elétrica ( $\sigma \approx 1$  S/cm); contudo, para aplicações como elétrodo independente, é insuficiente. Isto deve-se a que, nas dispersões aquosas de PEDOT:PSS, os segmentos de PEDOT estão rodeadas por uma camada fina com uma superfície rica em PSS (polímero isolador). Contudo, é possível melhorar a condutividade dos filmes em 2-3 ordens de grandeza, através de tratamentos diversos, como a dopagem com ácidos fortes, adição de solventes polares, líquidos iónicos, de compostos orgânicos vários, tratamentos térmicos, entre outros;
- função de trabalho ajustável com adição de agentes externos ou outros tratamentos;
- atividade eletroquímica;
- elevada estabilidade térmica;
- elevada flexibilidade mecânica.

Estas propriedades levam a que o PEDOT:PSS seja dos materiais mais promissores, como componente electroativo, para uma nova geração de dispositivos, tais como implantes eletrónicos orgânicos para estimulação neurológica, transístores eletroquímicos orgânicos (OEET), como sensores biológicos e elétrodos cutâneos. Recentemente, foi também demonstrado que elétrodos de PEDOT:PSS revestidos com biocelulose fibrilar apresentam um melhor desempenho que os elétrodos à base de ouro nas medidas de sinais bioelétricos de baixa frequência, sinais estes difíceis de explorar, mas muito relevantes na comunicação entre células cancerígenas.<sup>[13]</sup>

No conjunto dos procedimentos que visam aumentar a condutividade do PEDOT:PSS em filme fino para aplicações específicas, o tratamento com ácidos fortes como o  $H_2SO_4$ , foi aquele que, até ao presente, permitiu alcançar os valores de condutividade mais altos, de cerca de 4380 S/cm. Este aumento assinalável foi interpretado como causado pela estabilização dos estados segregados do PEDOT

carregado positivamente e do PSS com carga negativa, pelo anião  $\text{HSO}_4^-$  e pelo catião  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , respetivamente, formados aquando da autoprotólise do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e consequente aumento da concentração e mobilidade dos portadores de carga.<sup>[14]</sup> Contudo, apesar deste tratamento levar a filmes insolúveis em água, o que é desejável para dispositivos que são expostos a meio aquoso, envolve condições altamente corrosivas e tóxicas e necessita de temperaturas elevadas. Não é, portanto, adequado para dispositivos que utilizam componentes que possam ser degradados nestas condições, como substratos plásticos flexíveis ou componentes biológicos.<sup>[9-13]</sup>

No contexto de outro tipo de tratamentos que utilizam adição de agentes externos para aumentar a condutividade dos filmes de PEDOT:PSS, os aumentos verificados tem sido atribuídos a outros fatores como:<sup>[10]</sup>

- efeitos de blindagem de cargas; que reduzem as interações de Coulomb entre as cadeias de PEDOT carregadas positivamente e as cadeias negativas de PSS. Estes efeitos causam segregação de fases no filme, dos domínios de PEDOT e de PSS, que levam a regiões de PEDOT mais densas e extensas e permitem um melhor empacotamento das cadeias de PEDOT formando regiões em que as cadeias estão mais ordenadas e a mobilidade dos portadores de carga é aumentada.<sup>[13,15,16]</sup>
- alterações conformacionais da cadeia conjugada do PEDOT, por exemplo de uma estrutura em espiral para estruturas mais estendidas, que favorecem o transporte de cargas ao longo das cadeias (intra-cadeias) e entre cadeias (inter-cadeias);<sup>[13,17]</sup>
- remoção seletiva do polímero isolador (PSS) dos filmes, no caso de pós-tratamentos com solventes hidrofílicos;<sup>[13,18]</sup>
- aumento da densidade de estados com carga (dopagem) no PEDOT, através do tratamento com agentes com carga negativa (ex.: DBSA (ácido dodecilbenzenosulfónico)).<sup>[13,19]</sup>

Contudo, os filmes finos de PEDOT:PSS preparados a partir das dispersões aquosas disponíveis no mercado são pouco estáveis quando expostos a humidade ou soluções aquosas, levando a processos de quebra (*cracking*), delaminação ou re-dispersão dos filmes. Neste âmbito, e de forma a melhorar a integridade dos filmes de PEDOT:PSS em condições de humidade elevada, têm sido exploradas várias estratégias, como a adição de agentes reticulantes, como sílicas orgânicas modificadas (ORMOSIL).<sup>[13]</sup>

Assim, é muito importante conseguir obter filmes de PEDOT:PSS com elevada condutividade e resistentes em meio aquoso através de métodos simples e sem envolver condições demasiado severas, como altas temperaturas ou componentes tóxicos, de forma a estender ainda mais a gama de aplicações deste material.

### **1.3 PEDOT:PSS:Oxetano em substituição do ITO**

Estudos anteriores realizados no grupo debruçaram-se sobre um composto oxetano, o 3-hidroximetil-3-metil-oxetano (HMO), como aditivo a dispersões aquosas de PEDOT:PSS comerciais e permitiram aumentar a condutividade, em filme fino, em alguns casos em mais de 3 ordens de grandeza, e atingindo valores de cerca de 267 S/cm, sem recorrer a ácidos ou temperaturas muito elevadas. Os filmes resultantes mostraram ainda elevada transmitância no visível e uma resistência em meio aquoso muito superior à verificada para os filmes de PEDOT:PSS sem o composto oxetano.

No presente trabalho utilizou-se um composto oxetano diferente, o 3-oxetanol (OxOH), com o objetivo de preparar filmes mais condutores e testá-los em alternativa ao ITO em dispositivos OPV, e de estender o estudo sobre os compostos oxetano como potenciadores da condutividade em filmes de PEDOT:PSS, de forma a contribuir para a compreensão de como esta classe de aditivos pode melhorar as propriedades finais do PEDOT:PSS.

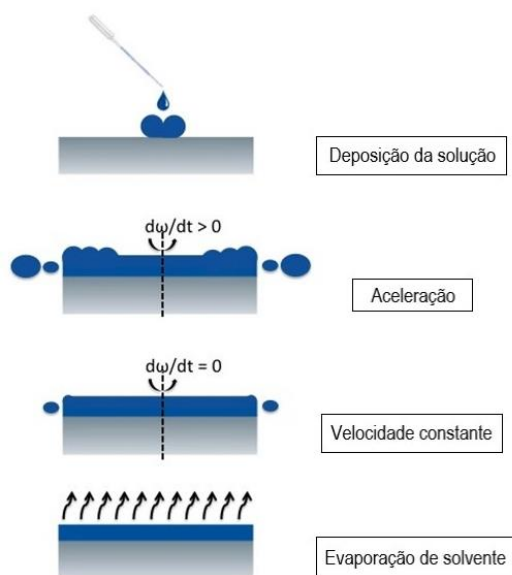
O composto oxetano selecionado, o OxOH, pertence a uma classe de oxetanos de baixo custo, é comercial, solúvel em água, tem baixa toxicidade e apresenta um grande número de aplicações, na síntese, como intermediários, de várias outras classes de compostos, como polioxetanos<sup>[20]</sup>, como aditivos na preparação de polímeros e oligómeros reticulados<sup>[21]</sup>, na síntese de heterociclos biologicamente importantes<sup>[22]</sup> e na síntese de compostos para medicamentos para a química medicinal.<sup>[23]</sup>

No processo de preparação dos filmes finos de PEDOT:PSS com método OxOH, este é adicionado à dispersão comercial de PEDOT:PSS, na sua forma pura (não dissolvido) líquida (p.e. 50 °C). A mistura resultante é agitada à temperatura ambiente e depois depositada pela técnica de *spin-coating* sobre substratos de vidro. Os filmes assim formados foram secos a 125 °C durante 10 minutos em ambiente atmosférico. Estes procedimentos serão descritos com maior detalhe na Parte experimental, em 2.2.

A técnica de *spin-coating* é um método rápido, fácil e barato que permite produzir filmes finos e homogêneos a partir de soluções líquidas, com um elevado grau de controlo da espessura. Este método tem sido muito utilizado na eletrónica orgânica para a produção de revestimentos de filmes finos com uma alta reprodutibilidade e estrutura uniforme em áreas consideráveis ( $\varnothing \leq 30$  cm). O material desejado é dissolvido em solventes apropriados e, posteriormente, uma pequena quantidade é depositada num substrato que irá sofrer rotação. A combinação das forças centrífugas com a tensão de superfície levam à propagação da solução ao longo do substrato enquanto que o solvente evapora, deixando uma camada uniforme, com uma espessura de apenas alguns micrómetros ou nanómetros.<sup>[1,2]</sup>

O processo de revestimento segundo a técnica de *spin-coating* consiste em 3 passos:<sup>[1,2]</sup>

- Deposição, usando uma pipeta ou seringa, do fluido de revestimento num substrato liso seguro por vácuo. Este pode estar em repouso (deposição estática) ou em rotação a uma baixa velocidade angular (deposição dinâmica);
- O substrato atinge rapidamente (em alguns segundos) a velocidade de rotação desejada, previamente selecionada. As forças centrífugas que atuam na solução levam à sua propagação ao longo do substrato. O efeito das forças de adesão na interface líquido/substrato e das forças centrífugas no líquido em rotação causam um fluxo radial que leva à projeção de grande parte da solução para fora do substrato;
- O substrato é girado a uma velocidade final constante, o filme vai ficando cada vez mais fino à medida que o solvente é evaporado. A taxa de evaporação do solvente depende de fatores como o ponto de ebulição do solvente, pressão de vapor e as condições atmosféricas onde se encontra o spin-coater. Após a evaporação completa do solvente, obtém-se um filme compacto, em que a sua espessura depende da velocidade de rotação (quanto mais alta a velocidade mais finos os filmes serão) e da viscosidade e concentração da solução (quanto mais viscosas e concentradas as soluções, mais espessos são os filmes formados).



**Figura 7** - Processo de deposição pela técnica de *spin-coating*.

Os filmes preparados com as misturas de PEDOT:PSS:OxOH foram depois caracterizados utilizando os seguintes métodos:

- Método dos 4 pontos, para as medidas de condutividade elétrica;
- Perfilometria, para medir as espessuras;
- Microscopia de força atómica (AFM) para a analisar a topografia de superfície;
- Espectroscopia de absorção UV-vis para determinar a Transmitância na região do visível;
- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN) para investigar a reatividade do OxOH no meio de PEDOT:PSS, através da análise de soluções de PSS e OxOH, e de soluções resultantes da extração dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH com água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ );
- Ângulos de contacto, de forma a estudar a molhabilidade dos filmes e das misturas de PEDOT:PSS:OxOH;
- Espectroscopia de Raman para verificar possíveis alterações conformacionais nas cadeias de PEDOT.

De seguida, estes métodos são descritos de forma sumária.

## 1.4 Métodos de caracterização dos filmes

### 1.4.1 Método dos 4 pontos (ou medida dos 4 contactos)

Previamente à realização da medida dos 4 pontos propriamente dita, é necessário depositar 4 segmentos de ouro, sobre o filme, com distâncias iguais entre si. Estes servem para minimizar a resistência de contacto, dado que o ouro é um metal de elevada condutividade. O método dos 4 pontos consiste em fazer-se circular uma corrente nos contactos exteriores, enquanto se mede a diferença de potencial entre os dois contactos do meio (Figura 8), e aplicando-se a lei de Ohm:

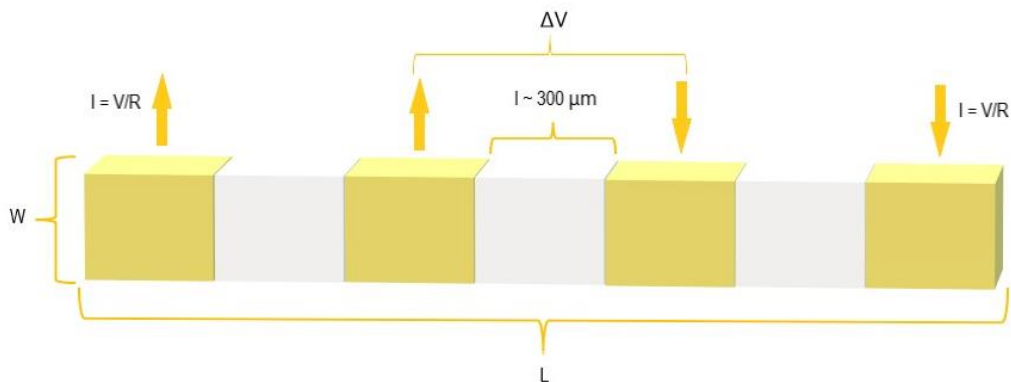


Figura 8 - Esquema de medida no método de 4 pontos.

$$R = \frac{\Delta V}{I}$$

Em que:

$R$  – resistência entre os contactos ( $\Omega$ );

$\Delta V$  – diferença de potencial (V);

$I$  – intensidade de corrente (A).

A resistência medida depende da geometria do sistema e do material condutor, de acordo com:

$$R = \frac{l}{\text{secção}} \times \rho$$

Em que:

$l$  – distância entre os contactos;

$\rho$  – resistividade do condutor, independente das dimensões ( $\Omega \cdot \text{cm}$ );

secção – secção transversão do condutor, dada por:  $\text{Secção} = W \times L$

em que  $W$  – espessura do condutor;

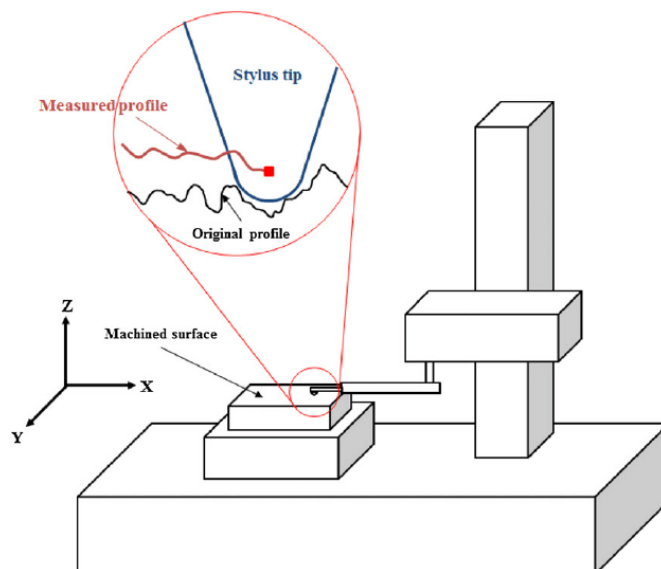
$L$  – comprimento do condutor.

A condutividade ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}$  ou  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) por sua vez é o inverso da resistividade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

#### 1.4.2 Perfilometria

Esta técnica é muito útil para a medição direta de espessuras de filmes finos. Para tal, é necessário fazer pequenos cortes ao longo do filme. Através do perfilómetro, é medido o deslocamento vertical de um ponteiro, enquanto este percorre a superfície da amostra (Figura 9). Os valores de espessura são depois calculados a partir da linha de perfil produzida, correspondendo à altura da depressão na região onde foi efetuado o corte.



**Figura 9** – Esquema da técnica de perfilometria de ponteiro.

### 1.4.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma técnica que permite obter mapas de topografia de superfícies com elevada resolução, até à escala nanométrica.

Nesta técnica é utilizada uma sonda ou ponta sólida de dimensões nanométricas para interagir com a superfície da amostra, e as interações resultantes são usadas para produzir uma imagem de alta resolução, potencialmente à escala nanométrica, que contém informações sobre diferentes propriedades da amostra. Normalmente, nas imagens obtidas por AFM é possível observar a topografia da superfície da amostra, ou seja, o relevo da mesma, mas é ainda possível retirar informações sobre outras propriedades (mecânicas, elétricas, óticas ou magnéticas) dependendo das características da sonda.

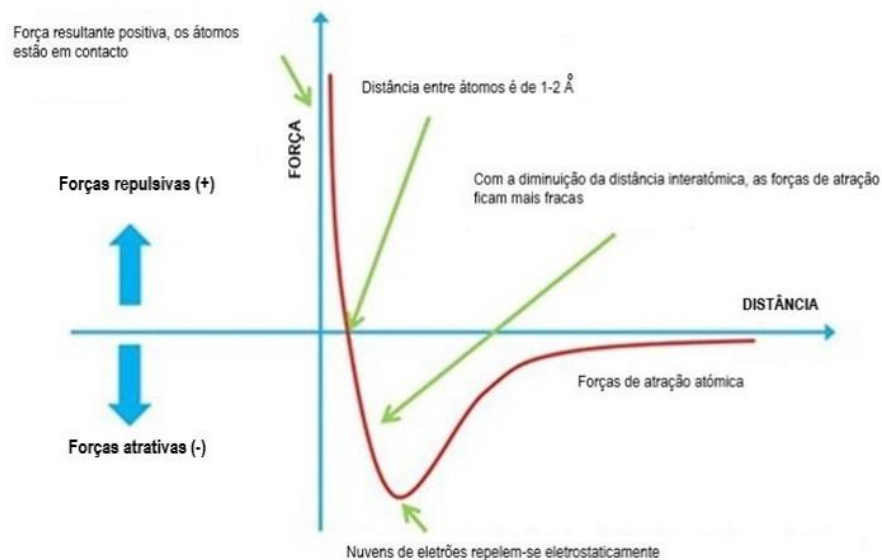
O componente mais importante de um microscópio de força atômica é um cantiléver (viga) com uma ponta (sonda) de dimensões reduzidas anexada. É esta ponta que interage com a superfície à medida que a percorre. À medida que a topografia da superfície se altera, as interações entre a ponta e a superfície da amostra provocam diferentes movimentos do cantiléver. Estes movimentos são identificadas pela reflexão de um laser que incide na parte de trás do cantiléver, e que é refletido para um fotodetector. Sendo assim, qualquer desvio no movimento cantiléver irá levar a uma alteração do ponto onde o laser reflete no fotodetector, sendo estas alterações monitorizadas para acionar um mecanismo de *feed-back* que restitui os movimentos do cantiléver.<sup>[2,21]</sup> Este mecanismo de *feed-back* recorre a uma peça de um material piezoelétrico (que pode encontrar-se no porta-amostras ou na peça que controla o cantiléver, dependendo do microscópio) para corrigir a distância vertical entre a ponta e a superfície e desta forma manter as forças de interação entre a ponta e a superfície constantes, ao longo do varrimento. Ou seja, quando, por exemplo, a ponta passa por um local mais elevado da amostra e a força de interação aumenta, o mecanismo de *feed-back* afasta a amostra ou a ponta, dependendo da localização do piezoelétrico, mantendo assim a força de interação entre a amostra e a ponta constante. A imagem de topografia resulta portanto dos movimentos verticais (em z) do piezoelétrico durante o varrimento da amostra ao longo de xx e yy.<sup>[24-26]</sup>

Para além das forças electrostáticas originadas pela topografia da superfície da amostra, existem outros tipos de forças que podem influenciar os movimentos do cantiléver e que dependem das propriedades da amostra e da ponta, como por exemplo: a ponta ser condutora ou magnética, entre outras.<sup>[24]</sup>

### 1.4.3.1 Forças de interação vs distância ponta-amostra

Na interação entre a ponta e a amostra quando estas se encontram a uma pequena distância, estão presentes vários tipos de forças, sendo as mais predominantes, as forças de Van der Waals (VdW).<sup>[2,24]</sup>

A relação entre as forças de Van der Waals e a distância ponta-amostra é mostrada na figura seguinte.



**Figura 10** - Forças de VdW em função da distância entre a ponta e a amostra. Adaptado de [27].

Analisando a figura 10 da direita para a esquerda, observamos que para distâncias entre a ponta e a amostra maiores, a força de interação torna-se praticamente nula. À medida que a ponta se aproxima da superfície da amostra, estabelece-se um regime de atração (forças negativas) até um ponto onde a força de atração atinge um máximo, significando que os átomos da ponta e da amostra se aproximaram tanto que as suas nuvens eletrónicas começam a repelir-se. Esta repulsão eletrostática vai aumentando progressivamente à medida que a distância continua a diminuir. Quando a distância é muito curta, de apenas alguns angströms (Å), o resultado das forças eletrostáticas tende para zero e, com a contínua diminuição da distância, as forças de Van der Waals tornam-se positivas, entrando-se num regime repulsivo. Se a ponta se aproximar demasiado da amostra, poderá ocorrer deformação e danificação da mesma ou da própria ponta.

Dependendo do regime de forças de Van der Waals predominante, atrativas ou repulsivas, o AFM pode operar no modo de “não-contacto” ou de “contacto”, respetivamente.

#### 1.4.3.2 Modos de operação

##### - **Modo de contacto:**<sup>[24]</sup>

Neste modo, a ponta percorre a amostra a distâncias muito curtas, dentro do regime de interações repulsivas, como explicado no ponto anterior. Neste tipo de varrimento, o cantiléver deforma-se enquanto varre a amostra e em função da força de interação ponta-amostra. Por conseguinte, a força de interação entre a ponta e a amostra é determinada pela lei de Hooke (eq. 1), sendo a deformação do cantiléver monitorizada através da reflexão do laser no fotodetector.

$$\varnothing = -kx \quad (1)$$

em que:

$\varnothing$  – força de interação entre a ponta e a amostra;

k – constante de mola;

x – deformação do cantiléver.

Os maiores benefícios de modo de contacto são a rapidez do varrimento quando comparado com o modo de não-contacto e a alta resolução das imagens topográficas, já que a ponta contacta de perto com a superfície da amostra. Por outro lado, há também algumas desvantagens, como a elevada probabilidade de danificação da amostra, e o facto de não ser possível obter as imagens de fase como no modo de não-contacto.

##### - **Modo de não-contacto:**<sup>[2,24]</sup>

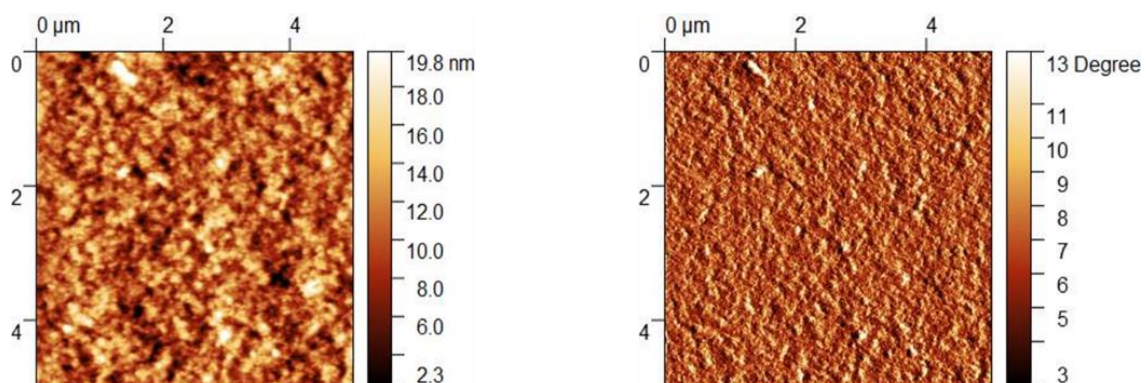
Neste modo, ao contrário do que acontece no caso anterior, a ponta não entra em “contacto” com a superfície da amostra, oscilando perto da frequência de ressonância (100-400 kHz, normalmente) com uma amplitude de oscilação constante (~10 000 Å). Ou seja, o modo de não contacto permite o varrimento da amostra sem afetar a superfície desta e, para além disso, acontece no regime de interação das forças de VdW

atrativas. Neste modo, a topografia da superfície afeta a amplitude de vibração do cantiléver, sendo esta perturbação usada para obter informações sobre as características da superfície. Por exemplo, se a amostra tiver um relevo, a interação entre a ponta e a amostra aumenta, levando a um desvio da frequência de ressonância do cantiléver e diminuindo a amplitude de oscilação da ponta. O mecanismo de feedback é ativado pela detecção do erro de amplitude no ponto de ajuste e atua de forma a corrigir a amplitude, ou seja, vai aumentar a distância entre a amostra e a ponta.

As principais vantagens da utilização deste tipo de varrimento são: a não danificação da superfície da amostra, permitindo a análise de amostras orgânicas e biológicas, e a produção de imagens de fase ao mesmo tempo das imagens de topografia. Por outro lado, apresenta desvantagens como uma menor resolução e velocidade de varrimento mais baixa quando comparado com o modo de contacto.

#### - Imagens de topografia e de fase:<sup>[2,24]</sup>

As imagens topográficas correspondem a mapas de relevos e profundidades da superfície da amostra. Quando a ponta realiza o varrimento da superfície, a reflexão do feixe do laser no fotodetector e os movimentos do piezolétrico dão informações sobre a altura (coordenada z) numa área específica com coordenadas x,y, que o software depois transforma num mapa.<sup>[26]</sup> A escala de cores presente nas imagens topográficas de AFM permite uma descrição dos altos e baixos da superfície da amostra, sendo que normalmente os tons mais claros estão associados a relevos e cores mais escuras a níveis mais baixos.



**Figura 11** - Exemplos de imagens de topografia (à esquerda) e de fase (à direita), obtidas no decorrer deste trabalho.

O modo de não contacto permite que, ao mesmo tempo em que as imagens de topografia são adquiridas, seja monitorizado um sinal de fase que é usado para construir uma imagem sensível à adesão, fricção e viscoelasticidade e que pode também dar informações sobre variações na composição. Assim, uma região da amostra mais viscoelástica pode causar um grande efeito de atraso de fase na ponta enquanto amostras mais duras irão levar ao acontecimento oposto. Normalmente, cores mais escuras estão relacionadas com materiais mais «duros», onde a sonda sofre menos deflexão, enquanto cores mais claras correspondem a materiais mais viscoelásticos.

#### 1.4.4 Espetroscopia de absorção UV-Vis

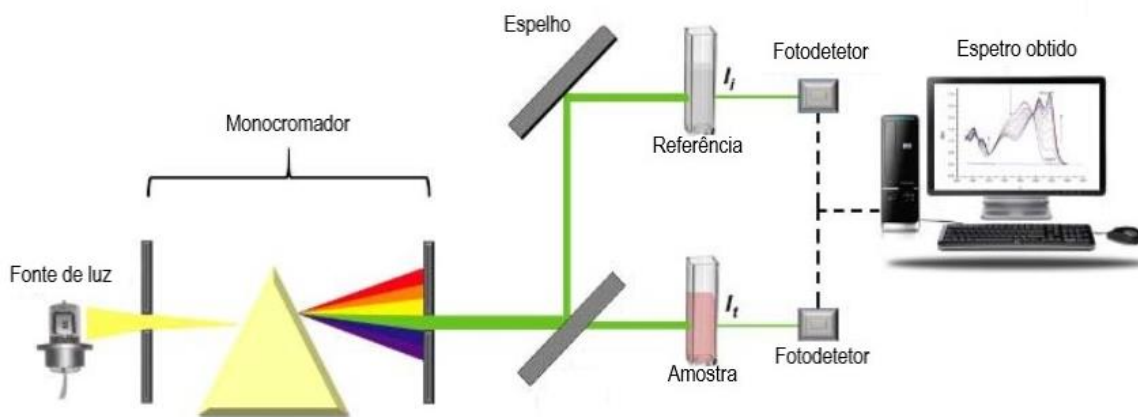
Na espectroscopia de absorção UV-vis, ocorre excitação da amostra através do uso de uma fonte luminosa com energia na região do ultra-violeta e visível do espectro eletromagnético (200-900 nm). Nesta técnica, a intensidade de luz incidente ( $I_0$ ) na amostra e transmitida ( $I$ ) pela mesma são comparadas, obtendo-se assim a transmitância ( $T$ ):

$$T = I/I_0$$

A absorbância ( $A$ ) relaciona-se com a transmitância, através da seguinte expressão:

$$A = -\log(T)$$

Na realização deste trabalho, foi utilizado um espectrofotómetro de feixe duplo. Num espectrofotómetro de feixe duplo, o feixe proveniente da fonte de luz é dividido em dois feixes que irão percorrer caminhos óticos diferentes. Um dos feixes irá iluminar a amostra de referência enquanto o outro ilumina a amostra a ser testada. Os feixes transmitidos pelas amostras de referência e de teste são depois captados por dois fotodetetores e comparados.



**Figura 12** - Esquema de espectrofotômetro de feixe duplo. Adaptado de [28].

#### 1.4.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN)

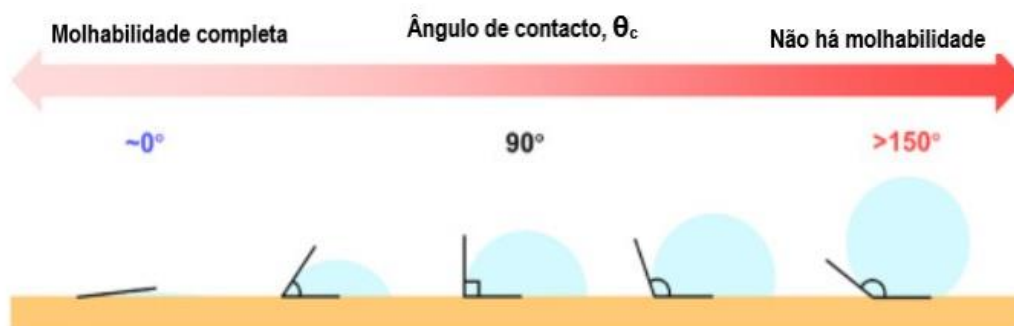
Esta técnica baseia-se nas propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos e permite determinar a estrutura molecular da amostra. Contudo, um espectro de RMN pode dar várias informações a cerca da amostra, como: tipos de átomo presentes e a sua quantidade relativa, ambiente específico sentido por cada átomo dentro da molécula, pureza e composição da amostra, entre outros.

Só os núcleos com um número atômico e/ou massa ímpar possuem momento magnético, sendo os isótopos mais importantes para os químicos orgânicos os de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  e  $^{31}\text{P}$ . É uma técnica de caracterização para identificar a estrutura química de compostos orgânicos. Neste trabalho foram determinados espectros de  $^1\text{H}$  usando espectrômetros que usam campos magnéticos de 300 ou 400 Hz; as amostras foram dissolvidas em solventes deuterados, nomeadamente água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) e acetona deuterada.

#### 1.4.6 Método dos ângulos de contacto (molhabilidade)

O método dos ângulos de contacto serve para descrever o contacto entre um líquido e uma superfície sólida, como por exemplo uma gota numa superfície de um filme fino.<sup>[1]</sup> Assim, o ângulo de contacto ( $\theta_c$ ) é definido pelo ângulo que a interface da gota do líquido faz com a interface do filme. No caso da gota não molhar a superfície, (não há molhabilidade), por exemplo água numa superfície muito hidrofóbica,  $\theta_c = 180^\circ$ . Quando a molhabilidade é total, como água numa superfície bastante hidrofílica,  $\theta_c = 0^\circ$ . O mais

comum na maior parte das superfícies é estas ficarem parcialmente molhadas, ou seja,  $0^\circ < \theta_c < 180^\circ$ .<sup>[1]</sup>



**Figura 13** - Diferentes níveis de molhabilidade consoante o ângulo de contacto formado. Adaptado de [29]

As medidas do ângulo de contacto são uma maneira quantitativa de medir a capacidade de um líquido para revestir uma superfície, ou seja, a sua molhabilidade, e também podem ser usadas para estimar a energia de superfície de um material.

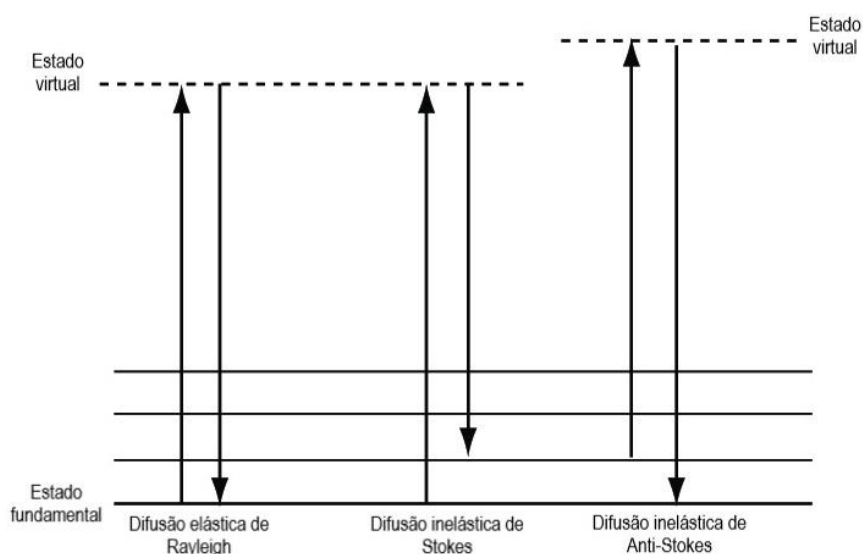
#### 1.4.7 Espetroscopia de Raman

A técnica de espectroscopia de Raman recorre a uma radiação monocromática (com uma certa frequência ( $\nu$ )) para interagir com a amostra e trata a radiação difundida com uma frequência diferente que resulta de tal interação, para obter informações sobre a amostra.<sup>[24]</sup>

Quando se faz incidir um feixe de luz monocromática numa amostra, este pode ser difundido inelástica (é irradiado com uma frequência diferente) ou elasticamente (é irradiado com a mesma frequência), chamando-se esta difusão elástica ou difusão de Rayleigh.

A espectroscopia de Raman tem por base o fenómeno de difusão inelástica, ou efeito de Raman de um fóton pelas moléculas, ou seja, quando a luz é irradiada possui uma frequência diferente. No efeito de Raman, a luz é dispersada pela amostra em diferentes ângulos, com frequências dependentes das diferenças de energia associadas à geração momentânea de estados excitados denominados como estados “virtuais”. Isto ocorre devido a alterações das energias vibracionais e rotacionais nas moléculas da amostra.<sup>[30-32]</sup> A difusão inelástica pode ser dividida em dois tipos: Stokes ou anti-Stokes.

Na difusão de Stokes a molécula encontra-se no estado fundamental e é excitada para um estado virtual, ou seja, um estado de energia criado pela polarização induzida do fóton (é chamado de estado virtual de forma a distinguir dos estados excitados próprios das moléculas) e quando relaxa vai para um estado vibracional excitado, com energia superior à do estado fundamental, emitindo assim uma radiação menos energética comparativamente com a radiação de excitação. No segundo caso, da difusão anti-Stokes, a molécula já se encontra num estado vibracional excitado e quando relaxa, após ser excitada para um estado virtual, vai para o estado fundamental.<sup>[30-32]</sup> Neste caso, a radiação reemitida possui maior energia que a da radiação incidente. Em ambas as situações, o resultado é que o fóton dispersado apresenta uma energia diferente da do fóton incidente, diferença essa que está relacionada com a energia dos estados vibracionais da molécula envolvida no processo de excitação. Sendo assim, é possível identificar a composição molecular da amostra em análise através dos fótons dispersados, visto que a estrutura química das moléculas determina a energia dos seus estados vibracionais.<sup>[32]</sup>



**Figura 14** - Esquema de difusão de luz (da esquerda para a direita): difusão elástica de Rayleigh, difusão inelástica de Stokes e difusão inelástica de anti-Stokes. Adaptado de [33].

Nesta técnica, são usadas preferencialmente fontes de excitação intensa (tipicamente um laser) com energia entre a região do ultravioleta e o infravermelho próximo. Em relação aos sinais obtidos a partir da dispersão de Raman, estes são medidos como desvios da energia de excitação. As posições dos picos nos espectros de Raman são determinados pelos modos vibracionais de energia das ligações moleculares na amostra envolvida no processo de excitação. Sendo assim, os grupos

funcionais do material em análise são determinados segundo as frequências características e a intensidade dos sinais no espectro. Alterações nas frequências características de uma amostra podem indicar que as ligações estão a sofrer tensão devido a um ambiente diferente. A largura do pico também serve como indiciador da qualidade cristalina e uniformidade da amostra e em amostras cristalinas a polarização das medidas de Raman permitem mesmo a identificação de planos de orientação e simetria da amostra.<sup>[32,34,35,36]</sup>

A espectroscopia de Raman tem sido muito utilizada para avaliar a cristalinidade de amostras de PEDOT:PSS e alterações conformacionais nas cadeias de PEDOT, nomeadamente a transformação de estruturas benzenoide em estruturas quinoide. Assim, neste trabalho, recorreu-se a esta técnica com o intuito de encontrar eventuais diferenças entre os espectros dos filmes de PEDOT:PSS com oxetano e os de referência sem aditivo que traduzissem aquelas diferenças e se pudessem relacionar com a diferença em valores de condutividade verificada.<sup>[37]</sup>

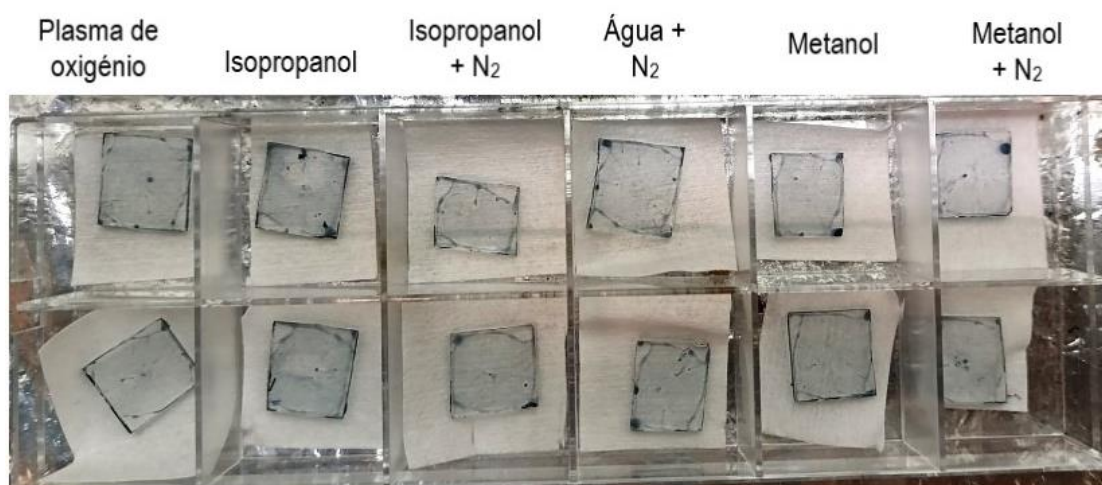
## **2. Parte Experimental**

### **2.1 Tratamento de superfície dos substratos**

Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram vidros de lamela cortados, com dimensões de aproximadamente 1 cm × 1 cm. Com o objetivo de obter filmes de aparência homogênea (sem grãos observáveis à vista desarmada) e a cobrir toda a face do substrato, foi realizado um estudo prévio para selecionar o modo de limpeza e tratamento dos substratos mais adequados para obter filmes com aquelas características. Assim, os substratos foram primeiramente limpos numa solução "piranha" (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (~30%) em partes 3/1, v/v), sendo depois lavados muitas vezes com água destilada até a solução de lavagem apresentar pH neutro. Retirado o excesso de água, os substratos foram submetidos a 6 tipos de tratamento:

- Tratamento com plasma de oxigênio durante 6 minutos. Para tal os vidros foram colocados, com a face onde a deposição irá ser feita voltada para cima, numa câmara geradora de plasma de oxigênio por ação de radiação ultravioleta (Plasma Prep2, Gala instrumento);
- Imersão em isopropanol (grau de pureza para HPLC, Carlo Erba Reagents) durante 2-3 minutos, à temperatura ambiente;
- Imersão em isopropanol (grau de pureza para HPLC, Carlo Erba Reagents) seguida de secagem com jato de N<sub>2</sub>;
- Imersão em água desionizada seguida de secagem com jato de N<sub>2</sub>;
- Imersão em metanol (grau de pureza para HPLC, Carlo Erba Reagents) seguida de secagem com o substrato em rotação (a cerca de 1500 rpm), usando um spin-coater;
- Imersão em metanol (grau de pureza para HPLC, Carlo Erba Reagents) seguida de secagem com jato de N<sub>2</sub>.

De seguida, depositou-se uma mistura de PEDOT:PSS (dispersão aquosa comercial Clevios™ PH1000) contendo 3-oxetanol (OxOH) (pureza >96,0% TCI Chemicals) por *spin-coating* (durante 45 s a 1600 rpm) e os filmes foram colocados a secar ao ar, sobre uma placa de aquecimento a 125°C, durante 10 minutos. Neste estudo, a mistura de PEDOT:PSS:3-oxetanol consistiu em 1 mL de dispersão de PEDOT:PSS e 0,05 g de OxOH, como mistura modelo. Na figura 15 são apresentados os filmes obtidos (foram preparados dois filmes por cada tratamento).



**Figura 15** - Filmes de PEDOT:PSS:3-oxetanol depositados em vidro com tratamentos diferentes.

Da observação dos filmes obtidos à vista desarmada, e utilizando também um microscópio ótico, escolheu-se o tratamento com metanol com o passo de secagem usando o spin-coater, pois resultou nos filmes que apresentaram maior homogeneidade ao longo de toda a superfície do substrato.

## **2.2 Preparação de filmes de PEDOT:PSS:OxOH**

Primeiramente os substratos foram limpos colocando-os numa solução “piranha” durante alguns minutos. De seguida, os substratos foram lavados com água destilada até a solução de lavagem apresentar pH neutro. Previamente à deposição, os substratos foram tratados de acordo com o tratamento de imersão em metanol seguida de secagem ao ar e rotação, conforme descrito em 2.1.

As misturas de PEDOT:PSS:OxOH foram preparadas a partir de 1 mL de dispersão de PEDOT:PSS (dispersão aquosa comercial Clevis<sup>TM</sup> PH1000) à qual se adicionou a quantidade de 3-oxetanol pretendida, tendo este composto sido pesado em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) no interior de uma caixa de luvas. Foram preparados misturas com as seguintes concentrações de 3-oxetanol/PEDOT:PSSaq. (g/mL) = 0,01; 0,03; 0,05; 0,08; 0,1; 0,12; 0,15. Por exemplo, para a formulação de “PEDOT:PSS:OxOH 0,03” adicionaram-se 0,03 g de OxOH a 1 mL da dispersão aquosa de PEDOT:PSS). A mistura foi de seguida agitada à temperatura ambiente, durante 15 minutos. De seguida,

a mistura é depois depositada no substrato recorrendo à técnica de *spin-coating* (condições usadas: 1600 rpm, 45 s). O filme resultante é colocado a secar sobre uma placa de aquecimento a 125°C, durante 10 minutos. Os filmes assim preparados são aqui designados por “filmes antes de lavados”, pois foram preparados outros em que sofreram uma etapa adicional, que consistiu, depois da secagem, na sua imersão em água destilada, 2 vezes (em que a água foi substituída entre imersões) seguida de nova secagem a 125°C durante 10 minutos. Os filmes assim preparados foram designados por “filmes depois de lavados” e o principal objetivo da sua preparação e caracterização visou investigar a resistência estrutural dos filmes em meio aquoso.

Na tabela 7 do anexo I, apresenta-se a estequiometria de cada uma misturas de PEDOT:PSS:OxOH preparadas. Estas foram determinadas com base nas concentrações de PEDOT e PSS na dispersão aquosa utilizada, especificada pelos fornecedores. Como é possível observar na tabela, o OxOH encontra-se em grande excesso relativamente ao PEDOT:PSS, já que a dispersão aquosa comercial deste é muito diluída (concentração máxima de sólidos ~ 1,3%).

## **2.3 Métodos de caracterização**

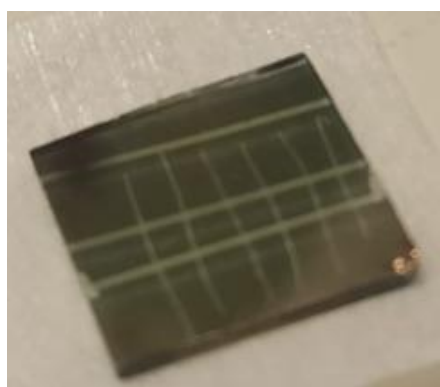
### **2.3.1 Medidas de condutividade elétrica**

De forma a realizar as medidas de condutividade elétrica recorreu-se ao método dos 4 pontos. Para tal, usou-se um sistema de medida composto por uma fonte de tensão Keithley 2400 Source Meter e um multímetro (Agilent 34401<sup>a</sup> 6½ Digital Multimeter), controlados por um software e 4 pontas de prova: 2 exteriores, onde é aplicada a corrente através de uma fonte, e 2 interiores, onde é medida a diferença de potencial, conforme se pode observar na Figura 16.



**Figura 16** – *Set-up* utilizado para realizar medidas de condutividade elétrica pelo método dos 4 pontos.

Para as medidas, as amostras (filmes) foram cobertas por uma camada fina de ouro (aprox. 40 nm) depositada em alto vácuo ( $< 10^{-4}$  mbar) por evaporação térmica e através de máscaras que definiram 4 contactos (segmentos) de ouro separados por canais (L) de 300  $\mu\text{m}$ . Para tal, foi utilizada uma Evaporadora da marca Edwards (Coating System, E306A). Os substratos foram colocados com o filme de PEDOT voltado para baixo, por cima de 3 fios de cobre com diâmetro 300  $\mu\text{m}$ , posicionados paralelamente, que serviram como máscaras. A espessura da camada de ouro depositada foi medida através de um sensor acoplado à evaporadora baseado num cristal piezoléctrico. A figura é representativa de um substrato de PEDOT:PSS:OxOH no qual se depositaram 4 contactos de ouro como descrito. Para o cálculo das condutividades (S/cm), usou-se  $l = 300 \mu\text{m}$ ; L – comprimento do substrato (medido com uma craveira); W – espessura do filme, medida por perfilometria.



**Figura 17** – Exemplo de filme de PEDOT:PSS:3-oxetanol coberto de ouro.

### 2.3.2 Medidas de espessuras

Com o intuito de determinar as espessuras das camadas de PEDOT:PSS:OxOH depositadas, utilizou-se um Perfilómetro da marca Veeco e modelo DEKTAK 6M com ponta de diamante. Foram feitos vários cortes nos filmes, por cima da camada de ouro, com um xizato. Por cada amostra, foram traçadas pelo menos 10 linhas de perfil ao longo dos cortes e efetuada a média dos resultados (profundidade dos cortes). A esta foi subtraído o valor da espessura da camada de ouro, medida pelo sensor da evaporadora.

### 2.3.3 Microscopia de Força atómica

Feste trabalho foi utilizado um microscópio Nano-Observer, de modelo 5100 da Concept Scientific Instruments. As pontas utilizadas foram pontas de silício, da marca AppNano e Modelo ACT, com dimensões (cantiléver) L: 125  $\mu\text{m}$ ; W: 30  $\mu\text{m}$  e raio (sonda) < 10 nm, com frequências de oscilação entre 200 e 400 kHz e constante de mola (K) 13-77 N/m. Dada a natureza «soft» das amostras (filmes de polímero orgânico), todas as análises foram realizadas com o microscópio a operar no modo de não contacto. Todas as imagens foram tratadas recorrendo ao software Gwyddion (64bit) versão 2.59.

### 2.3.4 Medidas de Transmitância

Utilizou-se um espectrofotómetro de feixe duplo Cecil 7200. Os espectros de absorvância foram obtidos com excitação na região de comprimentos de onda entre 300 e 900 nm e os espectros de transmitância foram determinados através da transmitância calculada a partir dos valores de absorvância ao mesmo comprimento de onda. Os filmes foram colocados de modo a que o feixe de excitação atravessasse os mesmos e as medidas foram efetuadas usando o ar como referência. Os filmes foram depositados em substratos de quartzo, de modo análogo aos filmes depositados em vidro.

### 2.3.5 Espectroscopia de Raman

Utilizou-se um espectrómetro Labram HR 800 Evolution, da Horiba Scientific JobinYvon com excitação a 532 nm. A potência do laser na irradiação foi de cerca de 10 mW e o sinal foi recolhido durante 4 segundos em 16 scans, à temperatura ambiente.

### 2.3.6 <sup>1</sup>H-RMN

Os espectros de RMN foram adquiridos num espectrómetro Bruker Avance 300 ou 400, à temperatura ambiente.

### 2.3.7 Ângulos de contacto

Recorreu-se a um goniómetro Krüss DA25B (Krüss GmbH, Hamburgo, Alemanha), utilizando a técnica da “gota séssil” usando água desionizada para formar a gota. O espalhamento da gota na superfície dos filmes foi avaliado pela medição do ângulo de contacto feito pela gota com a superfície. Para tal foram depositadas 6 gotas em cada filme. Através de um software de análise da forma da gota foram realizadas medidas dos ângulos à direita e à esquerda da gota a cada 1 segundo e durante 4 minutos.

### 2.3.8 Fabrico e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos

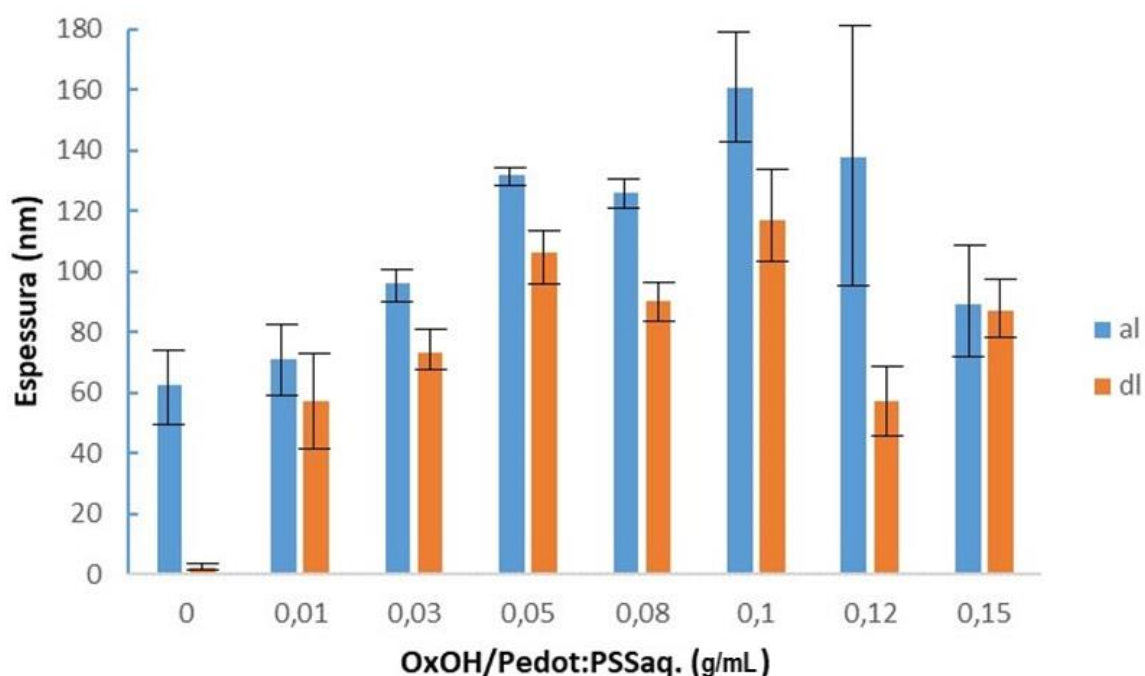
Os dispositivos de referência foram produzidos em substratos padronizados de vidro/ITO (ITO: óxido misto de índio e estanho) lavados com água destilada e um detergente não iónico, novamente água destilada, acetona (HPLC) e isopropanol (HPLC) sob ultrassons. Os substratos foram depois sujeitos a plasma de UV-oxigénio durante 3 minutos, antes que uma dispersão aquosa de PEDOT:PSS (Heraeus Clevis PVP.AI 4083) fosse depositada por *spin-coating*, como uma camada de transporte de buracos com uma espessura de filme de 40 nm. A camada de PEDOT:PSS foi depois seca a 125 °C durante 10 minutos e depositou-se a mistura da camada ativa por cima, também por *spin-coating*. A mistura consistiu de PCE10 (PTB7-Th) (Ossila) e PC70BM (Sigma-Aldrich) numa razão mássica 1:1 em clorobenzeno com uma concentração de 20 mg/mL. A mistura foi agitada numa placa de aquecimento a ~ 70 °C durante 48 horas e depositada à temperatura ambiente por *spin-coating*.

Posteriormente, evaporou-se 1 nm de LiF seguido da evaporação de 60–100 nm de alumínio à pressão de  $2 \times 10^{-6}$  mbar através de uma máscara de sombra, definindo uma área ativa de dispositivo de 0,24 cm<sup>2</sup>. De seguida, foram colocados contactos de prata, utilizando tinta de prata, sobre os eléttodos de alumínio e ITO. Para aceder a este último, foi retirado filme de PEDOT:PSS/camada orgânica numa pequena área utilizando a ponta de uma pinça metálica. Foram preparados no mínimo 8 dispositivos por condição. As características corrente-tensão ( $J-V$ ) foram medidas em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e usando um simulador solar (Oriel Sol 3A, 69920, Newport) com uma simulação de iluminação AM 1.5G a 100 mW/cm<sup>2</sup>. A intensidade da luz foi medida com uma célula solar calibrada. Os dispositivos com eléttodos de PEDOT:PSS:OxOH (sem ITO) foram obtidos de forma análoga, mas o ITO foi previamente removido dos substratos que depois foram tratados com metanol e secos, seguindo o mesmo procedimento de preparação de filmes para os outros estudos realizados. Em seguida, a dispersão de PEDOT:PSS:OxOH foi depositada por *spin-coating* e o filme foi submetido ao protocolo escolhido. Posteriormente, um filme de PEDOT:PSS (Heraeus Clevios PVP.AI 4083) com uma espessura de 40 nm, foi depositado e os dispositivos foram concluídos e caracterizados de forma similar aos dispositivos de referência, exceptuando que o acesso ao eléttodo de PEDOT:PSS:OxOH foi realizado com clorobenzeno (para remover a camada ativa) utilizando a ponta de uma cotonete. Contudo, uma vez que o filme de PEDOT:PSS:OxOH cobre toda a superfície do substrato (em contraste com os dispositivos de referência, onde o ITO está padronizado num segmento com largura de 8 mm) a área ativa de cada um destes dispositivo é 0,35 cm<sup>2</sup>.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1 Resistência dos filmes à água

Com o intuito de testar a resistência à água dos filmes, estes foram imersos em água destilada, por duas vezes consecutivas, e depois de secos (a 125 °C durante 10 minutos), a espessura foi novamente medida, de forma a determinar a eventual redução da espessura, devido a processos de re-dispersão ou dissolução na água. O gráfico da figura 18 mostra os resultados obtidos para os diversos filmes, preparados a partir de misturas com as várias concentrações de OxOH. Os valores respetivos apresentam-se na tabela 8 do anexo I.



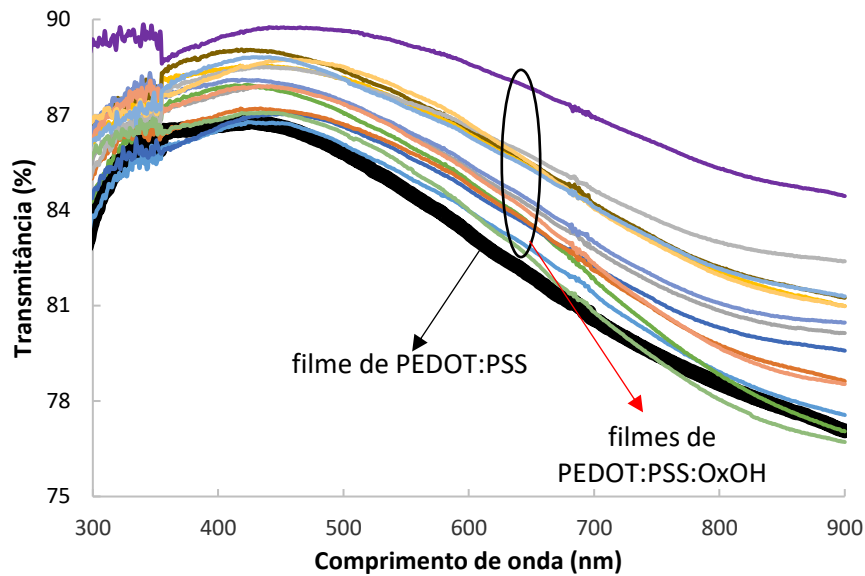
**Figura 18** - Espessuras dos filmes preparados a partir de diferentes formulações antes (AL) e depois de lavados (DL).

Como se pode observar, os filmes preparados com as misturas PEDOT:PSS:OxOH são todos mais espessos que os de PEDOT:PSS puro (barra azul  $x = 0$ ). Em geral, o aumento da quantidade de oxetano provocou um aumento das espessuras até ao caso da formulação “0,10” (m/v) e, a partir daí, as espessuras voltam a diminuir. É possível que a adição de OxOH aumente a viscosidade da mistura levando a um aumento da quantidade que é depositada durante o *spin-coating* (pois o fluído ejetado para fora do substrato é em menor quantidade), contudo, não é possível explicar porque é que a espessura sofre redução para os filmes com concentrações mais elevadas de oxetano.

No caso dos filmes que são formados apenas por PEDOT:PSS ( $x = 0$ , misturas sem oxetano), verificou-se que se re-dispersam quase na totalidade durante a lavagem, sendo que o filme que permanece no substrato é praticamente insignificante ( $\sim 2$  nm) correspondendo a uma redução da espessura de  $\sim 96\%$ . Em contraste, nos filmes das misturas com oxetano, verificou-se uma redução de entre 20 e 30%, excetuando os casos das formulações de “0,12” (58%) e “0,15” (2%), sendo neste último caso, praticamente, uma perda nula. Deve assinalar-se os maiores erros associados às espessuras dos filmes de misturas com concentrações mais elevadas de oxetano, que são devidos à maior heterogeneidade dos filmes, mostrando a presença de regiões mais escuras em que a espessura deverá ser muito diferente do restante filme. Contudo, considerando a menor redução de espessura que os filmes de PEDOT:PSS:OxOH sofrem em comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro, conclui-se que os primeiros são significativamente mais resistentes à imersão em água.

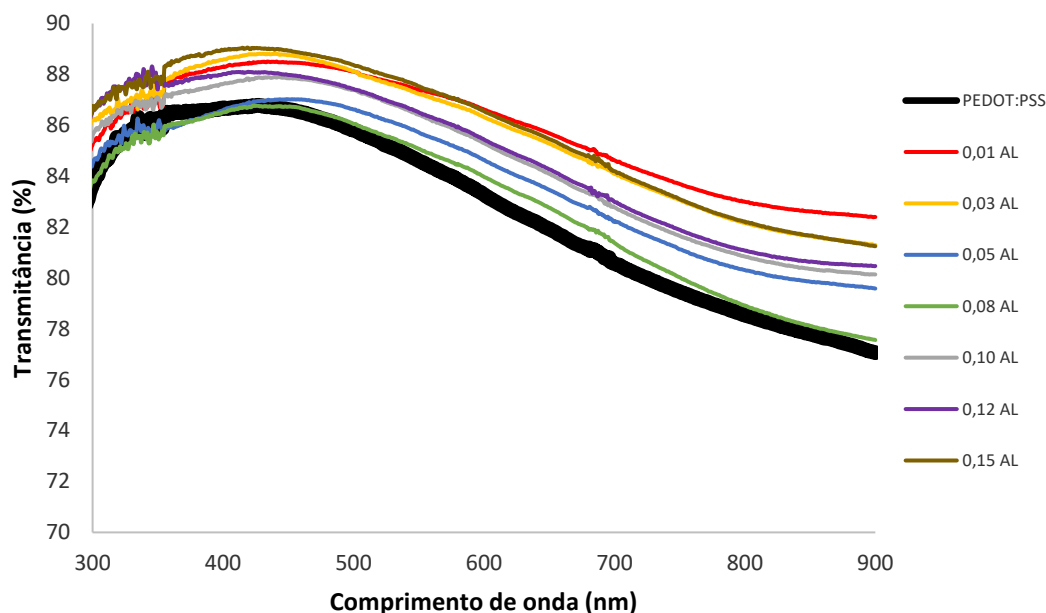
### **3.2 Transmitância dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH**

A figura 19 reúne os espectros de transmitância na região de 300 a 900 nm de todos os filmes preparados a partir das misturas com diferentes concentrações de 3-oxetanol e incluí também os espectros dos filmes após a sua imersão em água (e secagem) (filmes “DL”).



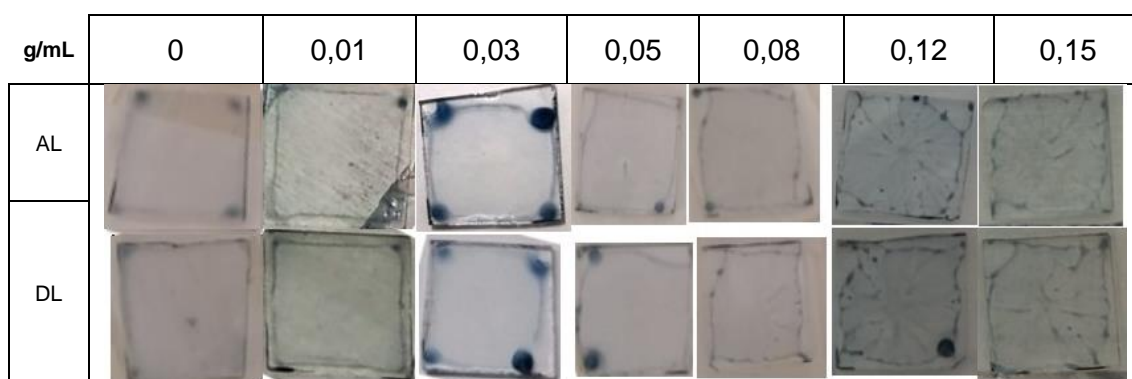
**Figura 19** - Transmitância dos filmes preparados a partir das várias formulações de PEDOT:PSS:OxOH (OxOH/PEDOT:PSS = 0,01-0,12 g/mL).

Verificamos que todos os filmes com a mistura PEDOT:PSS:OxOH apresentam uma transmitância semelhante ou superior aos filmes de PEDOT:PSS puro, sendo que este já apresenta uma transmitância elevada, à volta dos 80%. A elevada transmitância dos filmes de PEDOT:PSS na região de 300 a 900 nm é devida a ao facto de que ambos os polímeros, PEDOT e PSS, têm bandas de absorção entre 200 e 300 nm. É interessante observar que filme de PEDOT:PSS puro é menos transmissivos, apesar de como vimos anteriormente ser mais fino que os filmes preparados a partir das várias misturas de PEDOT:PSS:OxOH. A transmitância mais elevada destes últimos poderá estar relacionada com a concentração menor das cadeias de PEDOT e PSS na matriz, uma vez que existe um terceiro componente na mistura. É importante acrescentar que o OxOH não absorve na zona de 300 a 900 nm e os seus produtos reacionais (polioxetanos), identificados como é descrito na secção 3.5, também não absorvem nesta região. Realizando uma análise mais detalhada através da figura 20, que mostra apenas os filmes “AL”, observamos que os filmes das misturas PEDOT:PSS:OxOH apresentam todos uma transmitância superior ao filmes de PEDOT:PSS puro (linha preta mais grossa). No caso da concentração de mistura de “0,01” (linha a vermelho no gráfico), esta apresenta uma diferença de 4% comparativamente ao PEDOT puro ao longo da maior parte dos comprimentos de onda.



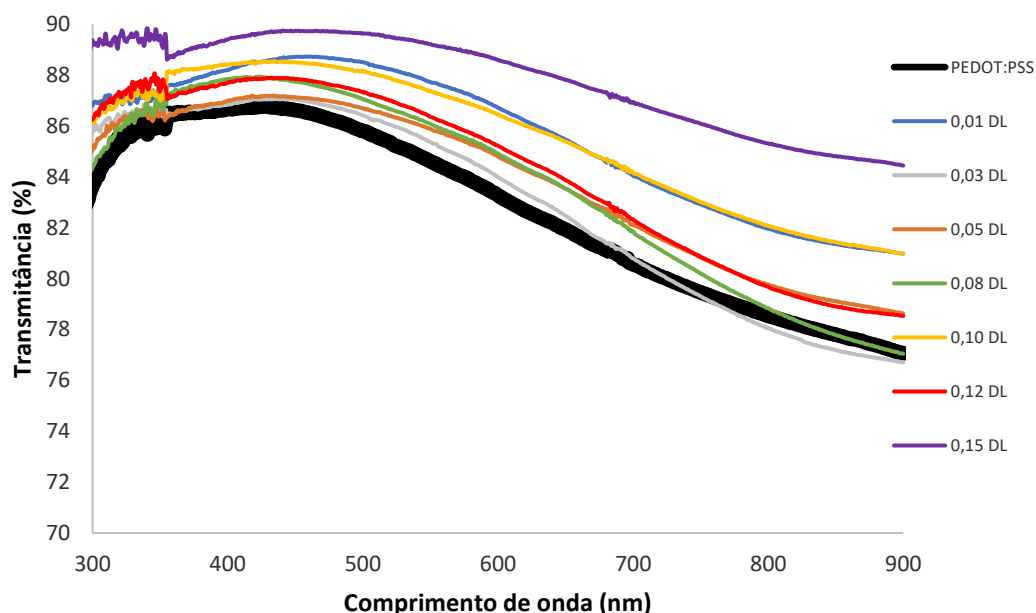
**Figura 20** - Transmitância dos filmes “AL” preparados com as várias misturas PEDOT:PSS:OxOH e do filme de PEDOT:PSS puro.

Esta diferença pode ser devida à «diluição» do compósito na matriz. Por outro lado, no conjunto dos filmes das misturas de PEDOT:PSS:OxOH, pode-se observar alguma relação entre a transmitância e as espessuras, uma vez que o filme “0,01” (mais transparente) é também o mais fino (como apresentado em 3.1). Contudo, não se observa uma relação entre a espessura e a transmitância dos filmes preparados com as misturas, como seria de esperar. Tal deverá ser devido à heterogeneidade da espessura dos filmes ao longo da sua superfície e ao facto de que, durante a aquisição do espectro, apenas uma pequena região é exposta ao feixe de excitação (sendo possível que esta região não seja representativa de todo o filme). Este problema deverá ser mais acentuado para os filmes preparados com maior concentração de OxOH, pois à medida que a concentração de oxetano aumenta os filmes tornam-se mais heterogêneos. Esta pioria na homogeneidade dos filmes com o aumento de oxetano nas misturas pode ser observada na figura 21, onde se apresentam filmes (escolhidos como representativos de todos os preparados) depositados em substratos de vidro.



**Figura 21** - Filmes preparados a partir de misturas com várias concentrações (g/mL) de OxOH/PEDOT:PSSaq. depositados em vidro.

Olhando apenas para os filmes “DL” (depois de lavados em água), cujos espectros estão reunidos na figura 22, constata-se que, o filme de PEDOT:PSS puro (linha preta mais grossa) apresenta a menor transmitância e, que por exemplo, o filme de PEDOT:PSS:OxOH com uma concentração de 0,15 g/mL (linha roxa na figura 22) apresenta uma diferença na transmitância de cerca de 7% entre 700 e 750 nm.



**Figura 22** - Transmitância dos filmes depois de lavados, comparativamente ao de PEDOT:PSS puro.

Da comparação destes espectros, também não é possível encontrar uma relação com a espessura respectiva dos filmes (apresentada em 3.1). Tal pode ser devido à

heterogeneidade dos filmes, como já referido, uma vez que estes após a imersão em água (e secagem) mantêm o aspeto inicial, grosseiramente, como se pode observar na figura 21.

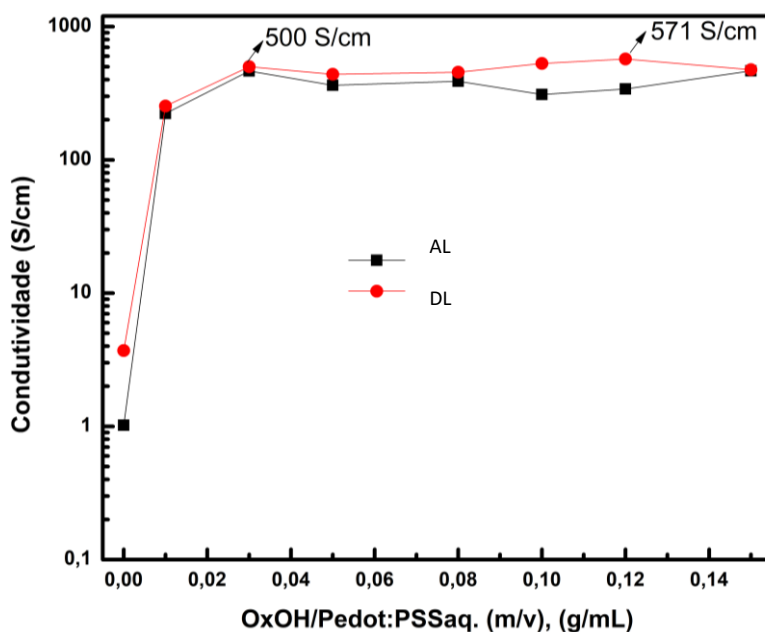
Portanto, pode-se concluir que os filmes preparados com as novas misturas apresentam transmitância elevada no espectro de 300 a 900 nm, em geral superior a 80% e superior à dos filmes de PEDOT:PSS puro. Contudo, a heterogeneidade dos filmes, que se acentua com o aumento da concentração de oxetano nas misturas, impede que os espectros obtidos para os filmes se considerem representativos de toda a amostra. Como tal, para as aplicações como elétrodos transparentes, também é necessário considerar a homogeneidade dos filmes em toda a sua extensão, e como tal, os filmes das misturas com menor concentração de oxetano são os que apresenta maior homogeneidade em combinação com transmitância elevada.

### **3.3 Condutividade elétrica**

Para cada mistura com uma concentração diferente de oxetano, foram preparados vários filmes, no mínimo 16, e a condutividade dos mesmos foi medida utilizando a espessura média obtida para cada tipo de filme, medida com um perfilómetro. A partir destes resultados foram calculados os valores médios de condutividade, para cada tipo de filme, que se apresentam na tabela 1 e na figura 23, na qual os valores de condutividade surgem na forma logarítmica.

**Tabela 1** - Condutividade dos filmes preparados a partir das misturas de PEDOT:PSSaq:OxOH.

OxOH/PEDOT:PSSaq. (g/mL)	Condutividade (S/cm) <sup>a</sup>	
	AL	DL
<b>0</b>	1,0 ± 0,2	4 ± 2
<b>0,01</b>	223 ± 9	254 ± 50
<b>0,03</b>	464 ± 23	500 ± 8
<b>0,05</b>	363 ± 24	439 ± 18
<b>0,08</b>	388 ± 18	455 ± 53
<b>0,10</b>	309 ± 19	529 ± 110
<b>0,12</b>	340 ± 232	571 ± 135
<b>0,15</b>	465 ± 27	475 ± 23



**Figura 23** - Variação da condutividade elétrica de filmes de PEDOT:PSS:OxOH com a concentração de OxOH nas misturas.

Através da tabela 1 e figura 23, podemos verificar que, com uma concentração de OxOH de apenas 0,01 g/mL, há um aumento significativo da condutividade, de cerca de 223 vezes no caso dos filmes “AL”, e de cerca de 63 vezes no caso dos filmes “DL”). A condutividade dos filmes preparados a partir das dispersões de PEDOT:PSS puro,  $1,0 \pm 0,2$  S/cm está de acordo com os valores indicados pelo fornecedor. Para o filme “depois de lavado” de PEDOT:PSS puro, obteve-se um aumento no valor da condutividade em cerca de 4x. Um aumento da condutividade desta ordem de grandeza provocado pela lavagem de filmes de PEDOT:PSS puro foi também reportado em estudos anteriores, por outros autores<sup>[13]</sup> e tem sido atribuído à remoção seletiva do polímero PSS e a alterações morfológicas nos filmes, causadas pela imersão em água. Para os filmes das misturas de PEDOT:PSS:OxOH, e para todas as composições, também ocorre um aumento da condutividade após o processo de lavagem (imersão 2x em água seguida de secagem) dos filmes, o que revela que a imersão dos filmes em água provoca uma melhoria desta propriedade.

Os valores mais altos de condutividade obtidos foram para os filmes “DL” preparados a partir de misturas com 0,03 g/mL de OxOH ( $500 \pm 8$  S/cm) e 0,12 g/mL de OxOH ( $571 \pm 135$  S/cm), correspondendo ambos a melhorias superiores a 500x relativamente ao filme de PEDOT:PSS puro não lavado (AL) e de cerca de 135 e 154x em relação ao filme de PEDOT:PSS lavado (DL). A partir da concentração de 0,03 g/mL de OxOH, não se verifica uma relação clara entre o aumento da quantidade de OxOH e da

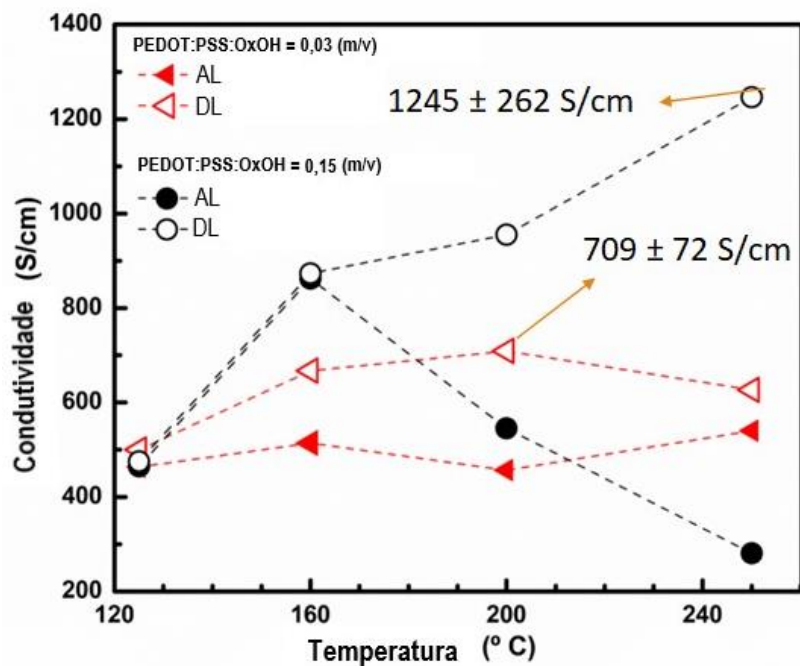
condutividade, atingindo-se um “plateau”, entre valores entre aproximadamente 309 e 465 S/cm no caso dos filmes “AL” e entre 439 e 571 S/cm no caso dos filmes “DL”.

É interessante comparar estes valores com os obtidos nos estudos com o oxetano 3-hidroxi metil-3-metil-oxetano publicados por Sara Jorge e colaboradores<sup>[13]</sup>. Como se pode ver na tabela 2, que compara os valores de condutividade mais elevados obtidos em ambos os estudos, o 3-oxetanol permitiu obter filmes mais condutores:

**Tabela 2** - Condutividades elétricas (valores máximos) dos filmes antes e depois de lavados preparados a partir de misturas com HMO ou OxOH.

Condutividade elétrica (S/cm)	HMO	OxOH
AL	202 ± 12	465 ± 27
DL	267 ± 5	571 ± 135

Com o intuito de aumentar ainda mais a condutividade dos filmes, foi estudado o efeito da temperatura a que os filmes são sujeitos no passo de secagem realizado após o passo de deposição da mistura, por *spin-coating*, na condutividade. Saliente-se que, no caso dos filmes “DL”, o passo de secagem depois da imersão em água foi realizado à mesma temperatura, de 125 °C, para que estes filmes não fossem submetidos duas vezes a temperatura mais elevada. Este estudo envolveu apenas filmes de misturas com concentrações de 0,03 e 0,15 g/mL (OxOH/PEDOT:PSS), por estes terem revelado os valores mais elevados de condutividade. Os filmes foram então aquecidos, sobre uma placa de aquecimento e ao ar, após o *spin-coating*, a diferentes temperaturas: 125 °C (repetição de condições iniciais); 160 °C; 200 °C; 250 °C. A figura 24 mostra os resultados obtidos.



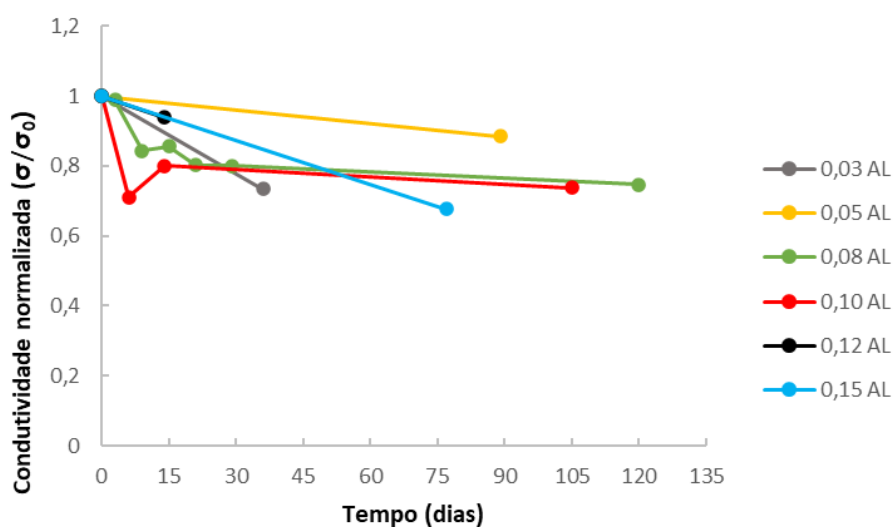
**Figura 24** - Variação da condutividade de filmes de PEDOT:PSS:OxOH em função da temperatura de secagem, após a deposição.

Como se observa, no caso da formulação “0,03”, a condutividade dos filmes “DL” sofre um aumento de condutividade até 200 °C e depois verifica-se uma diminuição. Porém, a condutividade dos filmes correspondentes “AL” não é significativamente afetada, para a formulação de “0,15”, nos filmes “AL”, a condutividade atinge o valor máximo aos 160 °C, descendo abruptamente quando se ultrapassa esta temperatura. Ao invés, os filmes “DL” com esta formulação apresentam condutividade crescente com o aumento da temperatura, chegando a um valor de 1245 S/cm a 250 °C.

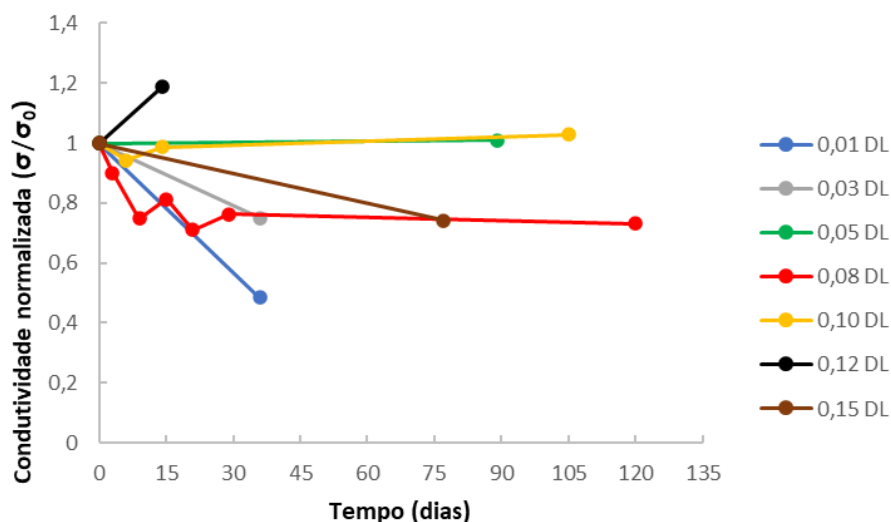
Apesar da condutividade mais alta se ter obtido para os filmes “DL” de “0,15 g/mL” a 250 °C, deve-se notar que estes filmes não se apresentaram muito homogêneos, dada a concentração elevada de oxetano. Assim, deste estudo, destacam-se os filmes “DL” preparados com as misturas “0,03 g/mL” de PEDOT:PSS:OxOH e aquecidos (1º passo de secagem) a 200 °C, por demonstrarem elevada condutividade e boa homogeneidade. Estes filmes irão ser então os utilizados para os dispositivos fotovoltaicos elaborados, como elétrodo transparente a substituir a camada de ITO.

Elaborou-se ainda um estudo sobre a condutividade ao longo do tempo, de forma a averiguar a estabilidade dos filmes, quanto a esta propriedade. Para uma melhor compreensão da evolução da condutividade ao longo do tempo, os valores foram normalizados ao valor inicial (medido no mesmo dia em que o filme foi preparado) (figuras 25 e 26). Para este estudo foram preparados pelo menos 2 filmes de cada

formulação e os valores das condutividades apresentados representam as médias. É importante salientar que, como o gráfico das figuras 25 e 26 mostram, a condutividade foi medida em intervalos de tempo diferentes e durante períodos também diferentes. Tal deveu-se a se ter verificado que o procedimento repetido de medição ia afetando as superfícies dos filmes e levava a uma degradação da sua condutividade. Assim, optou-se por, em algumas amostras, efetuar medidas temporalmente mais espaçadas. O gráfico da figura 25 apresenta os resultados obtidos para os filmes “AL”. Neste conjunto, não se apresenta o caso dos filmes “0,01”, pois no dia em que se voltou a realizar as medidas de condutividade, as curvas I-V apresentavam comportamentos anómalos.



**Figura 25** - Valores de condutividade ao longo do tempo para os diversos filmes de PEDOT:PSS:OxOH antes de lavados.



**Figura 26** - Valores de condutividade ao longo do tempo para os diversos filmes de PEDOT:PSS:OxOH depois de lavados.

Em relação aos resultados apresentados para os filmes “AL”, podemos observar que em todos os casos, a condutividade dos filmes diminuiu, mas que a redução maior verificada não ultrapassou 27%. Em particular, a condutividade dos filmes preparados a partir da formulação “0,05” reduziu apenas 11% ao final de 89 dias, enquanto que no caso da formulação “0,08” a condutividade reduziu somente 25% após 120 dias.

Para os filmes “DL” preparados a partir das formulações 0,01, 0,03, 0,08 e 0,15, verifica-se que a condutividade reduziu menos de 52% após 36 dias. Por outro lado, para os filmes com as formulações “0,05” e “0,10” a condutividade manteve-se praticamente constante, apesar de se verificar um abaixamento após um período inicial, e para a formulação “0,12” aumentou 18%. Não foi possível, contudo, até ao momento investigar o que terá levado a este aumento de condutividade.

### **3.4 Análise topográfica**

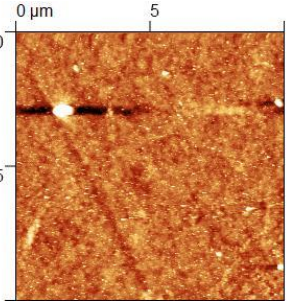
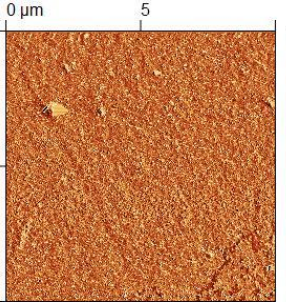
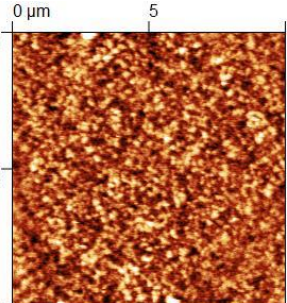
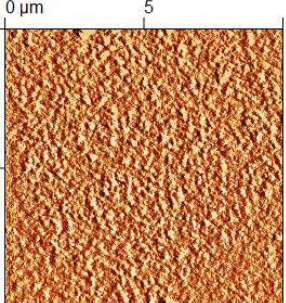
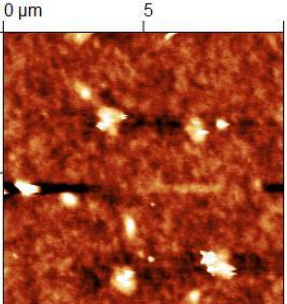
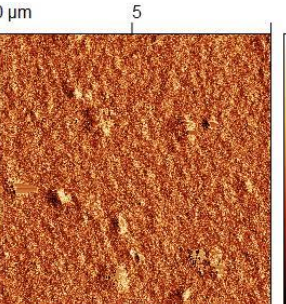
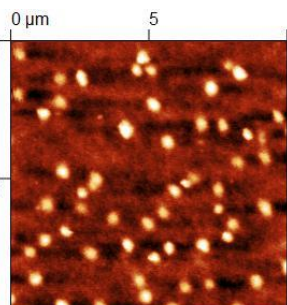
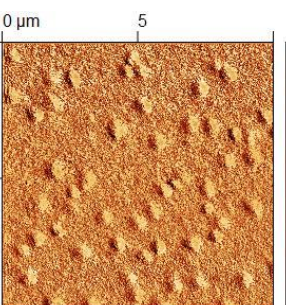
Recorrendo à microscopia de força atômica (AFM), procedeu-se à análise da topografia das superfícies dos filmes e da sua evolução com a adição de OxOH às misturas de PEDOT:PSS. Foram obtidas imagens de várias áreas da superfície dos filmes, desde 10 μm x 10 μm até 2 μm x 2 μm. As imagens de 10x10 μm, reunidas na tabela 3, para os filmes preparados com as misturas com concentrações diferentes de

oxetano "AL" e para filmes de PEDOT:PSS puro, mostram que a superfície dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH apresenta maior densidade de grãos elevados, do que os filmes da dispersão pura de PEDOT:PSS, que é mais regular e com menos grãos, o que é característico de filmes de PEDOT:PSS que não sofreram modificações. Também se observa que quanto maior a concentração de oxetano mais se notam os grãos elevados.

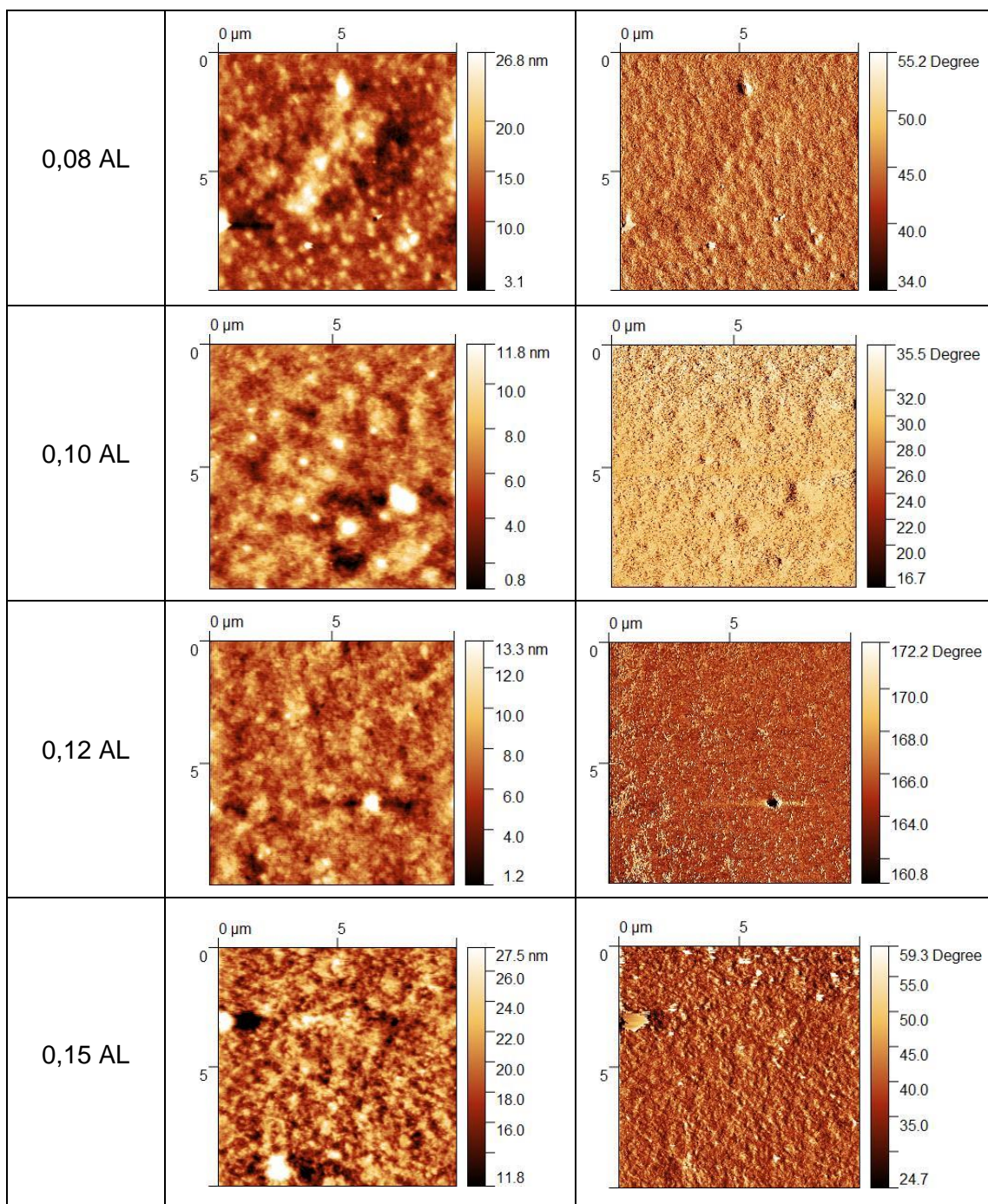
É de salientar que todos os filmes foram secos à mesma temperatura de 125 °C, excluindo-se assim possíveis efeitos de *swelling* quando da imersão em água.

As imagens de fase correspondentes parecem apresentar contraste na região dos grãos, o que sugere que a composição dos relevos mais acentuados seja diferente daquela das regiões em redor.

**Tabela 3** - Imagens de topografia e fase (10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ), obtidas por AFM, dos filmes antes de lavados obtidos a partir da dispersão de PEDOT:PSS puro e das diversas formulações de PEDOT:PSS:OxOH.

10x10 $\mu\text{m}$	Topografia	Fase
PEDOT:PSS AL		
0,01 AL		
0,03 AL		
0,05 AL		

**Tabela 3** (Continuação)



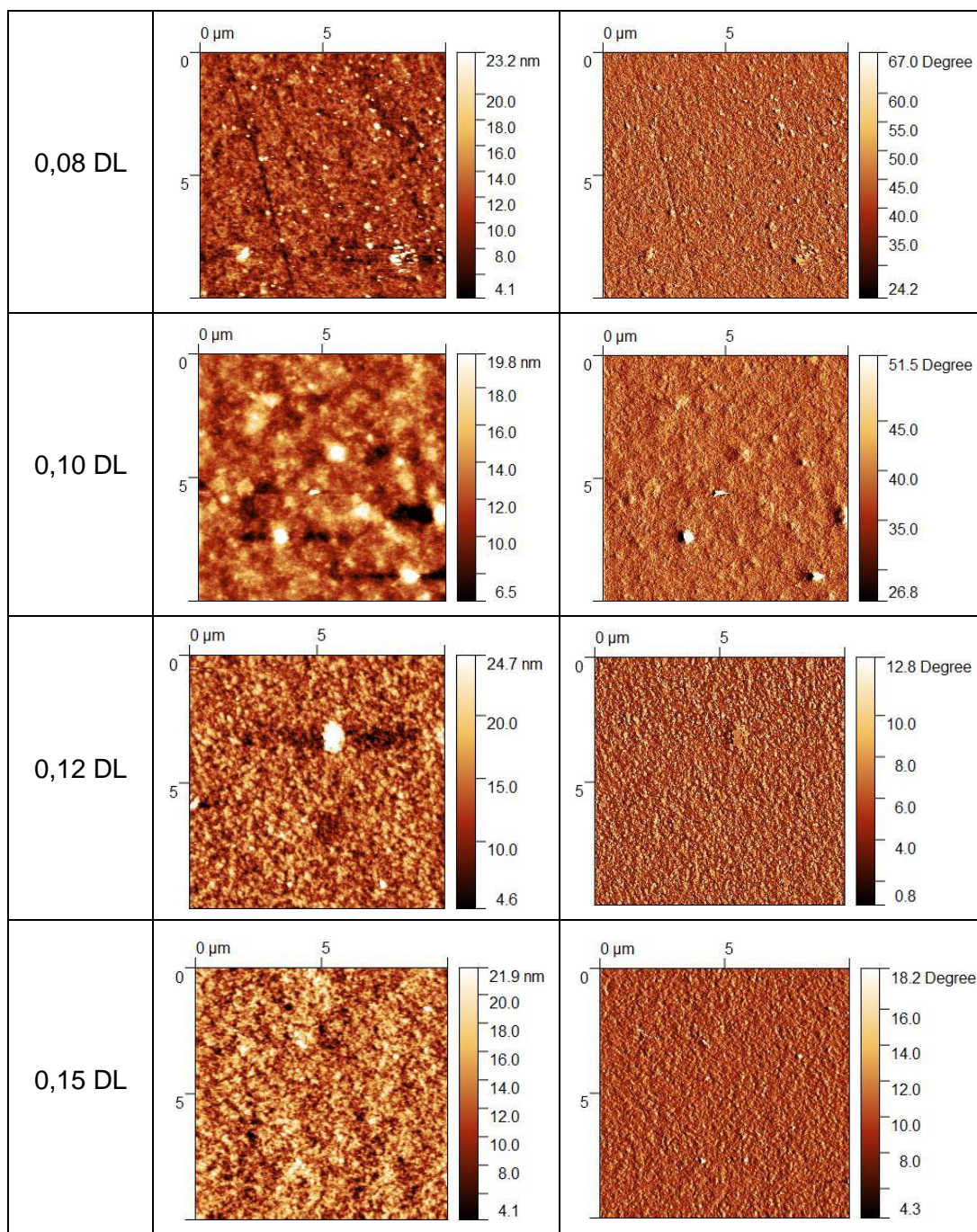
As imagens 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  da superfície dos filmes depois de lavados (“DL”) encontram-se reunidas na tabela 4. Nesta, é possível constatar que os filmes depois de lavados (“DL”) apresentam uma superfície com menor densidade de grãos elevados (mais regular) mais parecida com os filmes de PEDOT:PSS puro. Embora estes resultados por si só não permitam concluir sobre a razão desta diferença entre filmes “AL” e “DL”, eles parecem indicar a remoção dos grãos elevados, pelos menos em parte,

no passo de lavagem com água. Esta hipótese está de acordo com os estudos de RMN apresentados em 3.5 e será depois lá também abordada.

**Tabela 4** - Imagens de topografia e fase (10x10  $\mu\text{m}$ ), obtidas por AFM, dos filmes depois de lavados obtidos a partir da dispersão de PEDOT:PSS puro e das diversas formulações de PEDOT:PSS:OxOH desenvolvidas.

10x10 $\mu\text{m}$	Topografia	Fase
PEDOT DL		
0,01 DL		
0,03 DL		
0,05 DL		

**Tabela 4** (Continuação)



As imagens de topografia e de fase, de 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  dos filmes “AL” (tabela 5) por sua vez revelam, em todos os filmes, pequenas estruturas fibrilares que se interconectam. Estas estruturas e a sua organização, que se evidenciam melhor nas imagens de fase, são bem notórias nas imagens dos filmes “0,03”, ou seja, nos filmes que apresentaram condutividade mais elevada. Por comparação, os filmes de PEDOT:PSS puro também apresentam uma superfície fibrilar, indicativa de cadeias

poliméricas organizadas, mas as estruturas não parecem tão ordenadas, como se pode concluir pela comparação das imagens de fase correspondentes. Em relação às imagens obtidas para os filmes “DL”, apresentadas na tabela 6, observa-se que estes filmes são menos rugosos que os correspondentes “AL”, conforme indicado pelas escalas verticais de cores. Contudo, a estrutura fibrilar ordenada também é bem evidente, em especial nas imagens de fase. No caso das imagens dos filmes “0,03”, à semelhança do que se verificou para os filmes “AL”, as imagens de fase mostram nitidamente regiões de pequenas fibras ordenadas.

**Tabela 5** - Imagens de topografia e fase (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ), dos filmes antes de lavados de PEDOT:PSS puro e preparados a partir das diversas formulações de PEDOT:PSS:OxOH.

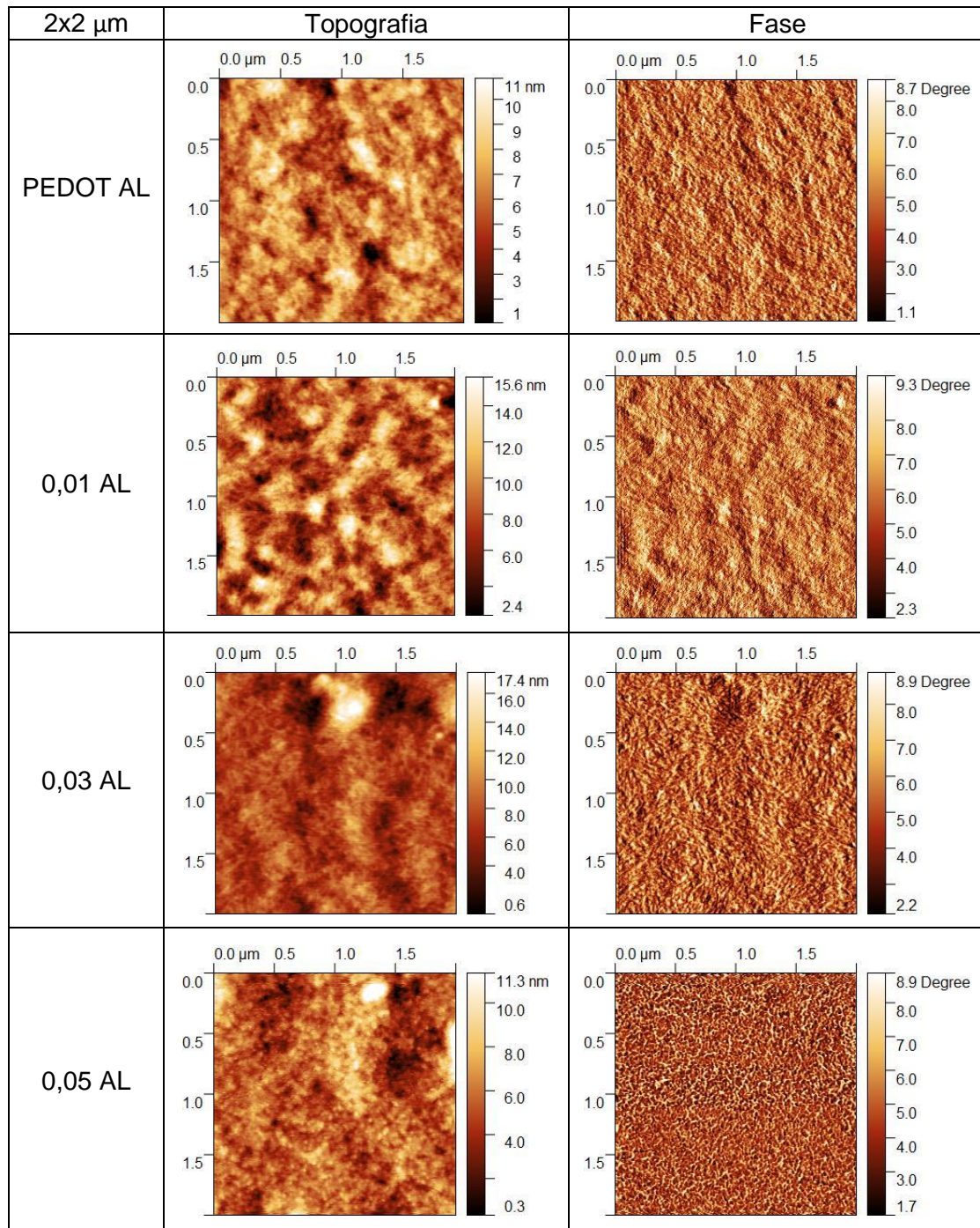
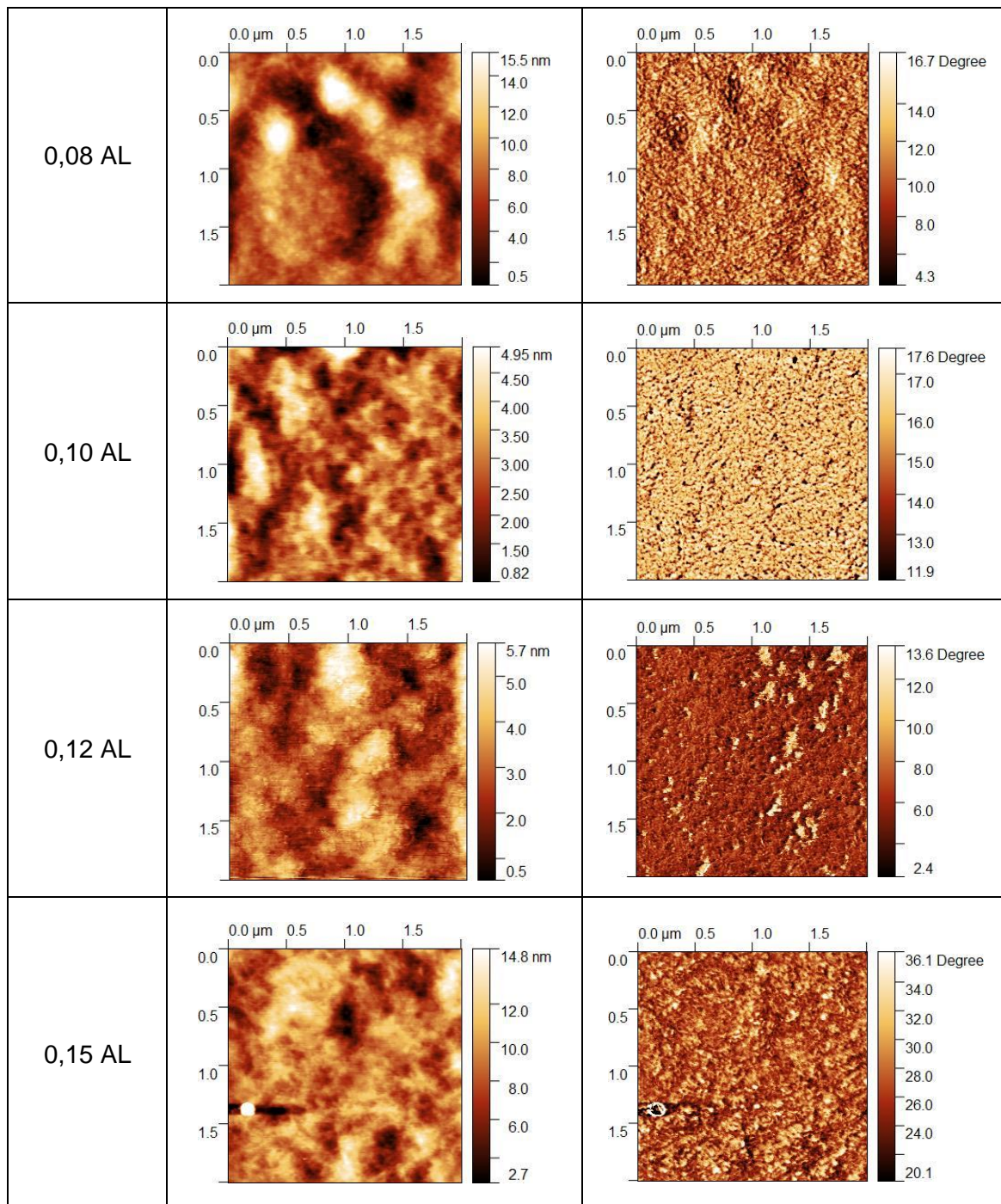


Tabela 5 (Continuação)



**Tabela 6** - Imagens de topografia e fase (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ ), dos filmes depois de lavados de PEDOT:PSS puro e preparados a partir das diversas formulações de PEDOT:PSS:OxOH.

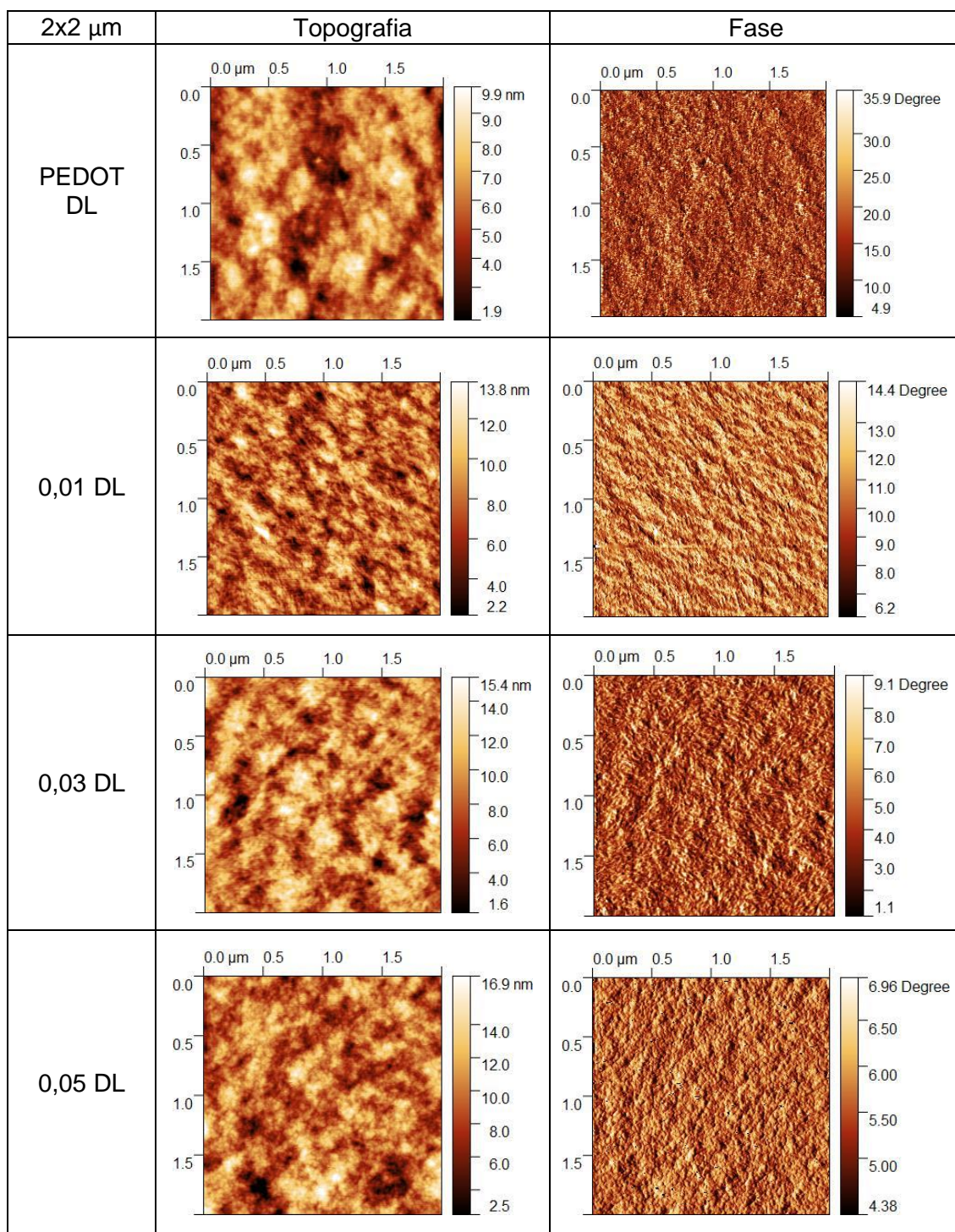
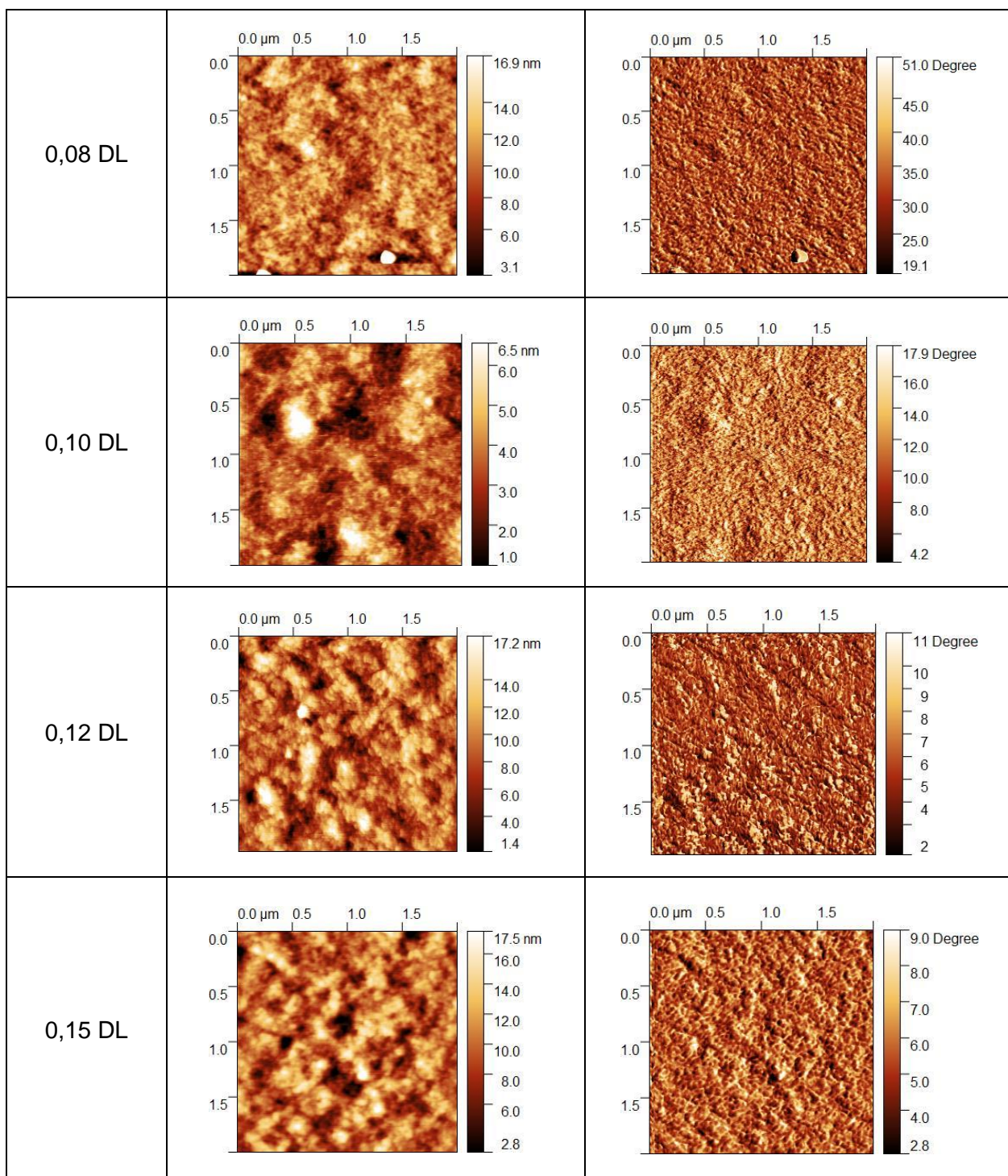


Tabela 6 (Continuação)

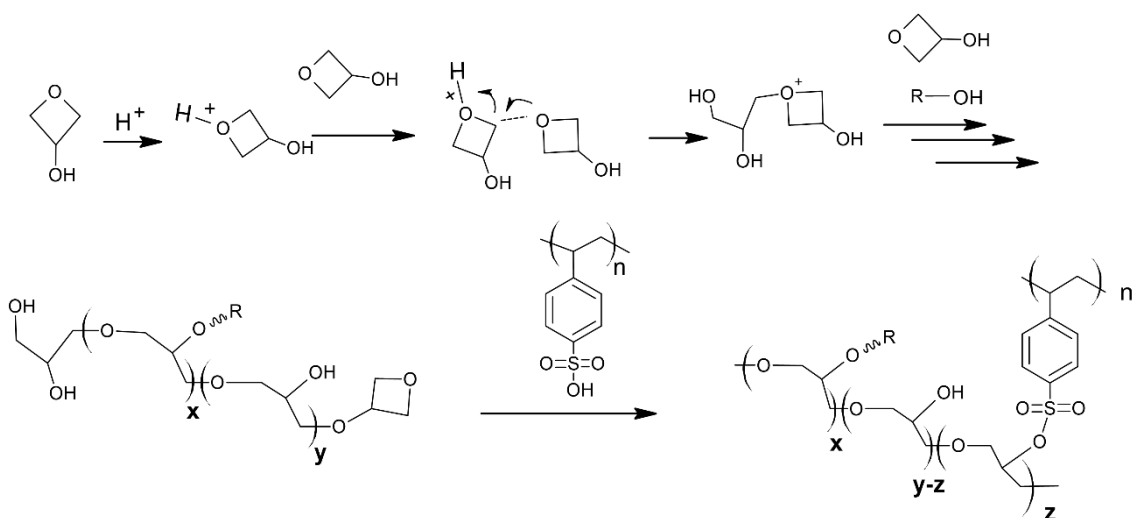


Foram ainda obtidas imagens  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  que apenas são apresentadas no Anexo I (tabelas 13 e 14) e que não são discutidas, uma vez que não acrescentam mais informações sobre a morfologia das superfícies.

### 3.5 Reatividade do OxOH no meio de PEDOT:PSS

Com objetivo de estudar a reatividade do OxOH no meio de PEDOT:PSS e tendo em conta que o compósito PEDOT:PSS é insolúvel em solventes comuns incluindo água, o que inviabiliza o estudo das suas dispersões por RMN de líquidos (RMN de estado sólido não é viável devido a serem necessárias quantidades muito grandes de amostra, de 1 grama ou mais), recorreu-se ao estudo de soluções e filmes modelos baseados nos compostos 3-oxetanol e PSS puros, uma vez que ambos são muito solúveis em água. Assim, escolheu-se como solvente para as amostras de RMN a água deuterada, D<sub>2</sub>O. Para tal, partiu-se de uma solução aquosa comercial de PSS (20% m/m) e esta foi levada à secura por evaporação a pressão reduzida num rota-vapor, de forma a obter o resíduo (PSS). Este foi dissolvido numa quantidade equivalente ao volume inicial de D<sub>2</sub>O, e de seguida diluída com D<sub>2</sub>O até obter soluções com cerca de 3% (m/m). A recorrência a soluções de PSS assenta no facto de se conjecturar que a eventual reatividade do oxetano no meio dos filmes preparados se deve à acidez do meio devido à presença do PSS (o pH da solução de PSS preparada é cerca de 1 e semelhante à da dispersão comercial de PEDOT:PSS). Assim, foram preparados filmes de HPSS:OxOH de forma análoga aos filmes de PEDOT:PSS:OxOH, mas pelo método de drop-casting de modo a obter quantidades suficientes para a análise de RMN. Os filmes foram então dissolvidos em D<sub>2</sub>O e as soluções resultantes analisados por <sup>1</sup>H-RMN.

De forma a facilitar a compreensão dos espetros, elaborou-se uma hipótese de reatividade para o OxOH no meio de PEDOT:PSS (figura 27).



**Figura 27** - Proposta de mecanismo da reação do OxOH em meio de PEDOT:PSS.

O mecanismo de polimerização do composto oxetano proposto inicia-se com a abertura do anel oxetano após a protonação do átomo de oxigênio. Este mecanismo, designado por CROM (*cationic ring opening mechanism*) leva à formação de cadeias poliéter, segundo vários trabalhos anteriores dedicados ao estudo da reatividade de compostos oxetano na presença de  $H^+$  e que mostram que os compostos oxetanos com grupos hidroxilo, como o OxOH, polimerizam em meio ácido produzindo poliéteres lineares ou ramificados com os grupos laterais hidroxilo. A proposta de *cross-linking* com as cadeias de PSS, através de uma reação de esterificação entre os grupos hidroxilo do poliéter e o grupo sulfonato das cadeias de PSS tem por base propostas de outros autores que sugerem que ocorre *cross-linking* entre o PSS presente em filmes de PEDOT:PSS e glicerol<sup>[38,39]</sup> ou de polióxido de etileno (PEO) com grupos terminais hidroxilo<sup>[40]</sup>, quando estes (glicerol ou PEO) são adicionado à dispersão de PEDOT:PSS. Adicionalmente, no trabalho de S. Jorge e colaboradores<sup>[13]</sup>, foi demonstrado que o composto 3-hidroximetil-3-metil-oxetano formava poliéteres reticulados com PSS, no meio de PEDOT:PSS. Assim, a fórmula sugerida para o polímero formado a partir do oxetano no meio de PEDOT:PSS consiste num copolímero estatístico formado por vários blocos resultantes da reatividade esperada do OxOH no meio ácido de PEDOT:PSS, formando um poliéter com grupos hidroxilo pendentes, e da possibilidade de reação de esterificação destes grupos com os grupos  $SO_3^-$  nas cadeias de PSS.

Para o estudo, foi necessário determinar primeiro os espectros dos compostos, PSS e 3-oxetanol, isoladamente. Contudo, quando foi feita a solução deste em  $D_2O$ , verificou-se que o pico característico deste solvente se sobrepõe a parte dos sinais do OxOH, como se pode observar no espectro da figura 28.

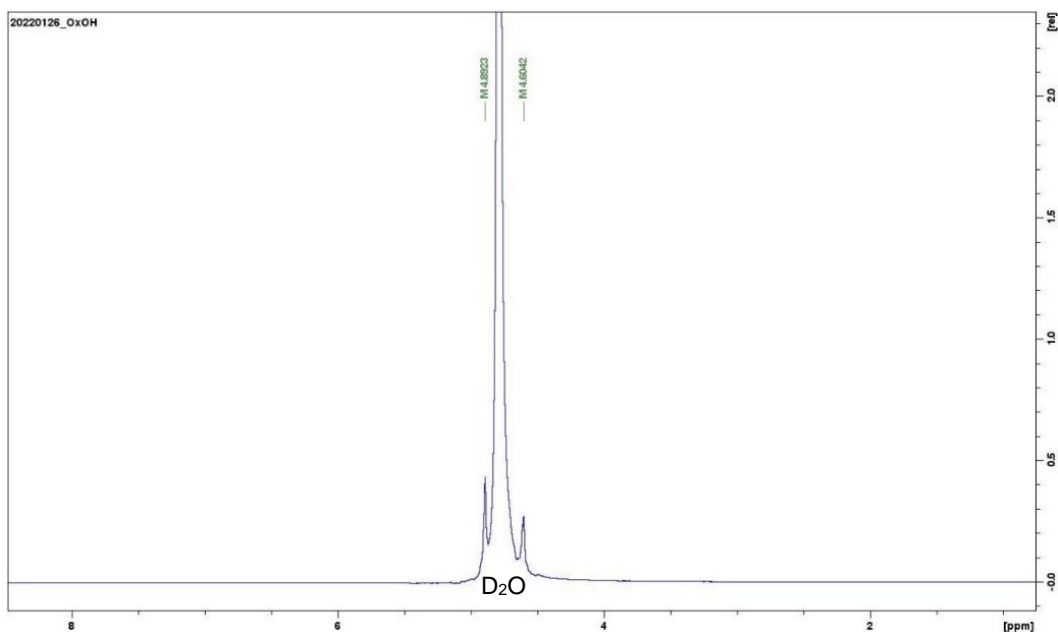


Figura 28 - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz) do OxOH em  $\text{D}_2\text{O}$ .

De forma a determinar o espectro completo, este foi adquirido para uma solução do composto, mas usando acetona ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) como solvente. Neste caso, foi usado um espectrômetro de 400 MHz. O espectro obtido apresenta todos os sinais esperados, como se observa na figura 29, onde estes são interpretados.

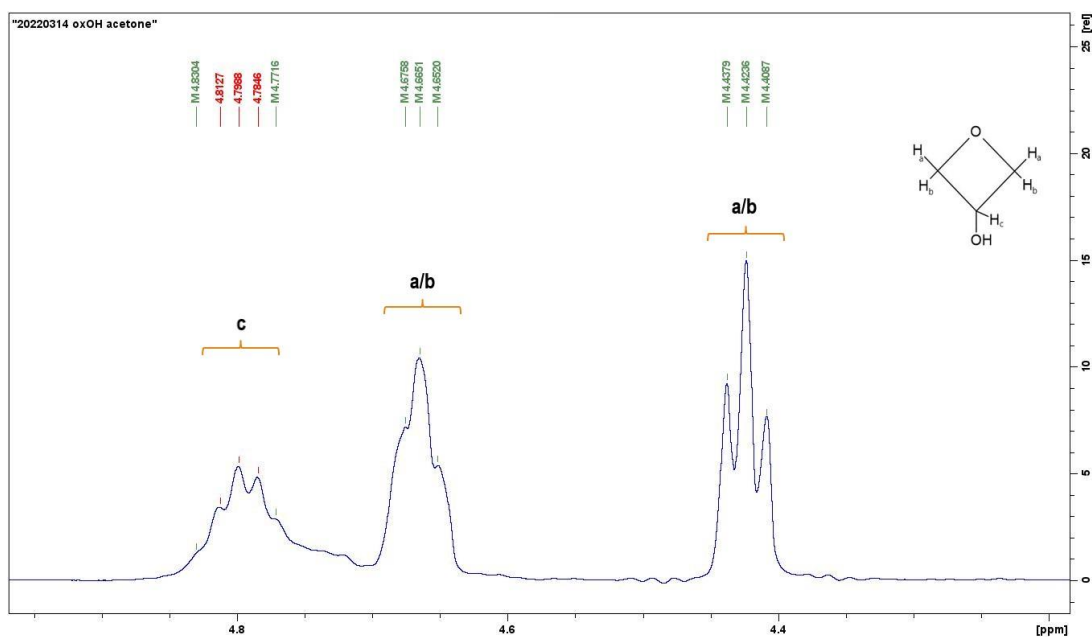
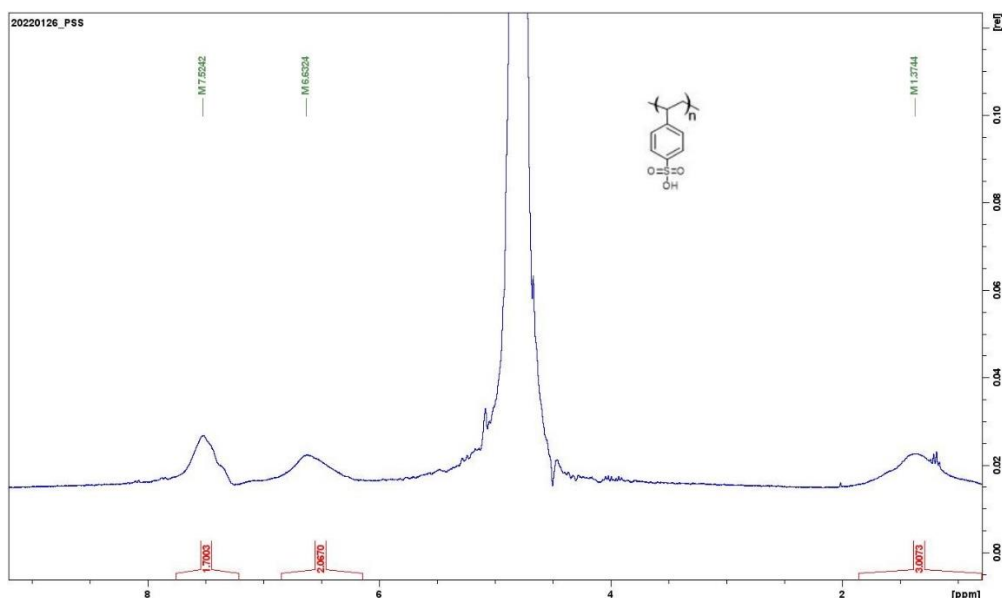


Figura 29 – Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz) de OxOH em acetona.

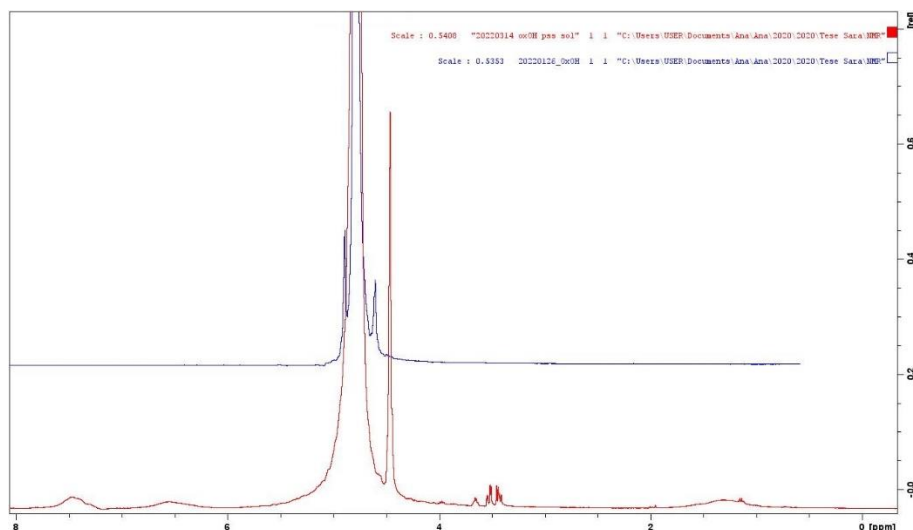
Assim, podemos identificar a  $\delta$  4,83 – 4,77 ppm um quinteto de área relativa 1, a 4,67 – 4,65 ppm um tripleto de área relativa 2, e a 4,43 – 4,40 ppm, outro tripleto de área relativa 2. O quinteto identificado é atribuído ao próton “Hc” (ligado ao carbono que contém o grupo OH), apresentando uma constante de acoplamento ( $J$ ) de 5,88 Hz. Os dois tripletos são relativos aos  $^1\text{H}$  do anel oxetano. Este espectro em acetona foi adquirido apenas com o propósito de confirmar a pureza do composto oxetano e que não existiam vestígios da sua polimerização no produto comercial utilizado. Os restantes espectros foram realizados em  $\text{D}_2\text{O}$  uma vez que as misturas de PEDOT:PSS:OxOH investigadas neste trabalho foram preparadas em água.

Em relação ao espectro do PSS isolado, este foi determinado para a solução preparada em  $\text{D}_2\text{O}$  (figura 30). Como se observa, o espectro mostra três sinais diferentes, dois deles entre 6 e 8 ppm, correspondentes aos  $^1\text{H}$  nos anéis benzênicos, e um sinal largo entre 1 e 2 ppm, correspondente aos  $^1\text{H}$  na parte alifática das cadeias.



**Figura 30** - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz) de PSS em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Posteriormente, preparou-se uma solução PSS (3%) contendo OxOH (0,05 g/mL) (esta foi agitada à temperatura ambiente durante 15 minutos) com o objetivo de verificar se ocorre polimerização do oxetano neste meio. Na figura 31, o espectro obtido é comparado com o do oxetano puro em  $\text{D}_2\text{O}$ .

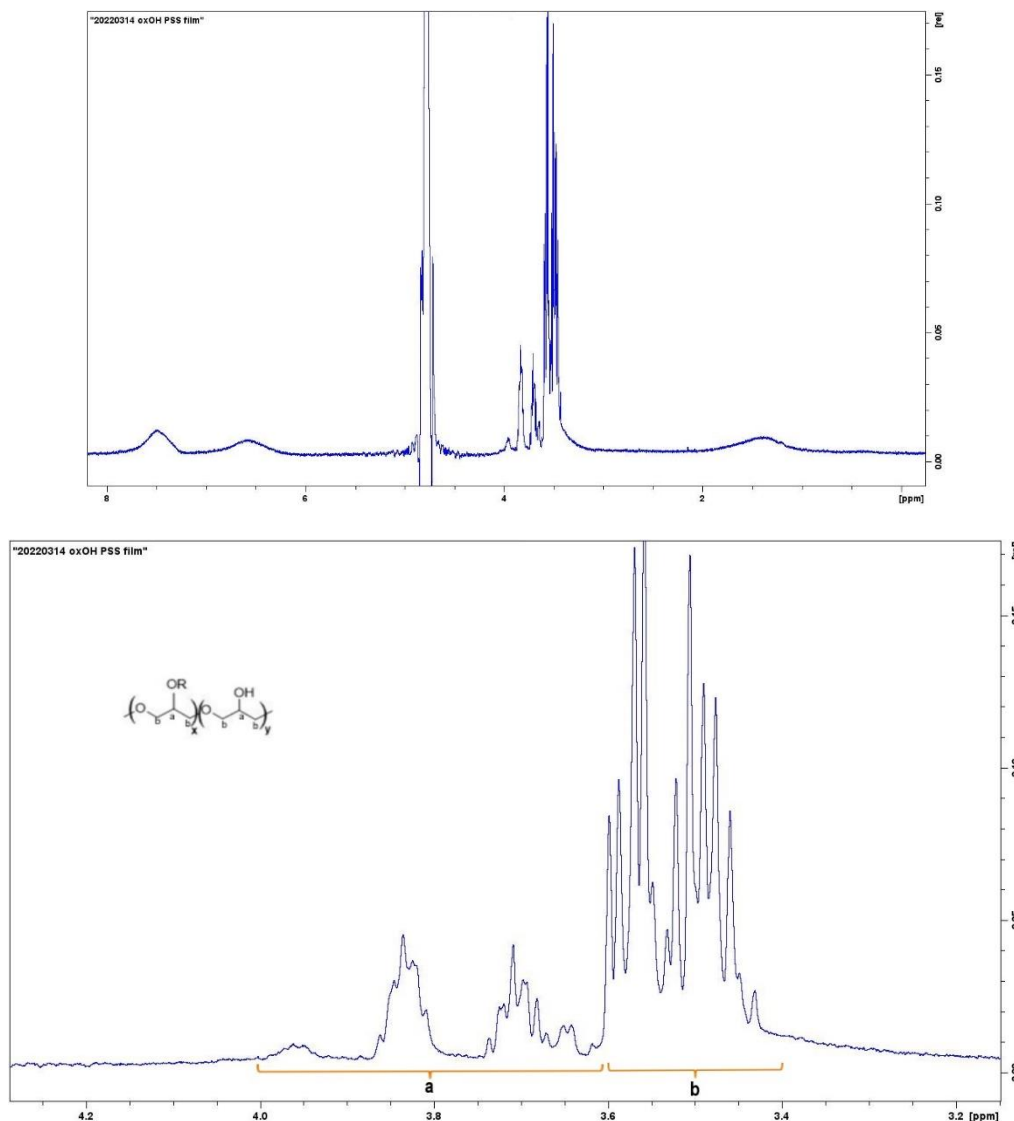


**Figura 31** - Sobreposição dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN da solução de PSS:OxOH e de OxOH, ambos em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Pela comparação dos espectros observamos que no espectro da solução de PSS e oxetano, os sinais atribuídos ao oxetano sofrem um desvio para campos mais altos (desvios mais baixos), que deverá estar relacionado com a protonação do anel em meio ácido (contudo parte dos sinais estão sobrepostos com o pico do solvente). Na região de 3 a 4 ppm, evidencia-se ainda a presença de sinais de pouca intensidade, atribuídos a poliéter, resultante da reação de polimerização do oxetano. Face à intensidade relativa destes sinais, conclui-se que o oxetano na solução de PSS reage apenas numa percentagem diminuta. Os sinais característicos do PSS surgem entre os 6 e 8 ppm e a 1-2 ppm, como esperado. Estes são de relativa baixa intensidade pois o oxetano encontra-se em grande excesso.

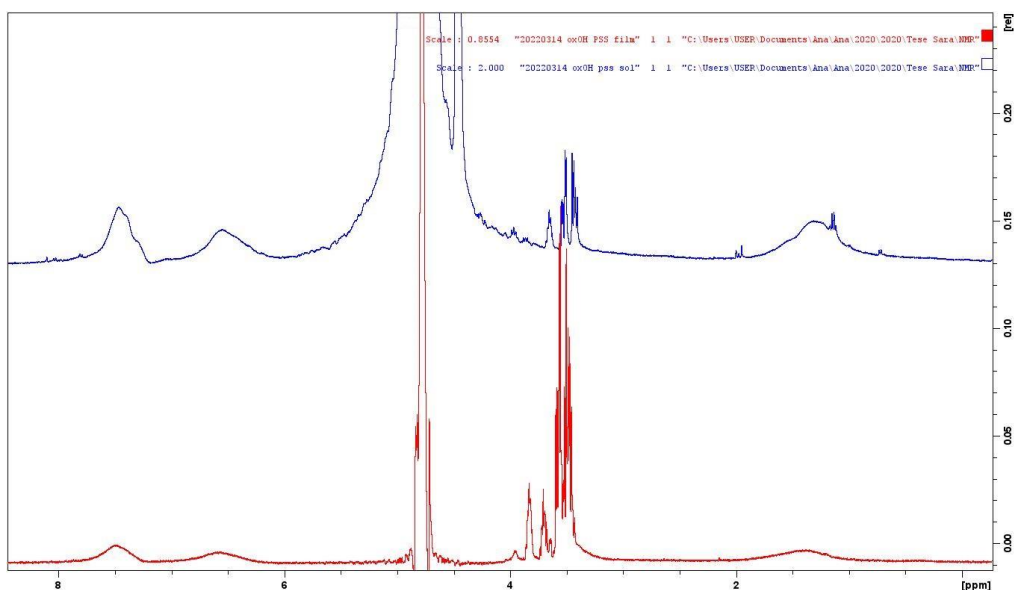
Consequentemente procedeu-se à comparação deste espectro com o espectro de OxOH em  $\text{D}_2\text{O}$ , para verificar se surgiam novos sinais indicadores de reação do OxOH neste meio.

Prosseguiu-se com a obtenção do espectro do filme de HPSS:OxOH. Para tal, a mesma solução de PSS com OxOH foi depositada por *drop cast* num substrato de vidro e o substrato foi aquecido a  $125\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos numa placa de aquecimento. O filme obtido (de cor amarela acastanhada) foi dissolvido em  $\text{D}_2\text{O}$  (tendo-se dissolvido na sua totalidade) e adquiriu-se o espectro da solução (figura 32).



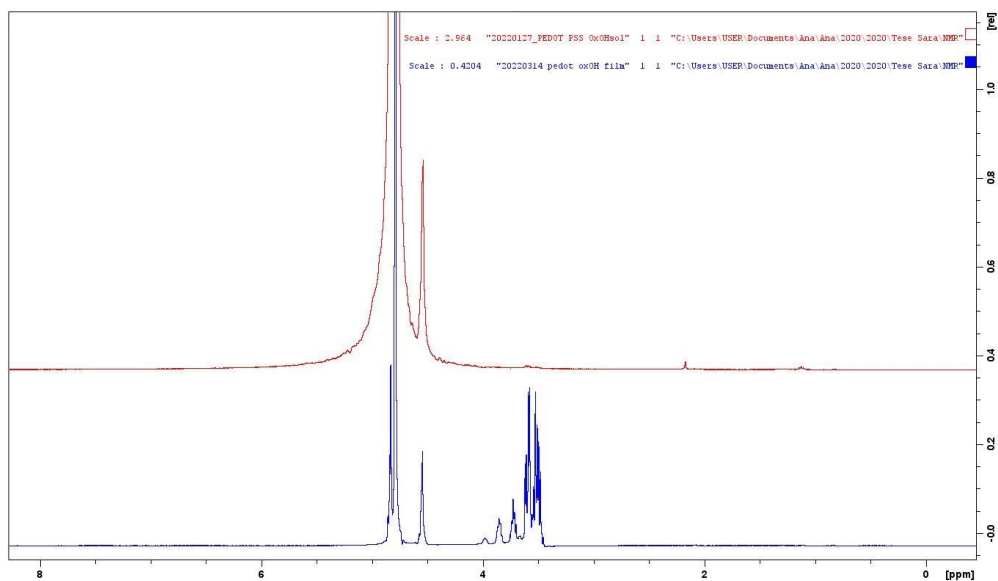
**Figura 32** - Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do filme de HPSS:OxOH em  $\text{D}_2\text{O}$ . Em cima: espectro completo (0-8 ppm); em baixo: detalhe do espectro (3.1-4.4 ppm).

Analisando o espectro completo (figura 32, em cima) observamos que os sinais correspondentes à presença de poliéter são muito intensos (comparando com os sinais correspondentes ao PSS) do que no espectro obtido para a solução (figura 31). Todavia a conversão não é completa, observando-se ainda sinais de OxOH não reagido. No espectro de baixo da figura 32, é possível identificar dois conjuntos de sinais, um de maioritariamente quintetos, a  $\delta$  4,0 – 3,6 ppm e outro maioritariamente de dubletos, a  $\delta$  3,6 – 3,4 ppm, com área relativa de 1:4. Assim, comparando o espectro do filme de HPSS:OxOH com o espectro da solução de que lhe deu origem (figura 33), o que se verifica é uma quantidade de poliéter muito superior, o que indica que durante a formação do filme, a 125 °C, o oxetano reage quase na sua totalidade, dando origem a um produto cujo espectro está de acordo com a estrutura de poliéter sugerida.



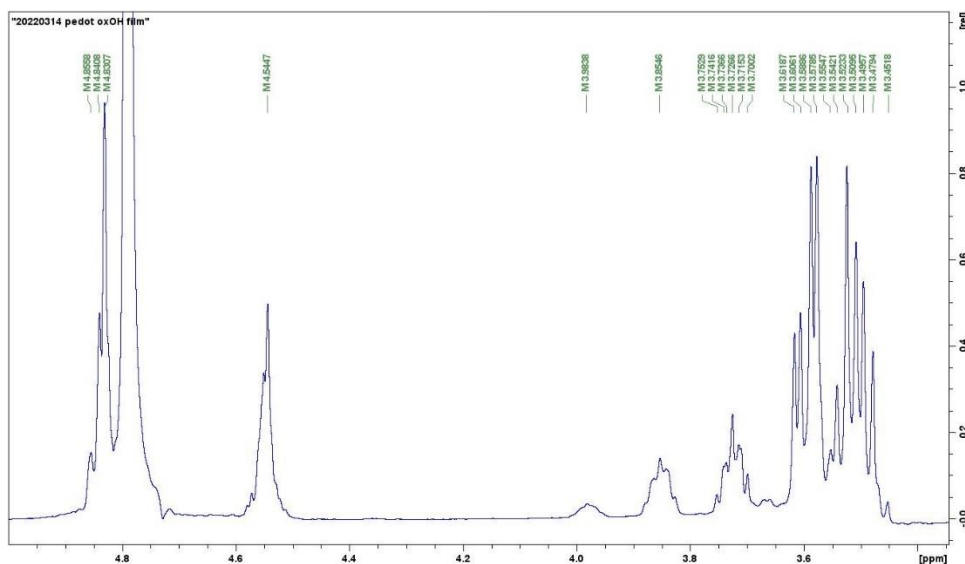
**Figura 33** - Sobreposição dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN da solução de HPSS:OxOH e do filme de HPSS:OxOH, ambos em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Por último, realizaram-se os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN da solução de PEDOT:PSS:OxOH e do seu respetivo filme. Para a obtenção do filme, procedeu-se de forma análoga à do filme de PSS:OxOH, mas partindo da dispersão aquosa comercial de PEDOT:PSS, isto é: a dispersão foi seca usando um rota-vapor e adicionou-se  $\text{D}_2\text{O}$  ao resíduo sólido, em quantidade idêntica ao volume inicial de dispersão. OxOH foi adicionado e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 15 minutos. Uma parte desta mistura foi analisada por  $^1\text{H}$ -RMN, enquanto que a restante foi depositada por *drop cast* num substrato de vidro e o filme resultante (película azul-cinzento escuro) foi seco a  $125\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. Este foi extraído para um tubo de RMN com  $\text{D}_2\text{O}$ , tendo-se obtido uma dispersão, pois o filme não se dissolveu. A figura 34 apresentam os espectros obtidos para a dispersão de PEDOT:PSS:OxOH antes (espectro a vermelho) e depois da formação do filme (espectro a azul), em  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figura 34** - Sobreposição dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN da solução de PEDOT:PSS:OxOH e do filme de PEDOT:PSS:OxOH, ambos em  $\text{D}_2\text{O}$ .

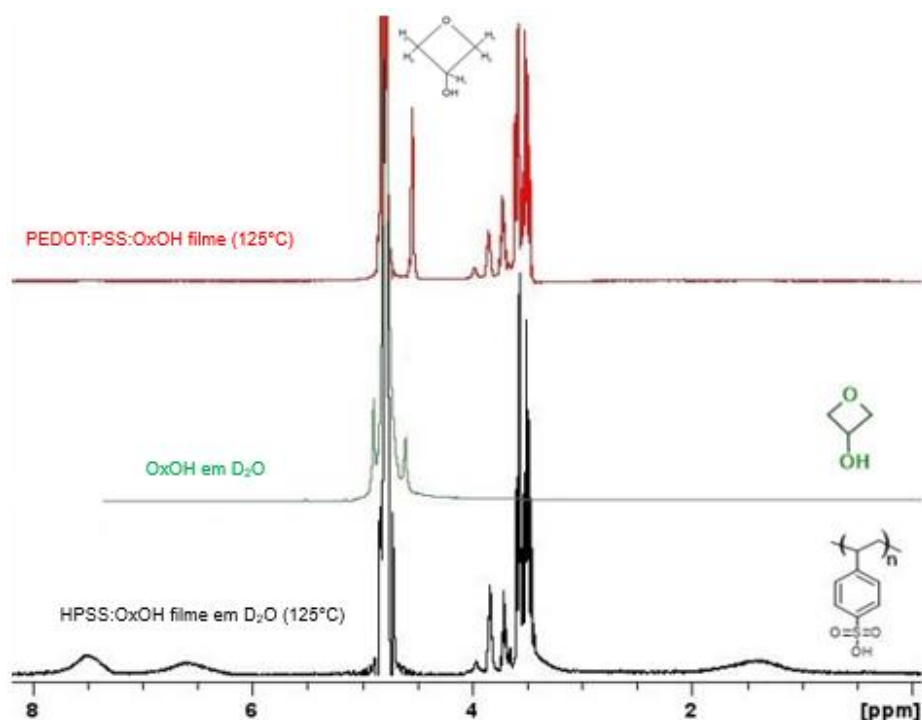
Da comparação dos espectros, constatamos, em primeiro lugar, que não há evidências da presença de PEDOT nem de PSS, em nenhum dos espectros. Isto significa que o compósito PEDOT:PSS não é solúvel em  $\text{D}_2\text{O}$ , como expectável, e a lavagem do filme com  $\text{D}_2\text{O}$  não remove PSS, pois se assim fosse, o espectro revelaria os seus sinais, uma vez que o PSS é solúvel em água. Em relação aos sinais do oxetano, verificamos que no espectro da dispersão, o oxetano se encontra maioritariamente íntegro, tal como na solução modelo de PSS:OxOH. Contudo, o espectro do filme apresenta os sinais atribuídos à formação de poliéter a partir do oxetano ( $\delta$ : 4.0 - 3.4 ppm) e ainda sinais correspondentes a oxetano não reagido. Na figura 35 apresenta-se um detalhe deste espectro (filme PEDOT:PSS:OxOH/ $\text{D}_2\text{O}$ ).



**Figura 35** - Espectro (detalhe) de  $^1\text{H}$ -RMN do filme de PEDOT:PSS:OxOH em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Como podemos observar, o espectro da figura 35, é semelhante ao obtido para o filme de PSS:OxOH, mostrando sinais quinteto e dubletos correspondentes aos  $^1\text{H}$  em cadeias de poliéter, além de sinais correspondentes ao oxetano não reagido.

Dos espectros anteriores, é então possível concluir que o composto OxOH reage para formar cadeias poliéter, conforme a hipótese apresentada na figura 27, durante o passo de aquecimento do filme, a  $125\text{ }^\circ\text{C}$ . Em solução com PSS, ou na dispersão de PEDOT:PSS a reação do oxetano é praticamente inexistente. Por fim, coloca-se a questão sobre a reação de *cross-linking* entre o poliéter e PSS. Para tal, é útil comparar os espectros já apresentados dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH e HPSS:OxOH em  $\text{D}_2\text{O}$  (figura 36) .

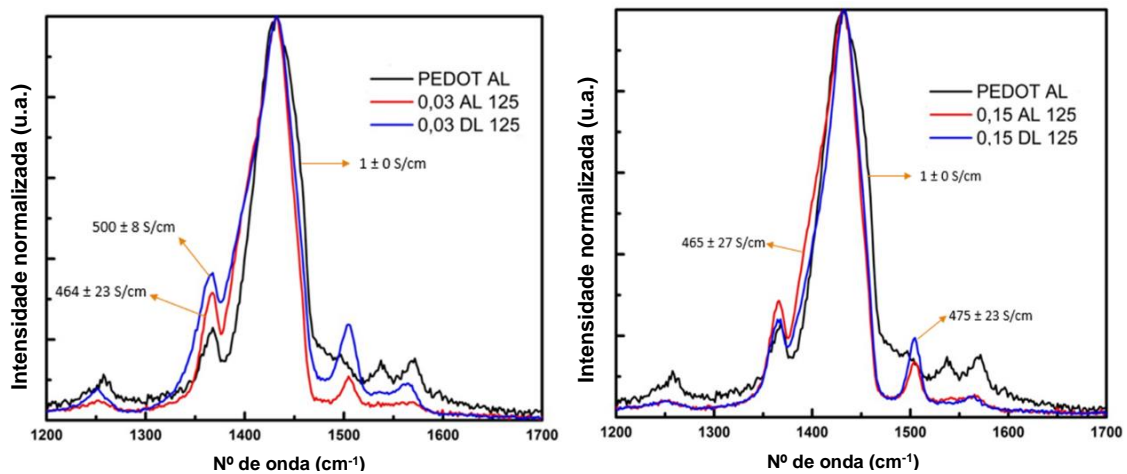


**Figura 36** - Sobreposição dos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH, HPSS:OxOH e OxOH em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Como é possível observar, a região de 3 a 4 ppm é idêntica nos espectros de PEDOT:PSS:OxOH em filme e HPSS:OxOH em filme, isto é; corresponde a cadeias poliéter com a mesma estrutura molecular. Assim, é possível concluir que as cadeias de poliéter formadas em quaisquer dos filmes, não estão reticuladas com PSS, pois o espectro do filme de PEDOT:PSS:OxOH não apresenta os sinais característicos do HPSS. Esta conclusão é diferente da encontrada para os estudos com o composto 3-hidroximetil-3-metil-oxetano realizados por S. Jorge e colaboradores<sup>[13]</sup>, nos quais se observou, no espectro do filme de HPSS:3-hidroximetil-3-metil-oxetano, um sinal adicional, atribuído a  $^1\text{H}$  em grupos “em ponte” entre as cadeias de poliéter e os grupos sulfonato do PSS, embora o espectro do filme de PEDOT:PSS correspondente também apenas apresentasse poliéter sem PSS. Em suma, utilizando o 3-oxetano como aditivo, pode-se concluir que este reage para formar cadeias poliéter conforme proposto na figura 27, mas não se encontram evidências de reações de *cross-linking* com o PSS, pelo que  $z = 0$ , na fórmula proposta.

### 3.6 Espetroscopia de RAMAN

De forma a investigar possíveis alterações conformacionais nas cadeias de PEDOT, uma vez que estas estão normalmente associadas ao aumento da condutividade em filmes de PEDOT:PSS, recorreu-se à espectroscopia de Raman. Assim, foram adquiridos os espectros do filme da dispersão pura de PEDOT:PSS e dos filmes das formulações mais condutoras de PEDOT:PSS:OxOH ("0,03" e "0,15") antes e depois de lavados, em que o passo de secagem foi efetuado a 125 °C. Os espectros obtidos e a atribuição dos principais sinais identificados nos espectros, encontram-se na figura 37 e Tabela 7, respetivamente. Importante salientar que, na figura 37, a intensidade das bandas foi normalizada para cada filme no ponto de maior intensidade ( $\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ ), de forma a proceder a uma melhor comparação. A figura 37 compara os espectros somente na gama dos  $1200\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ , visto ser esta a região característica dos sinais atribuídos aos modos de vibração dos grupos presentes nas cadeias de PEDOT. Os espectros completos e a atribuição dos restantes sinais encontram-se no anexo.



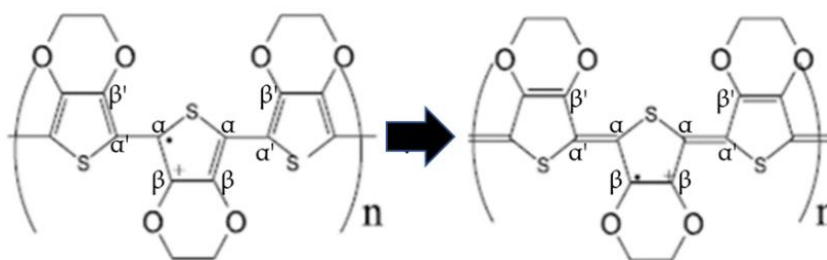
**Figura 37** - Espectros de Raman (normalizados) obtidos para os filmes de PEDOT:PSS puro e das formulações "0,03" e "0,15" de PEDOT:PSS:OxOH.

**Tabela 7** - Desvios de Raman (em número de onda,  $\text{cm}^{-1}$ ) dos sinais nos espectros dos filmes de PEDOT:PSS puro e das formulações “0,03” e “0,15” de PEDOT:PSS:OxOH secos a 125 °C, antes e depois de lavados, com indicação dos respectivos modos de vibração moleculares.

PEDOT:PSS ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,03 AL ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,03 DL ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,15 AL ( $\text{cm}^{-1}$ )	0,15 DL ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modos de Vibrações moleculares
1266	1251	1251	1249	1249	$\text{C}\alpha\text{-C}\alpha'$ estiramento inter anel (PEDOT)
1372	1368	1368	1366	1368	$\text{C}\beta\text{-C}\beta$ estiramento (PEDOT)
1431	1433	1433	1433	1433	$\text{C}\alpha\text{=C}\beta$ estiramento simétrica (PEDOT)
1505	1505	1505	1505	1505	$\text{C}\alpha\text{=C}\beta$ estiramento assimétrico nos anéis tiofeno interiores das cadeias de PEDOT
1542	Este sinal existe	Este sinal existe	Este sinal existe	Este sinal existe	Desdobramentos de $\text{C}\alpha\text{=C}\beta$ assimétricos
1578	Este sinal existe	1564	Este sinal existe	1561	Estiramento anti-simétrico de $\text{C}\alpha\text{=C}\beta$ nos terminais dos anéis tiofeno (PEDOT) + $\text{C=C}$ nos anéis benzeno do PSS

Comparando os espectros e, com auxílio da tabela, podemos inferir que a banda pico principal, à volta dos  $1430 \text{ cm}^{-1}$ , em todos os espectros permanece praticamente inalterado, apresentando apenas um ligeiro desvio do seu máximo, de  $2 \text{ cm}^{-1}$  (sendo uma diferença desprezável tendo em conta a resolução utilizada para a aquisição, de  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). Contudo, comparando esta banda nos espectros dos filmes “0,03” de PEDOT:PSS:OxOH e no espectro de PEDOT:PSS puro, observa-se que a banda se apresenta deslocada para menores energias (desvios menores) nos espectros de PEDOT:PSS:OxOH, apesar do máximo de intensidade se manter praticamente igual. Uma deslocação da banda principal, a  $\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ , para menores energias tem sido atribuída a uma maior abundância de anéis tiofeno de conformação quinoidal do que anéis de conformação benzenoidal (figura 38) nas cadeias de PEDOT. Esta alteração conformacional das cadeias de PEDOT tem sido também associada a condutividade mais elevada em filmes de PEDOT:PSS. Tal pode ser compreendido considerando que na estrutura de ressonância quinoidal os anéis de tiofeno adjacentes formam cadeias mais planares do que no caso da estrutura benzenoidal, que permite conformações mais enroladas das cadeias de PEDOT. Uma vez que o transporte de carga, intra- e intercadeias é facilitado pela presença de cadeias mais planares, a predominância de

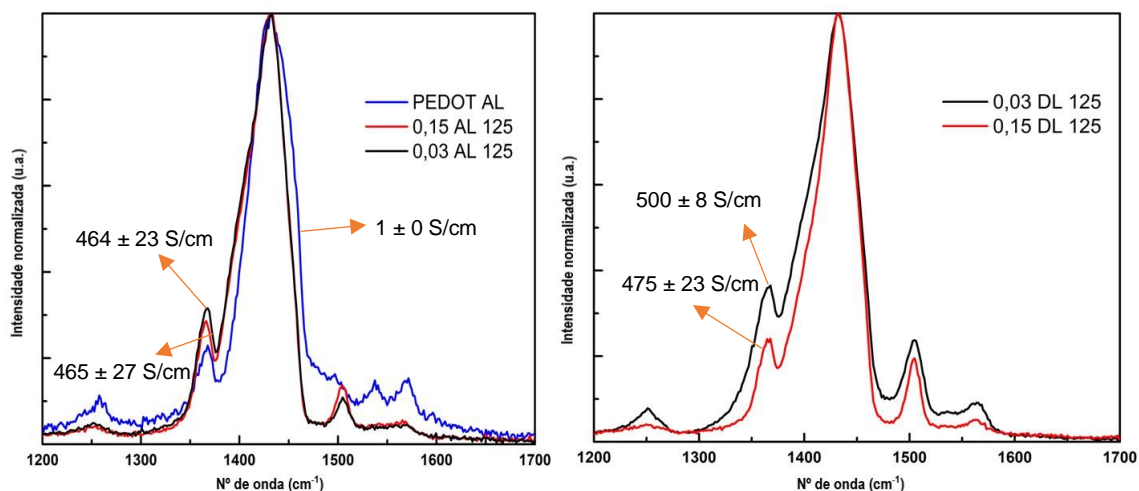
estruturas quinoidais nas cadeias de PEDOT deverá então conduzir a aumentos de condutividade elétrica. Quanto aos restantes sinais, nota-se um aumento da intensidade relativa da banda cerca de  $1370\text{ cm}^{-1}$  e uma diminuição da intensidade relativa das bandas a cerca de  $1540$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , o que também é indicador de alterações conformacionais nas cadeias de PEDOT.



**Figura 38** - Alteração conformacional de um segmento de uma cadeia de PEDOT da estrutura benzenoidal para quinoidal.

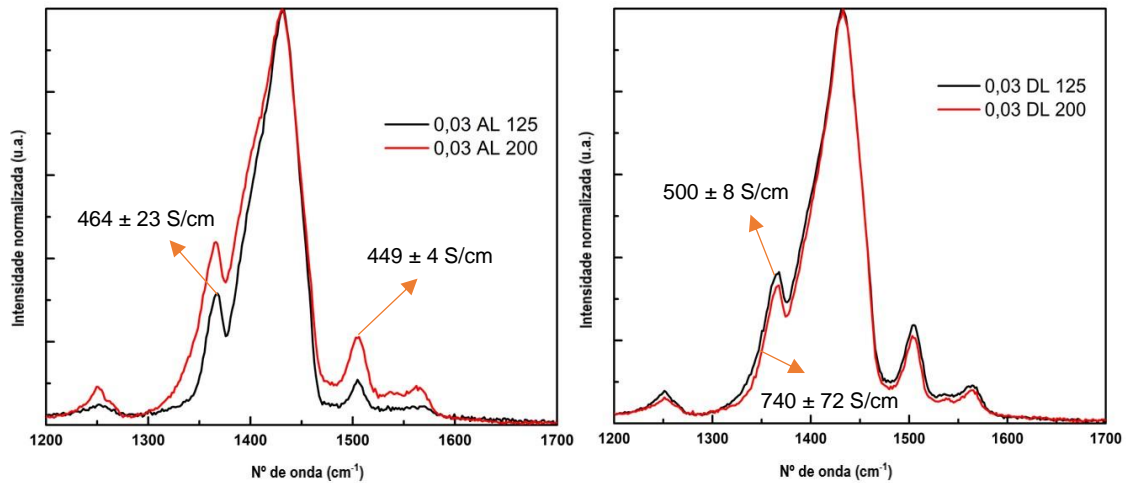
Em relação, aos espectros dos filmes “0,15”, o espectro do filme “AL” apresenta diferenças em relação ao espectro do PEDOT:PSS puro que são análogas às dos filmes “0,03”, isto é um desvio, para menores energias da banda principal (apesar do máximo da banda se manter praticamente constante). Contudo, o espectro do filme “DL” apresenta esta banda mais estreita. Um estreitamento da banda principal no espectro de PEDOT:PSS tem sido atribuído a uma maior cristalinidade da amostra, isto é; as cadeias de PEDOT estão mais ordenadas (e em consequência o número de modos de vibração que contribuem para a banda é reduzido) e, em resultado, a condutividades mais elevadas. Contudo, a diferença de condutividade entre o filme “AL” e “DL” é pouco significativa. Na figura 39, comparam-se os espectros dos filmes de formulações diferentes, para averiguar se a concentração do composto oxetano nas formulações tem um efeito significativo nos espetros. Como se pode observar, o espetro do filme “0,03 AL” é muito semelhante ao do filme “0,15 AL”, o que está de acordo com os valores semelhantes de condutividade encontrados para estes filmes. Por outro lado, comparando os espetros “DL” (gráfico à direita), observa-se um estreitamento da banda principal no espetro do filme “0,15”, o que sugere filmes mais cristalinos em que as cadeias de PEDOT se encontram mais ordenadas. Contudo, não se observou uma melhoria na condutividade destes filmes, conforme apresentado em 3.3. Esta discrepância entre alterações espectrais e de condutividade por estar relacionada com a heterogeneidade dos filmes preparados com oxetano em concentração mais elevada,

pois na técnica de Raman, apenas uma reduzida região do filme é analisada e como tal, os espectros obtidos podem não ser representativos de toda a amostra.



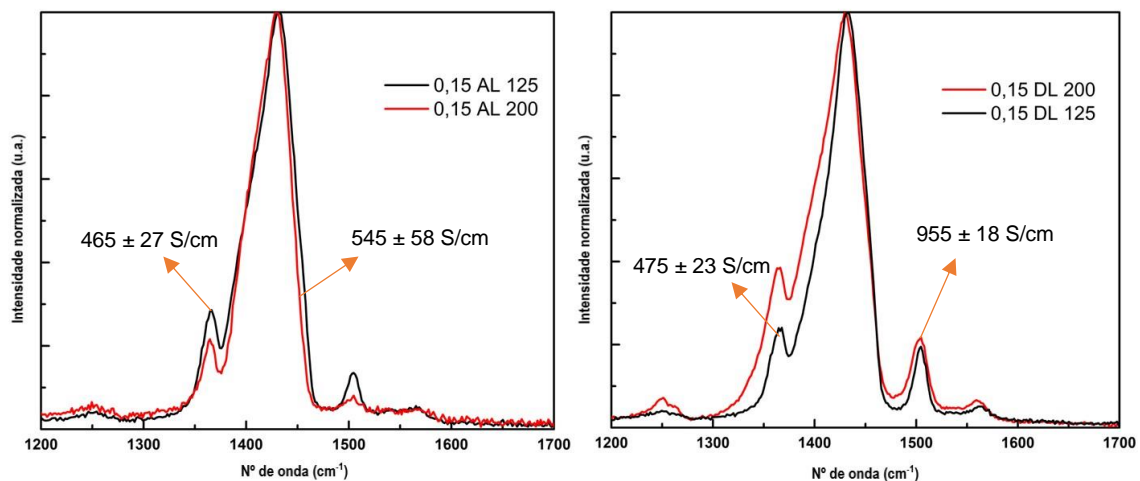
**Figura 39** - Comparação dos espectros de Raman de filmes de PEDOT puro com filmes de PEDOT:PSS:OxOH (0,03 e 0,15) secos a 125 °C.

Posteriormente, foram adquiridos os espectros dos filmes “0,03” e “0,15”, que foram submetidos a diferentes temperaturas de secagem (125 °C ou 200 °C) uma vez que estes revelaram valores de condutividade diferentes, conforme apresentado em 3.3. Para o caso da formulação “0,03 AL”, (figura 40), a banda principal é alargada no espectro do filme seco a 200 °C, enquanto o seu máximo se mantém ao mesmo desvio. Este alargamento de banda indica menor cristalinidade do filme, como discutido anteriormente. De facto, o filme aquecido a temperatura mais alta não revela uma diferença significativa na condutividade. Quanto aos filmes “0,03 DL”, o espectro do filme aquecido a 200 °C revela um ligeiro estreitamento da banda principal, o que está de acordo com o aumento de condutividade verificado para este filme.



**Figura 40** - Comparação dos espectros de Raman de filmes da formulação “0,03” de PEDOT:PSS:OxOH, com passo de secagem a 125 °C e a 200 °C.

Em relação aos filmes de formulação “0,15” (figura 41), verifica-se que os espectros “AL” submetidos às temperaturas diferentes são muito semelhantes, apresentando o espectro do filme mais condutor (de 200 °C) um ligeiro estreitamento da banda principal. Para os filmes “DL” desta formulação, verifica-se um alargamento da banda principal no caso do filme aquecido a 200 °C (mais condutor). Mais uma vez, a heterogeneidade dos filmes de misturas com teor mais elevado de oxetano poderá estar na origem de uma análise espectral que não é representativa de todo o filme.



**Figura 41** - Comparação dos espectros de Raman de filmes da formulação 0,15 de PEDOT:PSS:OxOH, com passo de secagem a 125 °C e a 200 °C.

Numa conclusão geral em relação ao evidenciado nos espectros de Raman, podemos inferir que os espectros dos filmes preparados a partir das formulações de PEDOT:PSS:OxOH em relação aos filmes preparados a partir da dispersão de PEDOT:PSS pura, demonstram um pequeno desvio da banda principal  $C\alpha=C\beta$  para menores valores de energia (apesar dos valores máximos se manterem), indicando a predominância de segmentos de PEDOT com anéis na estrutura quinoidal, que são mais favoráveis ao transporte de carga intermolecular e a empacotamentos das cadeias mais densos, onde a condutividade intercadeias é também favorecida. Foi também possível verificar um estreitamento da banda principal dos espectros, no caso dos filmes muito condutores “0,15 DL”, atribuído a um maior ordenamento das cadeias de PEDOT na matriz polimérica.

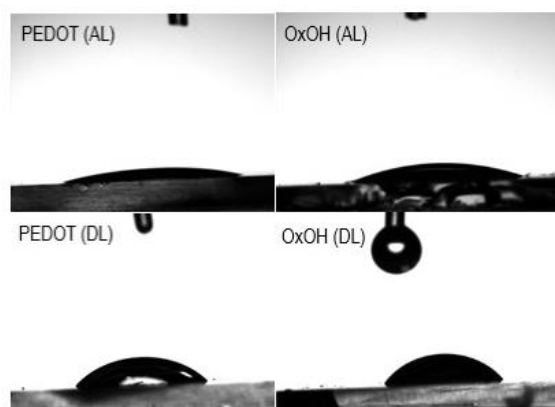
### **3.7 Estudos de Molhabilidade**

Nestes estudos pretendeu-se averiguar a molhabilidade dos filmes preparados a partir das misturas PEDOT:PSS:OxOH recorreu-se à deposição de uma gota de água nos filmes e procedendo à medição dos ângulos de contacto e, por outro lado, pretendeu-se também averiguar o modo como as novas formulações de PEDOT:PSS:OxOH molham substratos de vidro, realizando para isso testes em que as novas formulações são depositadas, em gota, sobre o substrato. Em ambos os tipos de estudos, se estudou também o caso do PEDOT:PSS puro (comercial) para comparação.

Em relação ao estudo da molhabilidade dos filmes, foram testados os filmes da formulação “0,03 g/mL” PEDOT:PSS:OxOH “AL” e “DL” (em que os filmes foram secos a 125°C) e filmes preparados com a dispersão aquosa comercial de PEDOT:PSS. A tabela 8 e a figura 42 apresentam-se os valores de ângulo de contacto medidos e as gotas obtidas para este teste.

**Tabela 8** – Valor médio e desvio padrão dos ângulos de contacto formados pela deposição de uma gota de água na superfície de filmes de PEDOT:PSS e de filmes de misturas PEDOT:PSS:OxOH.

	Filme de PEDOT:PSS	Filme de PEDOT:PSS:OxOH
Ângulo de contacto (°) da gota no filme "AL"	15,5 ± 0,8	25 ± 6
Ângulo de contacto (°) da gota no filme "DL"	38 ± 6	55 ± 6



**Figura 42** – Fotografias da gota de água depositada na superfície dos filmes de PEDOT:PSS e de PEDOT:PSS:OxOH.

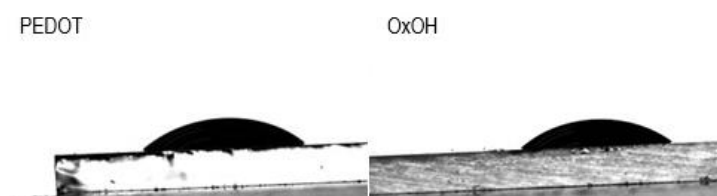
Comparando em primeiro lugar, os filmes "AL", verifica-se que o filme de PEDOT:PSS:OxOH é menos hidrofílico que o filme de PEDOT:PSS puro, uma vez que o ângulo de contacto da gota de água medido é significativamente superior. Refira-se que se observou a re-dispersão parcial do filme de PEDOT:PSS puro, aquando da adição da gota, devida à baixa estabilidade estrutural em meio aquoso destes filmes. Depois de lavados (e secos), os filmes revelaram um comportamento semelhante, no qual, os filmes de PEDOT:PSS:OxOH se mostraram mais hidrófobos ângulos de contacto superiores. Contudo, os ângulos medidos nestes filmes (cerca de 55 °C) são moderados e revelam que a superfície é «bem» molhada por líquidos aquosos. Comparando os filmes da mesma formulação "AL" e "DL", verifica-se para ambos os tipos de filme que a lavagem aumenta o ângulo de contacto, isto é; diminui a hidrofiliabilidade do filme, o que pode estar relacionado com uma potencial remoção de compostos hidrofílicos da superfície quando a lavagem é efetuada, monómeros de oxetano e poliéter, no caso dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH, e HPSS, no caso dos filmes de PEDOT:PSS puro.

Em anexo, encontra-se a tabela com os valores dos ângulos de contacto determinados.

Em relação ao estudo sobre a deposição das dispersões de PEDOT:PSS e de PEDOT:PSS:OxOH em substratos de vidro, os substratos sofreram tratamentos diferentes. Assim, os substratos para as misturas de PEDOT:PSS:OxOH foram tratados segundo o procedimento usado para a preparação dos filmes para os estudos anteriores de condutividade, resistência à água, etc. (lavados em solução “piranha” e depois muitas vezes com água destilada, imersão em metanol e secagem num spin-coater) enquanto que os substratos onde se iria depositar a dispersão pura de PEDOT:PSS foram apenas lavados com solução “piranha” e água destilada. Na tabela 9 e na figura 43 encontra-se os resultados obtidos neste estudo.

**Tabela 9** - Valor médio e desvio padrão dos ângulos de contacto formados pela deposição de uma gota de dispersão aquosa de PEDOT:PSS e outra de dispersão PEDOT:PSS:OxOH, em substratos de vidro.

	PEDOT:PSSaq.	PEDOT:PSS:OxOHaq.
Ângulo de contacto da gota em vidro (°)	39 ± 3	36 ± 2



**Figura 43** – Fotografias da gota de dispersão depositada, PEDOT:PSSaq. ou PEDOT:PSS:OxOHaq. sobre substratos de vidro.

Como se pode observar, os ângulos de contacto determinados para a dispersão PEDOT:PSS:OxOH diferem muito pouco dos obtidos para a dispersão de PEDOT:PSS pura, o que demonstra que a adição de oxetano à dispersão de PEDOT:PSS conduz a dispersões com propriedades hidrofílicas e de molhabilidade boas (ângulos de contacto pequenos) e semelhantes à do PEDOT:PSS, pelo menos quando o substrato é previamente tratado com metanol. Estes resultados, mostram que as novas formulações de PEDOT:PSS com 3-oxetanol são apropriadas para revestimento de substratos de vidro, vêm assim a corroborar a escolha do tratamento com metanol para obter filmes homogéneos.

### **3.8 Filmes de PEDOT:PSS:OxOH como eléctrodo transparente em dispositivos orgânicos fotovoltaicos**

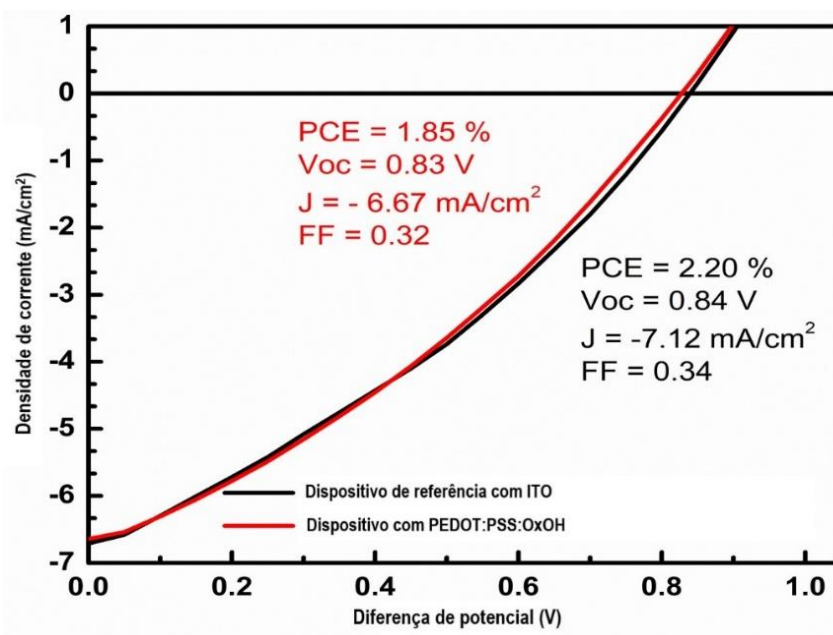
A obtenção de filmes finos de PEDOT:PSS:OxOH com elevada condutividade e transmitância na região do visível do espectro eletromagnético motivou a sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos como eléctrodo transparente, em alternativa à camada de ITO. Tendo em conta as características dos filmes, em particular, a transmitância, os valores de condutividade, espessuras e homogeneidade, escolheu-se como figura de mérito, os filmes da formulação “0,03” e “depois de lavado” submetido a 200 °C no 1º passo de secagem, para os quais se determinou uma condutividade de  $709 \pm 72$  S/cm e uma espessura de aproximadamente 66 nm. Comparativamente aos substratos cobertos com ITO (vidro/ITO), a condutividade medida foi de  $2192 \pm 247$  S/cm e a sua espessura (da camada de ITO) de 313 nm, isto é; a camada de ITO exhibe uma condutividade cerca de 3x superior aos filmes de PEDOT:PSS:OxOH seleccionados, porém a sua espessura é de cerca de 5x superior.

A estrutura geral dos dispositivos fabricados foi: vidro/ITO ou filme de PEDOT:PSS:OxOH/PEDOT:PSS PVP 4083 (40 nm)/PTB7-Th:PC70BM/LiF(1,0 nm)/Al, que pode ser consultada na figura 4 em 1.1.1. Foram fabricados e caracterizados mais de 16 dispositivos de cada tipo e por cada deposição do eléctrodo de LiF/Al (por evaporação térmica), foram utilizados sempre num número igual de dispositivos “referência” (com ITO) e dispositivos “amostra” (com filmes de PEDOT:PSS:OxOH), com vista a minimizar diferenças entre o desempenho dispositivos associadas a problemas durante o passo da evaporação.

A tabela 10 reúne os parâmetros de desempenho, eficiência de conversão de energia (PCE), fill factor,  $V_{oc}$  (tensão de circuito aberto) e  $J_{sc}$  (densidade de corrente em curto-circuito), calculados a partir das curvas I-V obtidas para os dispositivos sob iluminação. Para a tabela, excluíram-se os dispositivos com comportamento anómalo, em particular com  $V_{oc}$  muito díspares, ou que revelaram curto-circuitos. A figura 44 apresenta curvas I-V representativas do desempenho dos dispositivos. A potência da luz incidente nos dispositivos, pelo simulador de luz solar, foi de 100 mW/cm<sup>2</sup>. Convém mencionar ainda que a área dos dispositivos de referência (com ITO) foi de 0,24 cm<sup>2</sup> e dos dispositivos em que se aplicou o filme de PEDOT:PSS:OxOH como eléctrodo transparente foi de 0,35 cm<sup>2</sup>.

**Tabela 10** - Parâmetros de desempenho dos dispositivos OPV fabricados sob iluminação (100 mW/cm<sup>2</sup>).

	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE(%)	
elétrodo de ITO	0,84	-1,79	0,28	0,42	
	0,83	-8,25	0,35	2,39	
	0,85	-9,30	0,41	3,21	
	0,85	-1,47	0,21	0,26	
	0,84	-6,71	0,33	1,87	
	0,82	-5,72	0,32	1,49	
	0,84	-11,58	0,40	3,93	
	0,84	-12,19	0,39	4,01	
Média	0,84	-7,12	0,34	=2,20	
elétrodo de PEDOT:PSS:OxOH	0,82	-8,17	0,37	2,59	
	0,84	-8,05	0,38	2,65	
	0,86	-6,97	0,33	2,06	
	0,82	-7,17	0,32	1,88	
	0,83	-6,40	0,31	1,65	
	0,82	-6,09	0,28	1,40	
	0,83	-4,91	0,29	1,18	
	0,83	-6,64	0,33	1,83	
	Média	0,82	-5,60	0,30	1,36
	0,83	-6,67	0,32	1,85	



**Figura 44** – Curvas J-V representativas dos dispositivos de referência com ITO e dispositivos com PEDOT:PSS:OxOH.

Pela análise da tabela 10 e da figura 44, podemos constatar que os dois tipos de elétrodos originam dispositivos com desempenho semelhante, em particular quanto aos valores de FF e Voc, verificando-se apenas uma redução de cerca de 6 % no valor médio da densidade de corrente gerada em curto-circuito (de 7,12 para 6,67 mA/cm<sup>2</sup>) com a substituição da camada de ITO pelo filme de PEDOT:PSS:OxOH. Quanto à eficiência dos dispositivos, o valor médio do PCE dos dispositivos com o novo elétrodo é reduzido de somente 16 %, em relação ao dos dispositivos com ITO. Estes resultados indicam que os novos filmes desenvolvidos podem ter aplicações como elétrodos transparentes em dispositivos optoelectrónicos, comportando-se de modo semelhante ao ITO.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho foram preparados filmes finos com base em misturas de PEDOT:PSS e o composto 3-oxetanol, pelo método de *spin-coating*, e foram realizados estudos sistemáticos das suas propriedades em função da concentração do 3-oxetanol (OxOH) nas misturas. Como resultado mais relevante, salienta-se que a adição do OxOH à dispersão aquosa comercial de PEDOT:PSS conduziu a aumentos muito significativos na condutividade elétrica dos filmes produzidos, enquanto não alterou ou até aumentou sua transmitância na região do visível. O aumento da temperatura durante a preparação dos filmes permitiu aumentar ainda mais a condutividade, tendo-se obtido, valores superiores aos dos filmes de PEDOT:PSS em mais de três ordens de grandeza. Em particular, o filme que demonstrou condutividade mais elevada,  $1245 \pm 262$  S/cm, foi preparado a partir de uma mistura de PEDOT:PSS:OxOH com 0,15 g/mL de OxOH e foi aquecido a 250 °C por 10 minutos. Contudo, verificou-se que os filmes preparados com elevadas concentrações de OxOH, a partir de 0,03 g/mL, apresentavam-se heterogêneos e com incompleta cobertura do substrato.

Também se verificou que os filmes preparados com as misturas PEDOT:PSS:OxOH são mais espessos que os de PEDOT:PSS puro (de cerca de 60 nm) e que o aumento da quantidade de oxetano nas misturas provocou um aumento das espessuras até à concentração “0,10 g/mL”, tendo-se atingindo espessuras de cerca de 160 nm, e, a partir daí, as espessuras diminuíram. É possível que a adição de OxOH aumente a viscosidade da mistura levando a um aumento da quantidade que é retida no substrato durante o *spin-coating*, contudo, não foi possível explicar porque é que a espessura sofre redução para os filmes com concentrações mais elevadas de oxetano. Contudo, deve assinalar-se que os erros associados às espessuras dos filmes de misturas com concentrações mais elevadas de oxetano (a partir de 0,1 g/mL), são muito significativos, devidos a estes filmes se apresentarem mais heterogêneos ao longo da sua extensão.

Os filmes das misturas com oxetano também se diferenciaram em relação aos filmes de PEDOT:PSS puro, quanto à resistência estrutural quando imersos em água. No caso dos filmes que são formados apenas por PEDOT:PSS (misturas sem oxetano), verificou-se que estes se re-dispersam quase na totalidade (a redução da espessura de ~ 96%). Em contraste, os filmes das misturas com oxetano demonstraram reduções nas suas espessuras de entre 20 e 30%, excetuando os casos dos filmes com concentrações mais elevadas de oxetano, “0,12” e “0,15” (g/mL) que sofreram reduções de 58% (superior aos restantes) e 2%, respetivamente (inferior).

Estudos de  $^1\text{H}$ -RMN mostraram que o OxOH dá origem a cadeias de poliéter no meio de PEDOT:PSS, embora a conversão da reação de polimerização não seja completa, pois identificou-se oxetano por reagir nos filmes de PEDOT:PSS:OxOH. Nos espectros obtidos, também não se encontraram sinais associados ao cross-linking entre o PSS e o poliéter, em contraste com trabalhos anteriores que utilizaram outro composto oxetano, o 3-hidroximetil-3-metil-oxetano.

A análise topográfica dos filmes das misturas de PEDOT:PSS:OxOH, por AFM, revelou que os filmes, em particular os mais condutores, como os da misturas “0,03” (g/mL), exibem superfícies estruturadas em que se distinguem pequenas estruturas fibrilares interconectadas, o que é indicador de cadeias poliméricas organizadas e alinhadas.

Através da espectroscopia de Raman foi possível observar que nos espectros dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH ocorre uma ligeira deslocação da banda atribuída a modos de vibração das ligações  $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$  nos anéis tiofeno presentes nas cadeias de PEDOT para menores energias, indicando a predominância de segmentos de PEDOT com estrutura quinoidal, que é reconhecida como mais favorável ao transporte de carga intra- e intercadeias.

Estudos de molhabilidade permitiram concluir que a introdução do OxOH na dispersão de PEDOT:PSS em concentração “0,03” (g/mL) originou filmes menos hidrofílicos que os de PEDOT:PSS puro, uma vez que o ângulo de contacto da gota de água medido foi significativamente superior. Depois de imersos em água (e secos), os filmes das misturas com oxetano mostraram um aumento da sua hidrofobicidade (ângulos de contacto da gota superiores). Contudo, os ângulos medidos (cerca de 55 °C) são moderados e revelam que a superfície é «bem» molhada por líquidos aquosos. O aumento da hidrofobicidade nos filmes das misturas de PEDOT:PSS:OxOH quando são imersos em água (e depois secos) pode estar relacionado com a remoção da superfície, durante a imersão, de 3-oxetanometanol e poliéter, uma vez que ambos são compostos hidrofílicos.

Por fim, os filmes que demonstraram condutividade mais elevada e superfícies mais homogêneas, designadamente os filmes preparados com a concentração OxOH/PEDOT:PSS 0,03 g/mL, submetidos a aquecimento a 200 °C e posteriormente imersos em água e depois secos, que exibiram uma condutividade de  $740 \pm 72 \text{ S/cm}$ , foram aplicados em dispositivos orgânicos fotovoltaicos, como elétrodo transparente. Estes foram comparados com dispositivos análogos com elétrodos de ITO. Verificou-se que os dispositivos com o novo elétrodo revelaram parâmetros de desempenho,

nomeadamente  $V_{oc}$  e FF, muito próximos aos dos dispositivos com ITO, e apresentaram apenas uma diminuição mais significativa na fotocorrente gerada. Em resultado, obteve-se uma redução média da eficiência de conversão energética (PCE) de 16%, face aos dispositivos com elétrodos de ITO. Esta baixa redução da eficiência dos dispositivos aliada às vantagens do método de dopagem do PEDOT:PSS que se desenvolveu, nomeadamente a simplicidade e não recorrência a produtos tóxicos ou corrosivos, permite concluir que as novas misturas de PEDOT:PSS com 3-oxetanol são muito promissoras para aplicações, como elétrodos transparentes, em dispositivos optoelectrónicos.

Parte dos resultados apresentados no decorrer da dissertação foram apresentados à comunidade científica através de comunicações orais e em posters em conferências científicas.

### **Comunicações e publicações em que o trabalho foi apresentado**

Comunicações orais:

A. Charas, S. Silva A. Ablú, C. Príncipe, L. Santos, A. Galvão, J. Morgado, *Improving the electrical conductivity and structural properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) for thin film and flexible electronics*, Sociedade Portuguesa de Química EuChemS Chemistry Congress (ECC8) ECC8, Lisbon, Portugal, 28 August - 1 September, 2022.

Comunicações em painel:

A. Ablú, S. Silva, M. Matos, L. Santos, J. Morgado, A. Charas, *Increasing the electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) for applications as thin film transparent electrodes*, Sociedade Portuguesa de Química EuChemS Chemistry Congress (ECC8) ECC8, Lisbon, Portugal, 28 August - 1 September, 2022.

A. Charas, S. Silva, A. Ablú, L. Santos, J. Morgado, *Enhancing the electrical conductivity of PEDOT:PSS with oxetane-based additives for applications in organic photovoltaics as transparent thin film electrodes*, International Conference on Green Energy and Environmental Technology GEET-22, Rome, Italy, 27-29 July, 2022.

Manuscrito em preparação:

*Oxetanes as multifunctional additives and conductivity-enhancement reagents in PEDOT:PSS thin films*, S. Silva, A. Ablú, M. Matos, L. Santos, J. Morgado, A. Charas

## Referências

- [1] – R. C. Kilbride, *Self-Assembled Nanostructures in Organic Electronics*. PhD Thesis, The university of Sheffield, Faculty of Science, (dezembro, **2021**).
- [2] – J. M. T. Farinhas, *Highly Efficient Polymer-based Photovoltaic Cells Through Morphology Control*. PhD Thesis, Universidade de Lisboa, Instituto Superior Técnico, (março, **2016**).
- [3] – N. Y. Doumon, M. V. Dryzhov, F. V. Houard, V. M. Le Corre, A. R. Chatri, P. Christodoulis, L. J. A. Koster, *Photostability of Fullerene and Non-Fullerene Polymer Solar Cells: The Role of the Acceptor*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 8310-8318.
- [4] – S. Najam, B. Kumar, *Organic Solar Cell: Operating Principle, Performance Parameters, Structures and Its Advantages*. *IEEE* **2018**, 1-6.
- [5] – L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, X. Xiao, L. Ding, R. Xia, *et al.* *Organic and Solution-Processed Tandem Solar Cells with 17.3% Efficiency*. *Science* **2018**, 361, 1094-1098.
- [6] - <https://www.ossila.com/en-eu/products/pcdtbt>, consultado em 09/08/2022.
- [7] - <https://www.1-material.com/pdtp-dfibt-biomedical-device-photodetector/>, consultado em 09/08/2022.
- [8] - <https://www.ossila.com/products/pce10>, consultado em 09/08/2022.
- [9] – D. A. Mengistie, M. A. Ibrahim, P.-C. Wang, C.-W. Chu, *Highly Conductive PEDOT:PSS Treated with Formic Acid for ITO-Free Polymer Solar Cells*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 4, 2292–229.
- [10] – W. Meng, R. Ge, Z. Li, J. Tong, T. Liu, Q. Zhao, S. Xiong, F. Jiang, L. Mao, Y. Zhou, *Conductivity Enhancement of PEDOT:PSS Films via Phosphoric Acid Treatment for Flexible All-Plastic Solar Cells*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 25, 14089-14094.
- [11] – T. T. Werner, G. M. Mudd, S. M. Jowitt, *Indium: key issues in assessing mineral resources and long-term supply from recycling*. *Appl Earth Sci.* **2015**, 124 (4), 213-226.
- [12] – X. Fan, W. Nie, H. Tsai, N. Wang, H. Huang, Y. Cheng, R. Wen, L. Ma, F. Yan, Y. Xia, *PEDOT:PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications*. *Adv. Sci.* **2019**, 6.

- [13] – S. M. Jorge, L. F. Santos, A. Galvão, J. Morgado, A. Charas, *Concurrent enhancement of conductivity and stability in water of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) films using an oxetane additive*. *Wiley-VCH*, **2021**, 8.
- [14] – N. Kim, S. Kee, S. H. Lee, B. H. Lee, Y. H. Kahng, Y.-R. Jo, B.-J. Kim, K. Lee, *Highly conductive PEDOT:PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization*. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (14), 2268-2272.
- [15] – J. Kim, J. Jung, D. Lee, J. Joo, *Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents*. *Synth. Met.* **2002**, 126(2), 311-316.
- [16] – T. Wang, Y. Qi, J. Xu, X. Hu, P. Chen, *Effects of poly(ethylene glycol) on electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrenesulfonic acid) film*. *Appl Surf Sci.* **2005**, 250, 188-194.
- [17] – J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, *On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment*. *Polymer* **2004**, 45, 8443-8450.
- [18] – Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Muller-Meskamp, K. Leo, *Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21(6), 1076-1081.
- [19] - M. Reyes-Reyes, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, *Enhancement of the Electrical Conductivity in PEDOT:PSS Films by the Addition of Dimethyl Sulfate*. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 47, 20220-20224.
- [20] – P. Parzuchowski, M. Ł. Mamiński, *Poly-(3-ethyl-3-hydroxymethyl)oxetanes—Synthesis and Adhesive Interactions with Polar Substrates*. *Polymers* **2020**, 12(1), 222.
- [21] – A. Charas, *Oxetane-functionalized Conjugated Polymers in Organic (Opto)Electronic Devices*. *Curr. Phys. Chem.* **2012**, 2(3), 241-264.
- [22] – C. A. Malapit, A. R. Howell, *Recent Applications of Oxetanes in the Synthesis of Heterocyclic Compounds*. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 17, 8489-8495.
- [23] - J. A. Bull, R. A. Croft, O. A. Davis, R. Doran, K. F. Morgan, *Oxetanes: Recent Advances in Synthesis, Reactivity, and Medicinal Chemistry*. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 19, 12150-12233.
- [24] – S. M. Jorge, Monografia: Métodos Avançados de Caracterização de Materiais, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, **2021**.

- [25] – C. H. Ahn, *et al.* *Springer Handbook of Nanotechnology*. Bhushan, Bharat (Ed.) (Springer, 2017).
- [26] - Y. Leng, *Materials Characterization Instruduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley - VCH, **2013**.
- [27] - GENERAL INTRODUCTION TO ATOMIC FORCE MICROSCOPY, em <https://bbml.sitehost.iu.edu/afmintro.html>, consultado em 03/08/2022.
- [28] - M. S. Braga, O. F. Gomes, R. F. V. V. Jaimes, E. R. Braga, W. Borysow and W. J. Salcedo, *Multispectral colorimetric portable system for detecting metal ions in liquid media. 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT)*, **2019**, 1-6.
- [29] – J.-W. Song, L.-W. Fan, *Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer*. *ELSEVIER*, **2021**, 288.
- [30] – R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis - A Series of Monographs of Analytical Chemistry and its Applications*. Wiley, **2000**.
- [31] – G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
- [32] – G. Dent, E. Smith, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd, **2004**.
- [33] – C. C. Handapangoda, S. Nahavandi, M. Premratne, *Review of Nanoscale Spectroscopy in Medicine*. CRC Press, **2013**, 439-472.
- [34] - Y. Leng, *Materials Characterization Instruduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley - VCH, **2013**.
- [35] – S. Schlücker, *Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications*. *Angewandte Chemie - International Edition*, **2014**, 53 (19), 4756-4795.
- [36] - U. P. Agarwal, R. H. Atalla, *Raman Spectroscopy*. Surface Analysis of Paper Chapter: 8 Publisher: CRC Press Editors: T.E. Conners, S. Banerjee, **1995**, 152-181.
- [37] – B. T. A. H. Thompson, *Enhancing the conductivity of PEDOT:PSS on Buls Substrates*. PhD Thesis, University of Warwick, **2017**.
- [38] - A. B. Rodríguez, M. M. Voigt, S. J. Martin, T. J. Whittle, R. M. Dalgliesh, R. L. Thompson, D. G. Lidzey, M. Geoghegan, *Structure of films of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) crosslinked with glycerol*. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19324.

[39] - D. G. Lidzey, M. Voigt, C. Giebeler, A. Buckley, J. Wright, K. Bohlen, J. Fieret, R. Allott, *Laser-assisted patterning of conjugated polymer light emitting diodes*. *Org. Electron.* **2005**, 6, 221-228.

[40] - T.-M. Huang, S. Batra, J. Hu, T. Miyoshi, M. Cakmak, *Chemical cross-linking of conducting poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) using poly (ethylene oxide)(PEO)*. *Polymer* **2013**, 54(23), 6455-6462.

## Anexo

**Tabela 11** - Estequiometria das misturas PEDOT:PSS:OxOH preparadas.

OxOH/PEDOT:PSS <sub>aq.</sub> (m/v)	OxOH <sup>a</sup> (mmol)	OxOH/PEDOT:PSS <sup>b</sup> (mmol/g)	OxOH/PEDOT <sup>c</sup> (mmol/g)	OxOH/PEDOT <sup>d</sup> (mmol/mmol)	OxOH/PSS <sup>e</sup> (mmol/g)	OxOH/PSS <sup>f</sup> (mmol/mmol)
0	0	0	0	0	0	0
0,01	0,135	11,7	41,1	293,1	16,4	89,2
0,03	0,405	35,2	123,2	879,3	49,3	267,6
0,05	0,675	58,7	205,4	1465,5	82,2	446,0
0,08	1,080	93,9	328,6	2344,8	131,4	713,6
0,10	1,350	117,4	410,8	2931,0	164,3	892,0
0,12	1,620	140,8	492,9	3517,2	197,2	1070,4
0,15	2,025	176,0	616,2	4396,5	246,5	1338,0

<sup>a</sup> em 1 mL de dispersão aquosa de PEDOT:PSS (M.M. (OxOH) = 74,09 g/mol)

<sup>b</sup> mmol de OxOH por grama de polímero PEDOT:PSS, considerando um teor mássico de sólidos na dispersão aquosa de PEDOT:PSS de 1,15% (média de 1,0-1,3% (m/m))

<sup>c</sup> mmol de OxOH por grama de polímero de PEDOT, considerando uma razão = 1:2,5.

<sup>d</sup> mmol de OxOH por mmol da unidade de repetição de PEDOT com M.M. (PEDOT) = 140,15 g/mol

<sup>e</sup> mmol de OxOH por grama de polímero PSS, assumindo uma razão de 1:2,5

<sup>f</sup> mmol de OxOH por mmol da unidade de repetição de PSS com M.M. (PSS) = 184,20 g/mol

**Tabela 12** - Espessuras dos filmes antes e depois de lavados para cada formulação.

Espessuras dos filmes de PEDOT:PSS:OxOH.OxOH/PEDOT:PSS <sub>aq.</sub> (g/mL)	Espessura (nm) <sup>a</sup>	
	AL	DL
0	62 ± 11	2 ± 1
0,01	71 ± 10	57 ± 16
0,03	96 ± 7	73 ± 7
0,05	132 ± 2	106 ± 10
0,08	126 ± 3	90 ± 7
0,10	160 ± 19	117 ± 17
0,12	138 ± 44	57 ± 11
0,15	89 ± 17	87 ± 10

<sup>a</sup> Média de pelo menos 10 medições em cada filme. Os erros associados aos valores médios foram obtidos a partir da expressão:

$$Erro = \frac{\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}}{\sqrt{N}}$$

**Tabela 13** - Imagens de topografia e de fase (5x5  $\mu\text{m}$ ), obtidas por AFM, dos filmes antes de lavados obtidos a partir da dispersão de PEDOT:PSS puro e das diversas formulações de PEDOT:PSS:OxOH desenvolvidas.

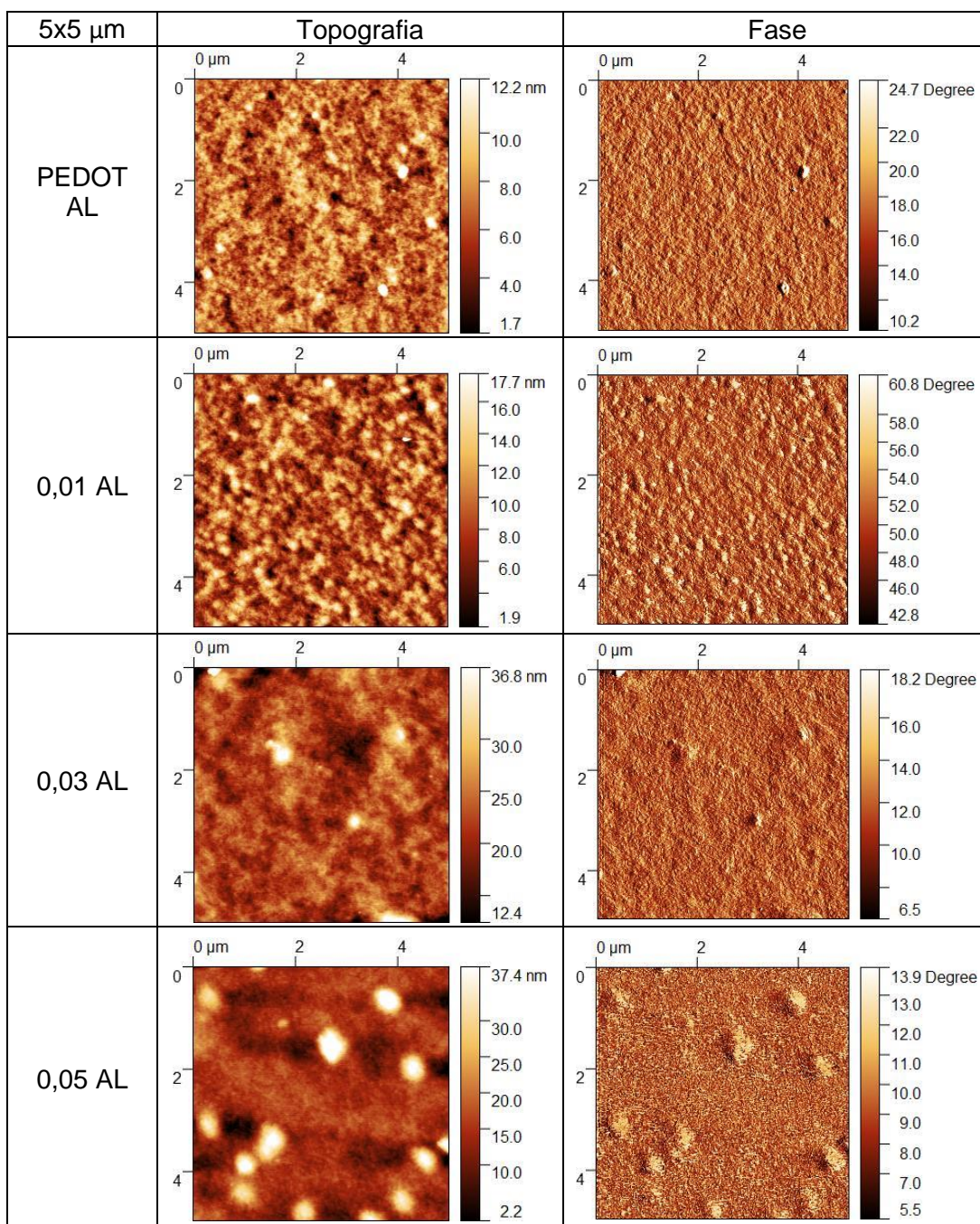
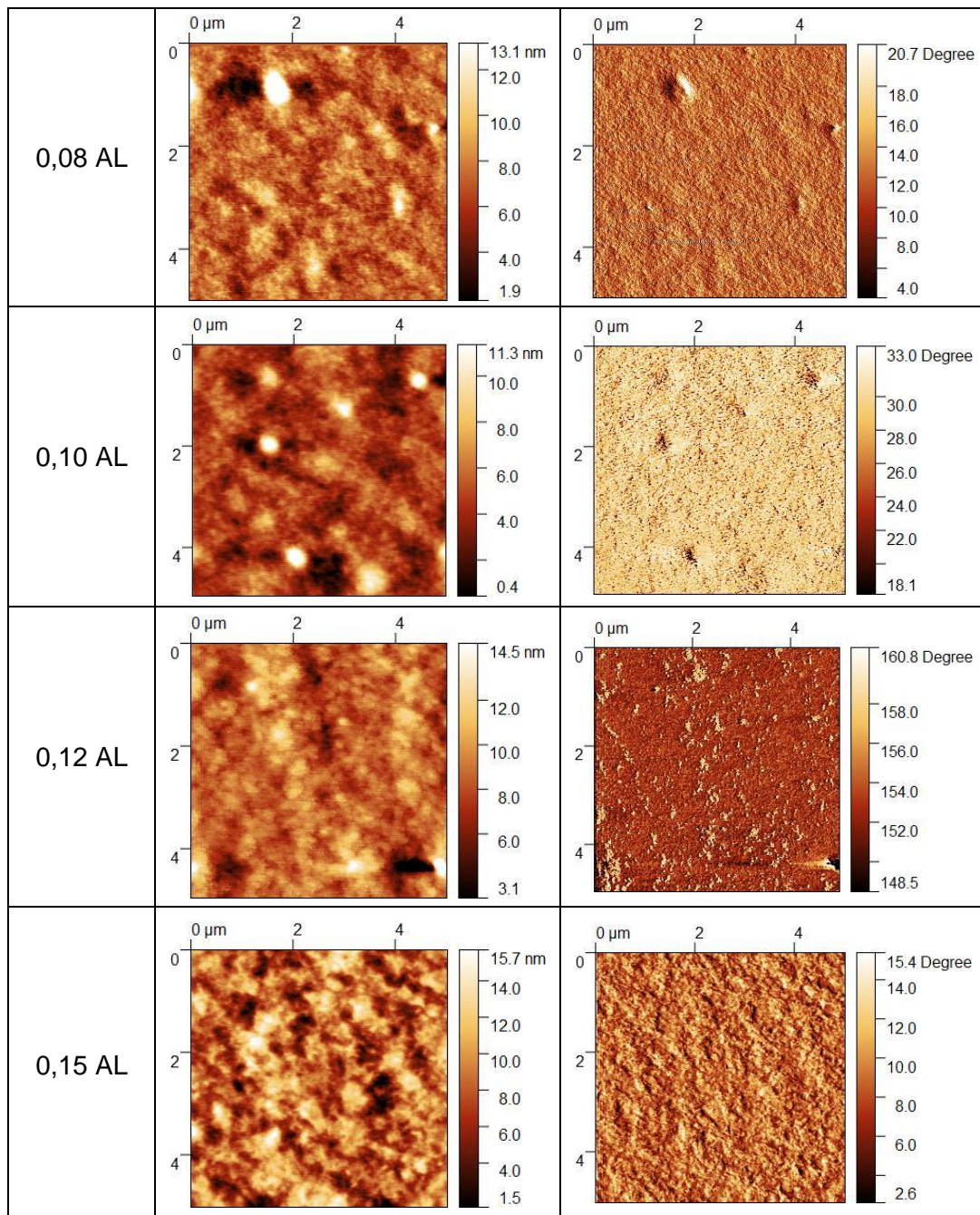


Tabela 13 (Continuação)



**Tabela 14** - Imagens de topografia e fase (5x5  $\mu\text{m}$ ), obtidas por AFM, dos filmes depois de lavados obtidos a partir da dispersão de PEDOT:PSS puro e das diversas formulações de PEDOT:PSS:OxOH desenvolvidas.

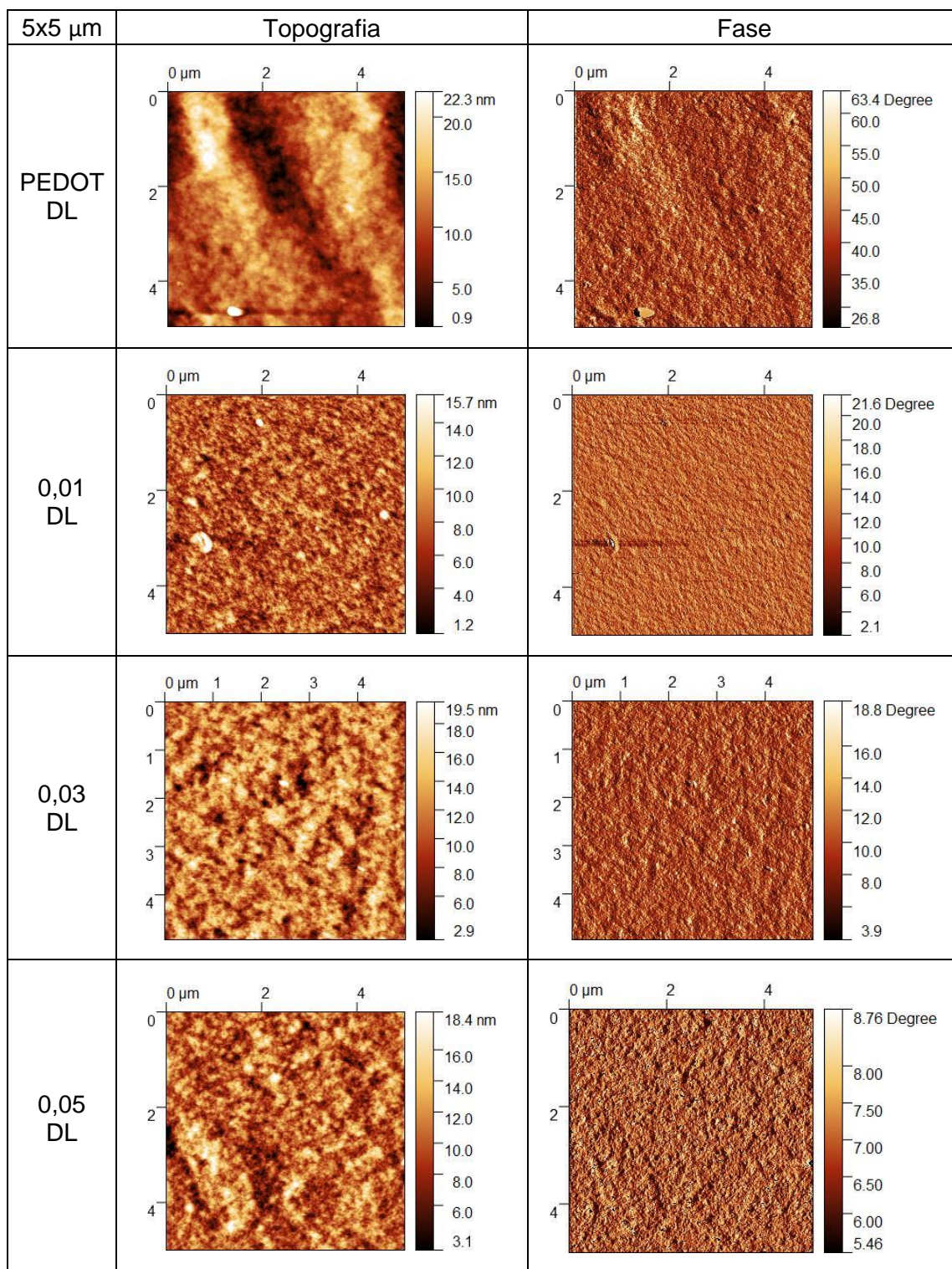
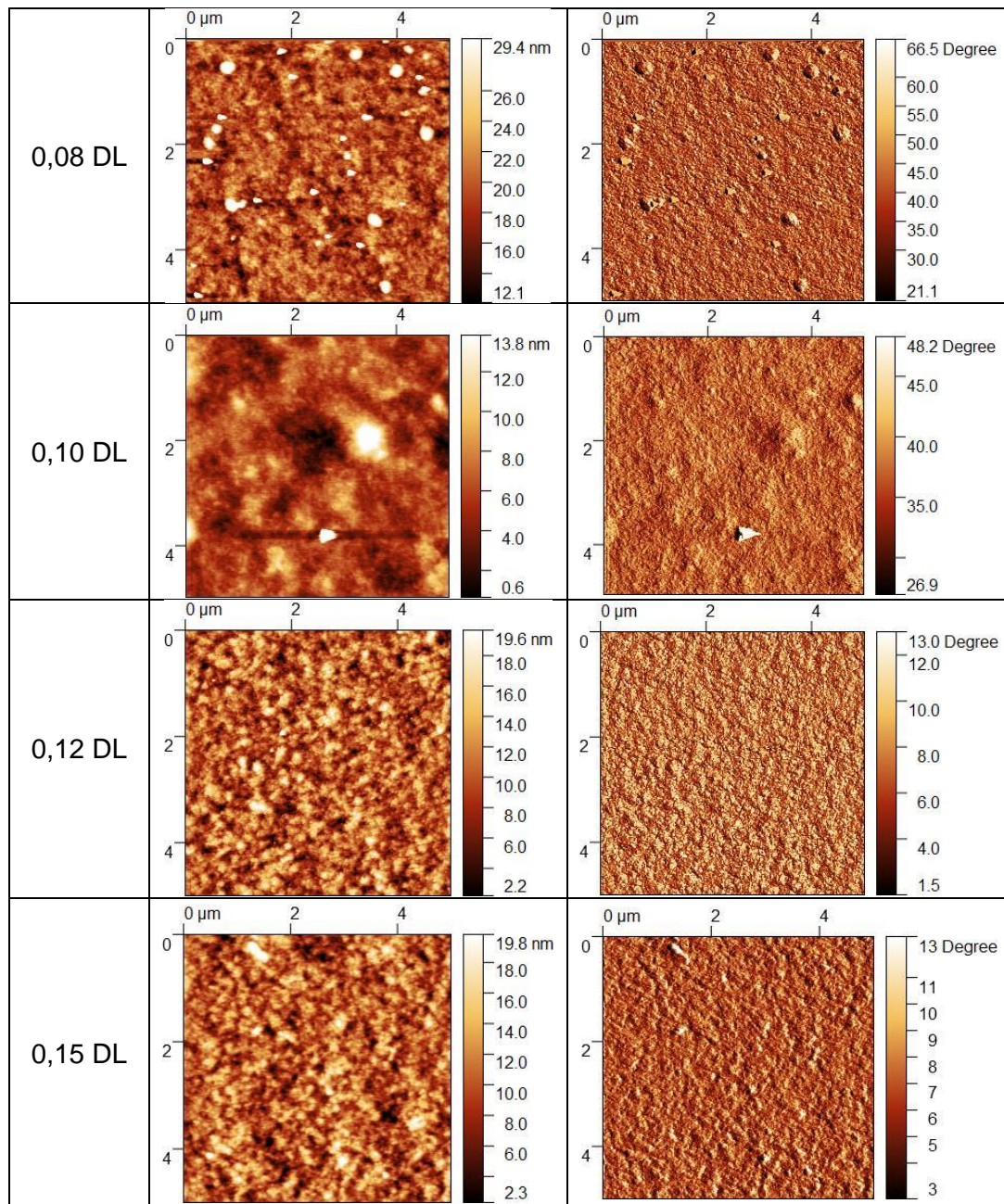
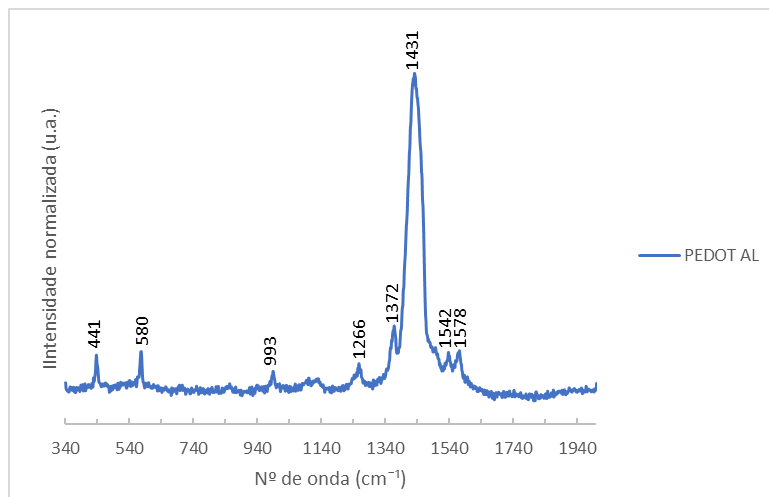


Tabela 14 (Continuação)

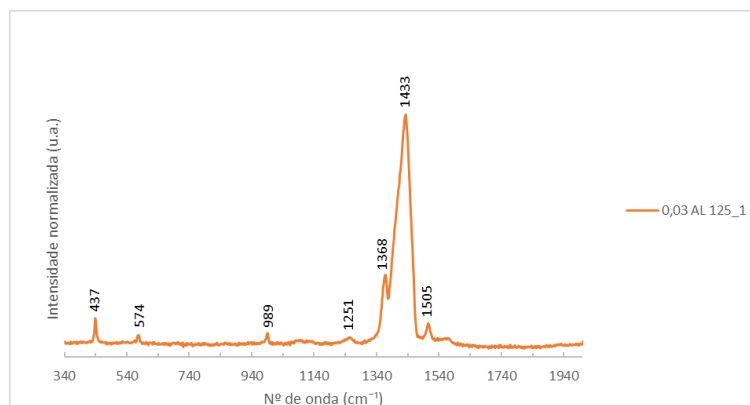


**Tabela 15** - Vibrações moleculares e respectivos nº de onda, dos sinais típicos em espectros de filmes de PEDOT:PSS.

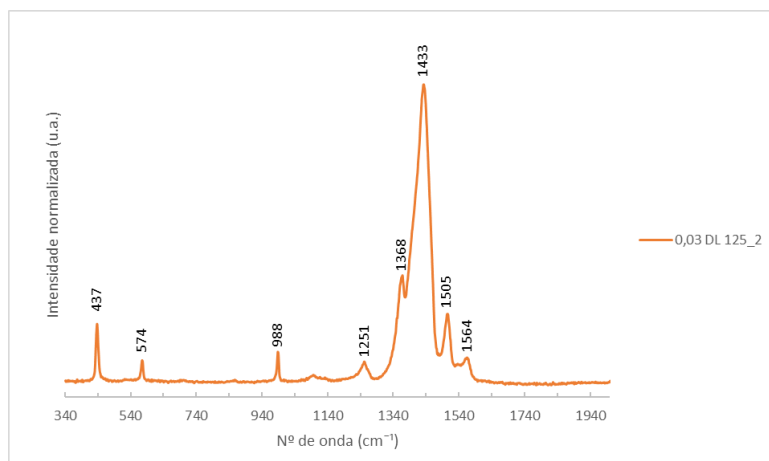
Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações moleculares
~ 575	deformação do anel oxietileno (PEDOT)
~ 990	deformação do anel oxietileno (PEDOT)
~ 1260	C $\alpha$ -C $\alpha'$ extensão inter anel (PEDOT)
~ 1365 – 1383	C $\beta$ -C $\beta$ extensão (PEDOT)
~ 1430	C $\alpha$ =C $\beta$ extensão simétrica (PEDOT)
~ 1505	extensão assimétrica C $\alpha$ =C $\beta$ nos anéis tiofeno no meio da cadeia (PEDOT)
~ 1540	modos de separação C $\alpha$ =C $\beta$
~ 1570	extensão anti-simétrica de C $\alpha$ =C $\beta$ nos terminais dos anéis tiofeno (PEDOT) + C=C nos anéis de benzeno do PSS



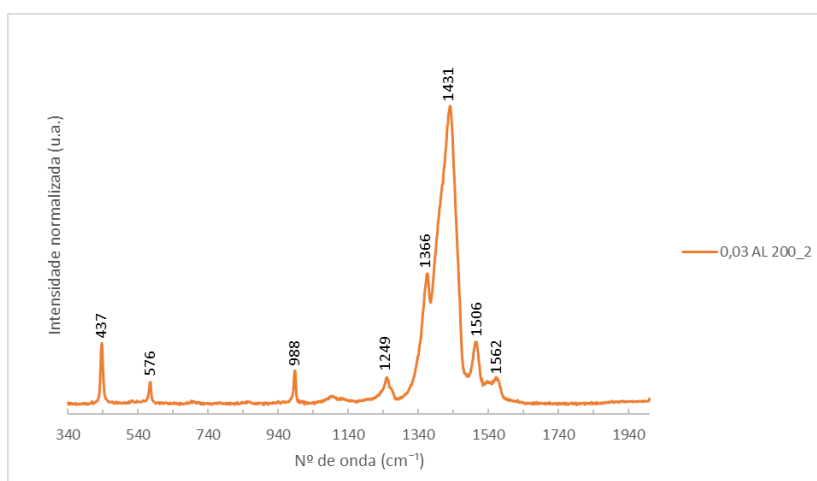
**Figura 45** - Espectro de Raman completo do filme de PEDOT:PSS puro.



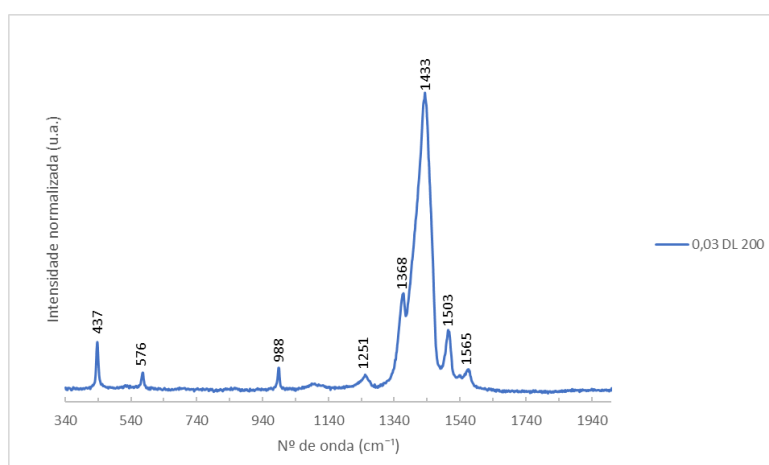
**Figura 46** - Espectro de Raman completo do filme de formulação “0,03” de PEDOT:PSS:OxOH, antes de lavado e seco a 125 °C.



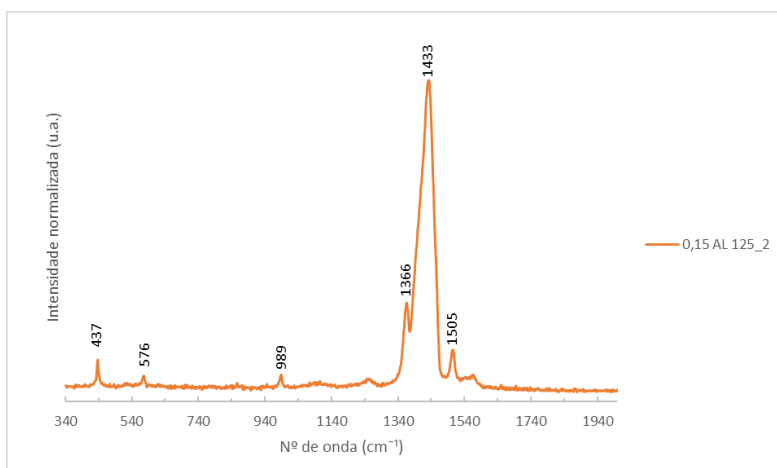
**Figura 47** - Espectro de Raman completo do filme de formulação “0,03” de PEDOT:PSS:OxOH, depois de lavado e seco a 125 °C.



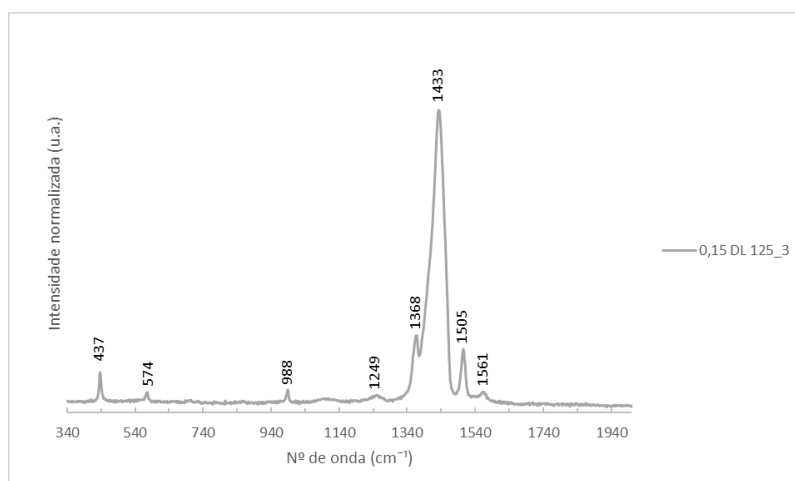
**Figura 48** – Espectro de Raman completo do filme de formulação “0,03” de PEDOT:PSS:OxOH, antes de lavado e seco a 200 °C.



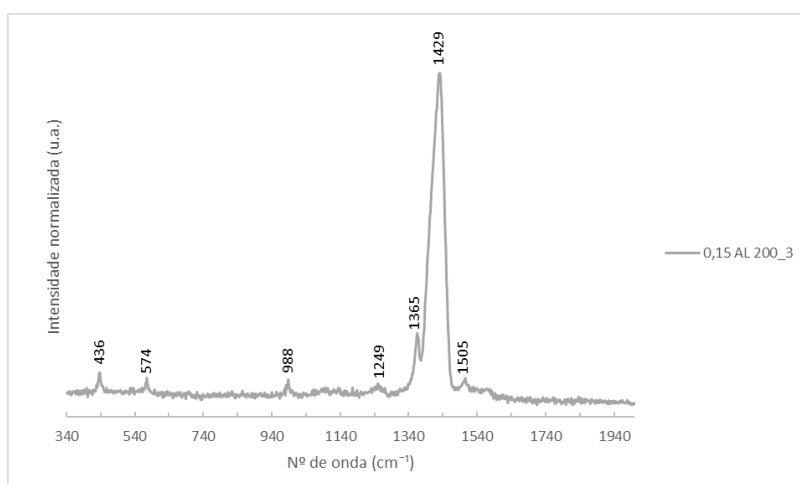
**Figura 49** – Espectro de Raman completo do filme de formulação “0,03” de PEDOT:PSS:OxOH, depois de lavado e seco a 200 °C.



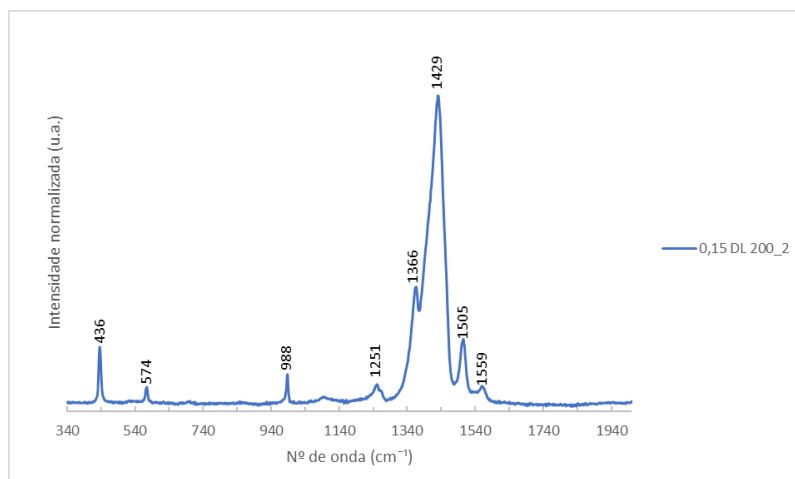
**Figura 50** – Espectro de Raman completo do filme de formulação “0,15” de PEDOT:PSS:OxOH, antes de lavado e seco a 125 °C.



**Figura 51** - Espectro de Raman completo do filme “DL” de formulação “0,15” de PEDOT:PSS:OxOH seco a 125 °C.



**Figura 52** - Espectro de Raman completo do filme de formulação “0,15” de PEDOT:PSS:OxOH, antes de lavado seco a 200 °C.



**Figura 53** - Espectro de Raman completo do filme “0,15” de PEDOT:PSS:OxOH, depois de lavado e seco a 200 °C.

**Tabela 16** - Ângulos de contacto obtidos para a deposição de gotas de água em filmes de PEDOT:PSS puro e de PEDOT:PSS:OxOH (“0,03”).

	AL		DL	
	PEDOT:PSS	OxOH	PEDOT:PSS	OxOH
<b>S1</b>	15,08	22,71	43,77	57,37
<b>S2</b>	14,96	21,01	35,67	42,96
<b>S3</b>	15,40	19,10	46,64	56,23
<b>S4</b>	15,61	35,14	36,00	56,71
<b>S5</b>	16,97	20,10	33,36	59,24
<b>S6</b>	15,02	29,60	33,25	58,66
<b>Média</b>	15,5	24,6	38,1	55,2
<b>SD</b>	0,8	6,4	5,7	6,1

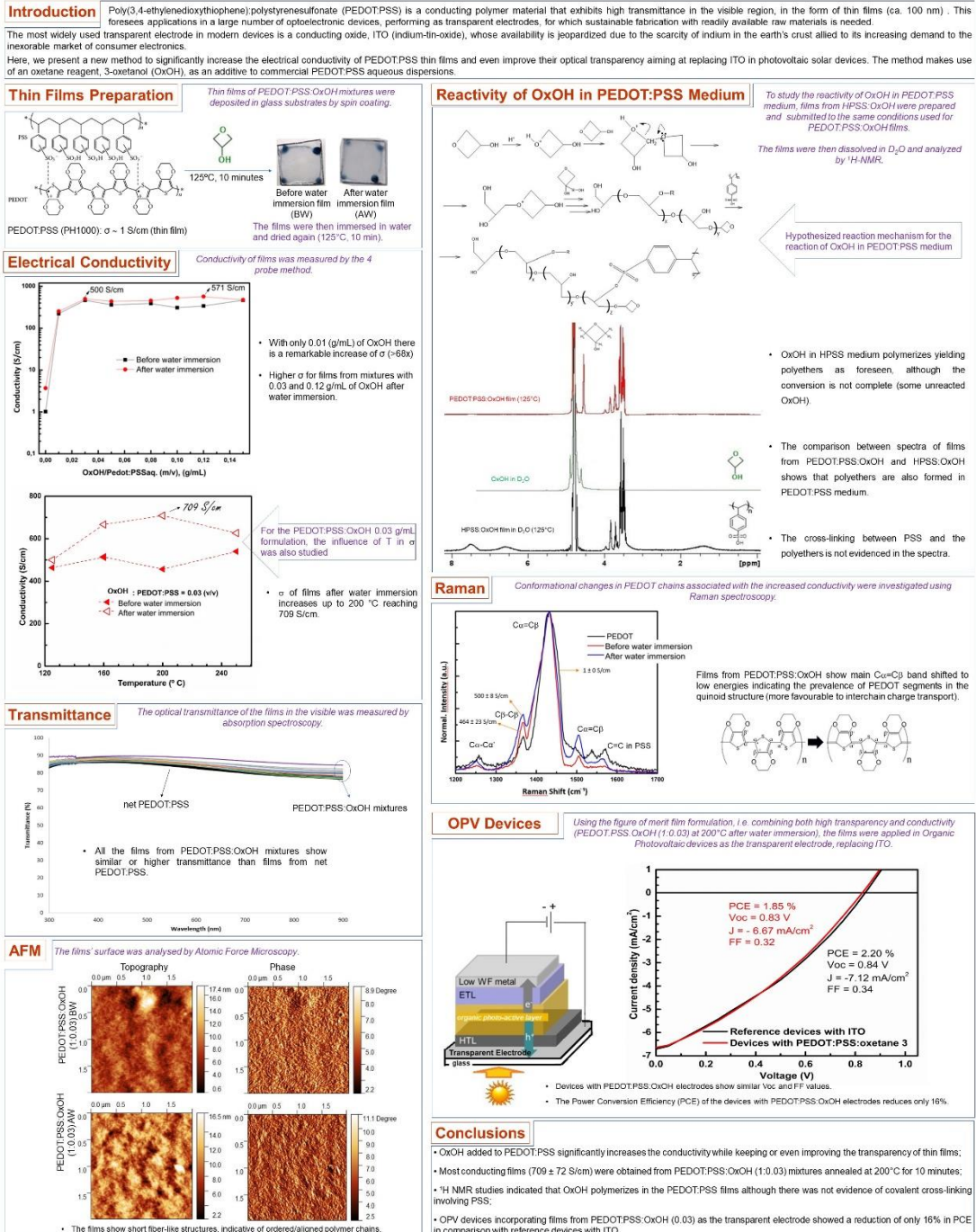
**Tabela 17** - Ângulos de contacto obtidos para a deposição das dispersões aquosas de PEDOT:PSS e de PEDOT:PSS:OxOH em substratos de vidro.

	PEDOT	OxOH
<b>S1</b>	36,89	34,31
<b>S2</b>	35,35	34,33
<b>S3</b>	40,80	38,50
<b>S4</b>	40,84	38,86
<b>S5</b>	43,57	35,67
<b>S6</b>	39,68	35,43
<b>Média</b>	39,5	36,2
<b>SD</b>	3,0	2,0

# Increasing the electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) for applications as thin film transparent electrodes

António Ablu<sup>a,b</sup>, Sara M. Jorge<sup>a,c</sup>, M. Matos<sup>a,b</sup>, Luís F. Santos<sup>c</sup>, Jorge Morgado<sup>a,d</sup>, Ana Charas<sup>a</sup>

a) Instituto de Telecomunicações, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, Lisboa P-1049-001, Portugal; b) Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007 Lisboa; c) Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal; d) Department of Bioengineering, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal  
\*antonio.e.ablu@gmail.com



## Acknowledgments

Thanks to funding from the projects at Instituto de Telecomunicações (UIDB/ 50008/2020) and SATRAP project (PTDC/CTM-REF/28108/2017-POCI-01-0145-FEDER-028108) funded by FEDER-POCI and Fundação para a Ciência e Tecnologia - Portugal.

Figura 54 - Poster apresentado na EuChemS Chemistry Congress (ECC8) ECC8, Lisbon, 2022.