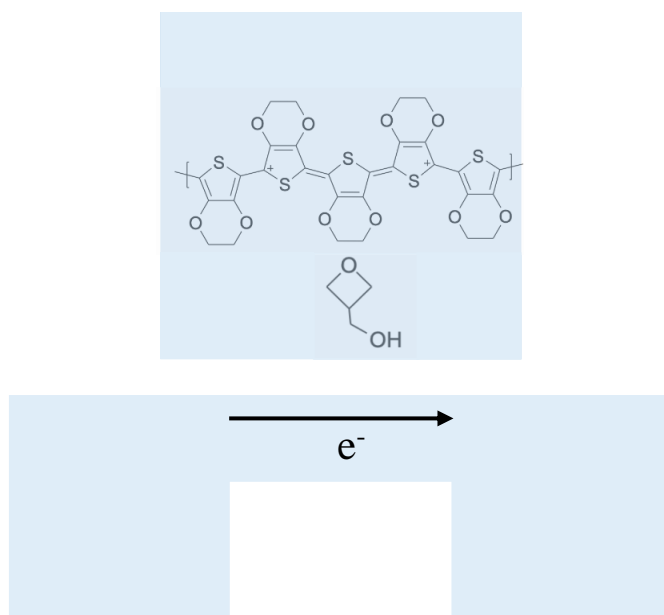




ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Desenvolvimento de novas formulações de tintas condutoras para aplicações em bioeletrónica

CÁTIA ALEXANDRA CORDEIRO PRÍNCIPE
(Licenciada 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 José de Matos

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

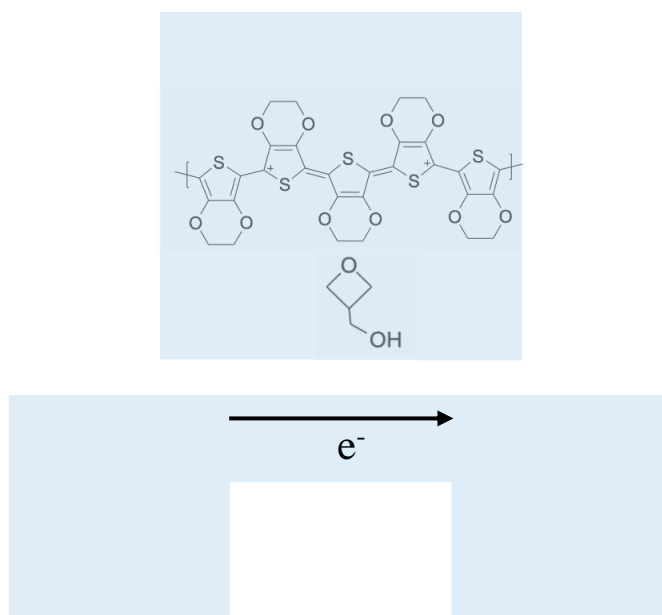
Doutora Helena Cristina Ramos J. Dias Alves
Doutor José Virgílio Sousa C. Prata
Doutora Ana Maria de Matos Charas

Dezembro de 2022



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Desenvolvimento de novas formulações de tintas condutoras para aplicações em bioeletrónica

CÁTIA ALEXANDRA CORDEIRO PRÍNCIPE
(Licenciada 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 José de Matos

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutora Helena Cristina Ramos J. Dias Alves
Doutor José Virgílio Sousa C. Prata
Doutora Ana Maria de Matos Charas

Dezembro de 2022

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Doutora Ana Maria de Matos Charas, por todos os conhecimentos que me transmitiu, pela dedicação e preocupação constante para não me sentisse perdida nesta etapa. Um obrigado muito especial, por toda a boa disposição e ensinamentos que partilhou comigo ao longo deste período. Ao meu orientador, Professor Manuel Matos, agradeço a oportunidade que me deu para entrar no grupo de “Orgânica Eletrónica” do Instituto de Telecomunicações e realizar este trabalho.

Ao Professor Jorge Morgado, agradeço o auxílio e os conhecimentos que partilhou comigo, em especial durante a caracterização dos transístores.

Ao Professor Luís Santos, do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, agradeço a disponibilidade para a realização dos espetros de Raman.

Ao Doutor Fábio Garrudo, do grupo “Orgânica Eletrónica” do Instituto de Telecomunicações, agradeço a sua disponibilidade e apoio durante a realização das medidas de ângulo de contacto.

Um obrigado muito especial à Sara Jorge, por toda a ajuda que me deu ao longo desta tese sendo para mim uma ‘orientadora’ de coração. Obrigado por estares comigo nos bons e maus momentos, não o podia ter feito sem ti.

A todos os colegas que se cruzaram comigo nos laboratórios, especialmente à Barbara Oliveira e ao António Ablú, agradeço por toda a ajuda e disponibilidade.

Aos meus pais, agradeço todos os valores e princípios que me ensinaram ao longo da vida, assim como todo o apoio que me deram e continuam a dar para que eu seja feliz e para que ultrapasse os momentos mais difíceis. Agradeço também ao meu irmão, que esteve sempre lá para me chatear o juízo e fazer perceber que ele continua a ser a tarefa mais difícil com que tenho de lidar.

Ao meu namorado, Pedro Nobre, mil agradecimentos, por todo o apoio incondicional que me deu. Agradeço todas as revisões e leituras que fez do texto mesmo não percebendo nada do assunto, apenas para que eu me pudesse sentir segura. Agradeço também toda a motivação que me deu diariamente, nunca me deixando ir abaixo. Obrigado do fundo do coração, não podia ter pedido melhor!

Aos meus amigos, nomeadamente Nádía Chaves, Gonçalo Silva, Margarida Soares, João Pires e Rute Curto, agradeço por todo o apoio e paciência que tiveram durante este período. Agradeço também todos os momentos em que me «arrancaram» de casa para que pudesse espairar e desanuviar, mesmo quando não era o meu dia, a minha semana, o meu mês ou o meu ano, vocês tiveram lá para mim. São como uma segunda família, obrigado!

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

Resumo

O principal objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de uma nova formulação para tintas condutoras tendo por base o PEDOT:PSS e a preparação de camadas finas com elevada condutividade e resistentes à água, que possam ser utilizadas em dispositivos elétricos com aplicações no campo da bioeletrônica. Para tal, foi utilizado um composto oxetano, o 3-oxetanometanol, como aditivo em dispersões aquosas de PEDOT:PSS. A partir da análise das propriedades relevantes das camadas finas preparadas em substratos de vidro, pelas técnicas de espectroscopia de absorção UV-visível, medição da condutividade pelo método de quatro pontos, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de Raman, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, e medição do ângulo de contacto, foi possível demonstrar que as novas formulações originaram filmes finos que apresentam uma maior resistência à água e condutividade muito superior, em mais de duas ordens de grandeza (o valor máximo obtido foi de 596 S/cm), em relação a filmes obtidos com a dispersão original de PEDOT:PSS. Adicionalmente, foi determinada a estrutura química básica dos produtos reacionais formados a partir do oxetano nos filmes de PEDOT:PSS e propor uma explicação para os aumentos de condutividade verificados. A aplicação das dispersões de PEDOT:PSS com 3-oxetanometanol foi explorada por duas técnicas diferentes de deposição, *spin-coating* e impressão a jato de tinta com alta resolução. Embora os trabalhos desenvolvidos na impressora de alta resolução tenham sido limitados por alguns problemas técnicos da mesma, foi possível obter filmes com condutividade aumentada, depositados em vidro, utilizando uma das formulações desenvolvidas, embora não se tenham obtido condutividades tão altas como nos filmes preparados por *spin-coating*. Paralelamente ao estudo dos filmes finos em substratos de vidro, as novas dispersões de PEDOT:PSS com 3-oxetanometanol foram depositadas em substratos flexíveis de Poli(tereftalato de etileno) (PET), tendo-se obtido com condutividades da mesma ordem de grandeza que a dos filmes depositados em vidro, embora os filmes fossem mais heterogêneos, em termos da sua espessura ao longo do substrato.

Por fim, foi explorada a aplicação de uma das novas formulações na produção de um transístor eletroquímico depositado em vidro, para operar com eletrólitos aquosos, utilizando-se para tal, uma impressora a jato de tinta de alta resolução. Apesar da estabilidade do desempenho dos dispositivos se ter revelado baixa, a caracterização dos transístores, com uma solução eletrolítica de KCl, demonstrou modulação da corrente, como desejado, demonstrando assim a potencial aplicação da formulação, como tinta condutora, em dispositivos elétricos que operam em meios aquosos.

Palavras-chave: Polímeros condutores, PEDOT:PSS, Oxetano, Filmes finos, Impressão a jato de tinta, Transístor eletroquímico.

Abstract

The main objective of this work consisted of the development of a new formulation for conducting inks based on PEDOT:PSS and the preparation of thin layers exhibiting high conductivity and water resistance, which can be used in electronic devices with applications in the field of bioelectronics. To this end, an oxetane compound, 3-oxetanemethanol, is used as an additive in aqueous dispersions of PEDOT:PSS. From the analysis of the relevant properties of the thin layers prepared on glass substrates, by the techniques of UV-visible absorption spectroscopy, conductivity measurements by the four-point method, atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and contact angle measurements, it was possible to demonstrate that the new formulations originated thin films that presented a better water resistance and much higher conductivity, by more than two orders of magnitude (the maximum value obtained was 596 S/cm), than the films obtained with the original PEDOT:PSS dispersion. In addition, it was determined the basic chemical structure of the reaction products formed from the oxetane compound in PEDOT:PSS films and an explanation for the observed increases in conductivities was proposed. The application of PEDOT:PSS dispersions with 3-oxetanemethanol was explored by two different deposition techniques, spin-coating and high-resolution inkjet printing. Although the work developed on the high-resolution printer was limited by some technical problems of the printer, it was possible to obtain films with improved conductivity deposited on glass, using one of the developed formulations, although the conductivities were not as high as in the films prepared by spin-coating. In parallel to the study of thin films on glass substrates, the new PEDOT:PSS mixtures with 3-oxetanemethanol were deposited on flexible Polyethylene terephthalate (PET) substrates, for which conductivities of the same order of magnitude as those of films deposited on glass were found, although the films were more heterogeneous, in terms of their thickness along the substrate.

Finally, the application of one of the new formulations was explored in the production of an electrochemical transistor deposited on glass to operate with aqueous electrolytes, using a high-resolution inkjet printer. Although the stability of the device performance was low, the characterization of the transistors, with an electrolytic solution of KCl, demonstrated current modulation, as desired, thus demonstrating the potential application of the formulation, as a conductive ink, in electronic devices operating in aqueous media.

Key words: Conducting polymers, PEDOT:PSS, Oxetane, Thin films, Inkjet printing, Electrochemical transistors

Índice

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 O QUE É UM POLÍMERO?	1
1.2 HISTÓRIA DOS POLÍMEROS CONDUTORES	2
1.3 A ESTRUTURA ELETRÓNICA.....	2
1.4 CLASSES DE POLÍMEROS CONDUTORES	3
1.5 PEDOT:PSS.....	4
1.6 DOPAGEM	6
1.7 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	8
1.8 OXETANOS.....	10
1.9 MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DO PEDOT:PSS	11
1.9.1 <i>Spin-coating</i>	12
1.9.2 <i>Impressão a jato de tinta</i>	13
1.10 APLICAÇÕES	15
1.11 TRANSÍSTORES	16
1.12 MOTIVAÇÃO	17
1.13 REFERÊNCIAS	19
CAPÍTULO 2 – DESENVOLVIMENTO DE TINTAS CONDUTORAS COM BASE EM PEDOT:PSS E 3-OXETANOMETANOL E APLICAÇÕES	25
2.1 FILMES DE 3-OXETANOMETANOL:PEDOT:PSS DEPOSITADOS POR <i>SPIN-COATING</i>	25
2.1.1 <i>Materiais</i>	25
2.1.1.1 PEDOT:PSS	25
2.1.1.2 3-Oxetanometanol	25
2.1.2 <i>Preparação de filmes</i>	26
2.1.3 <i>Técnicas de caracterização</i>	31
2.1.3.1 Medida de 4 contactos	31
2.1.3.2 Microscopia de força atómica (AFM).....	33
2.1.3.3 Espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
2.1.3.4 Espetroscopia de Raman.....	36
2.1.3.5 Espetroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	36
2.1.3.6 Ângulo de gota.....	37
2.1.4 <i>Resultados e Discussão</i>	38

2.1.4.1 Condutividade elétrica	39
2.1.4.2 Resistência dos filmes à água	40
2.1.4.3 Transmitância	41
2.1.4.4 Condutividade elétrica ao longo do tempo	43
2.1.4.5 Espetros de ¹ H-RMN	47
2.1.4.6 Espectroscopia de Raman	52
2.1.4.7 Morfologia da superfície dos filmes	54
2.1.4.8 Ângulo de contacto da gota	61
2.1.4.9 Substratos de Vidro vs. PET	62
2.2 FILMES DE 3-OXETANOMETANOL:PEDOT:PSS DEPOSITADOS POR IMPRESSÃO A JATO	67
2.2.1 Materiais	67
2.2.2 Procedimentos experimentais	67
2.2.3 Resultados	71
2.2.3.1 Efeito do número de camadas na qualidade dos filmes impressos	72
2.2.3.2 Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS	73
2.2.3.2 Estabilidade dos filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS	76
2.2.3.3 Filmes em substratos de PET	77
2.4 APLICAÇÕES DE FILMES DE 3-OXETANOMETANOL:PEDOT:PSS EM TRANSÍSTORES ELETROQUÍMICOS	78
2.4.1 Materiais	79
2.4.2 Procedimentos experimentais	79
2.4.3 Resultados	80
2.5 REFERÊNCIAS	84
CAPÍTULO 3 - CONCLUSÕES.....	87

ANEXO

Índice de figuras

Figura 1.1 – Principais classes de polímeros.....	1
Figura 1.2 – Estrutura do trans-poliacetileno.....	2
Figura 1.3 – Estruturas de diferentes polímeros condutores.....	3
Figura 1.4 – Estrutura química do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).....	4
Figura 1.5 – Estrutura química do polímero poliestireno sulfonato.....	5
Figura 1.6 – a) Representação das estruturas químicas do complexo PEDOT:PSS; b) Representação esquemática da organização das cadeias de PEDOT:PSS.....	5
Figura 1.7 – Representação das estruturas químicas e do diagrama de bandas de um a) solitão neutro, b) solitão positivo e c) solitão negativo no trans-poliacetileno.....	7
Figura 1.8 – Representação das estruturas químicas e do diagrama de bandas de um a) cadeia neutra, b) polarão positivo e c) bipolarão positivo numa cadeia de poli(1,4-fenileno).....	7
Figura 1.9 – Estruturas químicas de diferentes compostos oxetano.....	11
Figura 1.10 – Mecanismos de cadeia ativada (ACE) e de monómero ativado (AM) para a reação de polimerização catiónica dos oxetanos via abertura de anel.....	11
Figura 1.11 – Representação das etapas do processo de <i>spin-coating</i>	12
Figura 1.12 – Impressora Dimatix Fujifilm DMP-2831.....	14
Figura 1.13 – Representação do a) cartucho e b) esquema de filtração e enchimento do cartucho. ^[60]	14
Figura 1.14 – Representação esquemática de um transístor para monitorizar uma solução de eletrólito.....	16
Figura 1.15 – Representação do funcionamento de um transístor eletroquímico de PEDOT:PSS com tensão positiva aplicada à porta.....	17
Figura 2.1 – Composto oxetano utilizado neste trabalho (3-oxetanometanol) e oxetano utilizado no trabalho de Jorge S. M. et al. ^[1]	26
Figura 2.2 – Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados por <i>spin-coating</i> em substratos de vidro com diferentes tratamentos de superfície: imersão em água, em isopropanol e em metanol, e com ou sem a utilização de um jato de N ₂ para a sua secagem.....	27
Figura 2.3 – Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados por <i>spin-coating</i> em substratos de vidro tratados com diferentes solventes e submetidos ou não a um passo de imersão em água.....	27
Figura 2.4 – Equipamento utilizado para o tratamento de substratos de PET com plasma de oxigénio.....	28
Figura 2.5 – <i>Spin-coater</i> utilizado para a produção dos filmes.....	30
Figura 2.6 – Exemplo do procedimento de imersão em água de um filme de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositado em vidro.....	30
Figura 2.7 – Representação da medida dos 4 contactos.....	31
Figura 2.8 – Evaporadora para deposição de contactos de ouro nos filmes produzidos.....	32
Figura 2.9 – Representação da montagem utilizada para a medida dos 4 contactos.....	32

Figura 2.10 – Exemplo de filme utilizado para estimar a condutividade dos filmes preparados pelo método dos 4 contactos e representação das grandezas geométricas envolvidas.....	33
Figura 2.11 – Perfilómetro utilizado para a medição das espessuras dos filmes preparados.	33
Figura 2.12 – a) Microscópio de força atómica utilizado para a análise da morfologia dos filmes, b) representação dos componentes essenciais de um AFM.	34
Figura 2.13 – Representação das forças existentes durante a interação entre a ponta e a superfície da amostra durante os modos de operação “contacto” e “não contacto” do microscópio de força atómica.	35
Figura 2.14 – Espectrofotómetro Cecil 7200 utilizado para as medidas de transmitância na região do visível.	37
Figura 2.15 – Representação da medição do ângulo de contacto com a superfície.	38
Figura 2.16 – Filmes obtidos em função da concentração (g/mL) de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS.	38
Figura 2.17 – Variação da condutividade (em S/cm) de filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com a concentração de 3-oxetanometanol (o tracejado serve apenas para facilitar a compreensão da evolução da condutividade).	39
Figura 2.18 – Espessuras dos filmes de misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com várias concentrações de 3-oxetanometanol, antes e depois da imersão dos filmes em água.	41
Figura 2.19 – Espectros de transmitância dos filmes de PEDOT:PSS puro depositado em vidro e de misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, depositados em quartzo antes da imersão em água.....	42
Figura 2.20 – Espectros de transmitância dos filmes de PEDOT:PSS puro depositado em vidro e de misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, depositados em quartzo depois da imersão em água.....	43
Figura 2.21 – Condutividade (normalizada aos valores iniciais) dos filmes preparados com as misturas com 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,08 g/mL) “sem e com imersão em água”, expostos ao ar (o tracejado é apenas para facilitar a compreensão do gráfico).	45
Figura 2.22 – Filmes obtidos a partir de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com a concentração de 0,05 g/mL, preparados com “com” e “sem imersão em água” mantidos em água por diferentes períodos de tempo.	46
Figura 2.23 – Espectro de ¹ H-RMN (em D ₂ O) do 3-oxetanometanol (vermelho) e a sua comparação com o espectro da solução resultante da mistura do 3-oxetanometanol com o HPSSaq. (≈3,3%).	48
Figura 2.24 – Espectro de ¹ H-RMN (em D ₂ O) do 3-oxetanometanol (vermelho) e comparação com o espectro da solução resultante da mistura do oxetano com o HPSS (≈3,3%) (azul) na região 1-5,4 ppm.....	48
Figura 2.25 – Espectro de ¹ H-RMN (em D ₂ O) da mistura HPSS (≈3,3%) e 3-oxetanometanol em solução, e sua comparação com o espectro do filme preparado a partir de HPSS (≈3,3%) com 3-oxetanometanol após o aquecimento a 125°C. Em baixo: hipótese de mecanismo reacional para a formação de polietéres (Polioxetano) a partir de 3-oxetanometanol e reação de cross-linking com o PSS, nos filmes 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (os grupos R-OH representam cadeias com grupos terminais hidroxilo).	50
Figura 2.26 – Comparação da zona alifática dos espectros de ¹ H-RMN (em D ₂ O) das misturas de 3-oxetanometanol com HPSS (≈3,3%) em solução, e em filme após aquecimento a 125 °C.....	51

Figura 2.27 – Espectros de ^1H -RMN (em D_2O) do filme resultante da mistura do oxetano com o HPSS ($\approx 3,3\%$) e do filme da mistura da dispersão PEDOT:PSS com 3-oxetanometanol.	52
Figura 2.28 – Espectro de Raman obtido para o filme preparado com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) (filme não submetido a imersão em água).	52
Figura 2.29 – Espectros de Raman dos filmes preparados com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) “sem e com imersão em água” e comparação com espectro do filme de PEDOT:PSS puro.	53
Figura 2.30 – Imagens ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda), fase (direita) e imagens 3D de topografia dos filmes de PEDOT:PSS antes e depois da imersão em água (depositados em substrato de vidro).	54
Figura 2.31 – Imagens ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS sem etapa de imersão em água (filmes depositados por <i>spin-coating</i> em substratos de vidro) e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.	56
Figura 2.32 – Imagens ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS que sofreram a etapa de imersão em água (filmes depositados por <i>spin-coating</i> em substratos de vidro) e comparação com filmes de PEDOT:PSS puro em condições análogas.	57
Figura 2.33 – Imagens de topografia 3D ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) dos filmes 0,05 g/mL de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS antes (esquerda) e depois (direita) da imersão em água.	58
Figura 2.34 – Imagens ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “sem imersão” (filmes depositados por <i>spin-coating</i> em substratos de vidro) e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.	59
Figura 2.35 – Imagens ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “com imersão” (filmes depositados por <i>spin-coating</i> em substratos de vidro) e comparação com os filmes da dispersão pura de PEDOT:PSS.	60
Figura 2.36 – Linhas de perfil das imagens ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de topografia obtidas para os filmes de 0,08 g/mL de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS a) sem imersão em água e b) com imersão em água.	61
Figura 2.37 – Imagens obtidas após a deposição da gota sobre a superfície de contacto, para a dispersão de PEDOT:PSS, 3-oxetanometanol, e para a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS.	62
Figura 2.38 – Espessuras (em nm) de filmes da mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) e de PEDOT:PSS puro em substrato de vidro e em PET.	64
Figura 2.39 – Imagens ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia e fase dos filmes de PEDOT:PSS puro e da mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) “sem imersão”, depositados em PET e em vidro, por <i>spin-coating</i>	65
Figura 2.40 – Imagens ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda) e fase (direita) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) “sem imersão em água”, em substrato de PET e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.	66

Figura 2.41 – Imagens (5 μm x 5 μm) de AFM de topografia (esquerda) e fase (direita) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) “com imersão em água”, em substrato de PET e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.....	66
Figura 2.42 – Imagens (2 μm x 2 μm) de AFM de topografia (esquerda) e fase (direita) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), “com imersão em água”, em substrato de PET e comparação com filmes de PEDOT:PSS puro.	67
Figura 2.43 – Representação esquemática da criação dos 4 contactos de ITO.	68
Figura 2.44 – a) Processo de filtração da mistura de PEDOT:PSS para impressão a jato, b) Cartucho com tinta pronto a ser utilizado.	69
Figura 2.45 – Filmes de PEDOT Orgacon impressos em papel fotográfico. Filme assinalado com quadrado azul representa um filme com espaçamento significativo entre as linhas. Filme assinalado com quadrado verde representa um filme mais compacto.....	71
Figura 2.46 – Imagens (10 μm x 10 μm e 2 μm x 2 μm) de AFM de topografia dos filmes de PEDOT Orgacon com 10 e 20 camadas.	72
Figura 2.47 – Fotografias dos filmes impressos com PEDOT Orgacon (esquerda), PEDOT:PSS (meio) e 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (direita), utilizando a câmara do perfilómetro.	73
Figura 2.48 – Condutividade (normalizada aos valores iniciais) dos filmes impressos das misturas com 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) expostos ao ar (o tracejado é apenas para facilitar a compreensão do gráfico).....	77
Figura 2.49 – Representação esquemática das dimensões do transistor produzido com a impressora Dimatix Fujifilm DMP-2831.	79
Figura 2.50 – Contentores e contactos de prata depositados sobre os contactos fonte, dreno e porta, utilizados para a medição da impedância.	80
Figura 2.51 – Transístores impressos com 10 (1 e 2) e 15 camadas (3 e 4).....	80
Figura 2.52 – Curvas características obtidas para o transistor “1” com V_P a variar entre 0 e - 0,6 V e para o transistor “3” com V_P a variar entre 0 e 1 V.....	81
Figura 2.53 – Curvas características obtidas para os transístores “3” e “4” com eletrólito de KCl.	82
Figura 2.54 – Curvas de transferência para os transístores “3” e “4” com solução eletrolítica de KCl.....	82
Figura 2.55 – Curva característica (esquerda) e de transferência (direita) obtidas para o transistor “4” com eletrólito de KCl, para tensões de dreno negativas.....	83
Figura 2.56 – a) Montagem para medir as curvas característica do transistor “4” ao longo do tempo; b) curvas características obtidas para o transistor “4” com solução eletrolítica de KCl, ao fim de 24h.	83

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Progressos recentes em métodos para aumentar a condutividade do PEDOT:PSS.	9
Tabela 2.1 – Espessuras (nm) de filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados em substratos de vidro tratados com diferentes solventes “com e sem imersão” em água.....	28
Tabela 2.2 – Estequiometria das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS preparadas.....	29
Tabela 2.3 – Condutividade (S/cm) dos filmes das misturas com concentração 0,08 g/mL (3-oxetanometanol:PEDOT:PSS) sem e com imersão em água, mantidos ao ar, ao longo de um período máximo de 134 dias.	44
Tabela 2.4 – Condutividade (S/cm) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) sem e com a etapa de imersão em água, mantidos em meio aquoso por diferentes períodos de tempo.	46
Tabela 2.5 – Ângulos de contacto da gota das dispersões de PEDOT:PSS; 3-oxetanometanol e da mistura de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL).....	62
Tabela 2.6 – Condutividade (S/cm) dos filmes obtidos por <i>spin-coating</i> de PEDOT:PSS e 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), “sem e com imersão em água”, em substrato de vidro e em PET.	63
Tabela 2.7 – Espessuras (nm) e fotografia dos filmes impressos com PEDOT Orgacon com 10 e 20 camadas.	72
Tabela 2.8 – Condutividades (S/cm), espessuras (nm) e fotografia dos filmes impressos com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) sobre substratos de vidro com ITO estruturado.	74
Tabela 2.9 – Condutividade (S/cm), espessura (nm) e fotografias dos filmes impressos com as misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “0,05 g/mL” e “0,10 g/mL” em substratos de vidro com ITO estruturado.	75
Tabela 2.10 – Condutividades (S/cm) e espessuras dos filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL e 0,10 g/mL) depositados por impressão a jato e por <i>spin-coating</i> , e comparação com o filme de PEDOT:PSS puro depositado por <i>spin-coating</i>	76
Tabela 2.11 – Condutividade (S/cm) ao longo do tempo dos filmes impressos com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS expostos ao ar.....	77
Tabela 2.12 – Condutividades (S/cm), espessuras (nm) e fotografias dos filmes impressos com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), depositados em PET com ITO estruturado e a sua comparação com filmes análogos depositados em vidro com ITO estruturado.	78

Abreviaturas

ACE	Mecanismo de cadeia ativada
AFM	Microscopia de força atômica
AM	Mecanismo de monômero ativado
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CROP	Polimerização catiónica via abertura de anel
HOMO	Orbital molecular ocupada de maior energia
ITO	Óxido de estanho e índio
LED	Díodos emissores de luz
LUMO	Orbital molecular desocupada de menor energia
RMN	Ressonância magnética nuclear
OEET	Transístor eletroquímico orgânico
OFET	Transístor de efeito de campo orgânico
OLED	Díodo orgânico emissor de luz
OPVs	Células fotovoltaicas orgânicas
OTFT	Transístor orgânico de filme fino
PC	Polímeros condutores
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PSS	Poliestireno sulfonato
RMS	Rugosidade Raiz Média Quadrada
V_P	Tensão aplicada à porta
UV-VIS	Ultravioleta-visível

Estrutura da tese

A presente dissertação encontra-se dividida em três capítulos. No capítulo 1, é feita a apresentação do tema do trabalho desenvolvido. É aqui explicada a estrutura básica dos polímeros conjugados e como transportam carga elétrica, e é apresentado o PEDOT:PSS e os modos como este polímero pode sofrer aumento de condutividade. Abordam-se ainda os principais modos de fabrico dos filmes orgânicos condutores, a partir de soluções (ou dispersões) e possíveis aplicações, sendo feita a descrição do modo de funcionamento básico dos transístores eletroquímicos de PEDOT:PSS.

O capítulo 2, dedicado ao trabalho realizado e resultados obtidos, é subdividido em 3 partes. Na primeira parte, é descrita a preparação de novas formulações de tintas condutoras com base no PEDOT:PSS e no aditivo 3-oxetanometanol. A condutividade elétrica de filmes finos, preparados por *spin-coating*, e depositados sobre substratos de vidro é aqui apresentada, assim como a variação da condutividade ao longo do tempo, para períodos até 3 meses. Nesta parte, é também realizada uma análise dos filmes por espectroscopia de Raman, ângulo de gota, espectroscopia de UV-Visível, e por microscopia de força atômica. Por fim, é feito um estudo sobre a deposição em substrato PET para averiguar e comparar as condutividades e morfologia das superfícies destes filmes com os filmes produzidos em vidro. Na segunda parte, apresenta-se o estudo que levou à formação de filmes através de impressão a jato, sendo igualmente estudada a deposição por este método em substratos de PET. Por fim, na terceira parte, é apresentada a produção e caracterização de um transístor impresso com uma tinta que consistiu numa das novas formulações de PEDOT:PSS desenvolvidas.

Para finalizar, no capítulo 3 serão apresentadas as principais conclusões retiradas do desenvolvimento deste trabalho assim como os desafios e perspetivas futuras de progresso da área em que ele se enquadra.

Capítulo 1 – Introdução

Neste capítulo é feita uma introdução à área científica em que se insere o tema da tese. Será explicado o que é a eletrônica orgânica e em que consistem os principais materiais orgânicos condutores e como operam, enfatizando em particular, o papel do PEDOT:PSS e a importância da dopagem neste material. Por fim, serão referidos os interesses e aplicações do mesmo no campo da bioeletrônica.

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente deu origem a uma investigação crescente em vários campos da ciência, levando à reestruturação de vários processos e à utilização de produtos mais amigos do ambiente e que simultaneamente permitem satisfazer as necessidades do Homem.

Uma das áreas que tem vindo a sofrer grandes desenvolvimentos é a eletrônica tradicional. A eletrônica até há umas décadas estava dependente de materiais rígidos para o fabrico de componentes semicondutores e metálicos, como o silício e o cobre, respetivamente. Em 1977, a descoberta de polímeros orgânicos condutores – materiais que conjugam as propriedades mecânicas dos polímeros com as propriedades elétricas dos metais ou dos semicondutores – atraíram o interesse de muitos investigadores para a sua aplicação no campo da eletrônica. Estes polímeros traziam vantagens não só a nível da flexibilidade mecânica, mas também em termos de estabilidade, para além de apresentarem condutividade.

1.1 O que é um polímero?

Antes de perceber o papel que os polímeros condutores atualmente desempenham na área da eletrônica, é importante compreender a sua estrutura e o modo como as suas propriedades de interesse se relacionam com a estrutura. De acordo com a origem da palavra “poli” (muitos) e “mero” (unidades de repetição), um polímero é assim uma macromolécula composta por muitas unidades pequenas que se repetem.^[1,2,3]

Tal como representado na **Figura 1.1**, os polímeros podem ser divididos em diferentes classes, consoante a sua origem, estrutura química, propriedades físicas, comportamento mecânico e características térmicas. Assim, podem ser de origem natural ou sintéticos, inorgânicos ou orgânicos, plásticos, termoendurecíveis ou termoplásticos. Nesta tese, iremos focar-nos em polímeros orgânicos com propriedades condutoras.^[1]

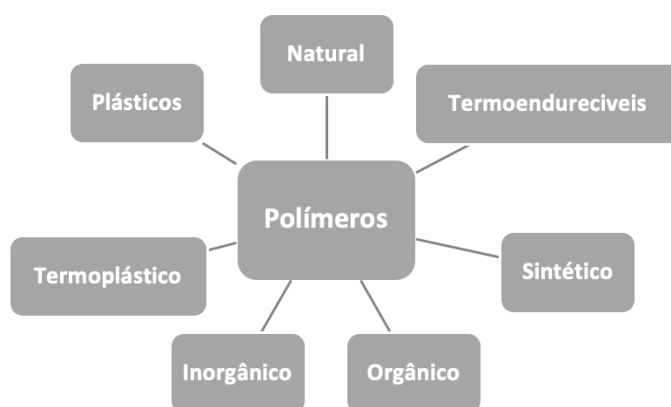


Figura 1.1 – Principais classes de polímeros.

1.2 História dos polímeros condutores

Apesar de haver registo de polímeros desde o século XVI, somente a partir do século XX é que estes começaram a ganhar um papel de relevo, com a produção, em 1907 do primeiro polímero inteiramente sintético (um fenol-formaldeído conhecido por Bakelite).^[4] Ao longo dos anos que se seguiram, muitos investigadores dedicaram-se ao estudo e desenvolvimento no campo dos polímeros, que até então, no campo da eletrônica, eram apenas utilizados como revestimentos de cabos condutores de eletricidade, equipamentos de segurança contra descargas elétricas, etc., devido às suas propriedades isoladoras.^[5] Em 1977, Shirakawa H. e colaboradores publicaram um artigo onde demonstravam que, ao dopar o poliacetileno com iodo, era possível obter valores elevados de condutividade, de aproximadamente 10^5 S/cm.^[6] Esta descoberta levou à atribuição do prêmio nobel da química em 2000 a Shirakawa H., Heeger A. J. e MacDiarmid A. G.. Esta descoberta representou um ponto de viragem para a área dos polímeros, pois até esta altura os mesmos eram vistos apenas como isoladores na eletrônica. Com o aparecimento de polímeros condutores (PC), estes começam a ser considerados para componentes ativos na eletrônica, dando origem à “Eletrônica Orgânica” ou “Eletrônica de Plástico”.

A elevada condutividade e outras propriedades como transparência em camada fina, juntamente com a facilidade de síntese, flexibilidade mecânica, baixo custo de produção e a facilidade de processamento, atraíram a atenção dos investigadores para desenvolver elétrodos transparentes capazes de melhorar o desempenho de dispositivos optoeletrônicos e melhorar a interface homem-dispositivo em aplicações bioeletrônicas.^[7]

A descoberta dos polímeros orgânicos condutores veio assim revolucionar não só a ciência dos materiais como também o campo da eletrônica.

1.3 A estrutura eletrônica

As propriedades óticas e elétricas dos polímeros condutores dependem principalmente da sua estrutura química.^[8] Assim sendo, para melhor entender a origem destas propriedades nos polímeros condutores, é necessário entender a sua estrutura eletrônica e a hibridização dos átomos de carbono nas suas cadeias.

A estrutura básica dos polímeros conjugados consiste em cadeias de átomos de carbono com alternância de cadeias simples e duplas, como se pode ver na **Figura 1.2**, onde está representada a estrutura do trans-poliacetileno.^[9]

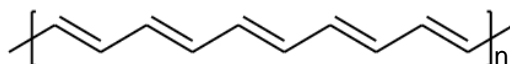


Figura 1.2 – Estrutura do trans-poliacetileno.

A principal diferença entre os polímeros não conjugados e os polímeros conjugados (ou polímeros com conjugação π) está na forma como ocorre a hibridização das orbitais dos átomos de carbono nas cadeias poliméricas. No caso dos polímeros não conjugados, os átomos de carbono encontram-se na hibridização sp^3 , sendo o carbono capaz de estabelecer 4 ligações do tipo σ . Nos polímeros conjugados, os átomos de carbono sofrem hibridização do tipo sp^2 , estabelecendo 3 ligações de tipo σ e uma ligação de tipo π , com três átomos

adjacentes. Esta configuração sp^2 vai promover a deslocalização dos elétrons de mais alta energia (elétrons π) ao longo da «cadeia principal» do polímero, resultando em cargas elétricas com mobilidade, isto é, condutividade elétrica.^[10,11]

As propriedades dos polímeros conjugados não são apenas devidas ao estado de hibridização dos átomos de carbono nas suas cadeias; a interação de orbitais, devido às grandes dimensões dos polímeros, é também um fator a ter em conta. Em particular, a condutividade dos polímeros conjugados está muito dependente do grau de sobreposição das orbitais π , pois estas podem estender-se ao longo de vários átomos de carbono na mesma cadeia (deslocalização eletrónica π intracadeias ou intramolecular) e ao longo de átomos de carbono em cadeias vizinhas (deslocalização eletrónica π intercadeias ou intermolecular). O conjunto das orbitais moleculares π deslocalizadas forma a chamada “Banda de Valência” (BV) (na teoria dos materiais semicondutores tradicionais) e a HOMO (orbital molecular ocupada de energia mais alta) representa a orbital molecular π de mais alta energia na BV. A LUMO (orbital molecular desocupada de energia mais baixa) representa a orbital desocupada de menor energia da Banda de Condução (BC), segundo a teoria que descreve a estrutura eletrónica dos semicondutores.^[12,13] No estado fundamental e à temperatura ambiente, os elétrons π fazem parte da BV, no entanto estes podem ser introduzidos ou promovidos à BC e deslocar-se ao longo do polímero ou ‘saltar’ para cadeias com conjugação π adjacentes.^[14,15]

A estrutura de um polímero depende de 3 elementos principais: a cadeia principal conjugada («cadeia principal»), as cadeias laterais e grupos substituintes.^[11] Destes três, a mais importante é a cadeia principal conjugada, visto que é a responsável pelas propriedades elétricas, contudo, as cadeias laterais e os grupos substituintes também podem afetar estas propriedades, podendo facilitar ou dificultar o transporte de elétrons. Assim sendo, pequenas modificações na estrutura dos polímeros podem levar a alterações das propriedades optoeletrónicas dos mesmos.

1.4 Classes de polímeros condutores

Com a descoberta do poliacetileno, os polímeros conjugados tornaram-se muito promissores devido à sua elevada condutividade elétrica e às estabilidades química, térmica e ambiental, que os torna interessantes para aplicações em células fotovoltaicas, díodos, baterias, etc.. No entanto, nos anos que se seguiram, ocorreram poucos desenvolvimentos nesta área devido ao facto do poliacetileno ser de difícil processamento (o poliacetileno é um sólido insolúvel), dificultando assim a sua comercialização e aplicações em dispositivos. Por conseguinte, este período impulsionou a síntese de novos polímeros conjugados, com o principal objetivo de dar resposta ao problema do processamento. Alguns destes polímeros foram: polipirrol (PPy), politiofeno (PTH), polifenileno (PPP) e polianilina (PANI) (**Figura 1.3**).^[16]

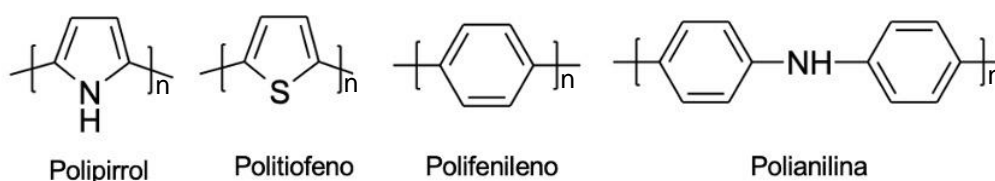


Figura 1.3 – Estruturas de diferentes polímeros condutores.

Nestes polímeros, a alternância das ligações simples e duplas juntamente com a presença de anéis aromáticos permite a coexistência de dois tipos de estruturas de ressonância: a benzenoide e a quinóide. A alternância entre estas duas estruturas e os modos de conjugação permite assim a deslocalização dos eletrões π ao longo da cadeia conjugada.^[17] De entre o conjunto de polímeros conjugados destacados, vamos centrar-nos nos politiofenos. Na classe dos politiofenos, em geral, o anel tiofénico estabelece ligações através dos átomos de carbono nas posições 2 e 5 (ligação α - α), o que confere uma estrutura linear e rígida às cadeias e as torna insolúveis na maioria dos solventes. Por vezes, durante o processo de polimerização, podem ocorrer acoplamentos indesejáveis do tipo α - β e/ou β - β que dão origem a quebra da linearidade e cadeias ramificadas, e oligómeros solúveis, com redução da condutividade elétrica.^[18]

Em 1988, um grupo de cientistas dos laboratórios Bayer AG^[18] na Alemanha sintetizou o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT). O PEDOT é um politiofeno substituído com uma cadeia cíclica éter (éter coroa) nas posições 3 e 4 (**Figura 1.4**). Estes grupos substituintes conferem alguma solubilidade ao polímero em solventes orgânicos, mas, para além disso, a sua presença evita o acoplamento indesejado α - β e β - β que normalmente ocorre na síntese de politiofenos, garantido assim a formação de cadeias lineares durante a polimerização e favorecendo a sua elevada condutividade.^[12,14,17,19] A estrutura das cadeias de PEDOT levam ainda a um elevado grau de transparência (90% na região do visível),^[20] elevada estabilidade química, e à possibilidade de alterar a sua condutividade elétrica, por meio de dopagem. A única grande desvantagem do PEDOT é a sua baixa solubilidade em solventes comuns.

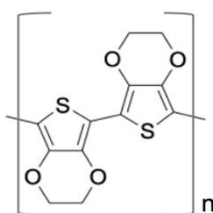


Figura 1.4 – Estrutura química do poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT).

Contudo, esta desvantagem foi ultrapassada, quando em 1990, a Bayer AG demonstrou que este polímero podia ser comercializado sob a forma de uma dispersão aquosa de fácil processamento.^[13]

1.5 PEDOT:PSS

O PEDOT, no seu estado oxidado, é um polímero conjugado com carga positiva, sendo necessário compensar as suas cargas positivas com contra-íões. Estudos sobre as condições de polimerização do PEDOT permitiram concluir que um meio acidificado promovia a reação de oxidação do polímero e a formação de uma dispersão de PEDOT em meio aquoso.^[21] Posto isto, foi ainda identificado que os ácidos sulfónicos são adequados para estabilizar as cadeias de PEDOT carregadas positivamente, através dos seus aniões.^[22] Estes avanços permitiram que, em 1990, fosse apresentado um método que utilizava o polímero poliestireno sulfonato (PSS), para produzir uma dispersão aquosa estável e fácil de processar. O PSS (**Figura 1.5**) é um polieletrólito cuja cadeia principal é composta por átomos de carbono saturados (a sua cadeia principal não possui conjugação

π), e substituída por anéis benzênicos com grupos SO_3^- . Estas cargas negativas tornam as cadeias de PSS solúveis em água e conferem características higroscópicas ao complexo resultante com o PEDOT.

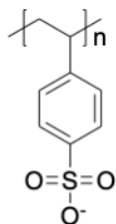


Figura 1.5 – Estrutura química do polímero poliestireno sulfonato.

Assim, o ácido correspondente ao PSS (HPSS), ao ser misturado com o PEDOT para formar o complexo PEDOT:PSS desempenha duas funções: as cargas negativas do PSS que se ligam às cargas positivas do PEDOT oxidado irão funcionar como neutralizadores de carga; o PSS em excesso desempenha um papel de tensoativo e melhora a dispersabilidade do complexo em água. Esta última função permite que o complexo PEDOT:PSS seja comercializado em dispersão aquosa.^[13]

No complexo PEDOT:PSS, os grupos SO_3^- presentes no PSS estabelecem ligações iônicas com os grupos de carga de sinal oposto presentes na cadeia de PEDOT, através dos átomos de oxigênio, com carga negativa, como se ilustra na **Figura 1.6a**.^[19]

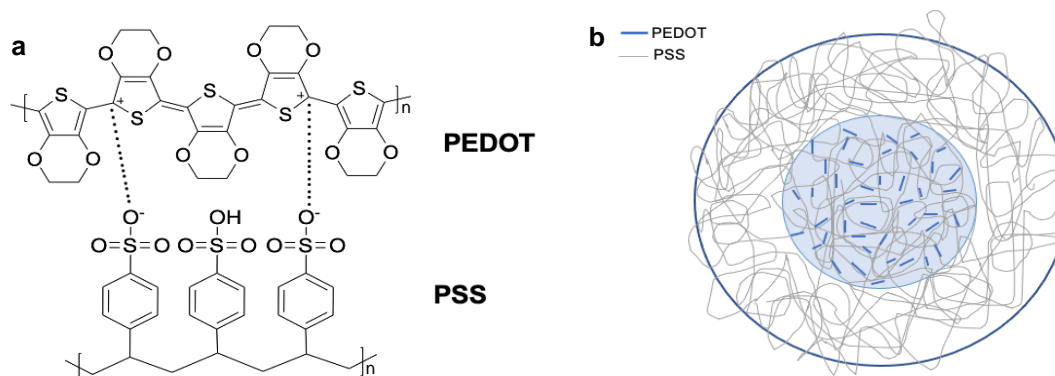


Figura 1.6 – a) Representação das estruturas químicas do complexo PEDOT:PSS; b) Representação esquemática da organização das cadeias de PEDOT:PSS.

Por outro lado, a inter-organização das cadeias de PEDOT e PSS também é determinada pela distribuição de cargas no complexo. A **Figura 1.6b** pretende dar uma perspetiva visual desta inter-organização: na parte mais central com um sombreado azul, estão representadas as cadeias de PSS como fios cinzentos, que se encontram muito próximos de cadeias de PEDOT, representadas pelos pequenos segmentos azuis. Esta proximidade entre os dois polímeros é justificada pelas interações eletrostáticas de Coulomb entre as cadeias dos dois polímeros com carga de sinal oposto. Por causa da sua natureza hidrofóbica e do excesso de PSS, em meio aquoso, o PEDOT tende a ficar encapsulado por uma camada exterior de PSS. Assim, do lado de fora do círculo sombreado a azul, temos uma superfície em que predomina o PSS, formada pela interação entre este polímero e a água.^[13,23] Devido a esta inter-organização em água, o complexo PEDOT:PSS

apresenta um conjunto de propriedades que o distingue dos outros polímeros condutores, gerando películas que podem ser flexíveis, biodegradáveis, com alta transparência, extensíveis, com boa capacidade de processamento, apresentar boa durabilidade química e física, e baixo custo de fabrico.^[18,24] No entanto, é importante destacar que, embora o PSS seja uma mais-valia para o processamento do PEDOT, o PSS é um polímero não condutor. Assim sendo, devido à cápsula de PSS que se forma em volta do PEDOT em meio aquoso, a condutividade do complexo PEDOT:PSS é pouco elevada, sendo tipicamente inferior a 1 S/cm.

1.6 Dopagem

É de notar que os polímeros conjugados, como o poliacetileno, quando se encontram no estado fundamental, apresentam baixa condutividade e não apresentam comportamento de condutores metálicos, comportando-se como semicondutores ou até mesmo demonstrando condutividades muito baixas, comparáveis às dos isoladores.^[1] Um dos métodos mais utilizados para incrementar a condutividade dos polímeros conjugados designa-se por “dopagem”. A dopagem consiste na adição de materiais ou espécies estranhas à estrutura do polímero com o objetivo de melhorar as suas propriedades estruturais, óticas e elétricas.^[10] Os métodos de dopagem são diversos, sendo os mais utilizados a dopagem química e a dopagem eletroquímica.^[25] A remoção ou introdução de eletrões das cadeias de polímero vai provocar alterações nas mesmas devido à formação de «defeitos» com cargas. Estes defeitos dão origem a estados eletrónicos excitados que causam uma diminuição da diferença energética entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC), favorecendo as transições eletrónicas da BV para a BC, o que pode resultar num aumento da condutividade elétrica do polímero. Tais defeitos nos polímeros conjugados podem ser do tipo solitão, polarão ou bipolarão.^[10,13]

No caso dos polímeros conjugados lineares, como o poliacetileno, em que os dois modos de alternância de conjugação têm igual energia (são degenerados), existem naturalmente na cadeia defeitos estruturais, designados por solitões. Os solitões correspondem assim a defeitos estruturais das cadeias em que a conjugação é interrompida e onde se separam os dois modos de alternância da conjugação (uma vez que têm igual energia, os dois modos de conjugação coexistem no estado fundamental). A adição de um dopante leva à formação de um defeito do tipo solitão carregado. Assim, o solitão negativo (**Figura 1.7c**) é aquele que se forma devido à doação pelo dopante de um eletrão e o solitão positivo (**Figura 1.7b**) forma-se pela aceitação de um eletrão do polímero por parte do dopante.^[10,26]

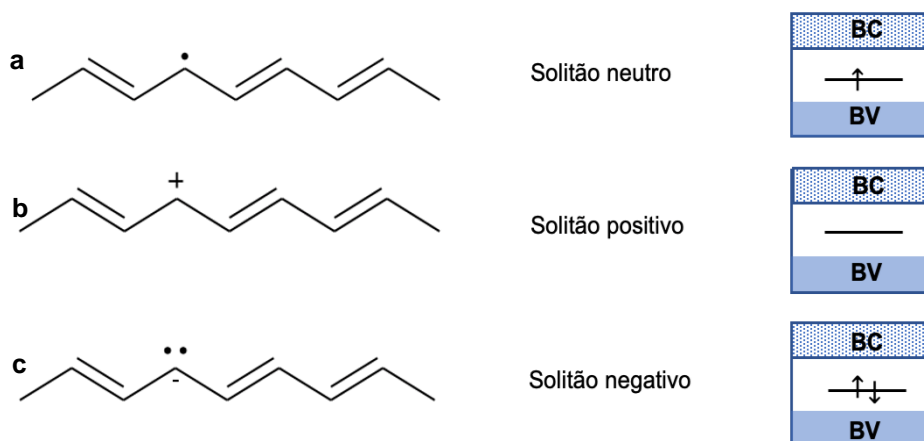


Figura 1.7 – Representação das estruturas químicas e do diagrama de bandas de um a) solitão neutro, b) solitão positivo e c) solitão negativo no trans-poliacetileno.

Nos polímeros compostos por anéis aromáticos na cadeia conjugada, quando ocorre dopagem, os defeitos daí resultantes são designados por polarões e bipolarões. De forma semelhante, os polarões formam-se pela remoção ou adição de um elétron da banda π , dando origem a polarões positivos (**Figura 1.8b**) ou negativos, respetivamente. A dopagem adicional da cadeia, leva à formação de bipolarões (**Figura 1.8c**), positivos ou negativos, que se caracterizam pela dupla carga, positiva ou negativa, no mesmo segmento conjugado.^[25,26]

Nos polímeros condutores aromáticos, os dois modos de alternância de conjugação não são degenerados como no caso do poliacetileno, isto é; as duas estruturas de ressonância, a benzenoide e a quinóide, não têm igual energia. A estrutura benzenoide de menor energia, ocorre no estado fundamental, e corresponde aos anéis aromáticos ligados uns aos outros por ligações σ (a **Figura 1.8a** exemplifica esta situação para o caso do poli(1,4-fenileno)). Quando ocorre a dopagem, forma-se a estrutura quinóide, de maior energia, onde os anéis aromáticos se ligam através de ligações π (**Figura 1.8 e c**).^[17] A estrutura quinóide resulta da formação de um polarão ou bipolarão, e leva a uma maior aproximação energética das bandas HOMO e LUMO e consequentemente a valores de condutividade mais elevados, face à estrutura benzenoide.^[1,27]

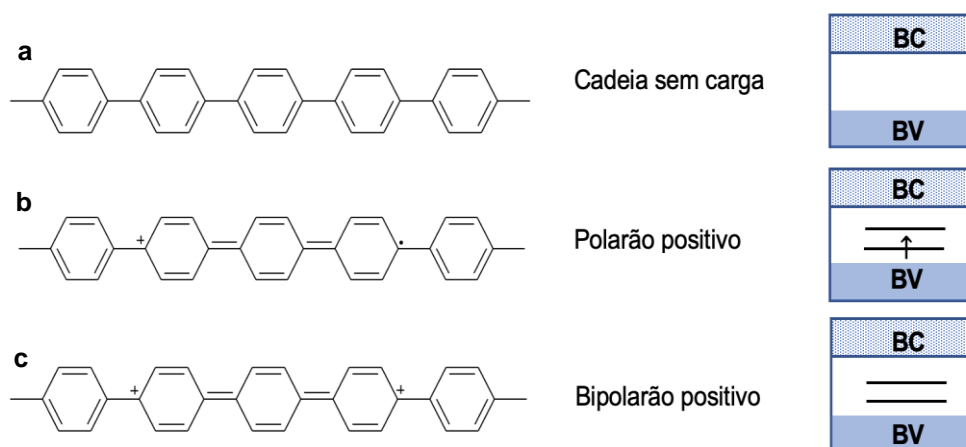


Figura 1.8 – Representação das estruturas químicas e do diagrama de bandas de um a) cadeia neutra, b) polarão positivo e c) bipolarão positivo numa cadeia de poli(1,4-fenileno).

O tipo de dopagem, em relação à carga que é gerada no polímero, depende da natureza química do dopante, podendo ser designada por “dopagem de tipo p” (agentes oxidantes ou ácidos) ou “dopagem de tipo n” (agentes redutores). O aumento da condutividade depende de duas propriedades: a mobilidade dos transportadores de carga e da densidade de estados com carga «livre».^[9] Quanto maior for o valor de cada uma destas propriedades, maior é a condutividade elétrica. A mobilidade e a densidade de estados com carga não são, no entanto, independentes uma da outra, sendo que o aumento de uma pode levar à diminuição da outra. Tipicamente, o aumento da densidade de carga conduz a uma diminuição da mobilidade das mesmas, devido ao aumento de efeitos de eletrostáticos que não facilitam a deslocalização de carga.^[7]

1.7 Condutividade elétrica

As propriedades elétricas dos polímeros conjugados representam as suas características de mais interesse, devido a potenciarem a sua utilização, como componentes ativos, nas áreas da eletrónica ou bioeletrónica. Neste âmbito, têm sido realizados muitos trabalhos com o intuito de melhorar estas propriedades, tendo sido utilizados diferentes meios e materiais de classes muito variadas. De entre eles, podem-se destacar tratamentos com luz, com compostos orgânicos, solventes e ainda tratamentos térmicos.^[18] Os métodos de tratamento de películas de PEDOT:PSS para aumentar a condutividade podem ser divididos em duas categorias: “métodos de pré-tratamento” e “métodos de pós-tratamento”. Os métodos de pré-tratamento referem-se a processos que ocorrem antes da película ou filme serem preparados, ou seja, envolve a adição de solventes ou compostos orgânicos à solução de PEDOT:PSS. Os métodos de pós-tratamentos referem-se a tratamentos adicionais implementados sobre as películas já preparadas e envolvem, em geral, tratamentos ou exposições a substâncias orgânicas e tratamento de «recozimento» térmico.^[24,30]

No âmbito dos estudos sobre o complexo PEDOT:PSS, muitos compostos foram testados com o objetivo de se atingirem condutividades próximas das do ITO (óxido de estanho e índio) (entre 2000 e 4000 S/cm), que representa atualmente o condutor transparente de mais vasta utilização em dispositivos eletrónicos.^[18] Na **Tabela 1.1** estão alguns exemplos de estudos publicados que demonstraram o aumento de condutividade do PEDOT:PSS e os respetivos métodos utilizados.

Tabela 1.1 – Progressos recentes em métodos para aumentar a condutividade do PEDOT:PSS.

Referência	Ano	Método de dopagem	σ (S/cm)
Kim J. Y. <i>et al.</i> ^[31]	2002	Adição de DMSO	80
Xia Y. <i>et al.</i> ^[32]	2011	Tratamento com Hexafluoroacetona	1325
Alemu D. <i>et al.</i> ^[33]	2012	Deposição de metanol antes da etapa de recozimento, seguida de imersão em metanol	1362
Xia Y. <i>et al.</i> ^[34]	2012	Tratamento com H ₂ SO ₄ diluído	3000
Ouyang J. ^[35]	2013	Tratamento com ácido metano-sulfónico	3300
Kim N. <i>et al.</i> ^[36]	2014	Pós-tratamento com imersão em H ₂ SO ₄	4380
Mengistie D. A. <i>et al.</i> ^[37]	2014	Tratamento com ácido fórmico	2050
Meng W. <i>et al.</i> ^[38]	2015	Tratamento com ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	1460
Zhu Z. <i>et al.</i> ^[39]	2015	Adição de 5% DMSO com LiClO ₄	950
Kim J. <i>et al.</i> ^[40]	2016	Tratamento com vapor de H ₂ SO ₄ a 140°C	1167
Yu Z. <i>et al.</i> ^[41]	2016	Adição de solução de iodeto de metilamónia (MAI)/ γ -bitirolactona (GBL)	2195
Mantione D. <i>et al.</i> ^[42]	2017	Adição de divinilsulfona (DVS)	600
Song J. <i>et al.</i> ^[43]	2020	Tratamento com H ₂ SO ₄ com concentração otimizada	2673
Song I. <i>et al.</i> ^[44]	2020	Adição de hidroquinona	1394
Jorge S. M. <i>et al.</i> ^[45]	2021	Adição de 3-metil-3-oxetano-metanol	267

Como é possível notar, muitos tratamentos envolvem ácidos. Nestes casos, o aumento da condutividade elétrica tem sido atribuído, pelo menos em parte, ao meio ácido que estabiliza as cargas das cadeias de PSS, facilitando assim a separação dos segmentos de PSS negativamente carregados e de PEDOT positivamente carregados. De entre os resultados conhecidos, os filmes dopados com ácido sulfúrico puro são os que apresentam os valores de condutividade mais elevados (4380 S/cm). No entanto, este método de dopagem não é adequado em casos em que se utilizam substratos, para a formação das películas de PEDOT, que podem sofrer degradação em condições ácidas, como é o caso de substratos de plásticos, muito importantes em dispositivos flexíveis.^[41,46] A procura de dopantes alternativos ou processos menos corrosivos que conduzam a elevada condutividade tem, por isso, sido alvo de estudo ao longo destes anos. Por exemplo o estudo efetuado por Song J. *et al.*^[43], recorre a ácido sulfúrico como dopante, mas procura diminuir o nível de corrosão através de uma formulação diluída.

De entre os trabalhos referidos na **Tabela 1.1**, destaca-se o desenvolvido no grupo de Eletrónica Orgânica do Instituto de Telecomunicações, em Lisboa, por Jorge S. M. e colaboradores^[45] que, apesar de não conduzir a valores de condutividade muito elevados quando comparados com outros estudos, veio demonstrar a potencialidade de uma nova classe de compostos – os compostos oxetano - para melhorar a condutividade do

PEDOT:PSS. No trabalho de tese que aqui se apresenta utilizou-se um composto oxetano diferente do estudado por Jorge S. M. e colaboradores^[45], com o objetivo de explorar esta classe de compostos como aditivos para desenvolver novas tintas condutoras com base no PEDOT:PSS.

Como referido, diversos fatores envolvidos no processo de dopagem podem influenciar os valores de condutividade obtidos, como por exemplo, o tipo de dopante, a temperatura de aquecimento, o pH do meio, nível de humidade, entre outros. Ouyang J. *et al.*^[47] e Kim J. Y. *et al.*^[31] sugeriram que compostos orgânicos com dois ou mais grupos polares na sua estrutura e com elevada constante dielétrica são potenciais agentes dopantes do PEDOT:PSS, que têm tendência a resultar em maiores valores de condutividade. O tipo de dopante assim como o método de dopagem e o modo como as moléculas dopantes interagem umas com as outras também podem influenciar o transporte de carga no polímero.^[17,48] A temperatura de recozimento é outro parâmetro que afeta a mobilidade dos portadores de carga e, por outro lado, a mobilidade das cadeias de PEDOT que por sua vez afeta a inter-organização molecular do complexo PEDOT:PSS. Em resultado, tipicamente, o aumento de temperatura provoca um aumento das condutividades, embora o intervalo de temperaturas para o qual o filme se torna muito condutor varie consoante a substância dopante utilizada. No entanto, temperaturas elevadas superiores a 150°C já não são adequadas para muitas aplicações, pois podem provocar a degradação do filme e do substrato que o suporta.^[49] O pH do meio e a humidade também são fatores a considerar, pois como já mencionado, o PSS é um eletrólito com características higroscópicas. Isto leva a que, na presença de grandes níveis de humidade, o filme de PEDOT:PSS tenha tendência a degradar-se estruturalmente e, quando imerso em água, sofra mesmo redispersão. Em geral, o aquecimento do filme e/ou a utilização de tensioativos permitem diminuir o efeito negativo da humidade nos filmes de PEDOT:PSS.^[50]

Os fenómenos identificados como responsáveis pelo aumento da condutividade no PEDOT:PSS são diversos, dependem do tipo de dopagem ou tratamento imposto, e têm sido estudados segundo várias perspetivas. Alguns investigadores, como Zhang F. *et al.*^[51], colocaram a hipótese de que os dopantes são responsáveis pela reorganização das cadeias de PEDOT:PSS dando origem a cadeias de PEDOT com uma conformação mais linear e mais condutora. Kim J. Y. *et al.*^[31] sugeriram, no entanto que a condutividade é melhorada devido à diminuição das atrações de Coulomb entre o PEDOT:PSS. Noutros trabalhos,^[52,53] foi proposto que é a remoção do PSS que conduz ao aumento da condutividade.^[29,46] Assim, foi possível identificar um conjunto de fatores que podem ser responsáveis pelo aumento desta propriedade, como a remoção do excesso de PSS, a diminuição das interações eletrostáticas entre o PEDOT e o PSS, mudanças conformacionais das cadeias de PEDOT para estruturas mais lineares e a separação de fases entre o PEDOT e o PSS.^[15,45]

1.8 Oxetanos

O grupo “oxetano” designa o anel de 4 membros composto por um átomo de oxigénio e 3 átomos de carbono, como se pode ver na **Figura 1.9**. Os oxetanos apresentam uma estrutura planar, com uma tensão de anel de 106 kJ/mol. A facilidade de abertura de anel, associada à tendência para a formação de pontes de hidrogénio, deve-se ao ângulo de ligação C-O-C (90,2°), que coloca o par de eletrões do átomo de oxigénio numa posição favorável para ataque, facilitando a abertura do anel.^[54]

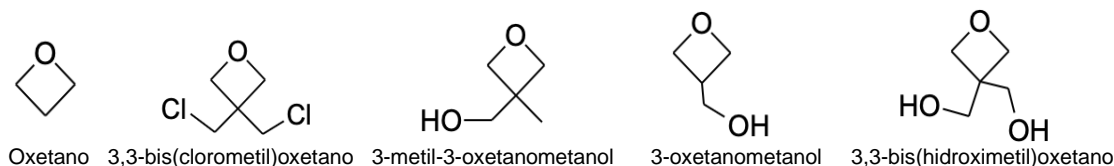


Figura 1.9 – Estruturas químicas de diferentes compostos oxetano.

Em meio ácido, os oxetanos são muito reativos, dando origem a polietéres através de reações de polimerização catiônica via abertura do anel oxetano (*Cationic ring opening polymerization* - CROP). A CROP pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes, que dependem das condições reacionais e da estrutura química do monómero: o mecanismo de cadeia ativada (ACE) e o mecanismo monómero ativado (AM). Em ambos os mecanismos, ocorre a abertura do anel, a variação está na localização da carga. No caso da ACE, esta encontra-se na cadeia do polímero enquanto no AM, ela encontra-se no monómero.^[55,56] Na **Figura 1.10** representam-se os dois mecanismos de polimerização.

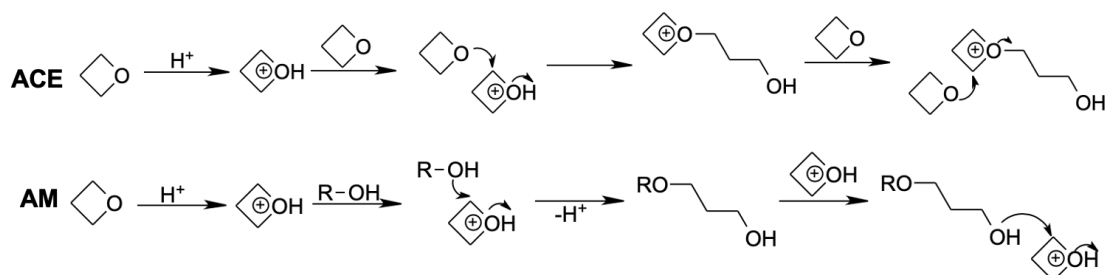


Figura 1.10 – Mecanismos de cadeia ativada (ACE) e de monómero ativado (AM) para a reação de polimerização catiônica dos oxetanos via abertura de anel.

A utilização de oxetanos como espécies funcionais tem atraído grande interesse em várias áreas, nomeadamente no campo da farmacologia, devido à capacidade dos grupos oxetano melhorarem a solubilidade dos seus compostos derivados em água e à estabilidade metabólica.^[54,56]

1.9 Métodos de processamento do PEDOT:PSS

Neste trabalho, teve-se por objetivo formar películas de PEDOT:PSS homogêneas, transparentes e finas (~ 100 nm), através do desenvolvimento de novas dispersões (ou soluções) condutoras de PEDOT:PSS utilizando aditivos da classe dos oxetanos. Para conseguir cumprir todos os requisitos da película condutora, é necessário ter atenção não só aos métodos de deposição, mas também à aderência do filme (película fina) ao substrato. De forma a evitar que os filmes delaminem ou se deteriorem, a aderência da solução ao substrato deverá ocorrer preferencialmente através da formação de ligações covalentes. No caso do PEDOT:PSS, uma vez que este é um polieletrólito, não é comum que se estabeleçam ligações covalentes entre o substrato e a dispersão e, como tal, antes da deposição, o substrato costuma sofrer um pré-tratamento com agentes que melhoram a adesão e/ou com agentes reticulantes do PEDOT.^[18,57] O tratamento de substrato utilizado depende do tipo de dopante utilizado, do tipo de deposição e do substrato utilizado.

De acordo com a aplicação final dos filmes condutores, existem vários métodos de deposição, de entre os quais se destacam os métodos de *spin-coating*, *drop-coating*, revestimento por imersão (*dip-coating*), revestimento por spray (*spray-coating*), serigrafia, e impressão a jato de tinta.^[18,24]

O *spin-coating* consiste na deposição de uma porção de solução num substrato em rotação, ou que é colocado em rotação de seguida, a alta-velocidade. Na técnica de *drop-coating*, é deixada cair uma pequena porção de solução sobre o substrato estático, que é depois, tipicamente, submetido a aquecimento, para evaporação do solvente. Na técnica de imersão, o substrato é mergulhado na solução, enquanto que pelo método do revestimento por spray, o substrato é pulverizado com a solução. Em todos estes métodos, o filme é posteriormente aquecido para evaporação do solvente (tipicamente água, no caso do PEDOT:PSS). Por fim, as técnicas de serigrafia e impressão a jato são ambas técnicas de impressão. No caso da serigrafia, é utilizada uma malha com um determinado padrão que é colocado sobre o substrato, segue-se a passagem de um rolo com tinta condutora por cima, de modo a preencher os espaços da malha com a tinta. No método de impressão a jato de tinta, é feita a impressão de um padrão específico através da saída da tinta, por um orifício, sob a forma de gotículas.^[13,18]

Todos estes métodos permitem obter películas de PEDOT:PSS com elevada transparência, condutoras e mecanicamente flexíveis (se o substrato for flexível).^[18] Dos métodos enumerados, vamos detalhar o método de *spin-coating* e de impressão a jato, porque estas duas técnicas foram objeto de foco neste trabalho.

1.9.1 *Spin-coating*

O método de deposição por *spin-coating* envolve três etapas principais (**Figura 1.11**):

- 1º - Deposição de uma pequena quantidade de uma solução do material desejado sobre o substrato;
- 2º - O substrato é sujeito por sucção (através de vácuo) e é colocado em rotação a alta velocidade (tipicamente 1000-3000 rpm). Devido à força centrífuga, a solução espalha-se pelo substrato e forma uma película fina, sendo o excesso de solução expelido para fora do substrato.
- 3º - A velocidade de rotação é mantida constante durante um certo período de tempo (tipicamente 30-60 segundos), o que leva à evaporação do solvente e conseqüente secagem da película formada.

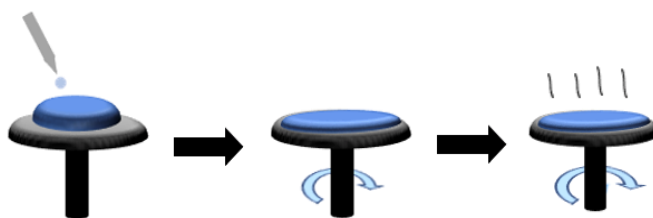


Figura 1.11 – Representação das etapas do processo de *spin-coating*.

Apesar de o processo ser bastante simples, muitas variantes podem influenciar a espessura do filme que é obtido. Por exemplo, a primeira etapa pode ser efetuada de duas formas diferentes: deposição estática (com o substrato parado) ou deposição dinâmica (com o substrato a rodar). A alteração da velocidade de rotação do substrato permite levar a um menor desperdício de solução e a filmes com espessuras diferentes.

Normalmente, a espessura final depende de parâmetros relacionados com a solução/dispersão (natureza do soluto e solvente, concentração, viscosidade, tensão superficial...), parâmetros do processo (aceleração imposta ao substrato, ...) e com o substrato utilizado.^[18,59]

As maiores vantagens deste método são a sua simplicidade e a repetibilidade, isto é; operando nas mesmas condições, obtém-se espessuras muito próximas umas das outras. Além disso, o *spin-coating* é uma técnica de baixo custo, de execução rápida e permite obter películas finas e uniformes ao longo de toda a superfície do substrato. Contudo, embora de grande utilidade a nível laboratorial, a técnica de *spin-coating* não é apropriada para produção de filmes finos de grande área (o diâmetro dos substratos não deve exceder 10 cm), e, além disso, envolve um grande desperdício de solução, pois, em geral, apenas cerca de 10% da solução é que não é expelida e é aproveitada.^[11,18] Adicionalmente, a técnica de *spin-coating* não permite obter padrões complexos, uma vez que se obtêm películas uniformemente depositadas sobre o substrato. Desta forma, não é adequada para aplicações em que se pretendem obter, com boa precisão, circuitos ou dispositivos com um *design* geométrico específico, como no caso de várias aplicações no campo da bioeletrónica. Nestes casos, técnicas como a impressão a jato de tinta são mais apropriadas.

1.9.2 Impressão a jato de tinta

A impressão a jato de tinta é uma técnica de grande interesse devido à capacidade de produzir («escrever») padrões complexos com precisão. A libertação de tinta sobre a forma de gotículas permite a obtenção de padrões com elevado nível de detalhe. Estes padrões podem posteriormente ser aplicados, por exemplo, como camadas integrantes de dispositivos eletrónicos de camada fina, como por exemplo, díodos emissores de luz (LEDs), transístores orgânicos de efeito de campo (OTFTs), sensores biológicos, etc.

A impressão a jato pode ocorrer de duas formas: impressão em modo contínuo ou impressão gota a gota. A diferença entre os dois centra-se na forma como ocorre a saída da tinta pelo bocal, no caso do modo contínuo, a tinta sai sobre a forma de jato, enquanto no modo gota a gota, a saída ocorre sobre a forma de gotículas.^[18]

Neste trabalho, foi utilizada uma impressora a jato de tinta de alta resolução de modelo Dimatix Fujifilm DMP-2831 (**Figura 1.12**). É uma impressora que funciona em modo gota a gota em que estas são de volume muito reduzido (da ordem de poucos picolitros) e são controladas por efeito piezoelétrico, ou seja, é aplicado um campo elétrico aos reservatórios de tinta no cartucho que provocam o movimento da tinta em direção aos orifícios do cartucho. A variação da tensão aplicada influencia a velocidade da saída da tinta e, por conseguinte, a qualidade da impressão. Na impressora Dimatix Fujifilm DMP-2831, devido ao volume reduzido das gotas depositadas e ao controlo sobre a deposição, a resolução dos padrões obtidos (menor separação entre dois motivos escritos) pode ser muito elevada, de até poucas dezenas de micrómetros.

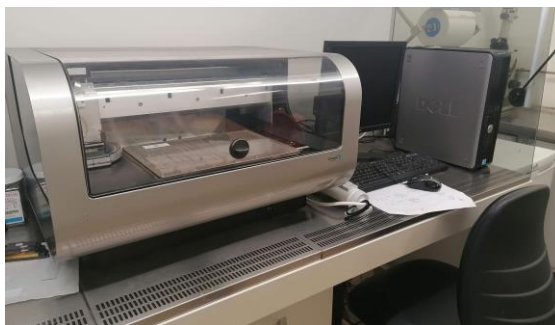


Figura 1.12 – Impressora Dimatix Fujifilm DMP-2831.

Contudo, para que possamos tirar o máximo proveito das suas potencialidades, é necessário fazer, previamente à impressão propriamente dita, um ajuste criterioso dos parâmetros de impressão. Em particular, podem-se distinguir 2 etapas principais no processo de preparação da impressão:

1ª – Preparação do cartucho.

2ª – Ajuste das condições de impressão.

O cartucho é o recipiente no qual se introduz a tinta destinada à impressão (na **Figura 1.13a** está representado um cartucho da impressora Dimatix DMP-2831). Como já referido, a precisão dos padrões impressos é devida às pequenas dimensões do orifício de saída das gotas, da ordem de picolitros. No caso da Dimatix DMP-2831, existem dois modelos de cartuchos: de 1 pL e de 10 pL, que variam na dimensão do orifício de saída das gotas. Ambos os modelos apresentam 16 *nozzles* (bocais ou orifícios de saída) com 254 μm de espaçamento, através dos quais a tinta é direcionada, sendo possível variar a tensão aplicada individualmente a cada *nozzle*, de 0 a 40 V. As pequenas dimensões dos bocais levam ao seu fácil entupimento. E, assim sendo, a filtração prévia das tintas, com filtros de poros inferiores a 1 μm , é, em geral, essencial (processo de filtração representado na **Figura 1.13b**). Contudo, a filtração da tinta nem sempre previne a ocorrência de obstruções, servindo apenas para diminuir a probabilidade deste cenário.^[60]

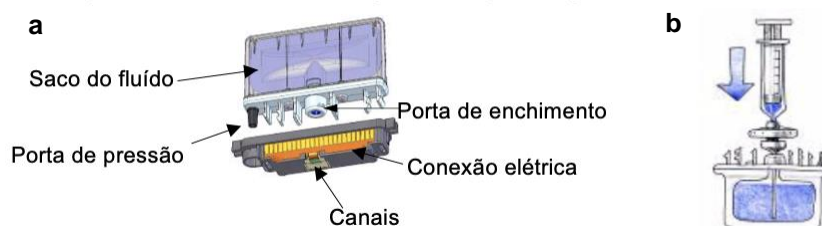


Figura 1.13 – Representação do a) cartucho e b) esquema de filtração e enchimento do cartucho.^[60]

Na segunda etapa do processo de impressão, definem-se os parâmetros da impressão e é nesta etapa que o grau de qualidade da mesma pode ser otimizado. De entre os vários parâmetros possíveis de otimizar, podemos destacar:

- **Temperatura**

A possibilidade de alterar a temperatura (desde a temperatura ambiente até 70°C), do cartucho e do substrato, permite diminuir tipicamente a viscosidade da tinta (evita entupimentos) e a aumentar a velocidade de secagem das camadas impressas, respetivamente.

- **Drop Watcher**

Permite a visualização das gotas a saírem dos orifícios do cartucho, possibilitando o controlo da velocidade das mesmas através da alteração da tensão aplicada. Esta função também permite identificar se todos os orifícios se encontram em «funcionamento» e selecionar o número de orifícios a utilizar na impressão.

- **Limpeza**

Os ciclos de limpeza dos orifícios do cartucho são definidos pelo intervalo de tempo em que é feita a limpeza e o modo de limpeza. Existem 3 modos de limpeza, que se designam por: *spit* (descarga), *purge* (purga) e *blot* (borrão). No *spit*, é aplicado uma determinada tensão aos canais durante um tempo definido. A *purge* normalmente é utilizada para a remoção de bolhas de ar na tinta, ocorrendo a injeção de fluido pelos orifícios devido à aplicação de uma pressão (5 psi). Por fim, no *blot*, o cartucho é encostado ao local de limpeza durante um determinado período para absorver os resíduos de fluido.

- **Fiducial camara**

Este equipamento auxilia no posicionamento do ponto onde se irá iniciar a impressão e fornece uma imagem ampliada do padrão impresso.

Os padrões a imprimir podem ser criados no software da impressora ou podem ser concebidos num software exterior, por exemplo GIMP, sob o formato *bitmap*, desde que sejam atendidos a parâmetros de compatibilidade.^[60,61]

O método da impressão a jato é uma técnica de grande interesse em consequência do seu baixo custo, simplicidade e rapidez de produção de filmes finos, baixo desperdício de tinta e à elevada precisão dos padrões que são obtidos. Contudo, as características dos padrões ou filmes impressos dependem de muitos fatores tais como, a viscosidade da tinta, ponto de ebulição dos solventes das mesmas, espaçamento entre gotas, tensão superficial da tinta e da capacidade de aderência da tinta aos diferentes substratos.^[13,62] Para tentar obter películas impressas de alta qualidade, normalmente são adicionados tensioativos à tinta original de forma a torná-la mais adequada para impressão em determinado substrato.

1.10 Aplicações

Os atributos dos polímeros condutores, como a flexibilidade mecânica, facilidade de processamento, e facilidade em adaptar a sua síntese para produzir novas estruturas, levaram a que os mesmos fossem estudados em diversos campos de aplicações: química, física, eletrónica, ótica, materiais e ciências biomédicas.^[1]

Atualmente, os polímeros conjugados têm sido estudados para aplicações em díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células fotovoltaicas orgânicas (OPVs), dispositivos de armazenamento de memória, sensores (de temperatura, deformação, pressão, sinais eletrofisiológicos, etc.), transístores orgânicos de efeito de campo de camada fina (Organic thin film field-effect transistors, OTFTs), entre outras.^[10,24,57] Contudo, os dispositivos com aplicação em bioeletrónica devem cumprir um conjunto de requisitos, de entre as quais se destacam a biocompatibilidade, a flexibilidade, não toxicidade, e a estabilidade dos materiais a longo prazo.^[64] O PEDOT:PSS surge no campo da bioeletrónica como um material alternativo aos materiais inorgânicos com

comportamento metálico, devido a permitir a produção de películas condutoras flexíveis, macias (*soft films*) e biocompatíveis.^[65] Nesta tese será explorada a aplicação deste polímero na área da bioeletrônica através da construção de um transistor eletroquímico para monitorização de um eletrólito.

1.11 Transístores

No campo da bioeletrônica, os transístores são dispositivos que podem funcionar como amplificadores de sinais biológicos, podendo ser utilizados para a monitorização do sistema cardiovascular (eletrocardiografia ECC), do sistema neurológico (eletroencefalografia EEG), entre outros. Uma das vantagens da utilização dos transístores é a capacidade de transdução direta de sinais iónicos em sinais eléctricos.^[12]

Como se pode ver na **Figura 1.14**, um transistor é composto por 3 componentes de materiais condutores: a fonte, o dreno e a porta. Estes 3 componentes são formados por materiais condutores, e a fonte e o dreno podem estar ligados por uma ponte (ou canal) do mesmo material. Entre a porta e os eléctodos fonte e dreno existe um elemento separador, que pode ser um material isolador ou dieléctrico.

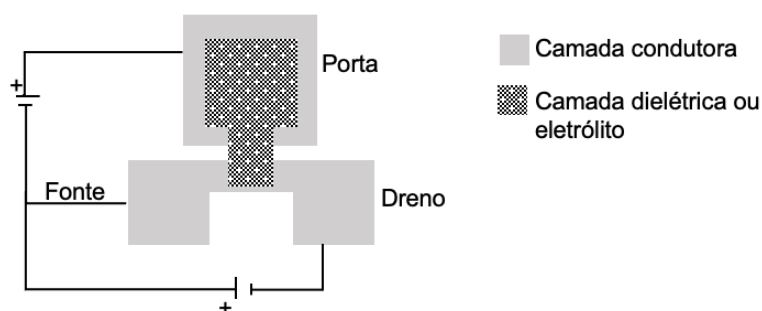
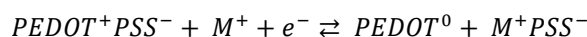


Figura 1.14 – Representação esquemática de um transistor para monitorizar uma solução de eletrólito.

Em geral, os transístores orgânicos são divididos em duas classes: os transístores de efeito de campo orgânicos (OFETs) e os transístores eletroquímicos orgânicos (OECTs).^[20] A nível de estrutura, a principal diferença está no material que faz interface com a porta e com a fonte/dreno; no caso dos OFETs é utilizada uma camada dielétrica, enquanto que nos OECTs é utilizado um eletrólito.^[25,67]

Neste trabalho, o estudo da possibilidade de aplicação das novas tintas desenvolvidas no campo da bioeletrônica envolveu a produção de um OECT, e por isso, daqui para a frente o enfoque será nesta classe de transístores.

Nos transístores eletroquímicos orgânicos utiliza-se, em geral, um polímero orgânico condutor a formar a fonte, o dreno e a porta. Em trabalhos anteriores,^[67-70] como polímero condutor, foi utilizado o PEDOT:PSS, uma vez que este é capaz de transportar tanto iões como eletrões, sendo esta uma condição necessária ao modo de operação do OECT. No caso dos eléctodos porta, fonte e dreno e a ponte que une estes dois, serem formados por PEDOT:PSS, e o canal ficar eletronicamente separado da porta mas ligado ionicamente a esta, através do eletrólito, foi sugerido que a corrente no canal é modulada por um processo eletroquímico e que este pode ser descrito pela reação:



no qual o papel dos cátions do eletrólito (M^+) é compensar as cargas negativas nas cadeias de PSS⁻, enquanto o PEDOT⁺ é reduzido ao estado neutro.^[67] Assim, quando é aplicada uma tensão positiva à porta (**Figura 1.15**), ocorre a «injeção» de cátions do eletrólito no canal e a condutividade do PEDOT:PSS diminui, uma vez que as cargas positivas são anuladas nas suas cadeias (devido ao processo de redução). Em resultado, obtém-se uma modulação da corrente entre a fonte e dreno através da tensão aplicada à porta. Este efeito é dependente do eletrólito e assim sendo, pode ser aproveitado para sensores de sistemas eletrolíticos biológicos.

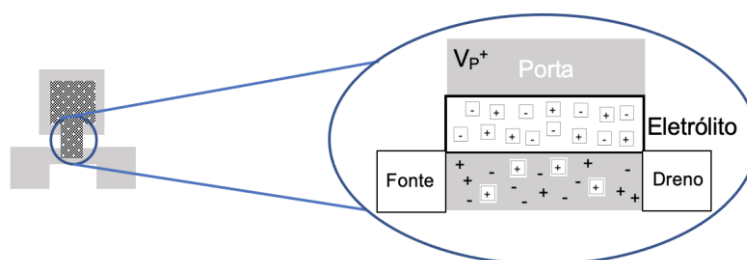


Figura 1.15 – Representação do funcionamento de um transistor eletroquímico de PEDOT:PSS com tensão positiva aplicada à porta.

O estudo e compreensão do modo de funcionamento dos transístores tem permitido que os mesmos sejam aplicados em dispositivos de monitorização de atividade cerebral,^[71] sensores de espécies químicas e biológicas, monitorização de tecidos, etc.^[46]

1.12 Motivação

Atualmente, a procura por materiais mais eficientes e amigos do ambiente do que os conhecidos, é uma necessidade urgente para dar resposta a necessidades de índoles variadas, desde tecnológicas a económicas. Os polímeros condutores surgem como alternativas aos materiais condutores convencionais, cuja sustentabilidade está em risco, como o ITO, ou de produção onerosa, como o silício. Os polímeros condutores, no entanto, não apresentam condutividades muito elevadas. Através da dopagem dos mesmos com certos materiais é possível que atinjam condutividades elevadas, tornando-se apelativos para aplicações em diferentes campos.

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de novas formulações de tintas condutoras com base em PEDOT:PSS e 3-oxetanometanol. Como já referido no 1.6, o trabalho desenvolvido por Jorge S. M. *et al.*^[45], que utilizou um oxetano, o 3-metil-3-oxetanometanol, como aditivo em dispersões aquosas comerciais de PEDOT:PSS, permitiu aumentar significativamente a condutividade do polímero na forma de camada fina. Este trabalho foi pioneiro quanto à utilização de oxetanos como agentes dopantes do PEDOT:PSS e, como tal, motivou o interesse para explorar a possibilidade de outros compostos oxetano também atuarem como bons dopantes do PEDOT:PSS.

O trabalho que aqui se apresenta explorou novas formulações de tintas condutoras com base no polímero condutor PEDOT:PSS em dispersão aquosa, recorrendo a um composto da classe dos oxetanos, o 3-oxetanometanol, como aditivo. Utilizando as novas formulações, foram produzidos filmes finos pelo método de *spin-coating*, depositados em vidro e em substratos flexíveis, de poli(tereftalato de etileno) (PET), e estes

foram estudados quanto às suas propriedades elétricas, óticas e morfologia de superfície. Também foi averiguada a estrutura química dos produtos reacionais resultantes da presença do oxetano na dispersão de PEDOT:PSS.

Uma das formulações de entre as mais condutoras foi utilizada para produzir filmes através do método da impressão a jato, sobre vidro e também sobre PET. Dado a maior precisão que esta técnica oferece, face à de *spin-coating*, foi impresso um transistor eletroquímico, explorando-se o potencial das novas tintas desenvolvidas no campo da bioeletrónica.

1.13 Referências

- [1] Kondawar S. B., *Conducting Polymer Nanocomposites for Supercapacitors*, 1ª edição, Shawbury, Smithers Information Ltd., 2015, 172.
- [2] Júnior S. V. C., *Ciência dos polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2ª edição, São Paulo, Artliber Editora Ltda., 2006, 280.
- [3] Mano E. B., Mendes L. C., *Introdução a polímeros*, 2ª edição, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 1999, 191.
- [4] Feldman D., *Polymer History*, Des. Monomers Polym., 2008, 11, 1-15.
- [5] Filho J. F., *Polímeros Semicondutores – Uma breve introdução ao assunto*, Trabalho Final de Graduação, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2020, 53.
- [6] Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C. MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Fincher C. R., Jr., Park, Y. W., Heeger A. J., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, Phys. Rev. Lett., 1977, 39, 1098-1101.
- [7] Wang X., Zhang X., Sun L., Lee D., Lee S., Wang M., Zhao J., Shao-Horn Y., Dinca M., Palacios T., Gleason K. K., *High electrical conductivity and carrier mobility in oCVD PEDOT thin films by engineered crystallization and acid treatment*, Sci. Adv., 2018, 4, 9.
- [8] Huang J., Miller P. F., de Mello J. C., de Mello A. J., Bradley D.D.C., *Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films*, Synth. Met., 2003, 139, 569-572.
- [9] Prunet G., Pawula F., Fleury G., Cloutet E., Robinson A. J., Hadziioannou G., Pakdel A., *A Review on Conductive Polymers and their Hybrids for Flexible and Wearable Thermoelectric Applications*, Mater. Today Phys., 2021, 18, 100402.
- [10] Mdluli S. B., Ramoroka M. E., Yussuf S. T., Modibane K. D., John-Denk V. S., Iwuoha E. I., *π -Conjugated Polymers and Their Application in Organic and Hybrid Organic-Silicon Solar Cells*, Polymer, 2022, 14, 716.
- [11] Kutsarov D. I., *Large- Area Slot-Die Coated Organic Photovoltaics with High Efficiencies*, Tese de Doutorado, University of Surrey, Surrey, 2017, 203.
- [12] Higgins S. G., Fiego A. L., Patrick I., Creamer A., Stevens M. M., *Organic Bioelectronics: Using Highly Conjugated Polymers to Interface with Biomolecules, Cells, and Tissues in the Human Body*, Adv. Mater. Technol., 2020, 5, 2000384.
- [13] Jiang Y., Liu T., Zhou Y., *Recent Advances of Synthesis, Properties, Film Fabrication Methods, Modifications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), and Applications in Solution-Processed Photovoltaics*, Adv. Funct. Mater., 2020, 30, 2006213.
- [14] Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J. R., *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future*, Adv. Mater., 2000, 12, 481-494.
- [15] Hosseini E., Kollath V. O., Karan K., *The key mechanism of conductivity in PEDOT:PSS thin films exposed by anomalous conduction behaviour upon solvent-doping and sulfuric acid post-treatment*, J. Mater. Chem. C, 2020, 8, 3982-3990.

- [16] Namsheer K, Rout C. S., *Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications*, RSC Adv., 2021, 11, 5659-5697.
- [17] Thompson B. T. A. H., *Enhancing the conductivity of PEDOT:PSS on Bulk Substrates*, Tese de Doutorado, University of Warwick, Warwick, 2017, 279.
- [18] Wen Y., Xu J., *Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2017, 55, 1121-1150.
- [19] Sultana N., Chang H. C., Jefferson S., Daniels D. E., *Application of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) polymers in potential biomedical engineering*, J. Pharm. Investig., 2020, 50, 437-444.
- [20] Fan X., Nie W., Tsai H., Wang N., Huang H., Cheng Y., Wen R., Ma L., Yan F., Xia Y., *PEDOT:PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications*, Adv. Sci., 2019, 6, 1900813.
- [21] Lövenich W., *PEDOT—Properties and Applications*, Polym. Sci. Ser. C, 2014, 56, 135-143.
- [22] Kirchmeyer S., Reuter K., *Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, J. Mater. Chem., 2005, 15, 2077-2088.
- [23] Xia Y., Ouyang J., *PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells*, J. Mater. Chem., 2011, 21, 4927-4936.
- [24] Huseynova G., Kim Y. H., Lee J. -H., Lee J., *Rising advancements in the application of PEDOT:PSS as a prosperous transparent and flexible electrode material for solution-processed organic electronics*, J. Inf. Disp., 2020, 21, 71-91.
- [25] Nilsson D., *An Organic Electrochemical Transistor for Printed Sensors and Logic*, Tese de Doutorado, University Linköpings, Norrköping, 2005, 54.
- [26] De Castro F. A., *Estudo de Processos de Transporte eletrônico em Dispositivos a base de Semicondutores Orgânicos*, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004, 89.
- [27] Anguera G. Sánchez-García D., *Conjugated polymers: Synthesis and applications in optoelectronics*, Afinidad, 2014, 71, 251-262.
- [28] Håkansson A., Han S., Wang S., Lu J., Braun S., Fahlman M., Berggren M., Crispin X., Fabiano S., *Effect of (3-Glycidyloxypropyl)Trimethoxysilane (GOPS) on the Electrical Properties of PEDOT:PSS Films*, J. Polym. Sci B Polym Phys., 2017, 55, 814-820.
- [29] Nevrelá J., Micjan M., Novota M., Kovacova S., Pavuk M., Juhasz P., Kovac Jr. J., Jakabovic J., Weis M., *Secondary doping in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate) thin films*, J. Polym. Sci B Polym Phys., 2015, 53, 1139-1146.
- [30] López I. A., *Conducting polymer materials for bioelectronics applications*, Tese de Doutorado, University of the Basque Country UPV/EHU, Donostia-San Sebastian, 2018, 141.
- [31] Kim J. Y., Jung J. H., Lee D. E., Joo J., *Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents*, Synth. Met., 2002, 126, 311-316.

- [32] Xia Y., Sun K., Ouyang J., *Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells*, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5325-5332.
- [33] Alemu D., Wei H. -Y., Ho K. -C., Chu C. -W., *Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells*, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 9662-9671.
- [34] Xia Y., Sun K., Ouyang J., *Solutions-processed metallic conducting polymer films as transparent electrode of optoelectronic devices*, Adv. Mater., 2012, 24, 2436-2440.
- [35] Ouyang J., *Solutions-Processed PEDOT:PSS Films with Conductivities as Indium Tin Oxide through a Treatment with Mild and Weak Organic Acids*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 13082-13088.
- [36] Kim N., Kee S., Lee S. H., Lee B. H., Kahng Y. H., Jo Y. -R., Kim B. -J., Lee K., *Highly Conductive PEDOT:PSS Nanofibrils Induced by Solution-Processed Crystallization*, Adv. Mater., 2014, 26, 2268-2272.
- [37] Mengistie D. A., Ibrahim M. A., Wang P. -C., Chu C. -W., *Highly Conductive PEDOT:PSS Treated with Formic Acid for ITO-Free Polymer Solar Cells*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 2292-2299.
- [38] Meng W., Ge R., Li Z., Tong J., Liu T., Zhao Q., Xiong S., Jiang F., Mao L., Zhou Y., *Conductivity Enhancement of PEDOT:PSS Films via Phosphoric Acid Treatment for Flexible All-Plastic Solar Cells*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 14089-14094.
- [39] Zhu Z., Liu C., Xu J., Jiang Q., Shi H., Liu E., *Improving the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Films by Binary Secondary Doping*, Electron. Mater. Lett., 2016, 12, 54-58.
- [40] Kim J., Jang J. G., Hong J. -I., Kim S. H., Kwak J., *Sulfuric acid vapor treatment for enhancing the thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin-films*, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2016, 27, 6122-6127.
- [41] Yu Z., Xia Y., Du D., Ouyang J., *PEDOT:PSS Films with Metallic Conductivity through a Treatment with Common Organic solutions of Organic Salts and Their Application as a Transparent electrode of Polymer Solar Cells*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 11629-11638.
- [42] Mantione D., del Agua I., Schaafsma W., ElMahmoudy M., Uguz I., Sanchez-Sanchez A., Sardon H., Castro B., Malliaras G. G., Mecerreyes D., *Low-Temperature Cross-Linking of PEDOT:PSS Films Using Divinylsulfone*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 18254-18262.
- [43] Song J., Ma G., Qin F., Hu L., Luo B., Liu T., Yin X., Su Z., Zeng Z., Jiang Y., Wang G., Li Z., *High-Conductivity, Flexible and Transparent PEDOT:PSS Electrodes for High Performance Semi-Transparent Supercapacitors*, Polymer, 2020, 12, 450.
- [44] Song I., Park N. Y., Jeong G. S., Kang J. H., Seo J. H., Choi J. -Y., *Conductive channel formation for enhanced electrical conductivity of PEDOT:PSS with high work-function*, Appl. Surf. Sci., 2020, 529, 147176.
- [45] Jorge S. M., Santos L. F., Galvão A., Morgado J., Charas A., *Concurrent Enhancement of Conductivity and Stability in Water of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonate) Films Using an Oxetane Additive*, Adv. Mater. Interfaces, 2021, 8, 2100517.
- [46] Zhang S., Kumar P., Nouas A. S., Fontaine L., Tang H., Cicoira F., *Solvent-induced changes in PEDOT:PSS films for organic electrochemical transistors*, APL Mater., 2015, 3, 014911.

- [47] Ouyang J., Xu Q., Chu C. -W., Yang Y., Li G., Shinar J., *On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film through solvent treatment*, *Polymer*, 2004, 45, 8443-8450.
- [48] Mityashin A., Olivier Y., Regemorter T. V., Rolin C., Verlaak S., Martinelli N. G., Beljonne D., Cornil J., Genoe J., Heremans P., *Unraveling the Mechanism of Molecular Doping in Organic Semiconductors*, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 1535-1539.
- [49] Kayser L. V., Lipomi D. J., *Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS*, *Adv. Mater.*, 2019, 31, 1806133.
- [50] Kim S. -M., Kim N., Kim Y., Baik M. -S., Yoo M., Kim D., Lee W. -J., Kang D. -H., Kim S., Lee K., Yoon M. -H., *High performance, polymer-based direct cellular interfaces for electrical stimulation and recording*, *NPG Asia Mater.*, 2018, 10, 255-265.
- [51] Zhang F., Nyberg T., Inganäs O., *Conducting Polymer Nanowires and Nanodots Made with Soft Lithography*, *Nano Lett.*, 2002, 2, 1373-1377.
- [52] Jönsson S. K. M., Birgerson J., Crispin X., Greczynski G., Osikowicz W., Van Der Gon A. W. D., Salaneck W. R., Fahlman M., *The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films*, *Synth. Met.*, 2003, 139, 1-10.
- [53] Kim Y. -H., Sachse C., Machala M. L., May C., Müller-Meskamp L., Leo K., *Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 1076-1081.
- [54] Bull J. A., Croft R. A., Davis O. A., Doran R., Morgan K. F., *Oxetanes: Recent Advances in Synthesis, Reactivity, and Medicinal Chemistry*, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 12150-12233.
- [55] Rahm M., *Green Propellants*, Tese de Doutorado, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2010, 77.
- [56] Klein R., Wurm F. R., *Aliphatic Polyethers: Classical Polymers for the 21st century*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, 36, 1147-1165.
- [57] Donahue M. J., Sanchez-Sanchez A., Inal S., Qu J., Owens R. M., Mecerreyes D., Malliaras G. G., Martin D. C., *Tailoring PEDOT properties for applications in bioelectronics*, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 2020, 140, 100546.
- [58] Garnett E., Ginley D., *Electrical and Morphological Properties of Inkjet Printed PEDOT/PSS Films*, *Am. J. Undergrad. Res.*, 2005, 5, 24-29.
- [59] "Spin Coating Theory" em <https://www.costeffectiveequipment.com/service-support/technical-resources/spin-coating-theory/> (consultado dia 11 de julho 2022)
- [60] FUJIFILM, *Dimatix Materials Printer DMP-2831 Series: User Manual*, 2008, 128.
- [61] Marques C. C., *Estudo das propriedades protetoras de barreiras microbianas eletricamente ativas para aplicação em queimados*, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2019, 81.

- [62] Basak I., Nowicki G., Ruttens B., Desta D., Prooth J., Jose M., Nagels S., Boyen H. -G., D'Haen J., Buntinx M., Deferme W., *Inkjet Printing of PEDOT:PSS Based Conductive Patterns for 3D Forming Application*, *Polymer*, 2020, 12, 2915.
- [63] Facchetti A., *π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications*, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 733-758.
- [64] Jeong W., Gwon G., Ha J. -H., Kim D., Eom K. -J., Park J. H., Kang S. J., Kwak B., Hong J. -I., Lee S., Hyun D. C., Lee S., *Enhancing the conductivity of PEDOT:PSS films for biomedical applications via hydrothermal treatment*, *Biosens. Bioelectron.*, 2021, 171, 112717.
- [65] Inácio P. M. C., Medeiros M. C. R., Carvalho T., Félix R. C., Mestre A., Hubbard P. C., Ferreira Q., Morgado J., Charas A., Freire C. S. R., Biscarini F., Power D. M., Gomes H. L., *Ultra-low noise PEDOT:PSS electrodes on bacterial cellulose: A sensor to access bioelectrical signals in non-electrogenic cells*, *Org. Electron.*, 2020, 85, 105882.
- [66] del Agua I., Mantione D., Ismailov U., Sanchez-Sanchez A., Aramburu N., Malliaras G. G., Mecerreyes D., Ismailova E., *DVS-Crosslinked PEDOT:PSS Free-Standing and Textile Electrodes toward Wearable Health Monitoring*, *Adv. Mater. Technol.*, 2018, 3, 1700322.
- [67] Afonso M., Morgado J., Alcácer L., *Inkjet printed organic electrochemical transistors with highly conducting polymer electrolytes*, *J. Appl. Phys.*, 2016, 120, 165502.
- [68] Fan J., Rezaie S. S., Facchini-Rakovich M., Gudi D., Montemagno C., Gupta M., *Tuning PEDOT:PSS conductivity to obtain complementary organic electrochemical transistor*, *Org. Electron.*, 2019, 66, 148-155.
- [69] Alcácer L., *The Physics of Organic Electronics: From molecules to crystals and polymers*, Bristol, IOP Publishing Ltd, 2022, 188.
- [70] Bernards D. A., Malliaras G. G., *Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors*, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 3538-3544.
- [71] Williamson A., Ferro M., Leleux P., Ismailova E., Kaszas A., Doublet T., Quilichini P., Rivnay J., Rózsa B., Katona G., Bernard C., Malliaras G. G., *Localized Neuron Stimulation with Organic Electrochemical Transistors on Delaminating Depth Probes*, *Adv. Mater.*, 2015, 27, 4405-4410.

Capítulo 2 – Desenvolvimento de tintas condutoras com base em PEDOT:PSS e 3-oxetanometanol e aplicações

Neste capítulo é descrito o trabalho experimental desenvolvido. Encontra-se dividido em 3 partes: (1ª parte) desenvolvimento de novas dispersões aquosas à base de PEDOT:PSS e 3-oxetanometanol, deposição das mesmas sobre substratos de vidro e de PET, pelo método de spin-coating, e caracterização das suas propriedades mais relevantes; (2ª parte) preparação de películas finas pelo método de impressão a jato de tinta de alta resolução; e por fim, na 3ª parte, apresenta-se o estudo da aplicação dos filmes produzidos através da construção e caracterização de um transístor eletroquímico. Em cada um destes subcapítulos, serão descritos os procedimentos experimentais assim como será feita a análise e discussão dos resultados obtidos.

2.1 Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados por *spin-coating*

2.1.1 Materiais

2.1.1.1 PEDOT:PSS

Como descrito em 1.5, o complexo PEDOT:PSS encontra-se disponível comercialmente sob a forma de dispersão aquosa. Nesta, tipicamente, o polímero PSS encontra-se em maior proporção face ao PEDOT, isto porque o PSS é utilizado não só para estabilizar o PEDOT, mas também para permitir a solubilização do complexo sob a forma de dispersão. O facto de o PSS se encontrar em maior quantidade faz com que as suas propriedades sobressaiam o que também traz algumas desvantagens, de entre as quais, se salientam a baixa condutividade (0,2-1 S/cm) (pois o PSS é um polímero isolador); a natureza ácida do complexo, o que pode limitar a sua utilização em bioeletrónica; e ainda as propriedades higroscópicas, que provocam a fragilidade estrutural dos filmes em ambiente aquoso.

Neste trabalho, foi utilizado o PEDOT:PSS da marca Heraeus, com uma razão PEDOT:PSS de 1:2,5 (em massa) e concentração de sólidos entre 1,0-1,3% (m/m).

2.1.1.2 3-Oxetanometanol

No trabalho anterior de Jorge S. M. *et al.*,^[1] foi demonstrado que a condutividade, assim como a resistência estrutural de filmes de PEDOT:PSS em meio aquoso, eram significativamente melhoradas ao utilizar o composto 3-metil-3-oxetanometanol como aditivo na dispersão de PEDOT:PSS. Numa fase preliminar do trabalho, o 3-oxetanometanol (**Figura 2.1**), cuja estrutura molecular é semelhante ao oxetano utilizado no trabalho de Jorge S. M. *et al.*,^[1] mas não contém o grupo metil ancorado ao anel oxetano, foi testado em condições semelhantes às utilizadas no trabalho de referência e resultou em filmes que se mostraram estruturalmente estáveis em meio aquoso e que exibiram elevados incrementos de condutividade. Estes resultados, embora preliminares, motivaram a escolha do composto 3-oxetanometanol para a exploração de novas tintas condutoras com base em PEDOT:PSS.

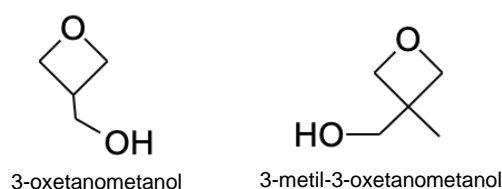


Figura 2.1 – Composto oxetano utilizado neste trabalho (3-oxetanometanol) e oxetano utilizado no trabalho de Jorge S. M. et al..^[1]

2.1.2 Preparação de filmes

O procedimento experimental envolvido na produção dos filmes finos de PEDOT:PSS pode ser dividido em 3 passos:

- i) Preparação dos substratos;
- ii) Preparação da tinta condutora (dispersão aquosa de PEDOT:PSS e 3-oxetanometanol);
- iii) Produção dos filmes.

i) Preparação dos substratos: Dada a natureza aquosa da dispersão de PEDOT:PSS utilizada, é necessário criar uma superfície de contacto o mais hidrofílica possível, de modo a favorecer adesão da tinta e o seu espalhamento e obter filmes que cobrem uniformemente a superfície do substrato. É por isso necessário encontrar as condições de limpeza e tratamento de substrato adequadas para depositar as dispersões em estudo. Numa primeira fase do trabalho, foram utilizados três tipos de substrato, o vidro (da marca Deltalab), o quartzo e o poli(tereftalato de etileno) (PET). Os substratos de quartzo foram apenas utilizados no estudo da espectroscopia UV-Vis, enquanto os de vidro foram utilizados para os restantes estudos, e os substratos de PET foram utilizados para averiguar a aplicação das misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS em substratos flexíveis.

Substratos de vidro e de quartzo: A limpeza consistiu na imersão dos substratos durante ~15 min numa «solução piranha» (H_2SO_4 e H_2O_2 (30%) em proporção 3:1, v/v), seguida de lavagem com água destilada pelo menos 5 vezes, até o pH da água de lavagem ser neutro. O excesso de água dos substratos foi retirado com papel eletrónico (de modo a evitar que a superfície ficasse contaminada com filamentos de papel) e os substratos foram deixados a secar ao ar, por alguns minutos.

Para averiguar qual o tratamento a impor aos substratos de modo a produzir filmes homogéneos pela técnica de *spin-coating*, foi feito um pequeno estudo, baseado apenas na observação a «olho nu», no qual os substratos de vidro foram imersos nos seguintes solventes: água desionizada, isopropanol (grau de pureza para HPLC) e metanol (com grau de pureza para HPLC). De seguida, os substratos foram secos com um jato de azoto ou deixados ao ar. Após o tratamento, procedeu-se à deposição da mistura de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com a concentração de 0,05 g/mL (explicação na etapa iii) por *spin-coating* e os filmes resultantes foram secos ao ar, sobre uma placa de aquecimento a 125 °C, durante 10 minutos. Na **Figura 2.2** estão apresentados os filmes obtidos no respetivo estudo.

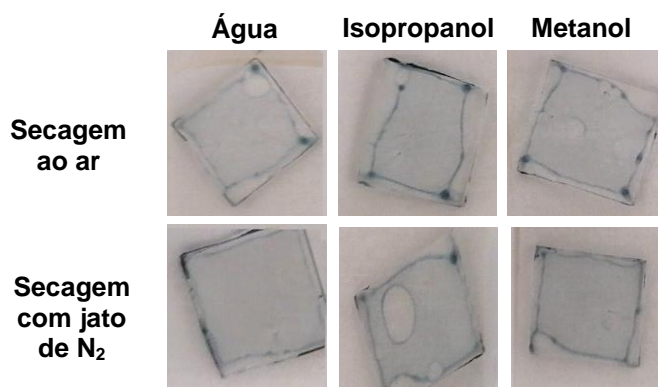


Figura 2.2 – Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados por *spin-coating* em substratos de vidro com diferentes tratamentos de superfície: imersão em água, em isopropanol e em metanol, e com ou sem a utilização de um jato de N₂ para a sua secagem.

Como se observa na **Figura 2.2**, a mistura adere à superfície do substrato em todos os casos/tratamentos. Os espaços circulares sem coloração azul são representativos da existência de bolhas de ar formadas aquando da etapa de deposição durante o *spin-coating*, não sendo uma zona de análise para avaliar a aderência à superfície. Contudo, no caso dos substratos tratados com isopropanol, observa-se a cobertura apenas parcial do substrato o que indica alguma repulsão da tinta condutora pelo substrato. Os substratos tratados com água desionizada ou com metanol apresentaram ambos resultados muito semelhantes e com um bom preenchimento da superfície, demonstrando que ambos são tratamentos adequados. Quando acrescentado o passo de secagem do substrato com fluxo de azoto, os filmes mostraram-se mais homogêneos ao longo da superfície e por isso, concluiu-se que este modo de secagem é benéfico para o tratamento de superfície. Com o objetivo de selecionar o melhor de entre os dois solventes, água desionizada e metanol, para tratar os substratos e produzir filmes resistentes a meio aquoso, foram produzidos filmes que foram posteriormente imersos em água. Foram assim produzidos 4 filmes: 2 deles em que os substratos foram tratados com água desionizada e secos com jato de azoto, e outros 2 em que os substratos foram tratados com metanol e também secos com fluxo de azoto. Após a formação dos filmes, todos foram secos ao ar, a 125 °C, durante 10 minutos. De cada par, um dos filmes foi imerso em água destilada, à temperatura ambiente e foi novamente seco a 125 °C, durante 10 minutos. Na **Figura 2.3** mostram-se os filmes assim produzidos.

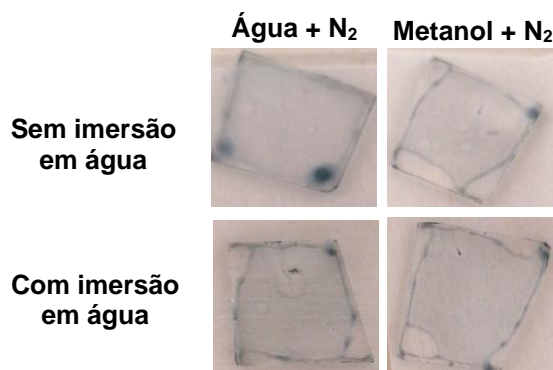


Figura 2.3 – Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados por *spin-coating* em substratos de vidro tratados com diferentes solventes e submetidos ou não a um passo de imersão em água.

Verificou-se que, após a imersão em água, nenhum dos filmes sofreu delaminação ou redispersão visível à vista desarmada. A medida da espessura dos filmes também demonstrou que uma proporção significativa do filme se mantém no substrato, como se mostra na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1 – Espessuras (nm) de filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados em substratos de vidro tratados com diferentes solventes “com e sem imersão” em água.

	Água + N ₂	Metanol + N ₂
Sem imersão em água	167	138
Com imersão em água	71	99

Como se pode ver na **Tabela 2.1**, ambos os tratamentos resultaram em filmes com espessuras da mesma ordem de grandeza, todavia, para os estudos posteriores, foi selecionado o tratamento com água destilada e fluxo de azoto (mantendo a limpeza prévia dos substratos com solução piranha e água destilada), uma vez que a água é um solvente inócuo (mais amigo do ambiente) e mais barato que o metanol.

Substratos de PET: Neste trabalho usaram-se substratos de PET apropriados para dispositivos elétricos (da marca VisionTek Systems Ltd.), em que uma das faces estava coberta com ITO. Os filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS foram então depositados na face «nua», que não continha ITO. Dado que o PET (poli(terefetalato de etileno)) é um polímero orgânico, a sua imersão numa «solução piranha» não é indicada para a limpeza da sua superfície. Assim, para a limpeza dos substratos de PET, estes foram mergulhados num copo com isopropanol e este foi colocado num banho de ultrassons durante 5 min. Após a remoção do excesso de água com papel eletrónico, os substratos ficaram prontos para o tratamento de superfície seguinte.

Os tratamentos impostos aos substratos de vidro quando aplicados ao PET, não permitiram obter filmes homogêneos, tendo-se obtido apenas gotículas da mistura dispersas ao longo da superfície dos substratos. Por fim, o tratamento selecionado para os substratos de PET foi o tratamento com plasma de oxigénio. Assim, os substratos foram colocados com a face com ITO virada para baixo (a face «nua» fica exposta ao plasma de oxigénio), numa tina dentro de uma câmara do Plasma Prep2, Gala instrumento (**Figura 2.4**). Na câmara, os substratos foram expostos a plasma de oxigénio gerado por ação de luz ultravioleta e O₂, em vácuo moderado (pressão reduzida), durante aproximadamente 6 minutos.



Figura 2.4 – Equipamento utilizado para o tratamento de substratos de PET com plasma de oxigénio.

ii) Preparação de misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS: Como já referido, as misturas («tintas») foram preparadas com a dispersão comercial PEDOT:PSS Clevios PH1000 adquirida à Heraeus e com o composto 3-oxetanometanol adquirido à TCI. Dado que, segundo o fornecedor, este composto deve ser mantido em atmosfera inerte, este foi pesado e mantido numa caixa de luvas com N₂. Foram preparadas misturas com várias quantidades de oxetano e mantendo a quantidade de dispersão de PEDOT:PSS constante. Assim, a volumes de 1 mL da dispersão aquosa de PEDOT:PSS comercial, foram adicionadas quantidades variadas de oxetano, desde 20 mg até 100 mg. As misturas foram preparadas ao ar e, de seguida, foram agitadas (com uma barra de agitação magnética) durante 15 min. Na **Tabela 2.2** apresenta-se a estequiometria das misturas preparadas com PEDOT:PSS e 3-oxetanometanol (Oxe).

Tabela 2.2 – Estequiometria das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS preparadas.

Oxe/PEDOT:PSS ^{aq.} (mg/mL)	Oxe ^a (mmol)	Oxe/PEDOT:PSS ^b (mmol/g)	Oxe/PEDOT ^c (mmol/g)	Oxe/PEDOT ^d (mmol/mmol)	Oxe/PSS ^e (mmol/g)	Oxe/PSS ^f (mmol/mmol)
0	0	0	0	0	0	0
20	0,227	19,7	69,1	492,9	27,6	150,0
50	0,567	49,3	172,7	1232,3	69,1	375,0
80	0,908	79,0	276,3	1971,7	110,5	600,2
100	1,135	98,7	345,4	2464,6	138,2	750,1

^a em 1 mL da dispersão aquosa de PEDOT:PSS (calculado para oxetano com pureza de 98% e M.M. =88,11 g/mol)

^b mmol de oxetano por grama de PEDOT:PSS admitindo que a concentração de sólidos na dispersão aquosa PEDOT:PSS é de 1,15 % (m/m) (valor médio de 1,0-1,3 %)

^c mmol de oxetano por grama de polímero PEDOT admitindo a razão PEDOT:PSS = 1:2,5

^d mmol de oxetano por mmol de unidades de repetição de PEDOT com M.M. (PEDOT) =140,15 g/mol

^e mmol de oxetano por grama de polímero PSS admitindo a razão PEDOT:PSS = 1:2,5

^f mmol de oxetano por mmol de unidade repetitiva de PSS com M.M. (PSS) = 184,20 g/mol

A partir da **Tabela 2.2**, conclui-se que, nas misturas preparadas, o oxetano se encontra em grande excesso quando comparado com as cadeias quer de PEDOT quer de PSS. Isto é facilmente compreendido tendo em conta que a dispersão de PEDOT:PSS original apresenta um teor em sólidos muito reduzido (1-1,3%).

iii) Produção dos filmes: A deposição dos filmes nos substratos foi realizada pelo método de *spin-coating*, utilizando um *spin-coater* da marca Chemat Technology e modelo KW-4A (**Figura 2.5**). Este permite definir dois intervalos de tempo com diferentes velocidades de rotação. O primeiro intervalo é o mais importante, pois determina a aceleração imposta ao substrato, o que influencia a qualidade do espalhamento do fluido por toda a superfície e a espessura final do filme (uma aceleração mais elevada, conseguida através de velocidade superior num curto intervalo de tempo, provoca a expulsão de mais solução da superfície do substrato e produz filmes mais finos). O segundo intervalo determina o tempo e a velocidade de secagem do filme.



Figura 2.5 – *Spin-coater* utilizado para a produção dos filmes.

Para proceder à deposição, o substrato, com a superfície tratada voltada para cima, é colocado no centro do prato giratório do *spin-coater*. De seguida, aplica-se vácuo para sustentar o substrato. As misturas foram de seguida depositadas sobre a superfície em modo estático (com o substrato em repouso) através de uma pipeta de Pasteur. O substrato foi de seguida colocado a girar a uma velocidade que foi estabelecida para atingir 1700 rpm nos primeiros 15 segundos e depois se manter no mesmo valor por mais 30 segundos. Após o tempo decorrido, o vácuo foi desligado e os filmes foram aquecidos sobre uma placa de aquecimento (MR Hei-Standard, da Heidolph) a 125 °C, ao ar, durante 10 min, para secagem completa.

Após o aquecimento dos filmes, alguns dos substratos com o filme depositado sofreram uma etapa adicional, na qual foram mergulhados duas vezes em água destilada (**Figura 2.6**) e depois colocados novamente a secar, a 125 °C durante 10 min, ao ar. **Assim, foram preparados, para cada formulação, filmes “sem imersão em água” e filmes “com imersão em água” que foram posteriormente estudados quantos às suas propriedades relevantes.**



Figura 2.6 – Exemplo do procedimento de imersão em água de um filme de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositado em vidro.

Realizou-se posteriormente um estudo em que os filmes ficaram imersos em água por vários dias, até um total de sete dias, para avaliar a estabilidade dos filmes em água ao longo do tempo. Para tal, os filmes foram preparados tal como descrito anteriormente, mas foram depois mergulhados separadamente em tinas de vidro com água destilada. O filme correspondente ao 1º dia ficou imerso durante 24 h, tendo sido depois seco durante 10 min numa placa de aquecimento a 125 °C, ao ar. Os filmes correspondentes ao 3º e 7º dia ficaram imersos durante 72 e 168 h, respetivamente, tendo sofrido o mesmo processo de secagem que o filme do 1º dia. Após

o período de imersão e secagem, os filmes ficaram expostos ao ar até ao sétimo dia (último dia do estudo), no qual foi feita a medição da condutividade (que envolveu a evaporação de contactos de ouro, tal como descrito na secção 2.1.3.1)

Estudo das propriedades dos filmes: Os filmes produzidos foram caracterizados em relação à sua condutividade elétrica através da medida dos 4 contactos; a sua transparência ótica foi analisada por espectroscopia de ultravioleta-visível; a sua composição química foi analisada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN); a morfologia da superfície foi caracterizada por microscopia de força atómica (AFM) e a estrutura conformacional das cadeias de PEDOT nos filmes foi averiguada recorrendo à espectroscopia de Raman. Caracterizou-se também o espalhamento da tinta na superfície do substrato pelo método do ângulo de contacto. As técnicas referidas são descritas na secção 2.1.3.

2.1.3 Técnicas de caracterização

2.1.3.1 Medida de 4 contactos

A medida dos 4 contactos é uma técnica que permite medir a resistividade de materiais condutores.^[2] A resistividade elétrica é uma propriedade intrínseca dos materiais que se relaciona com a oposição que o material apresenta face à passagem de uma corrente elétrica.^[3] A utilização desta técnica envolve a passagem de uma corrente constante pelos contactos externos, sendo medida a diferença de potencial entre os dois elétrodos centrais (**Figura 2.7**).^[4]

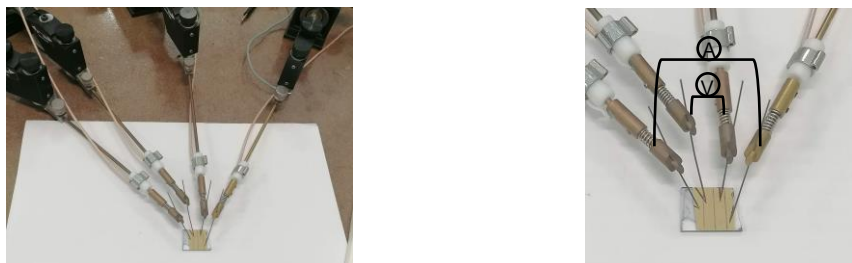


Figura 2.7– Representação da medida dos 4 contactos.

De modo que seja possível fazer as medidas da resistência de um filme, são criados 4 contactos com um material muito condutor, de forma a minimizar a resistência de contacto. Para os filmes depositados por *spin-coating*, o material condutor selecionado foi o ouro, sendo este depositado por evaporação térmica em alto vácuo. O equipamento utilizado foi uma evaporadora Edwards Coating System E306A, que se apresenta na **Figura 2.8**. Os substratos são colocados com as superfícies dos filmes voltadas para baixo e sobre máscaras com fios metálicos de 300 μm de espessura, que definem o espaçamento entre as 4 tiras de ouro depositadas, como se mostra na **Figura 2.7**. Para a deposição, a câmara é sujeita a vácuo até cerca de $4-5 \times 10^{-5}$ mbar. De seguida aplica-se uma corrente elétrica ao filamento que contém o ouro, de modo a provocar o seu aquecimento e sublimação. A espessura da camada de ouro depositada, controlada através de um sensor de cristal de quartzo, foi tipicamente de 40 nm.



Figura 2.8 – Evaporadora para deposição de contactos de ouro nos filmes produzidos.

Na **Figura 2.9** apresenta-se a montagem utilizada para a medida dos 4 contactos. Utilizando como fonte de alimentação uma unidade Keithley 2400 SourceMeter, é aplicada uma corrente aos contactos externos e depois a diferença de potencial é medida através de um multímetro Agilent 34401A 6 ½ Digit Multimeter. O software LabView utilizado não permite controlar a corrente que se aplica, assim sendo, o que se controla é o potencial que se aplica e faz-se um varrimento do potencial, com passos de 0,1 volts, medindo a corrente. Para cada filme foram efetuados 4 varrimentos, para os quais foram variadas as posições dos contactos de modo a fazer medidas em vários locais do filme.

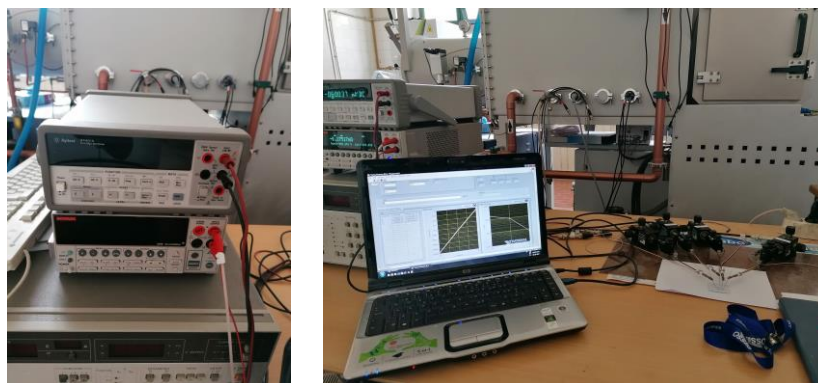


Figura 2.9 – Representação da montagem utilizada para a medida dos 4 contactos.

A partir das curvas corrente (I) em função da tensão (V) obtidas, e recorrendo à lei de Ohm ($R=V/I$), é possível calcular a resistência, R , (Ohm) e estimar a resistividade do filme, ρ , e a condutividade, σ , através das expressões:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

na qual:

$$A = W \times L$$

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

Em que l representa o espaçamento entre os contactos de ouro, A é a área da secção transversal do filme, dada pelo produto da espessura do filme (W) e do comprimento do contacto, conforme se apresenta na **Figura 2.10**.

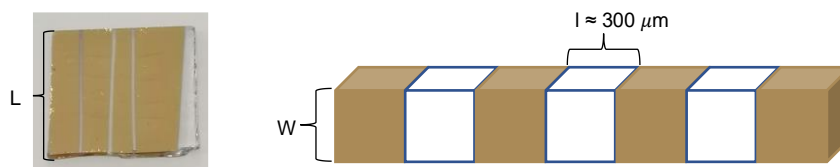


Figura 2.10 – Exemplo de filme utilizado para estimar a condutividade dos filmes preparados pelo método dos 4 contactos e representação das grandezas geométricas envolvidas.

Após a evaporação do ouro e a realização das medidas I-V, recorreu-se a um perfilómetro para a medição da espessura dos filmes preparados. O perfilómetro é um aparelho que permite determinar a rugosidade e a espessura de filmes finos utilizando uma ponta sólida e rígida (em geral de diamante) que percorre a superfície.^[5] Para a medição da espessura são efetuados cortes no filme, através do revestimento de ouro, utilizando um x-ato. De seguida, a ponta do perfilómetro é posicionada de modo a passar transversalmente por cada um dos cortes. As irregularidades da superfície sentidas pela ponta são convertidas pelo software, num gráfico de altura em função do deslocamento horizontal. A espessura do filme pode ser obtida pela subtração do desnível do corte da espessura da camada de ouro. Na **Figura 2.11** é mostrado o perfilómetro da marca Dektak 6M Stylus Profiler utilizado para a medição da espessura dos filmes. Para cada filme, foram efetuadas pelo menos 10 medidas de espessura em vários cortes de forma a obter um valor médio que represente bem a espessura do filme.

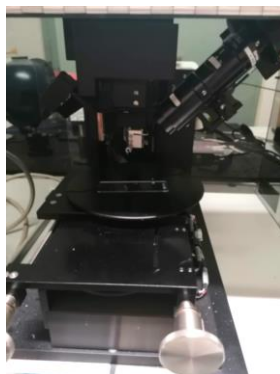


Figura 2.11 – Perfilómetro utilizado para a medição das espessuras dos filmes preparados.

2.1.3.2 Microscopia de força atómica (AFM)

A microscopia de força atómica (AFM) é uma técnica que permite a caracterização da topografia de superfícies à nano-escala e, dependendo do microscópio e seus componentes, de outras propriedades, como a condutividade, composição química, propriedades magnéticas, etc.. O modo de funcionamento de um AFM assenta num conjunto de elementos essenciais: ponta (ou sonda) de dimensões nanométricas, *cantilever*

(viga), laser, e fotodetector. A ponta, localizada na extremidade da viga, e a viga constituem uma peça única que faz o mapeamento da superfície. O movimento da viga é detetado através de um laser que incide sobre a viga e é refletido para o fotodetector, conforme se ilustra na **Figura 2.12**. Durante o varrimento da superfície da amostra, a força de interação entre a ponta e a superfície é mantida constante através de um sistema de feed-back que utiliza um elemento piezoelétrico. O sistema de feed-back «corrige» a força de interação entre a ponta e a superfície através de deslocamentos verticais que afastam ou aproximam a ponta da superfície. Por exemplo, o aumento da força de interação é corrigido por um afastamento da ponta da superfície, na vertical (no eixo dos z) para diminuir aquela força.^[6,7] O componente piezoelétrico, dependendo do microscópio, pode estar localizado no prato que suporta a amostra ou fazer parte da peça que controla a viga. Assim, no AFM; a magnitude dos deslocamentos no eixo z, em função do rastreamento em x,y, permite produzir a imagem de topografia da superfície.

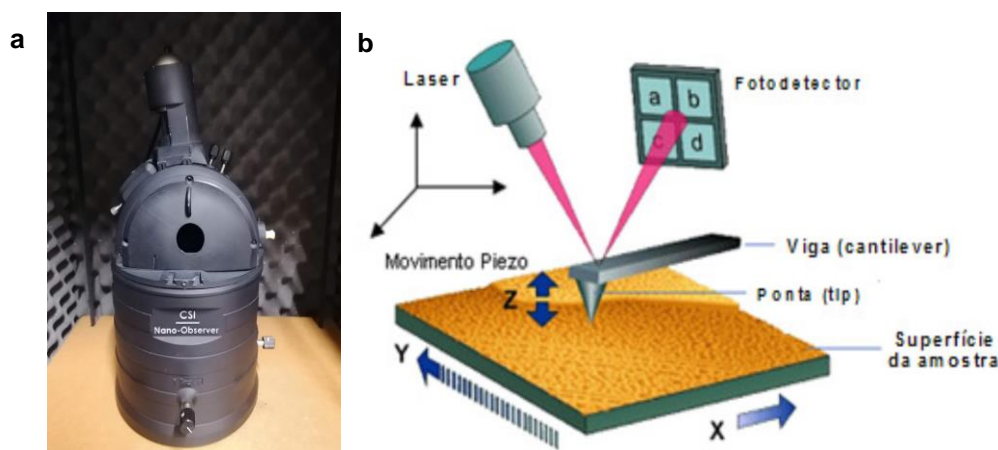


Figura 2.12 – a) Microscópio de força atômica utilizado para a análise da morfologia dos filmes, b) representação dos componentes essenciais de um AFM.

O microscópio de força atômica pode funcionar no modo estático ou dinâmico. No modo estático, a ponta encontra-se numa posição fixa e “toca” fisicamente na amostra. Este modo é menos utilizado, mas é útil para fazer medidas de condutividade ou ensaios de indentação, sobre locais específicos da superfície da amostra. No modo dinâmico, mais comum, a ponta percorre a amostra em x e y durante a medida, contudo, em alguns microscópios é o prato que se desloca, enquanto a ponta permanece nas mesmas coordenadas x,y. Quando a ponta está próxima da superfície da amostra, as forças eletrostáticas resultantes podem ser atrativas ou repulsivas, consoante a distância entre a ponta e a superfície (**Figura 2.13**). Assim, quando a ponta se aproxima da superfície, as forças são atrativas, mas à medida que a ponta se vai aproximando a repulsão entre as nuvens eletrónicas leva a que as forças atrativas se cancelem e, para distâncias curtas, as forças repulsivas tornam-se dominantes. Operando no modo dinâmico, o AFM pode funcionar em modo de “contacto”, em que as forças dominantes entre a ponta e a superfície são repulsivas, ou de “não contacto”, em que as forças dominantes são atrativas.^[7,8]

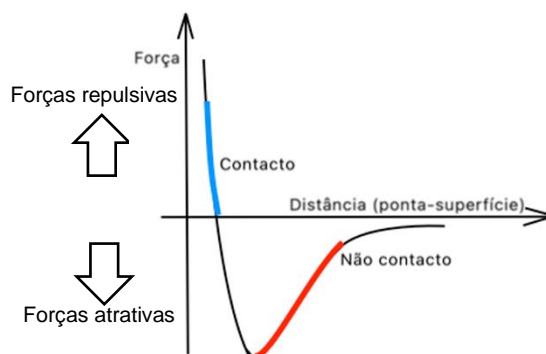


Figura 2.13 – Representação das forças existentes durante a interação entre a ponta e a superfície da amostra durante os modos de operação “contacto” e “não contacto” do microscópio de força atómica.

Nos estudos realizados, utilizou-se um microscópio de força atómica Nano-Observer (CSI Instruments), a operar em modo dinâmico e de “não contacto”. O software utilizado para o tratamento das imagens foi o Gwyddion.

No modo de “não contacto”, a viga encontra-se em modo oscilatório e a amplitude da sua oscilação varia de acordo com a sua proximidade à superfície da amostra. No caso da superfície apresentar uma elevação ou depressão, a força de interação entre a ponta e a superfície aumenta ou diminui, respetivamente e, conseqüentemente, a amplitude de oscilação da ponta diminui ou aumenta, respetivamente. Esta variação na amplitude do movimento oscilatório da viga é detetada pelo laser nela incidente e registada pelo fotodetector que transforma diferenças de intensidade luminosa em tensão elétrica. Este sinal é então enviado ao piezoelétrico que por sua vez corrige a distância entre a ponta e a superfície de forma a manter constante as forças de interação entre as mesmas. As pontas utilizadas para o mapeamento da superfície foram pontas de silício com raio de cerca de 10 nm, da marca ACT e modelo App Nano.

As principais vantagens da utilização deste modo, face ao “modo de contacto”, em que a ponta percorre a superfície “tocando-a” e a viga é deflectida pela topografia da mesma, consistem na possibilidade de obtenção de “imagens de fase” em simultâneo com as topográficas e a preservação da integridade da amostra, uma vez que o “modo de contacto” pode ser destrutivo. No entanto, tipicamente, a resolução é menor face à conseguida no “modo de contacto”, pois a ponta encontra-se a alguns nanómetros da amostra.^[6]

Tal como referido, o AFM permite obter a topografia da superfície, isto é; oferece uma representação, sob a forma de imagem, das elevações e depressões existentes na superfície da amostra. Estas imagens são normalmente tratadas segundo uma escala de cores, em que as cores claras são representativas de domínios mais elevados, e as cores escuras de domínios mais profundos. A partir das imagens topográficas é ainda possível determinar a rugosidade média quadrática (RMS) e as dimensões dos motivos individuais, utilizando os softwares atuais.^[9] Como referido, para além da imagem da topografia, é possível, em simultâneo, obter a denominada “imagem de fase”. As imagens de fase traduzem diferenças nas propriedades viscoelásticas da superfície e, como tal, podem indicar alterações na composição química ao longo da superfície.^[6,7]

2.1.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear baseia-se na medição das interações de um campo eletromagnético com os núcleos dos átomos presentes na amostra em análise. O princípio de operação da técnica RMN assenta na utilização de campos magnéticos externos para interagir com o spin dos núcleos dos átomos que compõem a amostra. Este tipo de estudo permite recolher informação relativamente à estrutura molecular e dinâmica das moléculas, sendo muito útil em química orgânica para determinar a composição química e a pureza das amostras.^[9] Neste trabalho foram utilizados dois espectrómetros, um Bruker Advance 300 (campo de 300 MHz) e um Bruker Advance 400 (campo de 400 MHz) e foram determinados espectros de protão (¹H) à temperatura ambiente.

2.1.3.4 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica que permite caracterizar a estrutura molecular e identificar alterações conformacionais de amostras.^[6] Consiste na irradiação da amostra com um feixe de fótons de uma única frequência e na análise da radiação dispersa resultante.^[10] Ao atingir a amostra a luz pode ser dispersa, refletida, transmitida ou absorvida. Na espectroscopia de Raman, é analisada a radiação dispersa e, em particular, a radiação dispersa que apresenta uma frequência diferente da radiação incidente (dispersão inelástica). Contudo, da irradiação, resulta também dispersão elástica, no qual a radiação dispersa apresenta a mesma frequência que a radiação incidente (dispersão elástica ou dispersão de Rayleigh).^[7]

Na espectroscopia de Raman, a amostra é irradiada por feixe de luz monocromático que provoca 'estados excitados vibracionais virtuais' de curta duração. A espectroscopia de Raman não é sensível a todos os modos de vibração, apenas aqueles que provocam a alteração da polarizabilidade da molécula. A informação relativa aos modos de vibração envolvidos no efeito Raman está assim «contida» na luz dispersa Raman e, como tal, é necessário isolar a dispersão Raman da dispersão de Rayleigh. Para tal, o feixe de luz dispersa é direcionado para um monocromador de forma a isolar o feixe de frequência diferente da do feixe incidente (frequência Raman). Por fim, o feixe é recolhido num detetor CCD (Dispositivo de acoplamento de carga) que permite construir, com a ajuda de um software, o espectro de intensidade da radiação em função da sua energia em comparação com a do feixe de incidência ("desvio Raman"). Os espectros obtidos permitem obter informação sobre a dinâmica, estrutura molecular e organização intermolecular das amostras.^[7] Neste trabalho, os espectros de Raman foram obtidos com um espectrómetro Labram HR 800 Evolution, da marca Horiba Scientific JobinYvon, com uma fonte de excitação (laser) com comprimento de onda de 532 nm; a intensidade do laser nas amostras foi de ≈ 10 mW, tendo os dados sido recolhidos em intervalos de 2 segundos, à temperatura ambiente, e utilizando uma objetiva de 100x.

2.1.3.5 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica de absorção molecular na região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético, tipicamente entre 200 e 900 nm, muito útil para a quantificação de compostos cromóforos em solução. Neste trabalho, recorreu-se a esta técnica para determinar a transmitância dos filmes finos produzidos na região do visível. O espectrofotómetro utilizado foi um Cecil 7200, de feixe duplo (**Figura 2.14**), sendo o

intervalo de comprimento de onda de análise entre 220 e 900 nm. Os filmes analisados tiveram como substrato o quartzo. O local destinado à referência foi deixado vazio (isto é, a referência foi ar).



Figura 2.14 – Espectrofotômetro Cecil 7200 utilizado para as medidas de transmitância na região do visível.

Os espectrofotômetros de UV-Vis são constituídos basicamente por uma ou mais fontes de luz, um monocromador, compartimento para as amostras e detetor. Para a determinação do espectro de absorção de uma amostra, os feixes de radiação ultravioleta, provenientes, em geral, de uma lâmpada de deutério (190-380 nm), e de radiação visível, provenientes de uma lâmpada de tungstênio (380-770 nm), entram num monocromador de modo que seja selecionado o comprimento de onda onde será feita a medida da absorção.^[11] Num espectrofotômetro de feixe duplo, o feixe que sai do monocromador é dividido em dois por um espelho em forma de V, de forma a que um dos feixes atravesse a amostra e o outro, a referência. Ao incidir sobre a amostra uma parte da radiação é eventualmente absorvida enquanto a restante é transmitida e dispersa. A radiação transmitida é recebida pelos respectivos fotodetetores e é comparada com a incidente, em intensidade, para cada comprimento de onda, permitindo assim obter um espectro de absorção, A, em função do comprimento de onda do feixe de excitação.

Assim, o espectro de absorção é obtido com base na relação entre a absorvância A e a transmitância T:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$

Na qual a transmitância (T) é a razão entre a intensidade de radiação transmitida e que é recolhida pelo detetor (I) e a intensidade da luz incidente (I_0), sendo este valor muitas vezes representado sob a forma de percentagem. Por sua vez, a absorvância, a um determinado comprimento de onda, depende da concentração (c) das espécies absorventes na amostra, do percurso ótico do feixe na amostra (l) e do coeficiente de absortividade molar (ϵ) da mesma, através da lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon lc$).^[11]

2.1.3.6 Ângulo de gota

A análise do “ângulo de contacto da gota” permite a determinação do “grau de molhabilidade” de uma superfície sólida. A molhabilidade de uma superfície está relacionada com a facilidade com que determinado líquido se espalha sobre a mesma e depende da rugosidade e das tensões superficiais existentes entre as interfaces sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor.^[5,12] O ângulo de gota é calculado na interface dos 3 estados (líquido, sólido e vapor), através das retas tangentes à interface líquido-vapor e sólido-vapor, como se apresenta na **Figura 2.15**.^[5] Para a análise, é depositada uma pequena porção do líquido escolhido sobre a

superfície, na forma de gota. A imagem da gota formada e da evolução da mesma ao longo do tempo é captada por uma câmara e, através do software, é calculado o ângulo de gota conforme descrito.^[13]



Figura 2.15 – Representação da medição do ângulo de contacto com a superfície.

Se o ângulo de contacto for superior a 90° , a gota não molha bem a superfície, ou seja, a porção de superfície ocupada pelo líquido é reduzida. No caso de o ângulo ser inferior a 90° , o líquido molha bem a superfície havendo uma grande porção de superfície ocupada pela mesma. Assim, quanto mais perto de 0 for o ângulo de gota, maior é o grau de espalhamento do líquido na superfície sólida.^[5]

Neste trabalho, a determinação do ângulo de contacto foi realizada com um goniómetro de treliça Krüss DSA25B (Krüss GmbH, Hamburgo, Alemanha), utilizando a técnica de queda sésseis. O espalhamento da gota com a superfície foi analisado 2 vezes para cada tinta. O software de análise da forma de gota foi instruído para fazer medições dos ângulos no lado esquerdo e direito da gota a cada 5 segundos durante 2 minutos, tendo-se utilizado os últimos 10 valores em cada ensaio.

2.1.4 Resultados e Discussão

Na **Figura 2.16** apresentam-se os filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS preparados a partir das misturas com diferentes concentrações de 3-oxetanometanol, de 0,02 a 0,10 g (massa de 3-oxetanometanol por 1 mL de PEDOT:PSSaq.), por *spin-coating*, conforme descrito em 2.1.2 i) e após secagem (a 125°C durante 10 minutos).

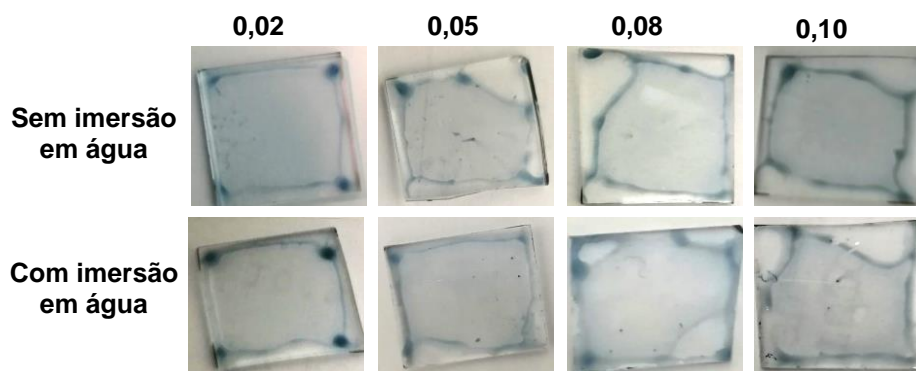
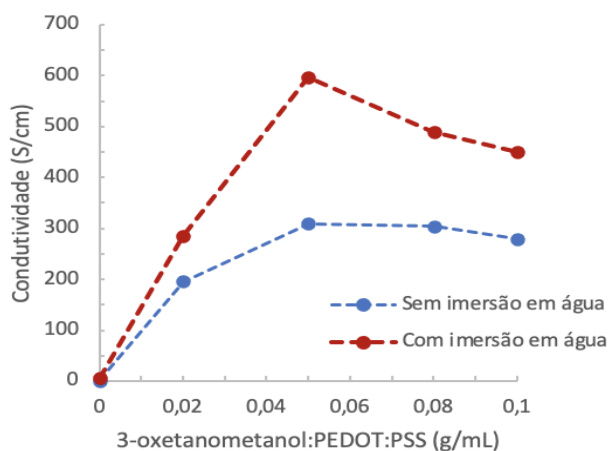


Figura 2.16 – Filmes obtidos em função da concentração (g/mL) de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS.

Como se pode observar, os filmes apresentam-se razoavelmente homogêneos, isto é; não apresentam agregados visíveis; apenas os bordos apresentam tonalidade mais escura, devido a acumulação de mistura durante a deposição por *spin-coating*. Contudo, com o aumento da concentração de oxetano, observa-se que ocorre algum efeito repulsivo por parte do substrato à mistura. No entanto, não se observou delaminação dos filmes durante a imersão em água, mesmo com o aumento da concentração de oxetano, e não foram visíveis alterações significativas nos filmes antes e depois de imersos.

2.1.4.1 Condutividade elétrica

Na **Figura 2.17** apresenta-se a condutividade dos filmes obtidos em função da concentração 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, antes e depois da imersão em água desionizada.



Concentração 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (g/mL)	0	0,02	0,05	0,08	0,10
Condutividade sem imersão em água (S/cm)	0,333 ± 0,004	196 ± 15	309 ± 4	304 ± 9	279 ± 11
Condutividade com imersão em água (S/cm)	5,95 ± 0,02	286 ± 20	596 ± 34	489 ± 19	451 ± 14

Figura 2.17 – Variação da condutividade (em S/cm) de filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com a concentração de 3-oxetanometanol (o tracejado serve apenas para facilitar a compreensão da evolução da condutividade).

A primeira ilação que se pode retirar da tabela da **Figura 2.17** é o aumento de condutividade dos filmes de PEDOT:PSS puro que se verifica pela adição da etapa de imersão em água, que eleva o valor de condutividade em quase 18 vezes, passando de $0,333 \pm 0,004$ S/cm para $5,95 \pm 0,02$ S/cm. Este resultado evidencia o efeito benéfico que a simples etapa de imersão em água desionizada tem na melhoria da condutividade. Este efeito já foi observado noutros estudos, tendo sido atribuído em parte à remoção de polímero isolador PSS da matriz polimérica.^[14,15]

Passando para o efeito da adição de 3-oxetanometanol à dispersão de PEDOT:PSS, verifica-se que esta teve um impacto muito positivo na melhoria da condutividade. A concentração que causou maiores valores de condutividade quer antes quer depois da imersão em água, foi “0,05 g/mL”, tendo-se obtido valores de condutividade correspondentes a 309 ± 4 S/cm (929 vezes superior ao valor dos filmes de PEDOT:PSS puro) e 596 ± 34 S/cm (100 vezes superior ao valor dos filmes de PEDOT:PSS puro “com imersão”), respetivamente. Comparando com o trabalho efetuado por Jorge S. M. *et al.*,^[1] onde o valor de condutividade mais elevado obtido pela adição de 3-metil-3-oxetanometanol foi de 267 ± 5 S/cm para a composição de 0,10 v/v de oxetano:PEDOT:PSS, conclui-se que o 3-oxetanometanol utilizado neste trabalho conduz a valores de condutividade superiores. Além disso, constata-se que todos os valores de condutividade obtidos, à exceção dos correspondentes aos da concentração “0,02 g/mL”, são superiores ao melhor valor obtido no trabalho de Jorge S. M. *et al.*,^[1] o que evidencia assim um maior efeito do 3-oxetanometanol na melhoria da condutividade

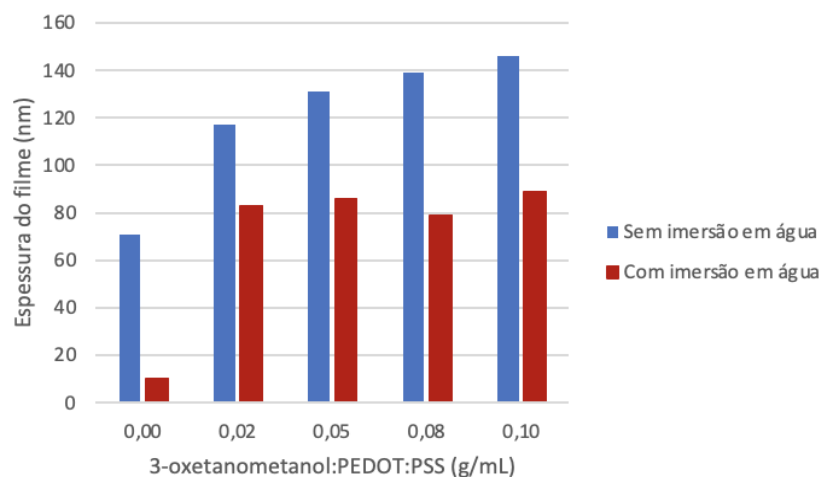
dos filmes face ao 3-metil-3-oxetanometanol. Se posicionarmos o 3-oxetanometanol na **Tabela 1.1** anteriormente apresentada o valor máximo de condutividade obtido encontra-se muito próximo do reportado para os filmes preparados por Mantione D. *et al.*^[16] através da adição de DVS num teor de 3% (v/v).

Através da **Figura 2.17** é também possível observar que a evolução dos valores de condutividade com a concentração de oxetano, para os dois tipos de filme, “sem imersão” e “com imersão” (em água), é muito semelhante, observando-se o maior aumento da condutividade para concentrações baixas, atingindo o valor máximo para a concentração “0,05 g/mL”, e depois a condutividade decresce, sendo esta diminuição mais significativa nos filmes que sofreram imersão em água. Este tipo de comportamento, aumento de condutividade até uma determinada concentração de oxetano seguido de diminuição, também foi observado no trabalho de Jorge S. M. *et al.*^[1] A razão para a diminuição observada da condutividade a partir de concentrações do oxetano superiores a 0,05 g/mL poderá estar associada à menor densidade dos domínios de PEDOT na mistura, isto é; a concentração das cadeias de PEDOT na mistura diminui para valores que impedem o estabelecimento de regiões interconectadas de PEDOT e, conseqüentemente, impedem a condutividade intercadeias. Como mostrado na **Tabela 2.2**, nas misturas preparadas, o oxetano encontra-se em proporções muito maiores em comparação com os polímeros PEDOT e PSS, uma vez que a dispersão de PEDOT:PSS é muito diluída (concentração em sólidos 1-1,3%). Então, é de esperar que, a composição dos filmes preparados a partir das misturas também seja significativamente diferente da dos filmes preparados com a dispersão pura de PEDOT:PSS. Em particular, deverá existir, poliéter, resultante da reação do oxetano, em quantidade significativa face ao PEDOT:PSS. É assim possível que a presença de tais cadeias de poliéter dificulte a sobreposição das cadeias de PEDOT para formar domínios muito condutores.

Como já referido, a imersão dos filmes em água tem um impacto benéfico na condutividade, permitindo que esta aumente em, pelo menos, 1,5 vezes face aos filmes preparados nas mesmas condições, mas que não foram imersos em água. Este aumento da condutividade deverá estar relacionado com a remoção de poliéter (polímero isolador) dos filmes, conforme indicado pelos estudos da morfologia de superfície dos filmes e pelos espectros de ¹H-RMN, que se encontram descritos nas secções 2.1.4.7 e 2.1.4.5, respetivamente. A remoção de segmentos isoladores em excesso deverá permitir um melhor empacotamento das cadeias condutoras de PEDOT, melhorando assim a condutividade do filme.

2.1.4.2 Resistência dos filmes à água

A resistência dos filmes à água foi estudada através da análise da variação da espessura dos filmes, antes e após a etapa da imersão em água. Saliente-se que os filmes foram secos (a 125 °C durante 10 minutos) quer após a sua formação, por *spin-coating*, quer após a etapa de imersão em água. Verificou-se que, conforme esperado, os filmes de PEDOT:PSS puro sofrem redispersão significativa em água, o que se é atribuído ao carácter hidrofílico das cadeias de PSS. Os resultados obtidos para o estudo da resistência dos filmes à água encontram-se representados na **Figura 2.18**.



Concentração 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (g/mL)	0,00:1	0,02:1	0,05:1	0,08:1	0,10:1
Espessura antes da lavagem (nm)	71 ± 2	117 ± 3	131 ± 4	139 ± 6	146 ± 3
Espessura depois da lavagem (nm)	10 ± 2	83 ± 3	86 ± 2	79 ± 7	89 ± 3

Figura 2.18 – Espessuras dos filmes de misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com várias concentrações de 3-oxetanometanol, antes e depois da imersão dos filmes em água.

Como se pode observar na **Figura 2.18**, os filmes de PEDOT:PSS puro (sem oxetano) sofrem uma perda de espessura de cerca de 86% com a imersão em água, resultando em filmes muito finos ($10,00 \pm 0,02$ nm). Com a adição do oxetano, constata-se um aumento gradual da espessura dos filmes antes da sua imersão em água, passando de ≈ 71 nm para valores de aproximadamente 146 nm. O aumento progressivo da espessura poderá estar associado ao aumento da concentração do oxetano na mistura que aumenta a viscosidade da mesma e origina a formação de filmes mais espessos, durante o processo de *spin-coating* (para as mesmas condições de *spin-coating*, a viscosidade da solução afeta positivamente a espessura do filme resultante).

Ao comparar a redução de espessura do filme de PEDOT:PSS puro com a redução obtida para os filmes das misturas com oxetano, é possível observar uma melhoria significativa da resistência estrutural dos filmes das misturas com oxetano à água, sendo a redução nestes filmes de apenas 29 a 43%. De salientar que, mesmo no caso da perda mais acentuada (43%), os filmes “com imersão em água” apresentam espessuras adequadas para a sua aplicação em dispositivos elétricos (espessuras entre 60-120 nm são ideais para este género de aplicações enquanto filmes mais finos são, em geral, porosos).

2.1.4.3 Transmissão

De modo a avaliar a transparência dos filmes produzidos, foram determinados os espectros de transmissão na região de comprimento de onda 200 a 900 nm por espectroscopia de UV-Vis. Foram analisados os espectros de

transmitância dos filmes que não sofreram a etapa de imersão em água (**Figura 2.19**) e dos filmes após imersão (**Figura 2.20**).

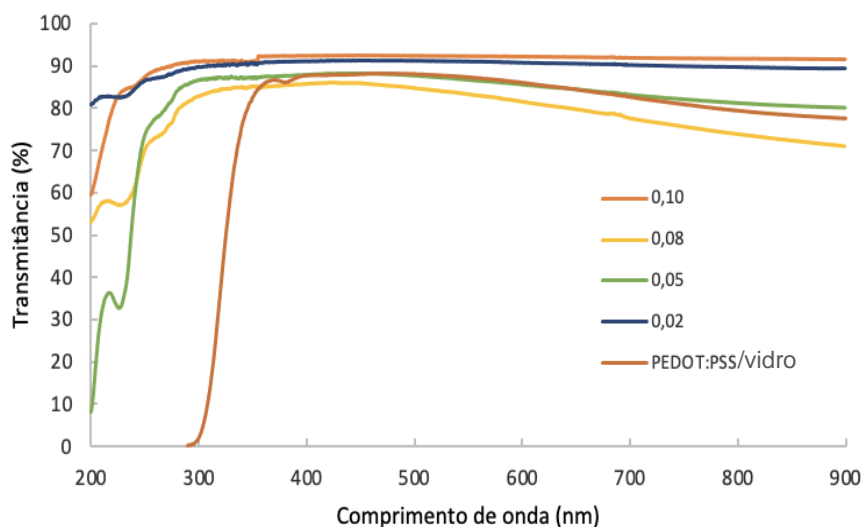


Figura 2.19 – Espectros de transmitância dos filmes de PEDOT:PSS puro depositado em vidro e de misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, depositados em quartzo antes da imersão em água.

Na **Figura 2.19**, em que se apresentam os espectros dos filmes que não foram imersos em água, observa-se que, na região de 400 a 900 nm, a transmitância é superior a 70%, em todos os casos. Comparando com o filme de PEDOT:PSS puro, verifica-se que este apresenta transmitância inferior a quase todos os filmes preparados com as misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, à exceção do filme preparado com a mistura “0,08 g/mL” (3-oxetanometanol:PEDOT:PSS). Seria de esperar que, com o aumento do conteúdo de oxetano, ou os filmes ficassem mais transparentes (devido a diluição do PEDOT na matriz transparente de PSS e poliéter) ou a maior espessura dos filmes (tal como visto na **Figura 2.18**) desse origem a menor transmitância. No entanto, da comparação dos espectros, não é evidente nenhuma tendência da transmitância com a concentração das misturas ou as espessuras dos filmes. As concentrações que originaram filmes com transmitância mais elevada são 0,10 e 0,02 g/mL (3-oxetanometanol:PEDOT:PSS) cujos valores (de transmitância) são de 91 e 90% a 800 nm, respetivamente.

Passando para a transmitância dos filmes após a imersão em água (**Figura 2.20**), observa-se um ligeiro aumento da transmitância, uma vez que, para todos os filmes, a transmitância é superior a $\approx 77\%$ a 900 nm (pertencendo este valor ao filme “0,05 g/mL” e sendo 0,5% a diferença face ao filme de PEDOT:PSS puro). À semelhança dos espectros da **Figura 2.19**, não se encontra uma tendência da transmitância com o aumento do teor de oxetano nas misturas. Contudo, apesar do passo de imersão em água ter ocasionado uma melhoria (aumento) da transmitância na região do visível, o que pode estar relacionado com a diminuição das espessuras dos filmes, no caso do filme com a concentração de 0,05 g/mL, verifica-se o contrário, uma vez que a transmitância dos filmes baixou de 80% para 77% (a 900 nm).

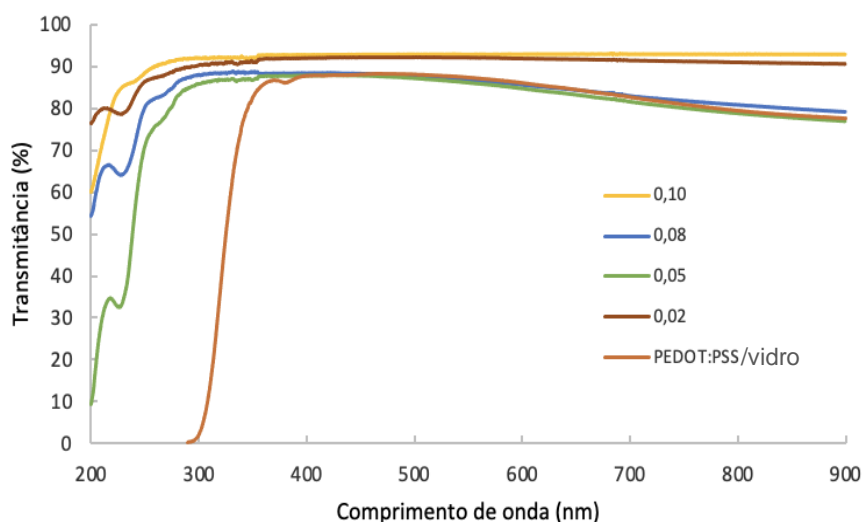


Figura 2.20 – Espectros de transmittância dos filmes de PEDOT:PSS puro depositado em vidro e de misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, depositados em quartzo depois da imersão em água.

2.1.4.4 Condutividade elétrica ao longo do tempo

A condutividade do PEDOT:PSS na forma de filme fino pode ser afetada por diferentes fatores, nomeadamente, humidade e temperatura do ambiente em que os filmes são mantidos, pH da dispersão, entre outros.^[17] Assim sendo, é de todo o interesse o estudo da condutividade dos filmes ao longo do tempo, de modo a avaliar a sua estabilidade, em termos das suas propriedades elétricas, e estabelecer as melhores condições para a sua preservação. Para este estudo, foi escolhida apenas uma mistura – a mistura em que 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS = 0,08 g/mL – e foi medida a condutividade dos filmes, com e sem imersão em água, quando estes foram mantidos em dois meios diferentes – expostos ao ar e imersos em água desionizada – durante períodos diferentes de tempo (como se explica na secção 2.1.2iii). Assim, para o caso dos filmes que não sofreram imersão em água, ao longo de 3 meses, foram acompanhadas as variações de condutividade com intervalos de aproximadamente 1 semana em 2 filmes, enquanto que para um terceiro filme, se mediu a condutividade passados 4 meses e meio. No caso dos filmes que foram imersos em água, foram estudados 2 filmes, como mostra a **Tabela 2.3**. Na **Figura 2.21**, representa-se a variação da condutividade ao longo do tempo, através da condutividade normalizada ao valor inicial.

Tabela 2.3 – Condutividade (S/cm) dos filmes das misturas com concentração 0,08 g/mL (3-oxetanometanol:PEDOT:PSS) sem e com imersão em água, mantidos ao ar, ao longo de um período máximo de 134 dias.

Tempo (dias)	Filmes sem imersão			Filmes com imersão	
	Filme 1	Filme 2	Filme 3	Filme 1	Filme 2
1	355 ± 2	305 ± 2	278 ± 5	429 ± 3	519 ± 22
6	203 ± 2	82 ± 1	-	339 ± 5	-
13	226 ± 7	177 ± 1	-	320 ± 2	-
21	229 ± 7	181 ± 2	-	339 ± 4	-
28	209 ± 3	172,2 ± 0,9	-	350 ± 4	-
35	273 ± 6	176 ± 2	-	330 ± 2	-
42	160 ± 2	79 ± 1	-	301 ± 3	-
49	697 ± 143	130,7 ± 0,8	-	314 ± 3	-
55	168 ± 9	392 ± 4	-	341,6 ± 0,9	-
63	108,2 ± 0,4	105 ± 6	-	335,5 ± 0,9	-
70	108 ± 2	90 ± 1	-	347 ± 2	-
77	63 ± 1	104 ± 1	-	360 ± 8	-
84	272 ± 126	98 ± 1	-	315 ± 3	-
90	347 ± 19	-	-	336 ± 8	-
134	-	-	188 ± 5	-	463 ± 22

Antes de discutir os resultados, deve ser referido que devido ao manuseamento frequente dos filmes durante 3 meses, os filmes apresentaram alguma deterioração, especialmente os que não foram imersos em água. Desta forma, nas últimas medidas efetuadas, verificou-se uma maior dificuldade na realização das mesmas, tendo-se obtido algumas dependências I-V menos lineares face às obtidas inicialmente, podendo este fator também ter contribuído para a maior variabilidade dos valores de condutividade obtidos.

Como é observado na **Tabela 2.3**, os filmes “sem imersão em água” 1 e 2 apresentam um comportamento algo díspar entre si, observando-se uma maior variação da sua condutividade na fase terminal do estudo.

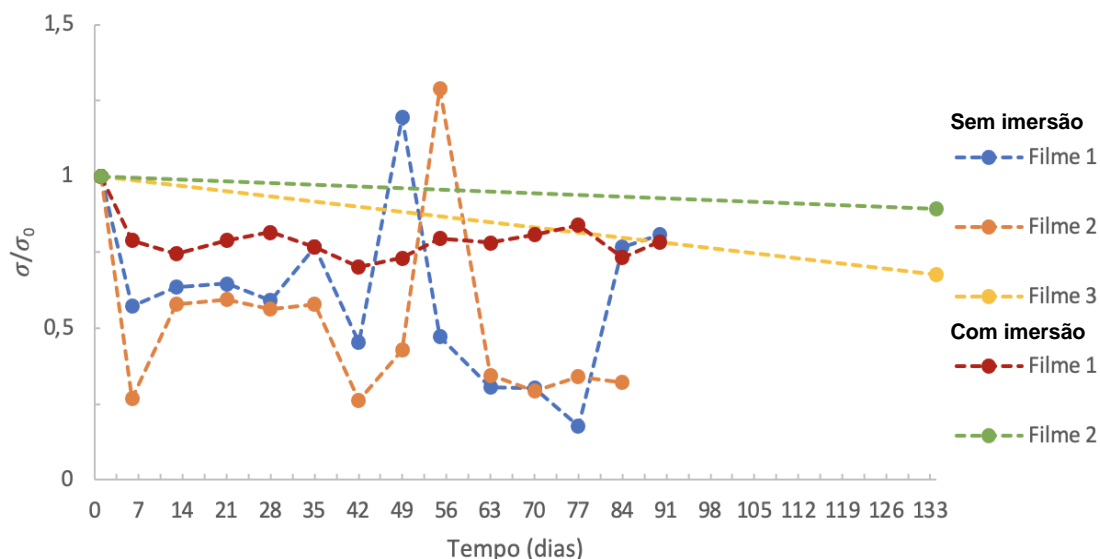


Figura 2.21 – Condutividade (normalizada aos valores iniciais) dos filmes preparados com as misturas com 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,08 g/mL) “sem e com imersão em água”, expostos ao ar (o tracejado é apenas para facilitar a compreensão do gráfico).

Da análise da **Figura 2.21**, verifica-se que em todos os filmes ocorreu uma redução da condutividade, sendo esta mais significativa após os primeiros 6 dias. Verifica-se também que esta redução após 6 dias foi mais acentuada nos filmes que não sofreram imersão em água (redução de cerca de 43 e 73%, para os filmes 1 e 2, respetivamente; face à perda de aproximadamente 21% no filme que foi imerso em água). Também se observa que, com o decorrer do tempo, os filmes “sem imersão” exibem uma maior oscilação dos valores de condutividade face ao filme “com imersão”, tornando-se esta oscilação muito significativa a partir do dia 42. Já no caso do filme “com imersão”, após a redução inicial de cerca de 21% na sua condutividade, a sua condutividade apresentou apenas pequenas oscilações entre 2-10%, não tendo exibido variações muito significativas. Ao fim de 84 dias, verifica-se que a condutividade dos filmes 1 e 2 “sem imersão”, são 71 e 32% das iniciais. Em comparação, o filme “com imersão” apresenta uma condutividade que é 73% da inicial. Em relação aos filmes cuja condutividade foi medida apenas ao fim de 134 dias, estes conservaram cerca de 68% (filme sem imersão) e 89 % (filme com imersão).

Em meio aquoso (água desionizada) e à temperatura ambiente, foi feito um estudo num período de 7 dias, com filmes de misturas “0,05 g/mL”. Ao longo deste período, os filmes foram mantidos imersos em água e foram progressivamente retirados e aquecidos a 125 °C durante 10 min (para secagem), tendo ficado expostas ao ar e à temperatura ambiente até ao sétimo dia. No dia em que se mediu a condutividade, foram previamente evaporados 4 contactos de ouro, para utilizar o método de 4 contactos. Este estudo foi também realizado para ambos os tipos de filme, “com imersão” e “sem imersão” aquando da sua preparação. Na **Figura 2.22** é observado o aspeto dos filmes ao longo do tempo de imersão em água.

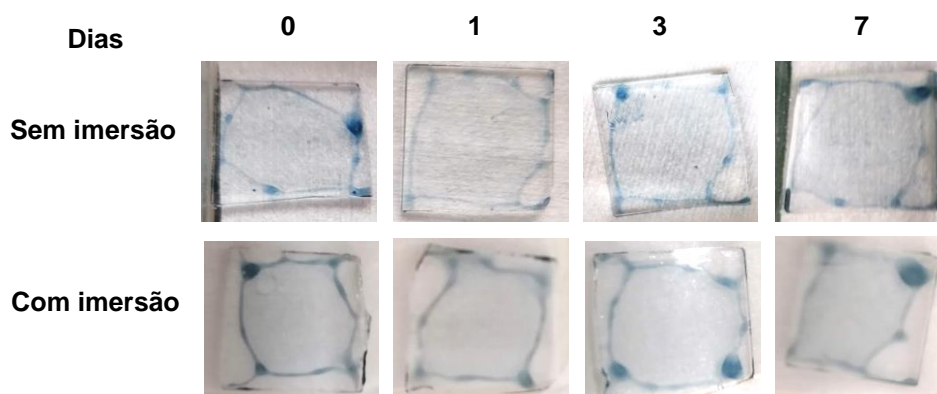


Figura 2.22 – Filmes obtidos a partir de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com a concentração de 0,05 g/mL, preparados com “com” e “sem imersão em água” mantidos em água por diferentes períodos de tempo.

Como é possível observar, em nenhum dos filmes é visível delaminação ao longo do tempo em que ficaram imersos, apresentando-se todos como relativamente bem homogêneos e transparentes. Deve-se salientar que, neste estudo, cada valor de condutividade corresponde a um filme diferente, tendo-se no total medido a condutividade em 16 filmes diferentes. Deve-se também mencionar que, os filmes de dias diferentes foram colocados em diferentes recipientes com água, por exemplo, para o caso dos filmes que não sofreram imersão em água, os filmes do dia 1 foram colocados num recipiente com água; os filmes do dia 3 foram colocados noutro e assim em diante, de forma que todos os filmes fossem colocados em água pura, sem contaminantes que pudessem resultar da imersão dos filmes anteriores. A **Tabela 2.4** apresenta uma compilação dos valores de condutividade obtidos ao longo do tempo.

Tabela 2.4 – Condutividade (S/cm) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) sem e com a etapa de imersão em água, mantidos em meio aquoso por diferentes períodos de tempo.

Tempo (dias)	Filmes sem imersão		Filmes com imersão	
0	347,9 ± 0,7	421 ± 2	527 ± 2	435 ± 1
1	630 ± 1	479,5 ± 0,7	386,4 ± 0,7	369 ± 1
3	418 ± 2	312 ± 4	760 ± 38	433 ± 1
7	421 ± 4	581 ± 6	460 ± 3	318,6 ± 0,5

Dos resultados obtidos, observa-se que, apesar dos filmes sujeitos aos mesmos períodos de imersão em água apresentarem valores de condutividade dissemelhantes, após 7 dias de imersão em água, os filmes apresentam condutividade da mesma ordem de grandeza da inicial, quer no caso dos filmes cuja preparação envolveu a etapa de imersão em água, quer no caso daqueles que não foram submetidos a este tratamento.

No caso dos filmes que não sofreram imersão em água durante a sua preparação, a imersão na água durante 1 dia poderá ter um efeito semelhante à etapa “imersão em água” realizada durante a preparação. Assim,

compreende-se que estes filmes (sem imersão) após 1 dia de exposição à água apresentem condutividades superiores aos filmes do dia 0, tal como verificado no gráfico da **Figura 2.17**.

2.1.4.5 Espetros de ^1H -RMN

Com vista a investigar a eventual reatividade do 3-oxetanometanol nos filmes de PEDOT:PSS, recorreu-se à espectroscopia de ^1H -RMN. Dado que o PEDOT:PSS não é solúvel em água, não é possível analisar diretamente eventuais reações do oxetano com o compósito por esta técnica. Assim, recorreu-se a «filmes modelo» preparados a partir de HPSS e 3-oxetanometanol, uma vez que estes se puderam dissolver em D_2O .

Assim, no estudo, foram analisados os compostos em causa no seu estado puro – 3-oxetanometanol e HPSS – e depois foram preparados filmes com estes compostos e usando uma concentração fixa de 3-oxetanometanol. Adicionalmente, filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS foram imersos em D_2O e o espectro da solução foi determinado para identificar eventuais compostos que são extraídos nesta etapa.

Assim, foram preparadas 5 soluções diferentes para análise por ^1H -RMN:

- PEDOT:PSS/ D_2O , preparada a partir do sólido obtido por secagem (por destilação a pressão reduzida num rota-vapor) de 2 mL da dispersão aquosa de PEDOT:PSS e adição do mesmo volume em D_2O .

- 3-oxetanometanol (quantidade não determinada) em D_2O .

- HPSS em D_2O . Para tal, foram doseados 2 mL de uma solução comercial de HPSS com 20% de sólidos em água (Scientific Polymer Products, Inc.), a solução foi seca no rota-vapor e depois foram adicionados 4 mL de D_2O , obtendo-se assim uma solução em D_2O com 10% em sólidos. De seguida foi feita uma toma de 1 mL desta solução e adicionaram-se 2 mL de D_2O , de modo a obter uma solução com cerca de 3,3% em sólidos. Este procedimento pretendeu obter uma solução com um teor de PSS semelhante à dispersão de PEDOT:PSS utilizada para a preparação dos filmes.

A partir das soluções de PEDOT:PSS e HPSS em D_2O preparadas, foram preparadas as seguintes soluções:

- 3-oxetanometanol (50 μL) em PEDOT:PSS/ D_2O (1 mL)

- 3-oxetanometanol (50 μL) em HPSS/ D_2O 3,3% (1 mL).

Estas duas últimas soluções foram colocadas a agitar por 15 min e os seus espectros foram obtidos de seguida.

Para além da análise das soluções, também foram preparados filmes das soluções de HPSS: 3-oxetanometanol e 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, pelo método de *drop-casting*, tendo os filmes ficado a 125 °C durante 10 min numa placa de aquecimento, de modo semelhante aos filmes preparados por *spin-coating*. Para este estudo, foi escolhido o método de *drop-casting*, pois permite obter filmes mais espessos e consequentemente quantidade de amostra suficiente para a análise por RMN. Os filmes foram depois lavados com D_2O e a mistura obtida (solução ou dispersão) serviu para a análise de ^1H -RMN.

No espectro do 3-oxetanometanol estão presentes todos os sinais atribuídos a este composto (**Figura 2.23**).

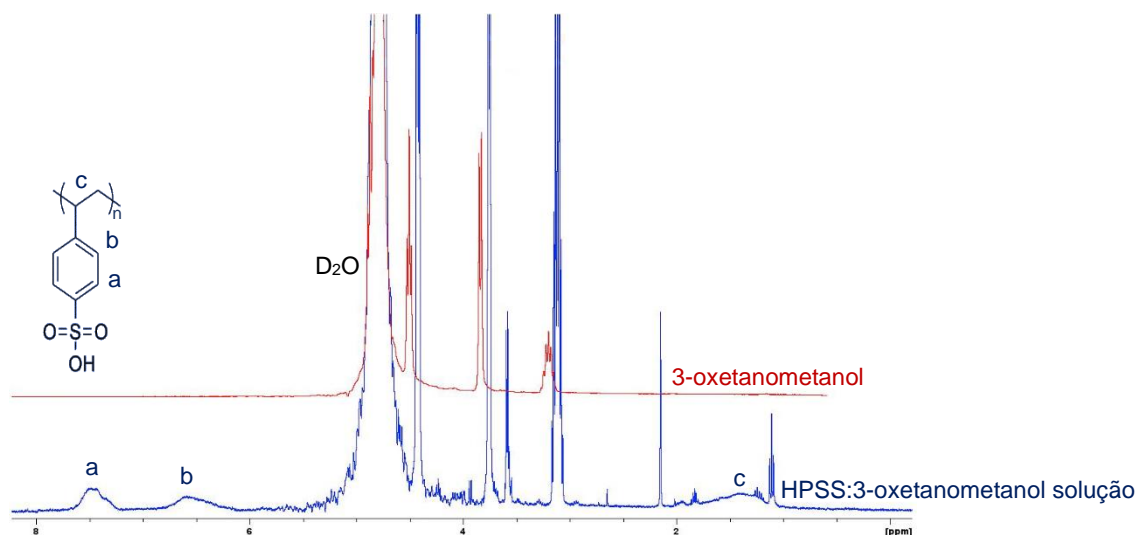


Figura 2.23 – Espetro de ^1H -RMN (em D_2O) do 3-oxetanometanol (vermelho) e a sua comparação com o espectro da solução resultante da mistura do 3-oxetanometanol com o HPSSaq. ($\approx 3,3\%$).

Para melhor visualização, veja-se a **Figura 2.24** onde a zona de 1 a 5 ppm é ampliada e é possível observar um sinal com máximo a 4,51 ppm que corresponde aos quatro ^1H dos grupos CH_2 do anel (adjacente ao átomo de oxigénio). Este sinal aparece como um tripleto com $J=4,11$ Hz, o que se pode ser devido à geometria não plana do anel oxetano que leva a que os ^1H (H_a) nos grupos CH_2 não sejam equivalentes, sofrendo então o sinal o desdobramento por parte de dois núcleos diferentes (um ^1H geminal e outro do grupo CH adjacente). A menores desvios, observa-se um duplete ($\approx 3,8$ ppm), que corresponde aos ^1H nos grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ e, por fim, tem-se um sinal septeto com centro a 3,20 ppm e com $J = 5,85$ Hz, que corresponde ao grupo CH do anel.

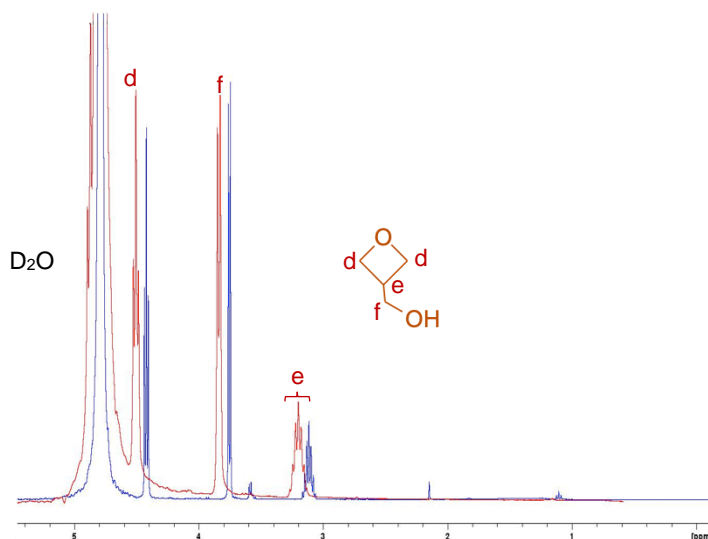


Figura 2.24 – Espetro de ^1H -RMN (em D_2O) do 3-oxetanometanol (vermelho) e comparação com o espectro da solução resultante da mistura do oxetano com o HPSS ($\approx 3,3\%$) (azul) na região 1-5,4 ppm.

Ao comparar com o espectro da solução resultante da mistura do oxetano com HPSS/ D_2O , observa-se que os sinais do oxetano na solução de HPSS se mantêm, o que mostra que o composto oxetano não se decompõe nem reage na presença do HPSS em solução. Contudo, os sinais sofrem um deslocamento para desvios

químicos mais baixos, o que deverá ser devido à acidez da solução de HPSS ($\text{pH} \approx 1$) que pode levar à protonação do anel oxetano. Conclui-se então que a mistura do HPSS com o oxetano em solução e à temperatura ambiente não desencadeia nenhuma reação do mesmo, mantendo o oxetano a sua integridade.

Na **Figura 2.25** comparam-se os espectros da solução do 3-oxetanometanol e HPSS (a vermelho) com o espectro da solução resultante da lavagem (com D_2O) do filme preparado a partir da mesma solução (a azul). Como se observa, no espectro do filme, não são visíveis os sinais correspondentes ao anel oxetano e novos sinais surgem. Isto indica que o 3-oxetanometanol reagiu dando origem a novos produtos. Dada a reatividade dos compostos oxetano em meio ácido, sugere-se que os novos sinais observados correspondam a ^1H em cadeias de poliéter, como se apresenta na parte inferior da **Figura 2.25**. O mecanismo apresentado é semelhante ao proposto em estudos análogos realizados por Jorge S. M. *et al.*^[1] utilizando o 3-metil-3-oxetanometanol. Contudo, os sinais associados aos grupos de “cross-linking” entre o poliéter e o PSS (g) são menos pronunciados do que os observados no referido trabalho. Então, conclui-se que durante a formação do filme de 3-oxetanometanol e HPSS, que envolve o espalhamento da solução num substrato de vidro e o seu aquecimento a $125\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos, o composto 3-oxetanometanol reage e dá origem a produtos, que se identificam como polietéres.

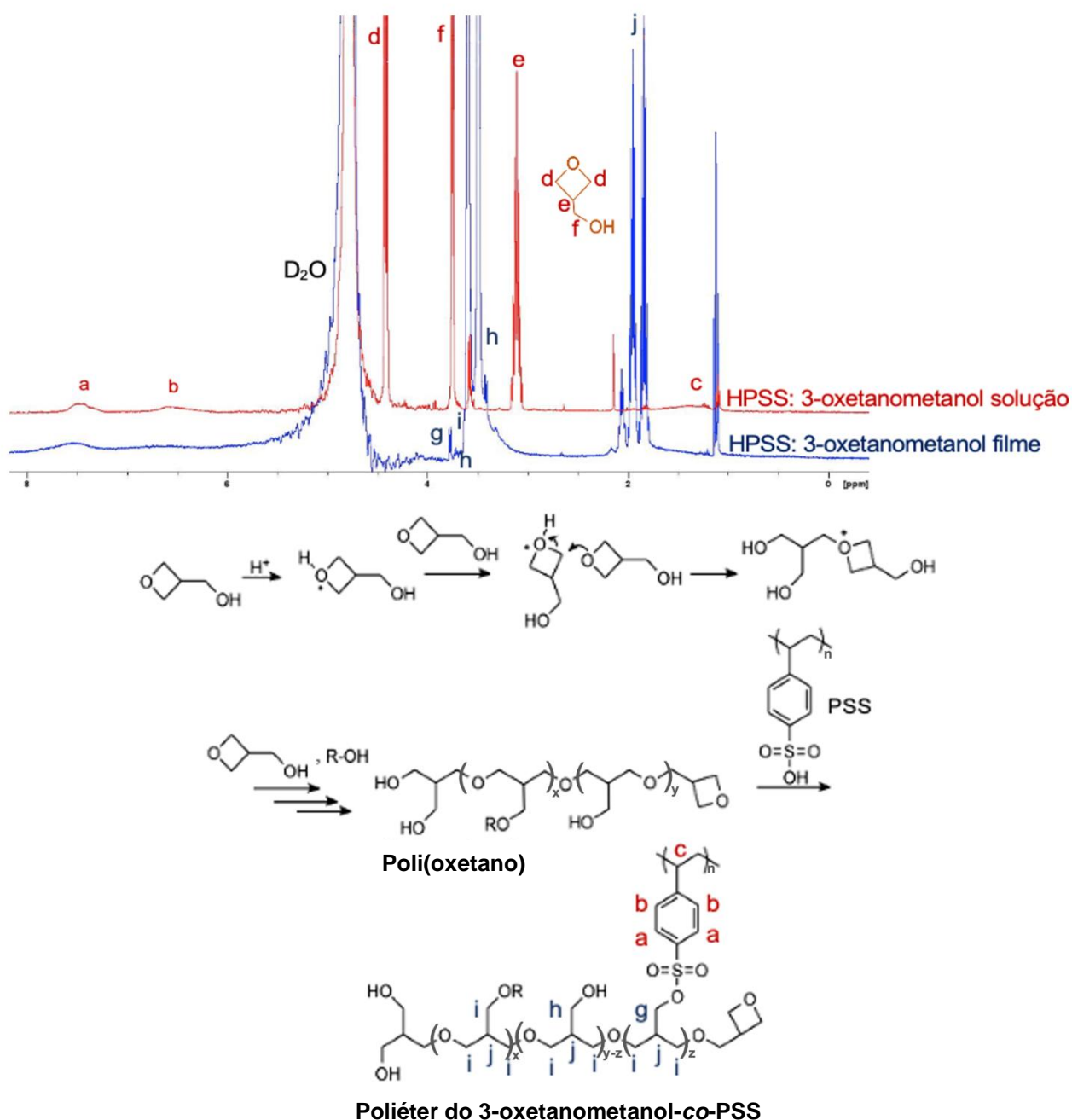


Figura 2.25 – Espectro de ^1H -RMN (em D_2O) da mistura HPSS ($\approx 3,3\%$) e 3-oxetanometanol em solução, e sua comparação com o espectro do filme preparado a partir de HPSS ($\approx 3,3\%$) com 3-oxetanometanol após o aquecimento a 125°C . Em baixo: hipótese de mecanismo reacional para a formação de polietéres (Polioxetano) a partir de 3-oxetanometanol e reação de cross-linking com o PSS, nos filmes 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (os grupos R-OH representam cadeias com grupos terminais hidroxilo).

Na **Figura 2.26**, que é um detalhe (de 0 a 5,4 ppm) da **Figura 2.25**, observam-se, no espectro do filme de 3-oxetanometanol:HPSS (azul), três sinais septeto a cerca de 1,84, 1,95 e 2,06 ppm atribuídos aos grupos CH que se formam ao longo da cadeia do poli(oxetano), e dois sinais com picos a 3,50 e 3,60 ppm associados a grupos CH_2OR e CH_2OH . Por fim, a 3,79 ppm é possível observar um pequeno duplete que pode estar associado ao grupo «nó» de reticulação, $-\text{CH}_2\text{OS}-$ resultante da reação de esterificação entre os grupos

hidroxilo do poliéter e os grupos sulfonato do PSS. Assim, os sinais mencionados estão de acordo com a proposta de fórmula molecular exibida na **Figura 2.25**, em que possivelmente ocorre alguma reticulação entre as cadeias de poliéter e as de PSS.

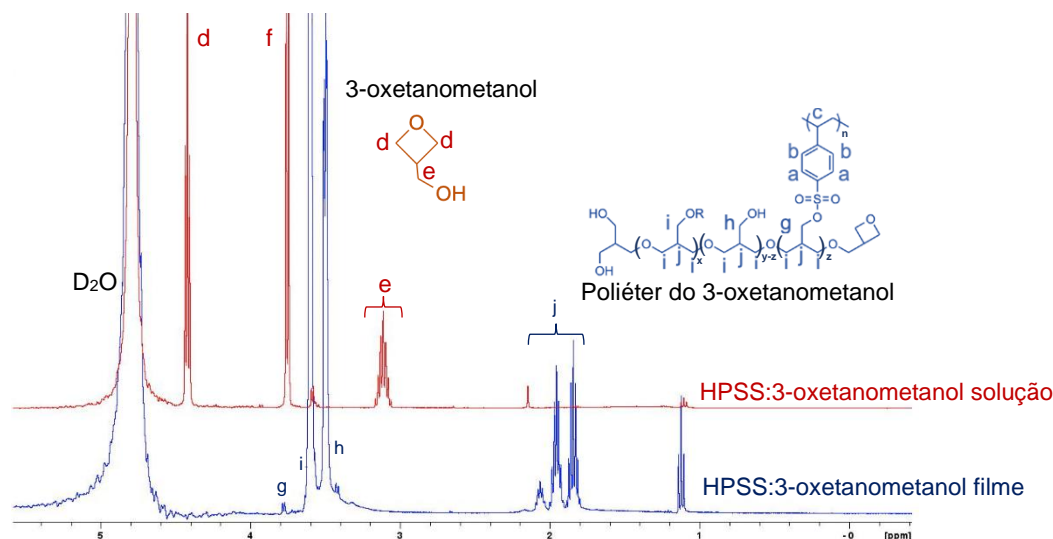


Figura 2.26 – Comparação da zona alifática dos espectros de ^1H -RMN (em D_2O) das misturas de 3-oxetanometanol com HPSS ($\approx 3,3\%$) em solução, e em filme após aquecimento a $125\text{ }^\circ\text{C}$.

Note-se que a reticulação, que leva à formação do copolímero poliéter-*co*-PSS foi identificada por Jorge S. M. *et al.*^[1] como responsável pelo aumento da resistência estrutural dos filmes à água. Contudo, a baixa intensidade do sinal a 3,79 ppm indica um baixo grau de reticulação entre as cadeias de PSS e o poliéter. Assim sendo, coloca-se a hipótese da presença do poliéter na matriz de PEDOT:PSS, por si só, ser suficiente para aumentar a resistência estrutural dos filmes. Isto é compreensível se se considerar que a matriz polimérica resultante é agora composta por três classes de polímeros diferentes, nos quais o polímero suplementar (poliéter) contém grupos polares que podem interagir com as cadeias carregadas de PSS e de PEDOT, aumentando assim a coesão da rede polimérica. Em relação ao efeito na condutividade, Jorge S. M. *et al.*^[1] relacionou o aumento observado nos filmes das misturas com oxetano a uma segregação das cadeias de PEDOT em domínios mais cristalinos, onde o transporte de carga é favorecido, provocada pela reação de cross-linking que resulta na «neutralização» do PSS e enfraquece as forças de atração entre este polímero e o PEDOT. No caso em estudo, em que se não existe evidência de cross-linking muito eficiente, é possível que os grupos hidroxilo ancorados nas cadeias poliéter estabeleçam pontes de hidrogénio com os grupos SO_3^- das cadeias de PSS, provocando um efeito de blindagem da carga negativa. Esta deverá originar segregação das cadeias de PEDOT, de modo semelhante ao efeito do cross-linking covalente entre os dois polímeros.

Foi ainda realizado o espectro da solução de lavagem (com D_2O) do filme preparado com a dispersão aquosa de PEDOT:PSS e o 3-oxetanometanol (**Figura 2.27**, espectro a azul). Este espectro é muito semelhante ao obtido para os filmes de 3-oxetanometanol:HPSS (já apresentado), como se mostra na **Figura 2.27**, mas não mostra os sinais aromáticos do PSS, o que indica que este polímero não é extraído pela água deuterada (o HPSS é solúvel em água e, como tal, a sua presença resultaria em sinais perceptíveis). É ainda de destacar a ausência

do pico duplete a 3,79 ppm que se associa à reticulação do PSS. Esta ausência indica que o poliéter que é extraído pela lavagem com D₂O não está reticulado com PSS, o que também está de acordo com a ausência de picos do PSS no espetro.

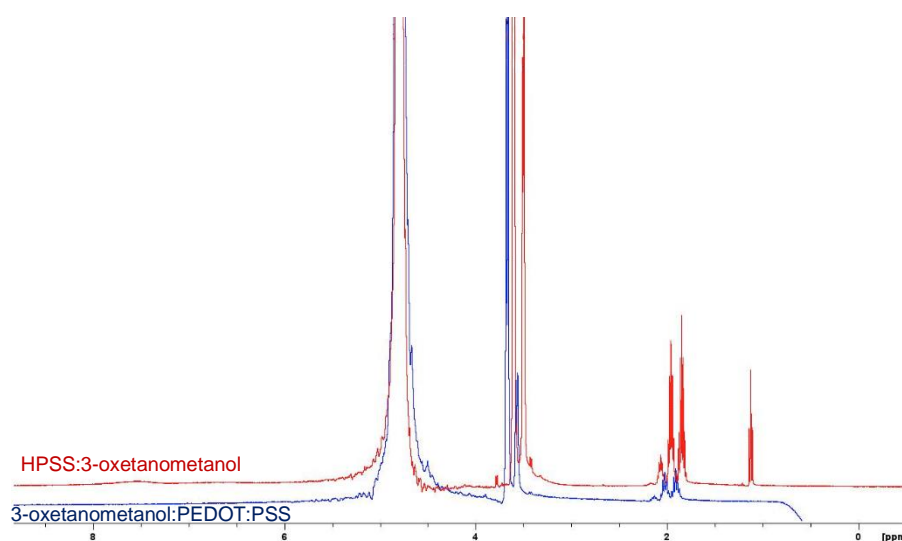


Figura 2.27 – Espetros de ¹H-RMN (em D₂O) do filme resultante da mistura do oxetano com o HPSS (≈3,3%) e do filme da mistura da dispersão PEDOT:PSS com 3-oxetanometanol.

2.1.4.6 Espetroscopia de Raman

A **Figura 2.28** apresenta o espetro de Raman obtido para o filme preparado com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), no qual se identificam os desvios Raman mais significativos. Este filme foi escolhido como representativo dos filmes de elevada condutividade. Para comparação, também foi obtido o espetro do filme de PEDOT:PSS puro, contudo este apresentou algum ruído que dificultou a identificação dos sinais com deslocamentos Raman mais reduzidos.

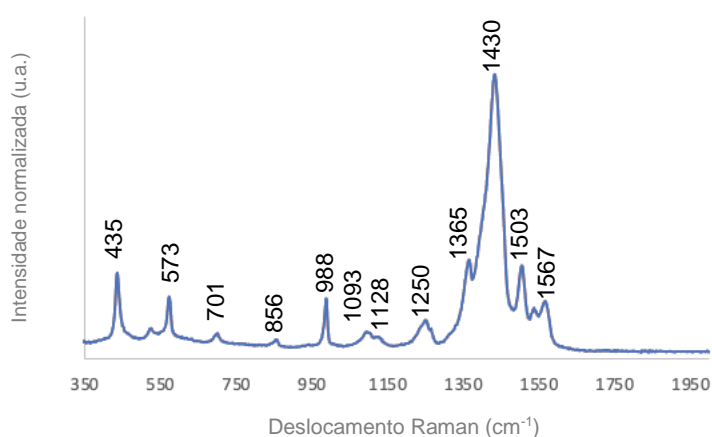


Figura 2.28 – Espetro de Raman obtido para o filme preparado com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) (filme não submetido a imersão em água).

Por comparação com dados da bibliografia,^[18-23] é possível identificar no espectro as seguintes bandas características da matriz de PEDOT:PSS: a banda a 435 cm^{-1} corresponde à de distorção do SO_3^- ; a deformação do grupo oxetileno no anel tiofénico das cadeias de PEDOT é assinalada pelas bandas a 573 e 988 cm^{-1} ; as bandas a 701 e 856 cm^{-1} são associadas à deformação simétrica C-S-C do anel nas cadeias de PEDOT e aos modos de estiramento simétrico C-S-C do anel nas cadeias de PEDOT, respetivamente; as bandas a 1093 e 1128 cm^{-1} correspondem à deformação C-O-C nas cadeias de PEDOT e aos modos de estiramento simétrico do grupo SO_3^- nas cadeias de PSS, respetivamente. Por fim, na região entre 1250 e 1567 cm^{-1} , é possível distinguir as bandas atribuídas aos modos de vibração das ligações entre átomos de carbono no anel tiofénico nas cadeias de PEDOT. Assim, observa-se a 1250 cm^{-1} a banda correspondente ao estiramento simétrico de $C_\alpha - C_{\alpha'}$, a 1365 cm^{-1} banda correspondente aos modos de vibração da ligação $C_\beta - C_\beta$, a 1430 cm^{-1} a banda correspondente aos modo de estiramento simétrico das ligações $C_\alpha = C_\beta$, 1503 cm^{-1} a banda correspondente ao estiramento assimétrico das ligações $C_\alpha - C_\beta$ dos anéis tiofénicos presentes no interior das cadeias e a 1567 cm^{-1} , a banda correspondente ao estiramento assimétrico das ligações $C_\alpha - C_\beta$ dos anéis tiofénicos nos extremos das cadeias de PEDOT.

As bandas descritas permitem identificar a presença dos compostos PEDOT e PSS nos filmes. Contudo, a região de interesse para análise encontra-se entre 1200 e 1700 cm^{-1} , uma vez que é onde se revelam eventuais mudanças conformacionais das cadeias de PEDOT. Na **Figura 2.29** está representada em destaque esta região do espectro, para um filme de PEDOT:PSS puro e para filmes preparados com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS ($0,05\text{ mg/mL}$) “sem e com imersão em água”.

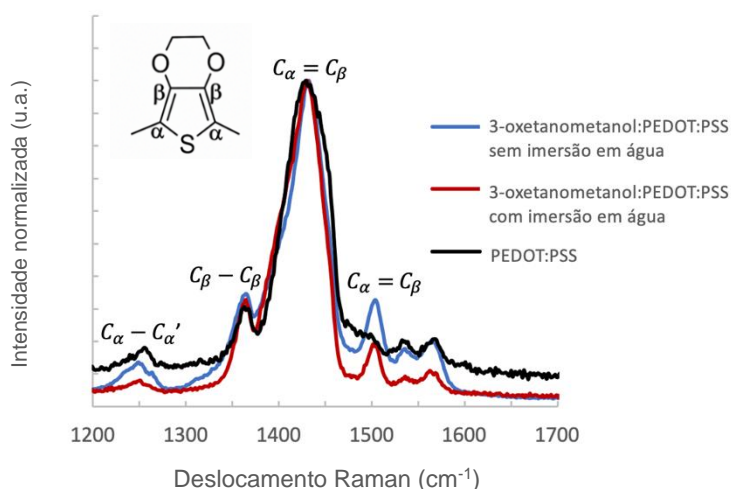


Figura 2.29 – Espectros de Raman dos filmes preparados com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS ($0,05\text{ g/mL}$) “sem e com imersão em água” e comparação com espectro do filme de PEDOT:PSS puro.

Numa primeira análise, é possível notar que ocorre um estreitamento da banda $C_\alpha = C_\beta$ centrada a 1430 cm^{-1} nos espectros dos filmes preparados com oxetano em relação à mesma banda no espectro do filme de PEDOT:PSS puro. O estreitamento das bandas em filmes semi-cristalinos está normalmente associado a um maior número de vibrações com sinal semelhante (a contribuir para as bandas) que é indicativo de um filme mais homogéneo.^[6] Aplicado à matriz polimérica, o estreitamento desta banda tem sido atribuído a filmes em que as cadeias de PEDOT estão mais ordenadas e formam regiões mais cristalinas. Esta hipótese está de

acordo com a condutividade mais elevada que os filmes preparados com as misturas com oxetano exibiram, uma vez que o transporte de carga intercadeias é facilitado pelo ordenamento das cadeias de PEDOT. Embora não seja bem visível na **Figura 2.29**, ocorre também um ligeiro deslocamento desta banda para menores energias, de 3 cm^{-1} , no caso do filme de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “sem imersão”. Um deslocamento para menores energias da banda principal tem sido identificado por vários autores como atribuído a modificações conformacionais nas cadeias de PEDOT, da estrutura benzenoide para a quinóide. A estrutura quinóide, mais planar, promove a formação de cadeias de PEDOT mais lineares, facilitando assim o transporte de carga intracadeias e a interação entre cadeias de PEDOT, sendo estes efeitos geralmente associados ao aumento de condutividade em filmes de PEDOT:PSS.^[24,25,1] Contudo, a resolução nos espectros realizados foi de 2 cm^{-1} , e portanto, uma vez que o deslocamento verificado é apenas ligeiramente superior, este não pode ser inequivocamente associado a modificações conformacionais nas cadeias de PEDOT.

2.1.4.7 Morfologia da superfície dos filmes

Primeiramente, foram analisados os filmes de PEDOT:PSS puro, antes e depois da etapa de imersão em água (**Figura 2.30**).

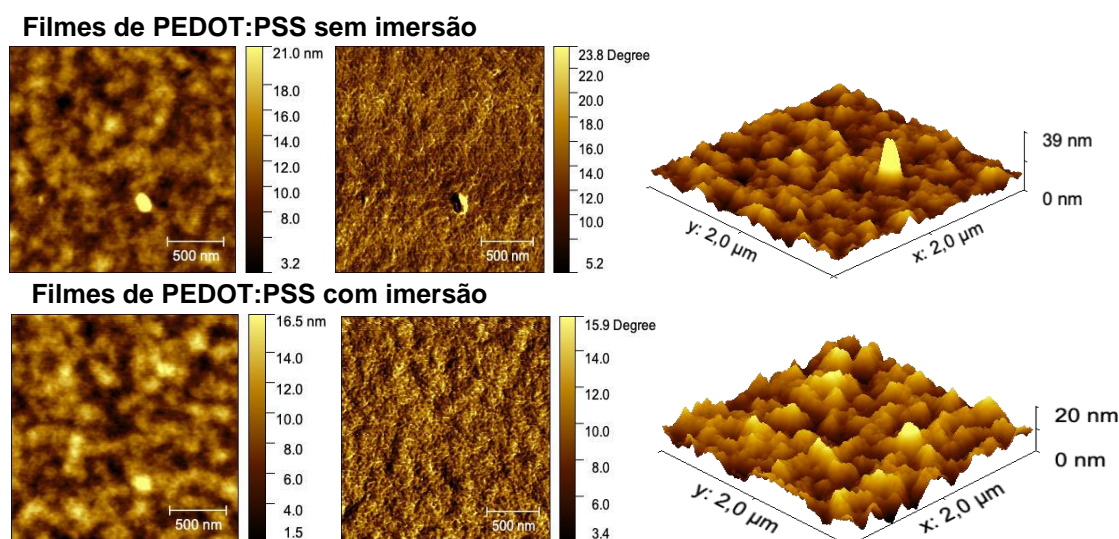


Figura 2.30 – Imagens ($2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda), fase (direita) e imagens 3D de topografia dos filmes de PEDOT:PSS antes e depois da imersão em água (depositados em substrato de vidro).

Nas imagens de topografia (**Figura 2.30**) verifica-se que a superfície dos filmes de PEDOT:PSS é pouco estruturada (sem relevo muito acentuado), apresentando uma rugosidade média de $2,747\text{ nm}$ para os filmes “sem imersão” e de $2,663\text{ nm}$ para os filmes “com imersão”. Nas imagens de topografia, é possível distinguir regiões mais elevadas que se interconectam. Segundo alguns autores^[26,27] estes domínios mais elevados correspondem a regiões ricas em cadeias de PEDOT, enquanto os domínios mais baixos (mais escuros) circundantes correspondem a regiões em que predominam cadeias de PSS. Em relação ao filme “com imersão”, a sua superfície é similar, embora se observe um ligeiro aumento da definição das estruturas, assemelhando-se estas a pequenas fibras que se organizam e formam domínios contínuos ao longo do filme.

Esta organização em estruturas com forma fibrilar é também evidente nas imagens de fase. Esta diferença entre as imagens do filme “com imersão” e do filme “sem imersão” pode estar relacionada com alguma remoção de PSS durante o passo de imersão em água e re-organização das cadeias de PEDOT. Também está de acordo com a condutividade mais elevada medida para os filmes “com imersão”, pois é expectável que a organização das cadeias de PEDOT conduza a melhor transporte de carga e consequentemente condutividade superior.

Na **Figura 2.31** apresentam-se as imagens de dimensão $10 \times 10 \mu\text{m}$ obtidas para os filmes preparados com as várias misturas de 3-oxetanometanol e PEDOT:PSS (com diferentes concentrações de 3-oxetanometanol) e “sem imersão”. Para comparação, apresentam-se imagens da mesma dimensão de um filme de PEDOT:PSS puro. Apesar da área analisada ser grande em relação aos motivos observados, observa-se um aumento das heterogeneidades à superfície à medida que a concentração de oxetano aumenta, até à concentração de $0,08 \text{ g/mL}$. Além disso, observa-se um aumento da dimensão dos grãos mais elevados com a concentração de oxetano. Para os filmes preparados com as misturas mais concentradas em oxetano ($0,10 \text{ g/mL}$), a superfície apresenta menos domínios elevados, porém, tal pode ser devido ao colapso dos mesmos para formar um «manto» contínuo de onde sobressaem apenas os cumes muito elevados. É também possível verificar (em especial nas imagens dos filmes das misturas com concentrações de oxetano entre $0,02$ e $0,08 \text{ g/mL}$) que as estruturas fibrilares estão mais organizadas em domínios contínuos, do que no caso do filme de PEDOT:PSS puro. Por fim, as imagens adquiridas para o filme “ $0,10 \text{ g/mL}$ ” apresentam uma depressão longitudinal que não é representativa da morfologia destes filmes (não se observou noutras regiões).

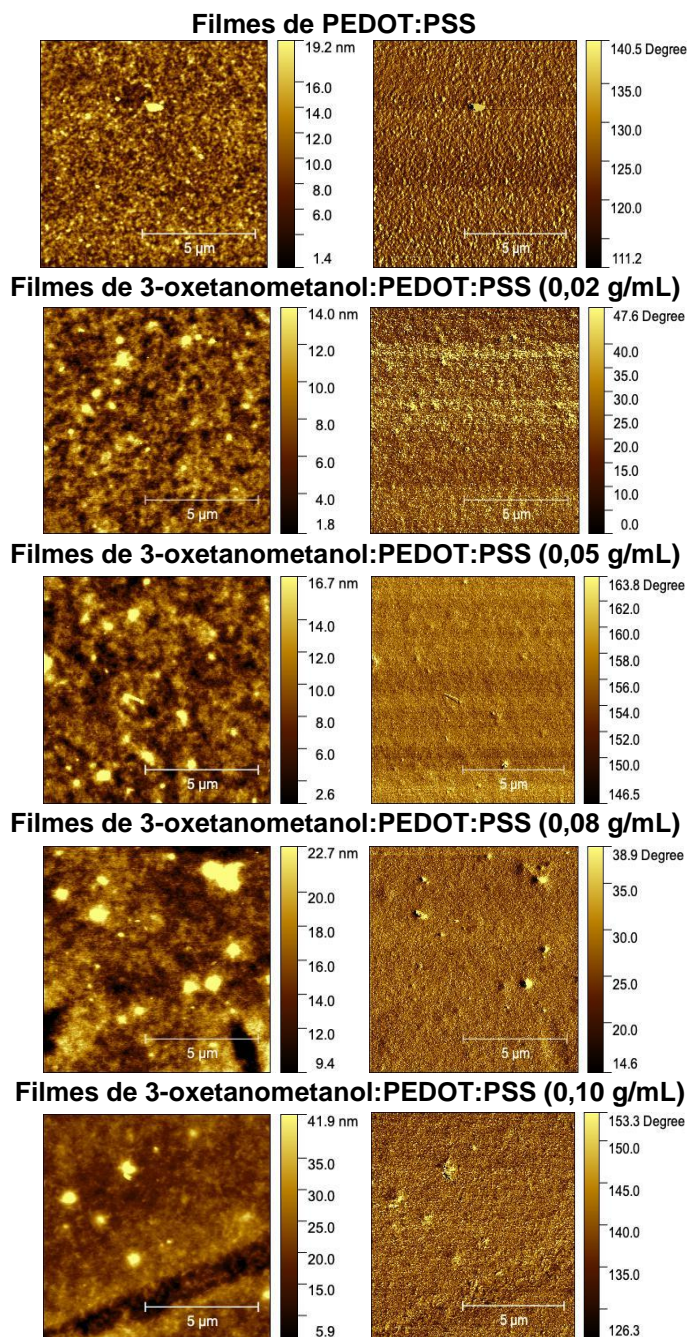


Figura 2.31 – Imagens (10 μm x 10 μm) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS sem etapa de imersão em água (filmes depositados por *spin-coating* em substratos de vidro) e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.

Passando para as imagens obtidas para os filmes que foram imersos em água, apresentadas na **Figura 2.32**, constata-se que a superfície fica mais homogênea, não se notando tantos grãos elevados ao longo da superfície (domínios a amarelo-claro) como se visualiza nas imagens da **Figura 2.31**. Esta diferença é bem evidente nas imagens de topografia 3D, por exemplo para os filmes “0,05 g/mL” antes e depois da imersão em água (**Figura 2.33**), sendo isto indicativo da presença de menor número de domínios largos e elevados. Uma hipótese para esta diminuição de domínios elevados à superfície com a imersão dos filmes em água é a de

que estes domínios correspondam a agregados de cadeias de poliéter hidrofílicas que são dissolvidos pela água e removidos da superfície dos filmes. Esta hipótese está de acordo com a análise por $^1\text{H-RMN}$ das soluções de lavagem dos filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com D_2O , onde se identificou a presença de poliéter.

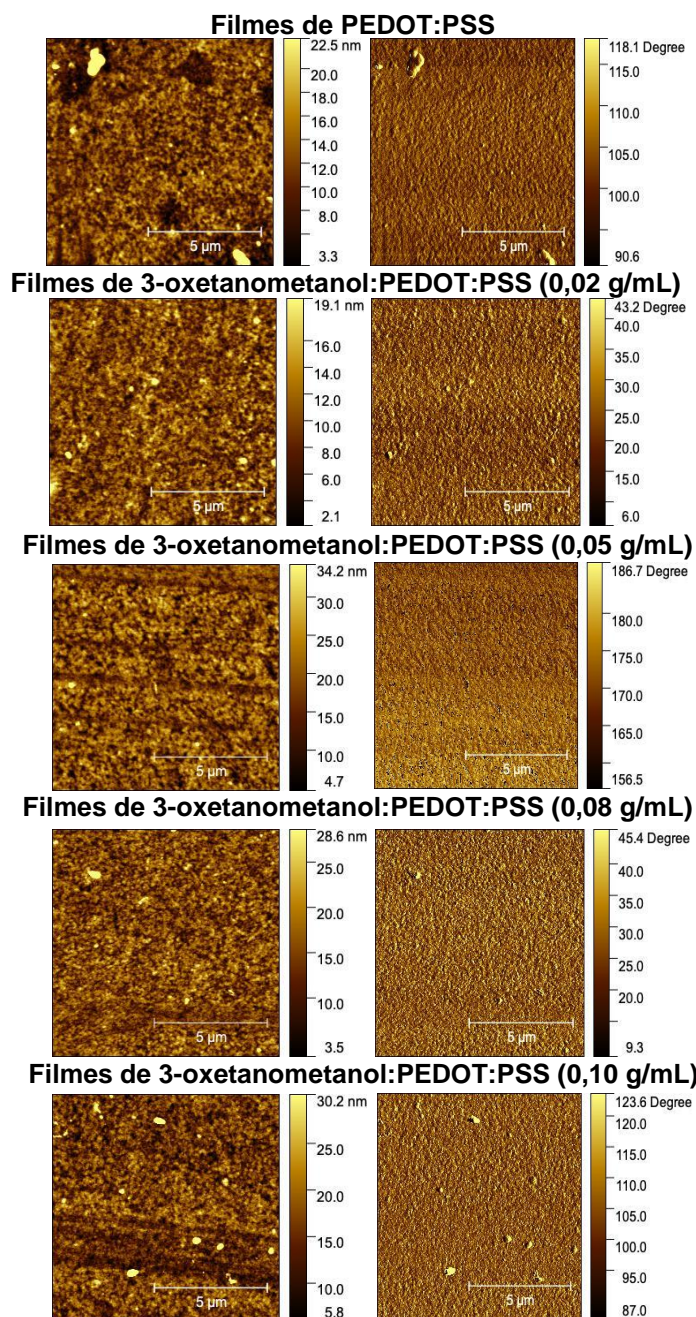


Figura 2.32 – Imagens (10 μm x 10 μm) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS que sofreram a etapa de imersão em água (filmes depositados por *spin-coating* em substratos de vidro) e comparação com filmes de PEDOT:PSS puro em condições análogas.

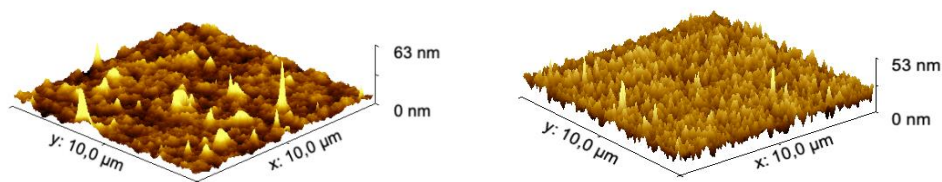


Figura 2.33 – Imagens de topografia 3D (10 μm x 10 μm) dos filmes 0,05 g/mL de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS antes (esquerda) e depois (direita) da imersão em água.

As imagens 2 μm x 2 μm apresentadas na **Figura 2.34** fornecem um maior pormenor da superfície dos filmes. Nestas, a comparação das imagens correspondentes a filmes de misturas com diferentes concentrações de oxetano permite concluir que o aumento da concentração de oxetano leva a uma melhor definição das estruturas fibrilares, isto é; parece existir uma melhor organização das cadeias de PEDOT em fibras com a concentração de oxetano. A rugosidade também diminuí progressivamente, até aos filmes “0,10 g/mL” para os quais se verifica um aumento, apesar do valor não superar o estimado para os filmes de PEDOT:PSS puro. Além disso, é possível notar uma maior organização dos domínios de PEDOT (estruturas fibrilares alongadas e interconectadas), especialmente nos filmes de 0,05 g/mL de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS identificado também como o filme que exibiu condutividade mais elevada na série de filmes preparados sem imersão em água. Para as concentrações acima de 0,05 g/mL, é possível notar que as estruturas fibrilares estão presentes, mas que não parecem tão interconectadas. Estas diferenças também são notórias nas imagens de fase correspondentes. Desta análise, sugere-se que as estruturas fibrilares observadas revelam cadeias de PEDOT ordenadas e a sua interconexão traduz uma malha polimérica em que o transporte de carga intercadeias é facilitado e a condutividade é aumentada.

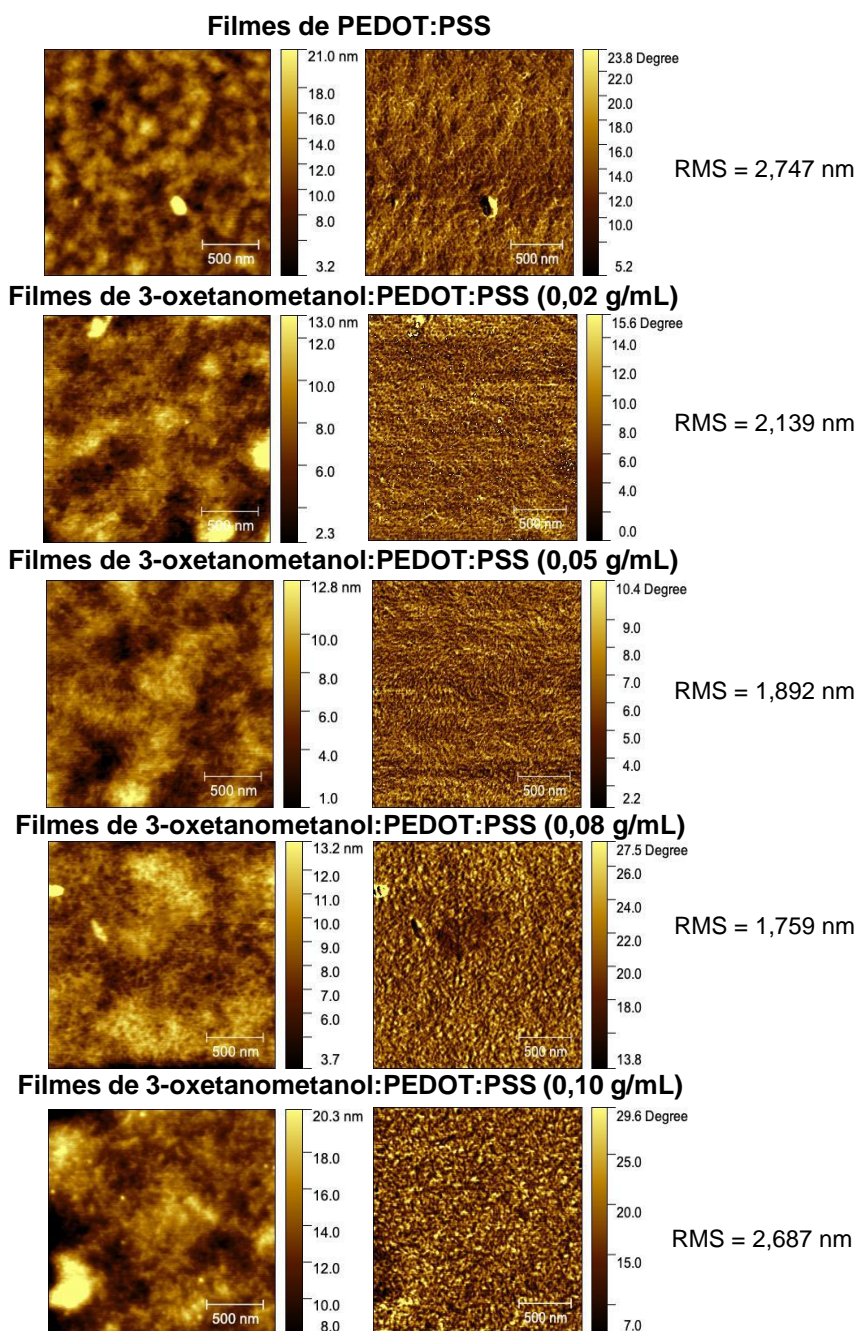


Figura 2.34 – Imagens ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “sem imersão” (filmes depositados por *spin-coating* em substratos de vidro) e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.

Analogamente, as imagens de AFM $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ dos filmes “com imersão” (**Figura 2.35**) permitem uma visualização com maior detalhe da superfície dos filmes. Comparando primeiramente os filmes “sem imersão” (**Figura 2.34**) com os “com imersão” (**Figura 2.35**), verifica-se que estes últimos apresentam valores de rugosidade média mais elevados e que as superfícies são mais «acidentadas» com aumento da distância entre os vales e os picos. Esta diferença pode ser devida à remoção de poliéter do filme, durante a imersão em água, que deixa os domínios de PEDOT mais expostos. Também é possível verificar que as estruturas fibrilares são mais evidentes, não só nas imagens de topografia, mas também nas imagens de fase. Na **Figura 2.35**, por

exemplo, para a concentração de 0,08 g/mL, a imagem de fase traduz, com muito boa definição, as estruturas fibrilares interconectadas a formar uma malha.

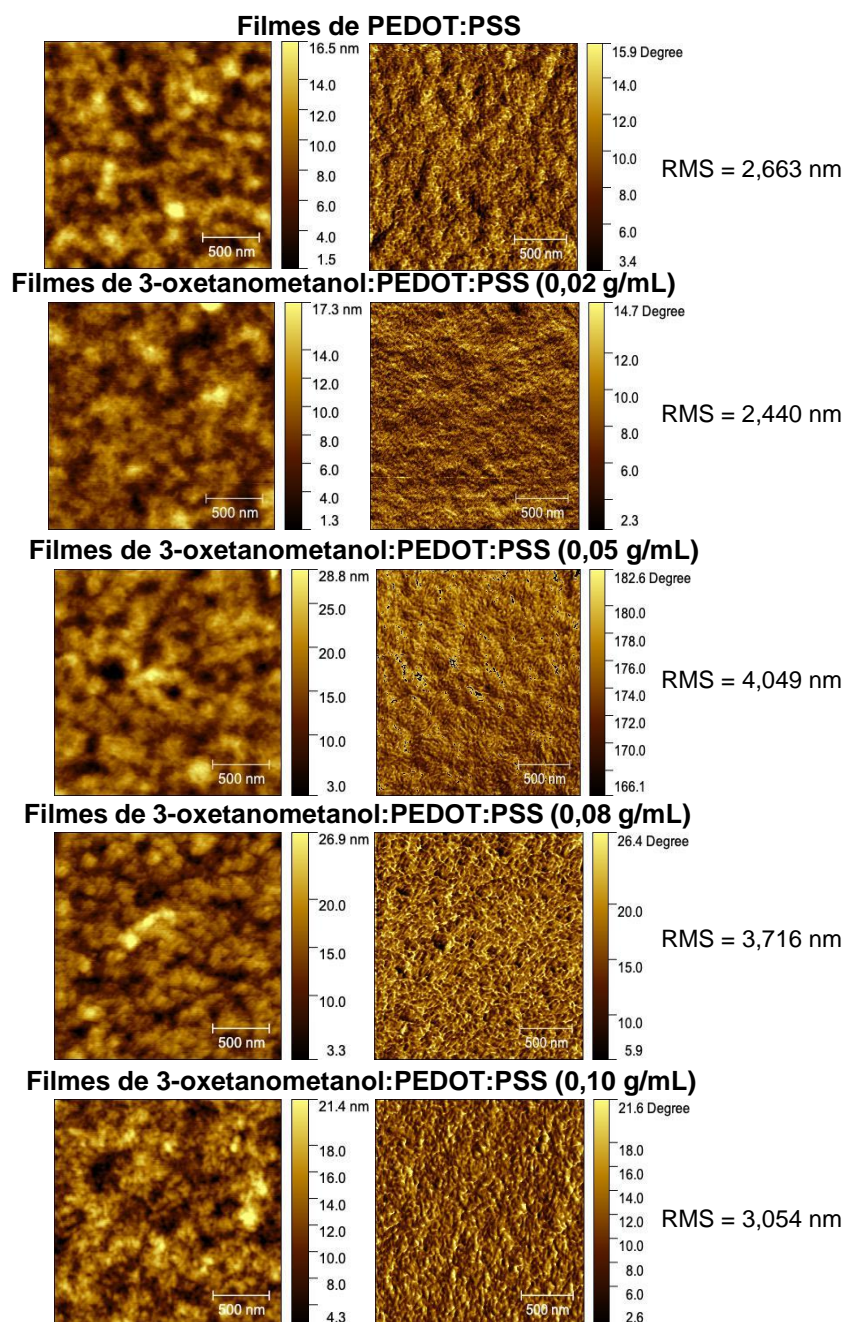


Figura 2.35 – Imagens (2 μm x 2 μm) de AFM de topografia (esquerda) e de fase (direita) dos filmes das misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “com imersão” (filmes depositados por *spin-coating* em substratos de vidro) e comparação com os filmes da dispersão pura de PEDOT:PSS.

Para finalizar, foi feita a análise de algumas linhas de perfil nos filmes de “0,08 g/mL” (3-oxetanometanol:PEDOT:PSS) preparados “sem e com” a etapa de imersão em água (**Figura 2.36**). Desta comparação, é possível notar que a linha de perfil da imagem de topografia do filme sem imersão em água apresenta um maior número de elevações quando comparado com a superfície dos filmes que sofreram

imersão em água. Quando comparamos os valores associados à altura dos picos nos filmes “sem e com imersão”, aproximadamente 9 e 17 nm, respectivamente, constata-se que os picos são mais altos, em geral, no filme que sofreu imersão em água, como já tinha sido observado a partir da comparação dos RMS. Quanto à largura típica dos picos nos filmes sem e com imersão em água, observa-se que a etapa de imersão leva a um aumento da largura típica dos picos, de 0,1 para 0,25 μm . Este aumento de largura pode traduzir uma maior aproximação das fibras fazendo com que se formem regiões mais largas onde estas se encontram agregadas.

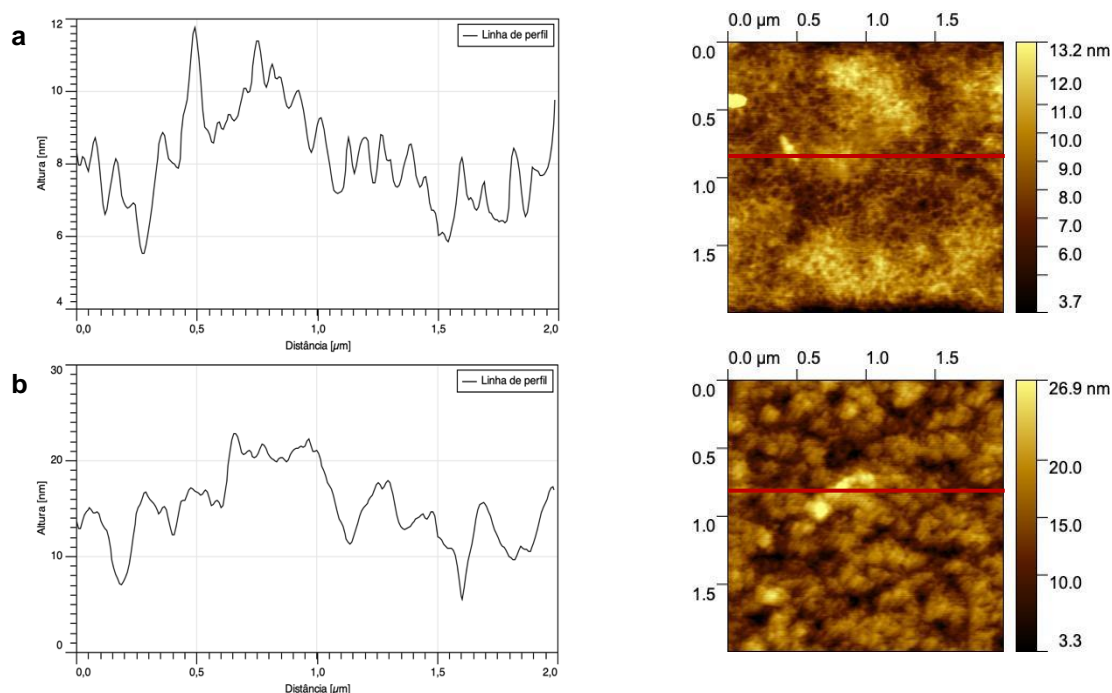


Figura 2.36 – Linhas de perfil das imagens ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) de topografia obtidas para os filmes de 0,08 g/mL de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS a) sem imersão em água e b) com imersão em água.

Em conclusão, a análise da morfologia da superfície, através de microscopia de força atômica, demonstrou que a adição de 3-oxetanometanol à dispersão de PEDOT:PSS favoreceu a formação de filmes mais estruturados, com maior densidade de estruturas fibrilares e redes mais interconectadas. Além disso, constatou-se que a adição da etapa de imersão em água ao processo de formação dos filmes origina filmes com menor densidade de grãos elevados (superfícies mais homogêneas) embora os filmes apresentem maior rugosidade. Estas diferenças observadas entre os filmes preparados “com e sem” imersão em água podem ser resultado da remoção de poliéter da superfície do filme, por dissolução na água.

2.1.4.8 Ângulo de contacto da gota

Para averiguar como é que as novas formulações se comportam, em termos de espalhamento no substrato, em relação à dispersão de PEDOT:PSS original, foi medido o ângulo de contacto da gota de uma mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) sobre substratos de vidro tratados segundo o protocolo usado para a preparação dos filmes estudados e este foi comparado com o ângulo medido para a dispersão de PEDOT:PSS pura. Para comparação, foi também realizada a análise da gota depositando gotas de 3-oxetanometanol puro. No estudo efetuado foram realizadas análises em dois substratos para cada líquido

adicionado de cada tipo. Assim, para cada valor na tabela foi utilizado um substrato, tratados com o respetivo tratamento de superfície descrito no ponto 2.1.2 i. Na **Tabela 2.5** estão representadas as médias dos ângulos de contacto medidos para as últimas 10 medidas, juntamente com a média do ângulo de contacto das duas gotas de cada fluido e na **Figura 2.37** estão reunidas fotografias das gotas depositadas.

Tabela 2.5 – Ângulos de contacto da gota das dispersões de PEDOT:PSS; 3-oxetanometanol e da mistura de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL).

Ângulo de Contacto (°)	PEDOT:PSS	3-oxetanometanol	3-oxetanometanol:PEDOT:PSS
Substrato1	38,770 ± 0,005	32,65 ± 0,01	34,880 ± 0,004
Substrato 2	50,130 ± 0,005	37,530 ± 0,005	32,96 ± 0,01
Média	46,0 ± 0,5	35,1 ± 0,2	33,92 ± 0,07

A partir da **Tabela 2.5**, observa-se que o ângulo de contacto da gota da mistura 3-oxetanometanol no substrato é menor que o ângulo da gota no caso da dispersão aquosa de PEDOT:PSS, o que demonstra que a adição do oxetano à dispersão de PEDOT:PSS melhora as propriedades de «molhabilidade» da dispersão e provoca maior espalhamento da gota. Também se observa que o 3-oxetanometanol tem maior facilidade de espalhamento face ao PEDOT:PSS, uma vez que apresenta ângulos de contacto menores. O substrato com o tratamento efetuado permite o espalhamento da dispersão de PEDOT:PSS, podendo, no entanto, destacar que o substrato 2 apresenta uma maior dificuldade de espalhamento face ao substrato 1. Esta evidência pode ser corroborada pelas imagens da **Figura 2.37**, onde se nota que a gota de PEDOT:PSS no substrato 1 tem uma forma mais achatada do que a apresentada para o substrato 2. A realização de um maior número de estudos permitiria provavelmente obter valores mais próximos para as tintas.

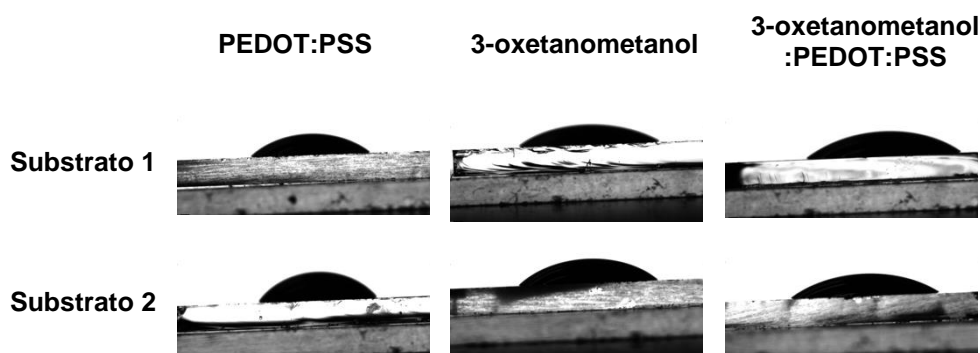


Figura 2.37 – Imagens obtidas após a deposição da gota sobre a superfície de contacto, para a dispersão de PEDOT:PSS, 3-oxetanometanol, e para a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS.

2.1.4.9 Substratos de Vidro vs. PET

Nesta subsecção é estudado o efeito da alteração do substrato utilizado para depositar os filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS pela técnica de *spin-coating*, de vidro para PET, nas propriedades mais

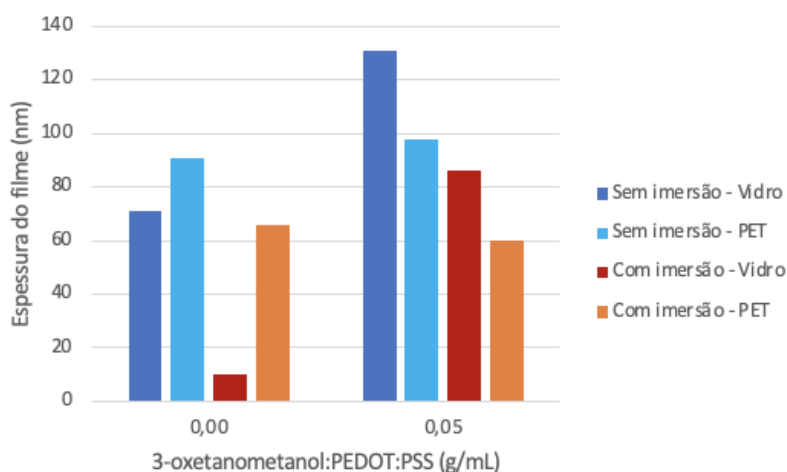
relevantes dos filmes, nomeadamente condutividade elétrica, resistência à água e morfologia da superfície. Na **Tabela 2.6**, estão apresentadas as condutividades obtidas para os filmes de PEDOT:PSS puro e de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), em substratos de PET e vidro.

Tabela 2.6 – Condutividade (S/cm) dos filmes obtidos por *spin-coating* de PEDOT:PSS e 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), “sem e com imersão em água”, em substrato de vidro e em PET.

Condutividade (S/cm)	PEDOT:PSS/vidro	PEDOT:PSS/PET	3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) vidro	3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) PET
Sem imersão	0,333 ± 0,004	0,228 ± 0,006	309 ± 4	361 ± 36
Com imersão	5,95 ± 0,02	2,24 ± 0,01	596 ± 34	682 ± 52

Como se observa, as condutividades obtidas para os filmes em PET são semelhantes às obtidas para os filmes depositados em substratos de vidro. Esta similaridade demonstra que a mistura com oxetano pode ser utilizada em superfícies mecanicamente flexíveis, como o PET, sendo apenas necessário a modificação do tratamento de superfície. É ainda de destacar que embora os filmes da dispersão de PEDOT:PSS original (sem oxetano) em PET apresentem uma condutividade mais reduzida face aos filmes análogos em vidro, a adição de oxetano à dispersão de PEDOT:PSS vem inverter esta relação, apresentando os filmes em PET maiores condutividades que os filmes análogos em vidro. Esta melhoria da condutividade dos filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com a alteração do substrato de vidro para PET verifica-se quer para os filmes “com imersão” quer para os filmes que não sofreram imersão em água, durante a sua preparação.

Em relação à espessura dos filmes, o gráfico da **Figura 2.38** mostra a espessura média dos filmes nos diferentes substratos.



Espessura (nm)	PEDOT:PSS/vidro	PEDOT:PSS/PET	3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) vidro	3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) PET
Antes da imersão	71 ± 2	91 ± 5	131 ± 4	98 ± 3
Depois da imersão	10 ± 2	66 ± 6	86 ± 2	60 ± 3

Figura 2.38 – Espessuras (em nm) de filmes da mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) e de PEDOT:PSS puro em substrato de vidro e em PET.

Na **Figura 2.38**, pode-se verificar que os filmes da dispersão de PEDOT:PSS puro depositados em substratos de vidro apresentam uma redução de espessura após a imersão em água muito mais significativa (86% do filme é removido com a imersão em água) do que os filmes de PEDOT:PSS puro depositados em PET (apenas 28% do filme é removido). Além disso, observa-se também que os filmes de PEDOT:PSS depositados em PET apresentam uma espessura superior face aos filmes depositados em vidro. Esta espessura mais elevada dos filmes depositados em PET, pode estar relacionada com a maior rugosidade da superfície de PET, pois a rugosidade da superfície tende a originar espessuras mais elevadas durante a deposição por *spin-coating* devido a melhorar a adesão da solução ao substrato.

Passando para os filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS constata-se que os filmes em vidro são mais espessos que os depositados em PET, ao contrário do verificado para os filmes de PEDOT:PSS puro. Observa-se também que estes filmes (de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS) apresentam perdas de espessura muito próximas, de aproximadamente 35 (filmes em vidro) e 39% (filmes em PET), quando imersos em água. Estes resultados demonstram que as misturas de 3-oxetanometanol com dispersão de PEDOT:PSS desenvolvidas são promissoras para produzir filmes em substratos flexíveis, permitindo obter filmes espessos e com boa resistência à água.

Por fim, os filmes depositados em substrato PET foram analisados por AFM, com o objetivo de averiguar se a alteração do substrato influencia a morfologia da superfície. A **Figura 2.39** reúne as imagens obtidas por AFM para os filmes “sem imersão em água” em substratos de PET, assim como as imagens obtidas para filmes análogos em vidro. Como se pode ver, existe uma grande diferença na morfologia da superfície entre os filmes depositados em PET e os filmes análogos depositados em vidro. Os filmes de PEDOT:PSS puro em PET apresentam uma superfície mais acidentada com domínios mais profundos que os observados nas imagens

do filme análogo em vidro, que apresenta uma superfície mais «suave» e regular. Nas imagens de AFM dos filmes da mistura com oxetano é também possível notar uma maior densidade de domínios elevados que a apresentada nos filmes em vidro. As imagens de fase correspondentes também dão conta da presença destes domínios que se revelam como grãos arredondados.

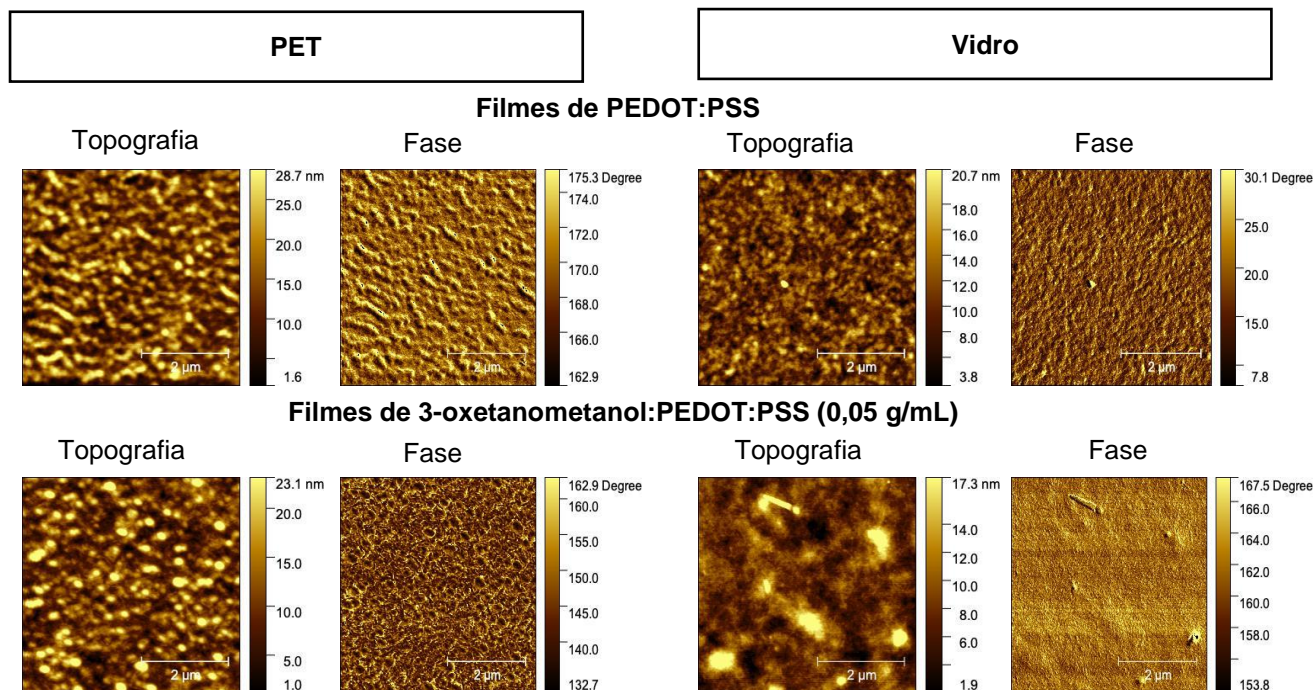


Figura 2.39 – Imagens (5 μm x 5 μm) de AFM de topografia e fase dos filmes de PEDOT:PSS puro e da mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) “sem imersão”, depositados em PET e em vidro, por *spin-coating*.

As imagens 2 μm x 2 μm apresentadas na **Figura 2.40** permitem analisar os filmes em PET com maior resolução. A esta escala menor, são mais evidentes os domínios elevados e arredondados no filme da mistura com oxetano, quer na imagem de topografia quer na imagem de fase. Este tipo de morfologia é muito diferente da observada para os filmes análogos em vidro, nos quais era possível observar estruturas fibrilares.

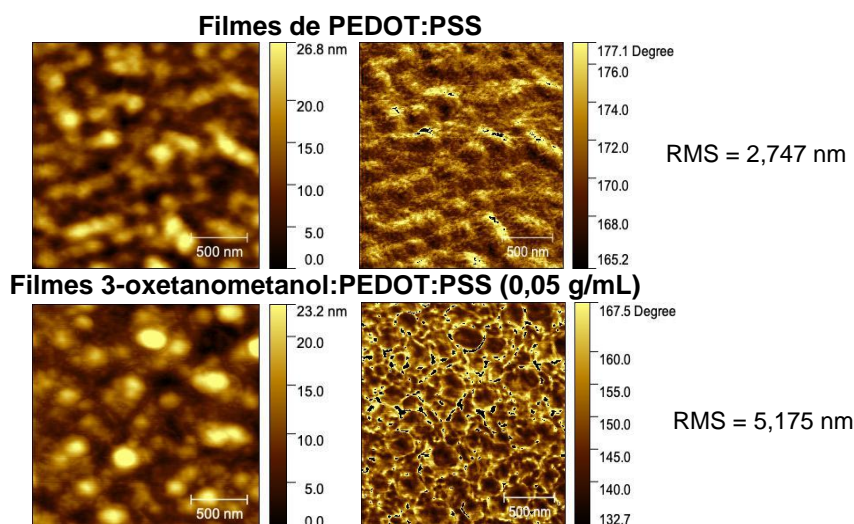


Figura 2.40 – Imagens (2 μm x 2 μm) de AFM de topografia (esquerda) e fase (direita) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) “sem imersão em água”, em substrato de PET e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.

Passando para os filmes preparados com imersão em água, cujas imagens se apresentam na **Figura 2.41**, observa-se que quer os filmes de PEDOT:PSS puro quer os filmes da mistura com oxetano apresentam superfícies menos acidentadas, isto é, os domínios elevados são menos pronunciados (mais baixos) e, por outro lado, a estrutura fibrilar é agora evidente, especialmente no caso do filme da mistura com oxetano.

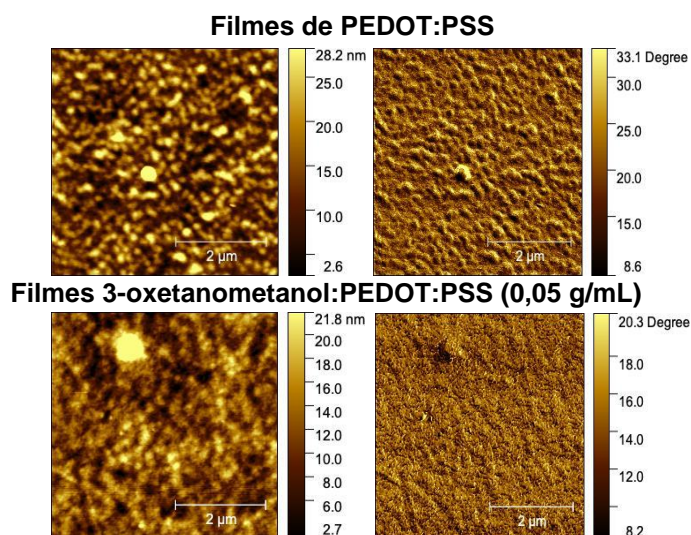


Figura 2.41 – Imagens (5 μm x 5 μm) de AFM de topografia (esquerda) e fase (direita) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) “com imersão em água”, em substrato de PET e comparação com os filmes de PEDOT:PSS puro.

Na **Figura 2.42**, que mostra imagens com maior resolução (menor escala), é mais notória a estrutura fibrilar dos filmes das misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, semelhante à observada nos filmes depositados em vidro, embora os filmes em PET apresentem rugosidade superior.

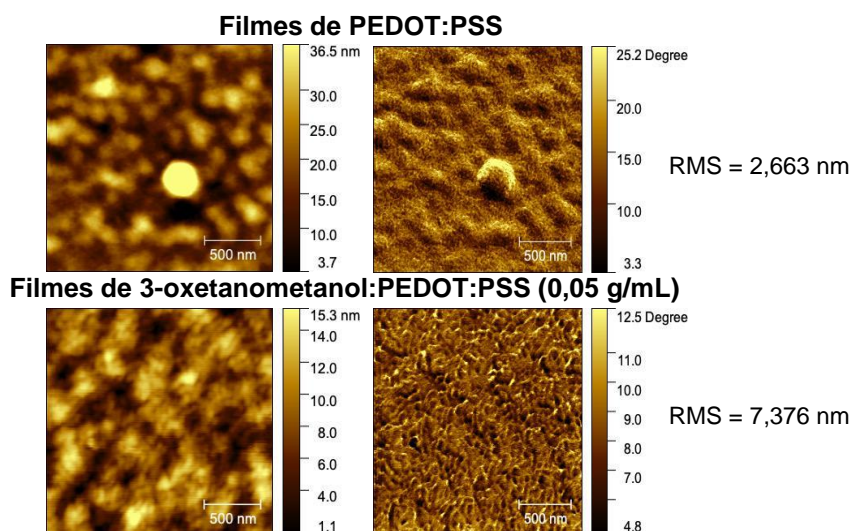


Figura 2.42 – Imagens (2 μm x 2 μm) de AFM de topografia (esquerda) e fase (direita) de filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), “com imersão em água”, em substrato de PET e comparação com filmes de PEDOT:PSS puro.

2.2 Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS depositados por impressão a jato

Dadas as vantagens que a técnica de impressão a jato apresenta, face ao *spin-coating*, os resultados apresentados de aumento de condutividade e estabilidade estrutural dos filmes preparados com as misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS por *spin-coating* motivaram a investigação de filmes análogos preparados pela técnica de impressão a jato.

2.2.1 Materiais

Foi preparada uma mistura de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com concentração 0,05 g/mL, conforme descrito em 2.1.2ii. Adicionalmente, foi utilizada uma tinta condutora comercial à base de PEDOT:PSS, PEDOT Orgacon IJ1005 ink, da marca AGFA, lote 5587424/17. Esta consiste numa dispersão de PEDOT:PSS com alguns aditivos que a tornam adequada para o processo de impressão. O PEDOT Orgacon foi utilizado numa primeira fase para perceber como se comportava uma tinta à base de uma formulação otimizada para impressão a jato e estabelecer as condições ótimas de impressão.

2.2.2 Procedimentos experimentais

O procedimento experimental para a produção dos filmes pelo método da impressão a jato pode ser dividido em 4 etapas:

- i) Preparação dos substratos;
- ii) Preparação da tinta condutora;
- iii) Impressão;
- iv) Secagem dos filmes

i) Preparação dos substratos: Foram utilizados quatro tipos de substratos para a impressão:

Lamelas de vidro (da marca Deltalab) previamente limpas em “solução piranha” e água, e depois secas com um fluxo de N_2 , de modo análogo ao realizado para os substratos de vidro usados para o *spin-coating*.

Substratos de vidro coberto com ITO estruturado. Estes substratos foram utilizados com o objetivo de medir a condutividade através dos segmentos/contactos de ITO, em alternativa ao método em que se usam quatro contactos de ouro termicamente evaporado (como descrito em 2.1.3.1) sobre o filme de PEDOT:PSS. Os substratos de ITO estruturado foram preparados da seguinte forma: partindo de substratos de vidro uniformemente cobertos por ITO (marca VisionTek Systems Ltd.) de área aproximadamente 2 cm x 2 cm, estes foram imersos em acetona (grau de pureza para HPLC) e colocados em ultrassons (equipamento JP Selecta, com frequência de 40 kHz) de modo a remover a camada fina de verniz protetor que reveste o ITO. Depois de identificada a face do vidro revestida com ITO recorrendo a um multímetro, foi desenhado, com um marcador, um quadrado com 14 mm x 14 mm, do lado contrário ao do ITO, para servir como auxílio à estruturação (*patterning*) do ITO. O objetivo dos passos que se seguiram foi a criação de 4 contactos de ITO para a medida de condutividade pelo método dos quatro contactos. Assim, em cada substrato, foram coladas 3 tiras de fita cola com 2 mm de largura sobre o ITO e na zona delineada pelo quadrado. A função da fita cola é a de máscara para o ITO, conforme esquematizado na **Figura 2.43** (na **Figura 2.43i** as tiras amarelas representam a fita cola e a zona a azul-claro, o ITO). De seguida, pintou-se todo o substrato com 2 camadas de verniz, cobrindo também os bordos da fita cola. Após a secagem do verniz, as tiras de fita cola foram removidas, deixando assim a descoberto o ITO nas regiões anteriormente cobertas pela fita-cola (**Figura 2.43ii** o roxo corresponde à camada de verniz).

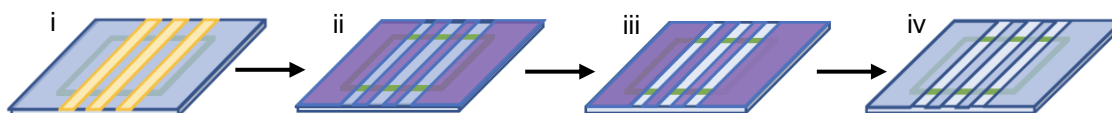


Figura 2.43 – Representação esquemática da criação dos 4 contactos de ITO.

No passo seguinte, removeu-se o ITO das zonas não cobertas pelo verniz, de modo a criar 4 segmentos de ITO com um espaçamento de 2 mm (largura da fita cola) entre si. Para isso, foi preparada uma solução de ácido clorídrico (HCl a 33% (Valente e Ribeiro Lda) em água numa tina (aproximadamente 10%, v/v) e os substratos, com a face do verniz para cima, foram mergulhados na solução. De seguida, esta foi aquecida até cerca de 150 °C. Após 5-6 min, os substratos foram testados individualmente quanto à remoção completa de ITO dos segmentos não protegidos. Para tal, os substratos foram mergulhados num copo com água, secos com papel eletrónico, e, com um multímetro verificou-se se havia corrente elétrica no interior dos segmentos. Se se verificasse corrente, os substratos eram mergulhados durante mais algum tempo na solução ácida. Com o ITO removido das zonas desejadas (**Figura 2.43iii**), os substratos foram lavados abundantemente com água destilada e, de seguida, foram colocados, com a face do verniz voltada para cima, num copo com acetona e colocados em ultrassons, para remoção do verniz. A acetona foi substituída várias vezes até se apresentar incolor. Depois de removido o verniz (etapa iv na **Figura 2.43**), os substratos foram colocados num suporte de

teflon dentro de um copo com água e detergente não iônico e colocados em a ultrassons durante 5 minutos. Decorrido este período, a solução com detergente foi substituída por água destilada pelo menos 10 vezes para eliminar o detergente. De seguida, os substratos foram imersos mais uma vez em acetona (grau de pureza para HPLC, Carlo Erba Reagents) durante 5 minutos em ultrassons e depois em isopropanol (grau de pureza para HPLC, Carlo Erba Reagents) também durante 5 minutos e em ultrassons, e por fim, os substratos foram secos com fluxo de azoto. No caso dos substratos não serem utilizados no mesmo dia da sua limpeza, os últimos dois passos, correspondentes à lavagem com isopropanol e secagem com fluxo de azoto, foram repetidos previamente à sua utilização.

Substratos de PET com ITO estruturado. Estes foram preparados a partir de PET revisto com ITO (marca VisionTek Systems Ltd.), de modo análogo ao descrito para os substratos de vidro com ITO estruturado.

Papel fotográfico. Este foi usado sem qualquer tratamento prévio.

ii) Preparação das tintas: Foi utilizada a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com concentração de 0,05 g/mL, uma vez que esta composição foi a que permitiu obter os filmes com condutividade mais elevada. À semelhança da preparação das misturas para a deposição por *spin-coating*, descrita em 2.1.2ii, o oxetano foi pesado numa caixa de luvas com atmosfera de azoto, e depois foi adicionado à dispersão PEDOT:PSS PH1000. As misturas resultantes foram agitadas durante 15 min e de seguida foram filtradas com filtros de acetato de celulose de 0,2 μm de diâmetro de poro (**Figura 2.44a**). A filtração das tintas à base de PEDOT:PSS é necessária e essencial uma vez as mesmas são tipicamente dispersões com agregados de diversas dimensões (e os orifícios de saída dos cartuchos da impressora são de dimensão bastante reduzida, gerando volumes de gota de 1 ou 10 μL). Por fim, a tinta filtrada foi injetada no saco interior do cartucho, como se mostra na (**Figura 2.44b**) e a «cabeça» do cartucho, que contém os orifícios dispensadores da tinta, foi ajustada. Foram utilizadas cabeças que dispensam volumes de gota de 10 μL e de 1 μL .

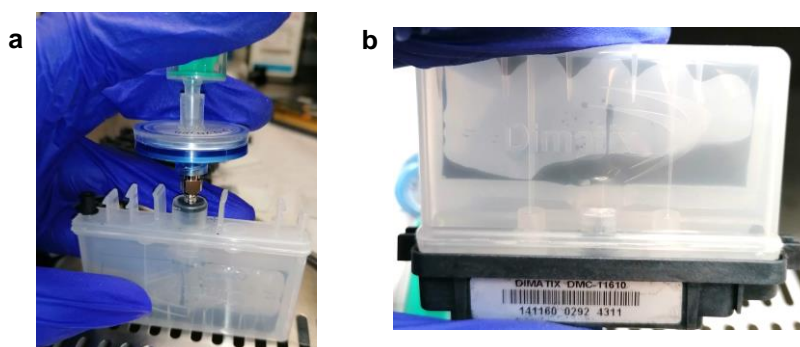


Figura 2.44 – a) Processo de filtração da mistura de PEDOT:PSS para impressão a jato, b) Cartucho com tinta pronto a ser utilizado.

É de salientar que todas as misturas à base de PEDOT:PSS, mesmo que filtradas imediatamente antes do enchimento do cartucho e a sua utilização, causaram problemas de entupimento recorrentes. No entanto, optou-se por não alterar a composição da tinta de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (com aditivos que pudessem melhorar a sua fluidez) uma vez que o objetivo principal da exploração da técnica de impressão a jato é o teste da aplicabilidade das novas formulações de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS a esta técnica e a comparação

das propriedades, em particular da condutividade, dos filmes obtidos com as dos preparados pelo método de *spin-coating*. Estes problemas de entupimento que se verificaram acabaram por limitar o número de impressões realizadas, pois os cartuchos disponíveis eram em número reduzido (cerca de 10) e as tentativas de recuperação dos mesmos, após entupimento, não foram muito eficientes.

iii) Impressão dos filmes: Utilizou-se uma impressora Dimatix Fujifilm DMP-2831. Nesta, o cartucho é inserido num suporte móvel que percorre o substrato onde se produz a impressão. Através de um software, é possível regular a diferença de potencial (voltagem) aplicada aos pequenos canais (orifícios) da cabeça do cartucho que controlam a formação das gotas e ainda ajustar a sua velocidade de libertação (é desejável que todas as gotas sejam libertadas com a mesma velocidade) e a sua direção (que deverá ser vertical para uma boa definição do padrão escrito). Contudo, a impressora utilizada tinha alguns problemas na câmara “*Drop watcher*”, o que dificultou estes passos de ajuste da forma e velocidade das gotas e também a visualização dos canais em funcionamento. A regulação destes parâmetros durante a impressão foi assim feita de um modo menos preciso, não tendo sido possível fazer um estudo das condições que afetam a impressão tão sistemático quanto o pretendido.

Após a introdução do cartucho no suporte, foi definido o padrão de impressão. Estes consistiram em quadrados de diferentes dimensões (5 mm x 5 mm, 10 mm x 10 mm e 14 mm x 14 mm). De seguida, o substrato é colocado no prato da impressora. Para isso, o substrato é preso ao prato por fita-cola colocada nos bordos enquanto é sujeito por sucção (através de um sistema de vácuo que a impressora inclui). Tal como referido em ii), foram utilizados quatro tipos de substrato, papel fotográfico; vidro; vidro revestido com ITO estruturado; e PET com ITO estruturado. O papel fotográfico foi utilizado apenas em estudos preliminares, devido à sua opacidade permitir uma melhor visualização da qualidade da impressão do que no caso do vidro transparente, uma vez que a tinta de PEDOT:PSS dá origem a padrões pouco corados. Uma vez demonstrado que o cartucho estava a funcionar satisfatoriamente com alguns canais, procedia-se à substituição do substrato, por vidro, vidro com ITO estruturado ou PET com ITO estruturado, para produzir filmes em substratos adequados às medidas de condutividade (no caso destes serem vidro «nu», foram depois depositados contactos de ouro sobre o filme, por evaporação térmica, de modo análogo ao realizado para os filmes obtidos por *spin-coating*). Assim, no papel fotográfico foram impressos apenas os quadrados com dimensões de 5 mm x 5 mm, de modo a não se desperdiçar muita tinta nos testes preliminares de condições de impressão. Os quadrados impressos de 10 mm x 10 mm foram utilizados para os estudos de condutividade em que o material do contacto foi ouro, enquanto que para o estudos em que os contactos foram de ITO, utilizaram-se os quadrados impressos de maior dimensão, 14 mm x 14 mm, por estes facilitarem a produção da superfície padronizada de ITO (a sua maior dimensão facilitou a colocação das tiras de fita cola na área do quadrado).

Após prender o substrato ao prato da impressora, foi definida a temperatura da cabeça do cartucho a 36 °C e a do prato do substrato a 40°C. Os valores de temperatura escolhidos para a tinta (na cabeça do cartucho) e para o substrato, são os indicados para uma fluidez adequada do PEDOT Orgacon e secagem rápida da impressão, respetivamente, segundo estudos anteriores realizados por Marques C. C.^[28] e Afonso M. *et al.*^[29]

As impressões iniciais em papel fotográfico permitiram observar que a utilização de um maior número de canais levava a um espaçamento muito significativo entre as linhas (escritas), como pode ser visto na **Figura 2.45**, na

impressão assinalada com um quadrado azul. Quando, no entanto, se seleccionava um menor número de canais, as linhas tornaram-se mais próximas, formando um filme mais homogéneo, a olho nu (**Figura 2.45**, impressão assinalada com um quadrado verde). Outro aspeto verificado foi que um maior número de canais em funcionamento, os filmes precisavam de menos tempo para serem produzidos. Com base nestas observações, foi estabelecido que se usariam sempre conjuntos de 3 canais para a impressão, de modo a obter filmes visualmente homogéneos. O conjunto de canais em cada impressão é, contudo, variável e é escolhido com base no software e a impressão prévia em papel fotográfico. Assim, selecionado um conjunto de 3 canais que permitisse produzir um quadrado no papel fotográfico, pressupunha-se que o conjunto estava apto para a impressão no substrato de vidro e o substrato era substituído de seguida. Não obstante, o entupimento de alguns dos canais durante impressão pode, mesmo assim, ocorrer por vezes e é difícil de detetar, pois resulta em padrões mais claros, mas com uma tonalidade muito semelhante.



Figura 2.45 – Filmes de PEDOT Orgacon impressos em papel fotográfico. Filme assinalado com quadrado azul representa um filme com espaçamento significativo entre as linhas. Filme assinalado com quadrado verde representa um filme mais compacto.

Após a definição destas condições, foi ainda necessário seleccionar o número de camadas, isto é; o número de vezes que o cartucho percorre o substrato «escrevendo» o padrão, tendo este variado entre 10 e 20, e o processo de limpeza dos orifícios, para o qual se escolheu a sequência “spit-purge-spit”, sendo esta realizada entre cada camada impressa. Por fim, foi seleccionada a posição do início da impressão e procedeu-se à impressão.

iv) Secagem dos filmes: Terminada a impressão, o substrato é colocado numa placa de aquecimento a 125 °C durante 10 min, para secagem.


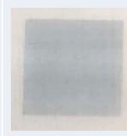
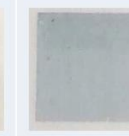
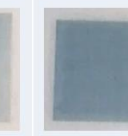
2.2.3 Resultados

Primeiramente, são apresentados os resultados do estudo efetuado para estabelecer o nº de camadas necessárias para obter filmes homogéneos e condutores depositados em vidro e as características dos filmes obtidos. A estabilidade dos filmes, em termos de condutividade medida ao longo do tempo, foi também averiguada e, por fim, são apresentadas as características dos filmes impressos em PET.

2.2.3.1 Efeito do número de camadas na qualidade dos filmes impressos

Para o estudo do efeito do nº de camadas impressas, foram impressos filmes sobre lamelas de vidro, utilizando como tinta o PEDOT Orgacon. A **Tabela 2.7** apresenta fotografias de alguns dos filmes impressos modificando o nº de camadas, entre 10 e 20, e as suas espessuras, medidas com o perfilómetro.

Tabela 2.7 – Espessuras (nm) e fotografia dos filmes impressos com PEDOT Orgacon com 10 e 20 camadas.

Tinta	PEDOT Orgacon			
Filme	1	2	3	4
Camadas	10		20	
Espessura	294 ± 15	307 ± 6	330 ± 22	623 ± 17
Foto				

Nas fotografias apresentadas, é notória uma clara diferença na coloração dos filmes impressos com 10 e 20 camadas, observando-se que os filmes impressos com 20 camadas são mais escuros. Não obstante, verifica-se uma variação significativa da espessura em filmes impressos com 20 camadas. Estes resultados estão provavelmente relacionados com o entupimento ou mau funcionamento dos *nozzles* durante a impressão ou até mesmo ao número de *nozzles* a funcionar ser inferior ao seleccionado, devido à pouca eficácia da ferramenta usada para seleccionar os *nozzles* na impressora (*Drop watcher*). Contudo, todos os filmes se apresentam homogéneos ao longo do substrato e os quadrados impressos estão bem definidos.

A morfologia da superfície dos filmes impressos, analisada por AFM, é apresentada na **Figura 2.46**.

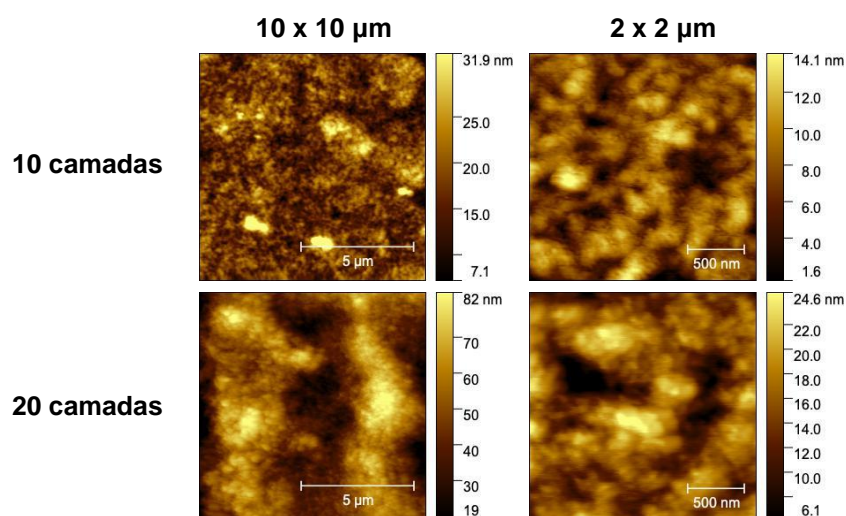


Figura 2.46 – Imagens (10 µm x 10 µm e 2 µm x 2 µm) de AFM de topografia dos filmes de PEDOT Orgacon com 10 e 20 camadas.

Como se observa, os filmes de 10 camadas apresentam uma superfície mais homogénea, com RMS de 2,172 nm face aos filmes de 20 camadas cujo RMS é de 3,659 nm. Por outro lado, as imagens de topografia 2 μm x 2 μm dos filmes de 10 camadas também mostram com maior definição estruturas fibrilares, atribuídas a cadeias de PEDOT ordenadas. Em resultado, estabeleceu-se em “10” o número de camadas mais adequado a utilizar nas impressões das tintas à base de PEDOT:PSS.

2.2.3.2 Filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS

Foram impressos filmes da mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS, com 10 camadas, sobre substratos de vidro, conforme descrito em 2.2.2iii. A condutividade elétrica foi medida nestes filmes utilizando o método de 4 contactos, para o qual foram depositados 4 contactos de ouro por evaporação térmica, de modo análogo ao realizado para medir a condutividade em filmes depositados por *spin-coating*. Contudo, os valores de condutividade obtidos foram muito díspares para filmes análogos e, por outro lado, em muitos casos, incluindo filmes de PEDOT:PSS puro (para os quais se tinham medido condutividades de cerca de 0,3 S/cm nos filmes depositados por *spin-coating*), obtiveram-se valores demasiado elevados, acima de 1000 S/cm ou até mesmo superiores a 2000 S/cm.

Assim, para interpretar os valores demasiadamente elevados de condutividade colocou-se a hipótese de que durante o processo de deposição do ouro teria ocorrido difusão de átomos de ouro para o interior do filme e se teriam formado filamentos metálicos. De facto, os filmes impressos, parecem ter uma textura homogénea, no entanto, quando observados com alguma ampliação mostram algum espaçamento entre as linhas impressas. Tal pode ser observado na **Figura 2.47**, em que se utilizou a câmara de ampliação do perfilómetro para observar um filme de PEDOT Orgacon, PEDOT:PSS e de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS. Além disso, deve-se considerar que a impressão a jato consiste na ejeção da tinta na forma de gotículas, e por isso, a uma escala muito pequena, as linhas escritas podem não ser contínuas, se não ocorrer a sobreposição das gotas. Assim, é possível, que átomos de ouro se difundam no filme e preencham tais espaços vazios.

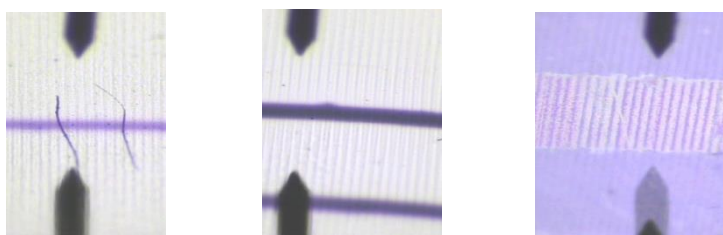
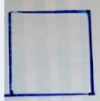



Figura 2.47 – Fotografias dos filmes impressos com PEDOT Orgacon (esquerda), PEDOT:PSS (meio) e 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (direita), utilizando a câmara do perfilómetro.

Face a este problema em medir a condutividade «real» dos filmes impressos, decidiu-se usar contactos metálicos, para a medida dos 4 contactos, cuja deposição não recorresse ao método de evaporação térmica. Assim, usaram-se substratos com ITO estruturado (com 4 contactos de ITO), previamente preparados, como descrito em 2.2.2. Sobre estes substratos, foram utilizadas as mesmas condições de impressão, isto é; 10 camadas, 3 nozzles, prato do substrato a 40 °C e cartucho a 36 °C.

Devido à escassez de cartuchos nesta fase do trabalho, sobre estes substratos com ITO estruturado, imprimiram-se apenas 2 filmes de 10 camadas cada, com a tinta 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), uma vez que esta mistura é o objeto principal de estudo. Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na **Tabela 2.8**. Nas fotografias dos filmes impressos observa-se o quadrado, traçado na face oposta à do ITO, que serviu de referência para a impressão.

Tabela 2.8 – Condutividades (S/cm), espessuras (nm) e fotografia dos filmes impressos com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) sobre substratos de vidro com ITO estruturado.

Filme	1	2
Camadas	10 Sem imersão	10 Sem imersão
Condutividade (S/cm)	1,306 ± 0,005	1,57 ± 0,03
Espessura (nm)	150 ± 13	178 ± 24
Foto		





Na **Tabela 2.8** constata-se que os valores de condutividade obtidos para os dois filmes preparados nas mesmas condições são semelhantes entre si e muito inferiores aos obtidos para os filmes em que se usaram contactos de ouro evaporado. Conclui-se assim que o ITO estruturado é adequado como contacto elétrico para a medida da condutividade pelo método dos 4 contactos.

Contudo, os valores de condutividade muito inferiores aos obtidos com a mesma mistura depositada por *spin-coating* sugerem uma «perda» acentuada de condutividade quando se usa a impressão de jato de tinta. Esta «perda» de condutividade poderá ser resultado da ação conjunta ou isolada de dois parâmetros: a espessura e as condições de impressão. Em relação à espessura, como já referido, os filmes impressos não são compactos, isto é; são formados por riscas com algum espaçamento entre si. Assim sendo, a espessura medida não é representativa da espessura do filme que contribuiu para a corrente elétrica, encontrando-se muito sobrevalorizada. A inflação das espessuras foi desta forma considerada um dos fatores que conduziu aos valores baixos de condutividade obtidos para os filmes impressos.

A outra possível causa para os valores de condutividade contrastantes com os dos filmes obtidos por *spin-coating*, está associada às condições de impressão, nomeadamente da temperatura do substrato e da tinta, uma vez que estas são diferentes na deposição por *spin-coating*. Assim, colocou-se a hipótese de que a temperatura durante o processo de impressão – cartucho a 36 °C e substrato a 40 °C – pudessem provocar evaporação do 3-oxetanometanol. Com o objetivo de testar esta hipótese, foram realizadas impressões com a mesma mistura, mas mantendo o prato do substrato e o cartucho à temperatura ambiente e, adicionalmente, foram impressos filmes de uma mistura com maior concentração de 3-oxetanometanol (0,10 g/mL), também mantendo o cartucho e substrato à temperatura ambiente, com vista a maximizar a quantidade de oxetano que

reside no filme durante a impressão. Na **Tabela 2.9** estão apresentadas as características dos filmes impressos com o prato do substrato e o cartucho à temperatura ambiente.

Tabela 2.9 – Condutividade (S/cm), espessura (nm) e fotografias dos filmes impressos com as misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “0,05 g/mL” e “0,10 g/mL” em substratos de vidro com ITO estruturado.

Filme	1	2	3	4
Concentração (g/mL)	0,5			0,10
Camadas	10 Sem imersão			
Condutividade (S/cm)	44,10 ± 0,06	89,19 ± 0,02	10,93 ± 0,02	91,68 ± 0,06
Espessura (nm)	185 ± 7	161 ± 9	94 ± 7	253 ± 19
Foto				

Observa-se que com a mistura mais concentrada em 3-oxetanometanol, obteve-se um filme mais espesso, mas cuja condutividade se assemelha à dos filmes mais condutores impressos com a mistura “0,05 g/mL”. O aumento da espessura pode estar associado ao aumento do teor de oxetano, tal como se verificou nos filmes depositados por *spin-coating*, contudo, também pode ser devido ao número de *nozzles* que funcionaram corretamente durante a impressão (que não é possível controlar). Analisando os valores de condutividade, verifica-se um aumento significativo face aos obtidos para os filmes impressos a temperatura mais alta, contudo, os valores de condutividade são bem inferiores aos calculados para os filmes das mesmas misturas, mas depositados por *spin-coating*, conforme apresentado em 2.1.4.1. e na **Tabela 2.10**.

Tabela 2.10 – Condutividades (S/cm) e espessuras dos filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL e 0,10 g/mL) depositados por impressão a jato e por *spin-coating*, e comparação com o filme de PEDOT:PSS puro depositado por *spin-coating*.

Filme	Método	Condições	Condutividade (S/cm)	Espessura média (nm)
3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL)	Impressão a jato	10 camadas	1,306 ± 0,005	150 ± 13
		Cartucho 36 °C Substrato 40 °C		
3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL)	Impressão a jato	10 camadas	89,19 ± 0,02	161 ± 9
		Cartucho t.a. Substrato t.a.		
3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,10 g/mL)	Impressão a jato	10 camadas	91,68 ± 0,06	253 ± 18
		Cartucho t.a. Substrato t.a.		
3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,10 g/mL)	<i>Spin-coating</i>	-	279 ± 11	146 ± 3
3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL)	<i>Spin-coating</i>	-	309 ± 4	131 ± 4
PEDOT:PSS	<i>Spin-coating</i>	-	0,333 ± 0,004	71 ± 2

Da comparação, conclui-se que se obtêm filmes mais condutores (cerca de 3 vezes mais) e, em geral, mais finos pelo método de *spin-coating*. Contudo, é de salientar, que se obteve um aumento de condutividade assinalável face aos filmes de PEDOT:PSS depositados por *spin-coating*, o que demonstra que o efeito de dopante do 3-oxetanometanol na dispersão de PEDOT:PSS também ocorre quando a mistura é depositada por impressão a jato.

2.2.3.2 Estabilidade dos filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS

À semelhança do que foi feito para os filmes produzidos pelo método do *spin-coating*, também se averiguou a estabilidade dos filmes obtidos pelo método da impressão a jato, em termos da sua condutividade, ao longo de vários dias. Assim, a condutividade de três filmes impressos com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) foi medida ao longo de cerca de 2 meses e em intervalos de cerca de 7 dias, durante os quais os filmes foram mantidos ao ar e à temperatura ambiente. Os resultados encontram-se listados na **Tabela 2.11**. Como se pode notar, os filmes em estudo apresentam condutividades iniciais diferentes, o que pode ser justificado pelo erro associado ao cálculo das condutividades devido à incerteza na espessura (como referido, os filmes impressos não são compactos, pelo que a espessura medida pelo perfilómetro não traduz a verdadeira espessura da camada de material ao longo de toda a área impressa)

Tabela 2.11 – Condutividade (S/cm) ao longo do tempo dos filmes impressos com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS expostos ao ar.

Estabilidade (dias)	Filme 1	Filme 2	Filme 3
1	44,10 ± 0,06	89,19 ± 0,02	10,93 ± 0,02
16	27,037 ± 0,006	38,03 ± 0,01	2,315 ± 0,004
22	22,86 ± 0,05	38,03 ± 0,07	2,101 ± 0,006
30	22,14 ± 0,03	28,49 ± 0,05	2,003 ± 0,003
37	22,388 ± 0,006	29,720 ± 0,007	2,052 ± 0,003
44	21,67 ± 0,02	28,22 ± 0,04	1,935 ± 0,005
51	21,58 ± 0,03	28,47 ± 0,03	1,913 ± 0,004
57	21,56 ± 0,01	27,98 ± 0,05	1,885 ± 0,006

O gráfico da **Figura 2.48** também apresenta a variação da condutividade observada.

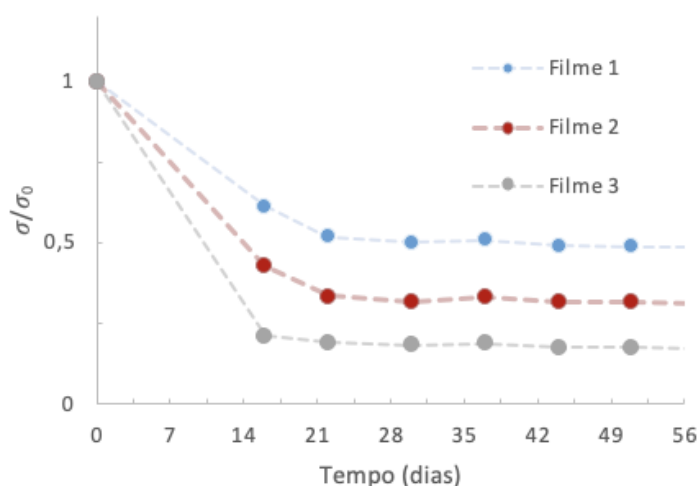


Figura 2.48 – Condutividade (normalizada aos valores iniciais) dos filmes impressos das misturas com 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) expostos ao ar (o tracejado é apenas para facilitar a compreensão do gráfico).



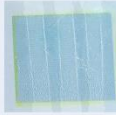
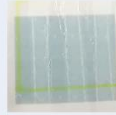
Como se pode verificar na **Tabela 2.11** e na **Figura 2.48**, todos os filmes sofrem um decréscimo acentuado da condutividade nos primeiros 15 dias, e depois a queda na condutividade é menos significativa, sendo $\approx 10\%$ entre os dias 16 e 21 dias, e mantendo-se mais ou menos constante a partir dos dias 22 ou 30. Ao fim de quase 2 meses, os filmes 1, 2 e 3 apresentam respetivamente 49, 31 e 17% da condutividade inicial.

2.2.3.3 Filmes em substratos de PET

O efeito da modificação do substrato, de vidro (estruturado com ITO) para PET (estruturado com ITO também) na condutividade e espessuras de filmes produzidos pelo método da impressão a jato foi também estudado.

Para tal, usou-se a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS(0,05 g/mL), por esta ser representativa das misturas que permitem obter filmes homogêneos com condutividade elevada. Foram feitas impressões de 10 camadas e o prato do substrato e do cartucho foram mantidos à temperatura ambiente. Na **Tabela 2.12**, estão apresentados os resultados obtidos para os filmes impressos com a referida mistura sobre PET e a sua comparação com os filmes análogos depositados em vidro, apresentados anteriormente, em 2.2.3.2.

Tabela 2.12 – Condutividades (S/cm), espessuras (nm) e fotografias dos filmes impressos com a mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL), depositados em PET com ITO estruturado e a sua comparação com filmes análogos depositados em vidro com ITO estruturado.

	3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) vidro		3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) PET	
	Filme 1	Filme 2	Filme 1	Filme 2
Condutividade (S/cm)	44,10 ± 0,06	89,19 ± 0,02	1,46 ± 0,05	19,77 ± 0,08
Espessura (nm)	185 ± 7	161 ± 9	1025 ± 46	693 ± 43
Foto				

Olhando primeiramente para as fotografias, é evidente a maior coloração dos filmes depositados em PET em relação aos filmes em vidro. Esta diferença de coloração está de acordo com as espessuras significativamente mais altas que foram medidas nos filmes depositados em PET. Contudo, a condutividade dos filmes depositados em PET é muito inferior, observando-se que um dos filmes apresenta condutividade próxima à do PEDOT:PSS puro.

Estes resultados para os filmes impressos, em termos do efeito da modificação do substrato de vidro para PET na condutividade e na espessura dos filmes, são contrastantes com os obtidos para os filmes depositados por *spin-coating*, em que não se observou uma diminuição da condutividade nos filmes em PET nem alteração significativa da espessura, em comparação com os filmes em vidro. É de salientar, que ambos os substratos, vidro e PET, estão cobertos com ITO em grande parte da sua extensão, pelo que as diferenças encontradas entre a espessura dos filmes são difíceis de interpretar. É possível que a maior rugosidade da superfície do PET em relação ao vidro origine filmes mais espessos, mas por outro lado, não podemos excluir as dificuldades técnicas em controlar o nº de camadas efetivamente impressas ou o nº de *nozzles* que funcionam em cada impressão. Este controlo deficiente destes parâmetros de impressão pode levar a que mais tinta seja ejetada e consequentemente se obtenham filmes mais espessos.

2.4 Aplicações de filmes de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS em transístores eletroquímicos

A demonstração de filmes da mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS com condutividade elevada (em relação a filmes de PEDOT:PSS puros) e depositados pela técnica de jato de tinta motivou a exploração da mistura, como tinta condutora, no fabrico de transístores utilizando a impressora Dimatix. Estes foram testados como

transistores eletroquímicos, utilizando como eletrólito PBS (solução tampão “Salina Fosfato”) e uma solução aquosa de cloreto de potássio.

2.4.1 Materiais

Utilizou-se uma mistura de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “0,05 g/ml” preparada como descrito em 2.1.2ii. A solução tampão PBS (pH 7,4, líquido, ajustado para cultura de células) foi adquirida à Sigma-Aldrich.

2.4.2 Procedimentos experimentais

A produção dos transistores envolveu 4 etapas:

- i) Preparação dos substratos;
- ii) Preparação da tinta;
- iii) Impressão;
- iv) Secagem dos filmes.

i) Preparação dos substratos: Os substratos utilizados foram lamelas de vidro (da marca Deltalab), que foram previamente limpas e tratadas seguindo o mesmo protocolo que o descrito na secção 2.2.2. (etapa i).

ii) Preparação da tinta: A mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) foi preparada como descrito em 2.2.2 (etapa ii).

iii) Impressão: A impressão foi realizada em condições análogas às descritas em 2.2.2. (etapa iii), e mantendo o substrato e o cartucho à temperatura ambiente, tendo-se impresso padrões com 10 e 15 camadas. O padrão impresso, apresentado na **Figura 2.49** consistiu num quadrado de 10 mm x 10 mm, que funcionará como porta, e numa outra parte formada por dois quadrados ligados por um canal, que funcionam como fonte e dreno. As duas partes encontram-se separadas por 500 micrómetros. No total foram impressos 4 transistores.

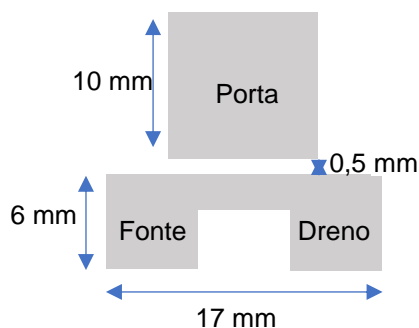


Figura 2.49 – Representação esquemática das dimensões do transistor produzido com a impressora Dimatix Fujifilm DMP-2831.

iv) Secagem dos filmes: Terminada a impressão, o substrato é colocado numa placa de aquecimento a 125 °C durante 10 min, para secagem.

Caracterização do transístor: Para a caracterização do desempenho do transístor utilizou-se um analisador de impedância HP 4192A LF com uma frequência fixa de 1 kHz. Para a medição da impedância, foi colado um contentor (produzido numa impressora 3D) sem fundo para reter o eletrólito líquido. Os eletrólitos utilizados foram PBS e uma solução aquosa saturada de KCl. Por fim, foi colada tinta de prata em cima de cada um dos contactos (fonte, dreno e porta) para que as sondas de medida não danificassem a superfície do transístor (**Figura 2.50**).



Figura 2.50 – Contentores e contactos de prata depositados sobre os contactos fonte, dreno e porta, utilizados para a medição da impedância.

Uma vez introduzido o eletrólito no contentor e recorrendo a dois Source Meters Keithley 2400 e um Analisador de Parâmetros de semicondutores HP 4140B, foram determinadas as curvas de transferência e as características de saída do transístor. As curvas características de saída foram determinadas utilizando o primeiro e terceiro quadrante da análise I-V, ou seja, com tensões de porta positivas (entre 0 e 2 V) e tensões de drenagem negativas ou positivas (de 0 a -1 V ou 0 a 1 V).

2.4.3 Resultados

Os transístores produzidos encontram-se representados na **Figura 2.51**. Os transístores “1” e “2” foram ambos impressos com 10 camadas, enquanto os transístores “3” e “4”, com 15 camadas.

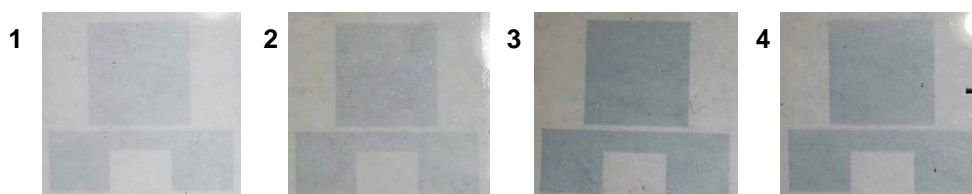


Figura 2.51 – Transístores impressos com 10 (1 e 2) e 15 camadas (3 e 4).

Para testar a eficácia do padrão impresso como transístor, foram determinadas as características I-V na ausência de eletrólito. Para tal, aplicou-se uma pequena tensão ao elétrodo porta e foi medida a corrente entre

a fonte e o dreno. Como foi dito anteriormente, no padrão impresso, a porta encontra-se eletronicamente separada do dreno e da fonte por uma distância de 500 μm e como tal a tensão aplicada à porta (V_P) não deverá influenciar a corrente medida entre a fonte e o dreno. O comportamento obtido é apresentado nos gráficos da **Figura 2.52** que mostra a corrente medida entre a fonte e o dreno (quando se varia a tensão no dreno) para tensões aplicadas à porta a variar entre 0 e -0,6 V (transistor 1) e entre 0 e 1 V (transistor 3). Como se verifica, as curvas de corrente para diferentes V_P encontram-se sobrepostas, o que mostra que a variação da corrente é independente da tensão aplicada à porta.

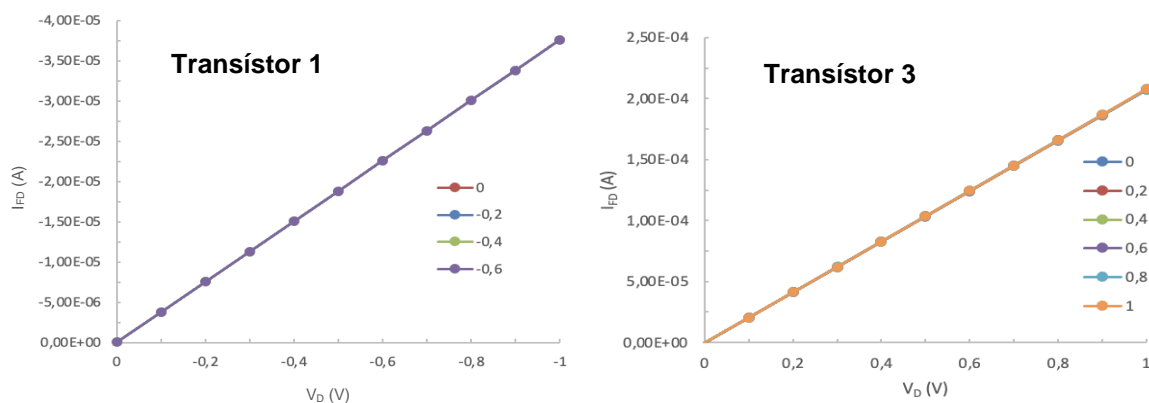


Figura 2.52 – Curvas características obtidas para o transistor “1” com V_P a variar entre 0 e -0,6 V e para o transistor “3” com V_P a variar entre 0 e 1 V.

Como foi descrito em 1.11, no caso particular do transistor preparado, o canal que liga a fonte e o dreno é formado por PEDOT:PSS e fica eletronicamente separado da porta (também formada por PEDOT:PSS) mas ligado ionicamente a esta, através do eletrólito. Assim, é esperado que a corrente entre a fonte e o dreno seja modulada pela tensão aplicada à porta (ao contrário da situação em que não existe eletrólito) de acordo com a reação de oxidação-redução, apresentada em 1.11.

Assim, testou-se o transistor “1” com o contentor de menores dimensões (a vermelho na **Figura 2.50**) e com as duas soluções eletrolíticas: PBS e KClaq. No entanto, não se observou modulação da corrente entre a fonte e o dreno com a tensão aplicada à porta, isto é; a variação da corrente era independente da tensão aplicada, de modo semelhante ao apresentado para o transistor na ausência de eletrólito. Colocada a hipótese de que a cola usada para sustentar o contentor no transistor tivesse um efeito bloqueador do canal, adaptou-se o contentor de maiores dimensões (a cinza na **Figura 2.50**). Com este contentor maior, usou-se a solução de KCl e testaram-se os transistores “3” e “4” (não foi possível utilizar o “2” devido a uma colagem imperfeita do contentor), tendo sido o transistor “4” imerso previamente em água (2 vezes em água pura) e depois seco a 125 °C durante 10 minutos. O objetivo da imersão em água deste transistor foi de averiguar o comportamento do filme de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS “com imersão”, tendo em conta que estes filmes deverão ser mais condutores e possuir uma composição e morfologia diferente à superfície, nomeadamente deverão apresentar menor densidade de grãos de poliéter, conforme discutido em 2.1.4.7.

Como se observa pela **Figura 2.53**, ambos os transistores apresentaram modulação da corrente, nomeadamente para variações da tensão aplicada à porta entre 0 a 2 V. A corrente medida entre a fonte e o dreno diminui com o aumento da tensão aplicada à porta. Este comportamento é entendido à luz da equação

apresentada em 1.11, que traduz a «desdopagem» do PEDOT, com a introdução de catiões do eletrólito (que acontece para V_P positiva). É de notar que no caso do transístor “3”, as curvas de corrente para V_P entre 1,2 e 2 V encontram-se sobrepostas, pelo que apenas foi traçada a curva correspondente a 2 V. Isto indica que a partir de $V_P = 1,2$ V, a corrente fonte-dreno mantém-se praticamente constante.

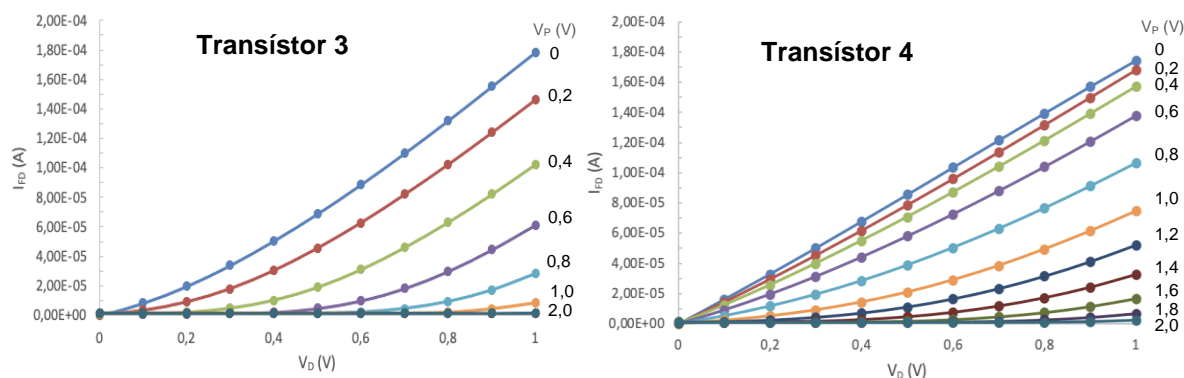


Figura 2.53 – Curvas características obtidas para os transístores “3” e “4” com eletrólito de KCl.

Na **Figura 2.54** apresentam-se as curvas de transferência dos respetivos transístores, isto é a corrente entre a fonte e dreno em função de V_P , quando a tensão no dreno é mantida constante, e variando o sentido do varrimento de V_P . Como se pode ver, o transístor “3” apresenta melhor modulação da corrente, pois ocorre uma maior variação da corrente para um intervalo menor de V_P . Também se observa histerese no caso do transístor “3”. Esta pode estar associada à movimentação de iões no canal com mobilidade reduzida.

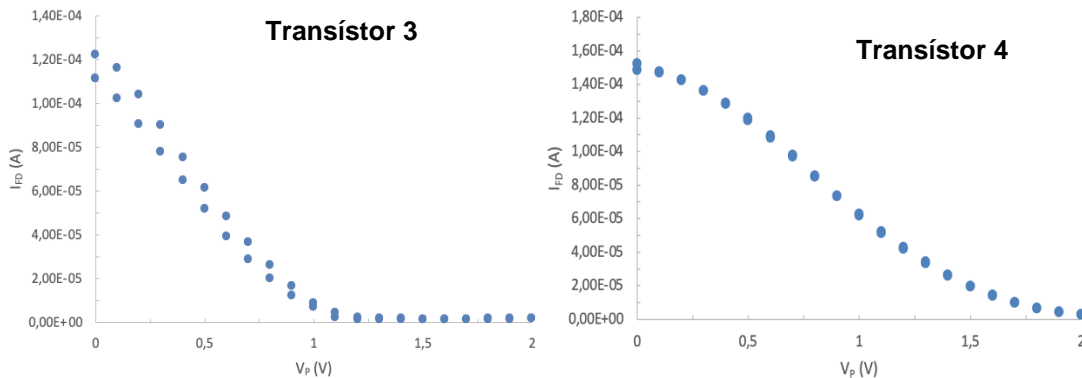


Figura 2.54 – Curvas de transferência para os transístores “3” e “4” com solução eletrolítica de KCl.

Para o transístor “4”, foi também investigado se a variação da do sinal da tensão aplicada ao dreno (de positiva para negativa) teria impacto no funcionamento do transístor. Assim, obtiveram-se as curvas características apresentadas na **Figura 2.55**. Como se pode observar, a corrente entre a fonte e o dreno diminui com o aumento da tensão aplicada à porta, como esperado e tal como verificado para V_D positivas. As curvas de transferência mostram menor modulação da corrente, uma vez que a corrente sofre uma variação menor para o mesmo intervalo de V_P .

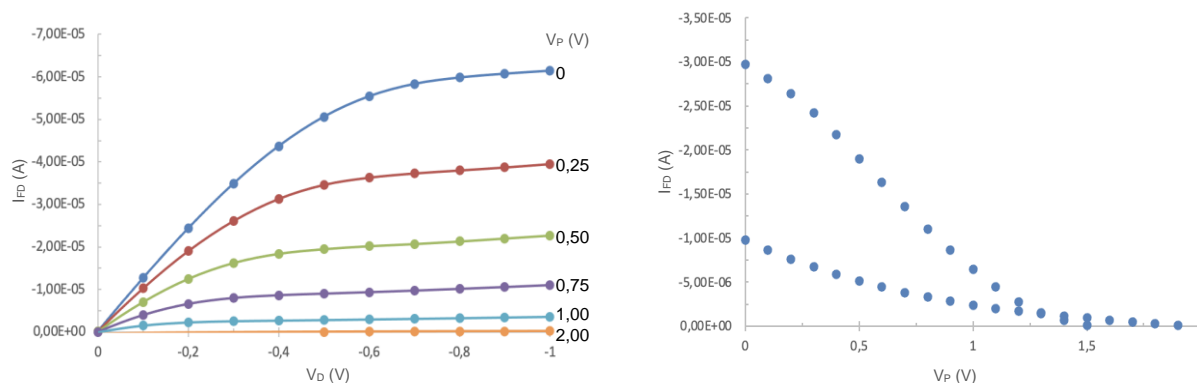


Figura 2.55 – Curva característica (esquerda) e de transferência (direita) obtidas para o transistor “4” com eletrólito de KCl, para tensões de dreno negativas.

Para finalizar, procedeu-se ao estudo de estabilidade do desempenho do transistor “4” ao longo do tempo. Para tal, foi colado um vidro sobre o contentor para evitar que a solução eletrolítica fosse afetada pela humidade ou o solvente evaporasse. Contudo, ao fim de 24 horas, as características do transistor sofreram uma grande alteração, apresentando-se mesmo como erráticas e revelando correntes de fuga no canal entre a fonte e o dreno (corrente não nula para tensões nulas no dreno), como se apresenta na **Figura 2.56**.

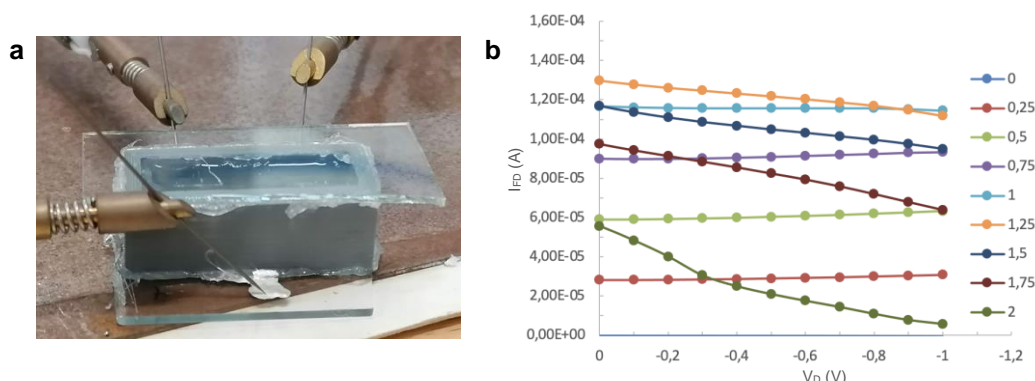


Figura 2.56 – a) Montagem para medir as curvas característica do transistor “4” ao longo do tempo; b) curvas características obtidas para o transistor “4” com solução eletrolítica de KCl, ao fim de 24h.

Esta instabilidade nas características do transistor pode ser causada pela difusão da cola do contentor para o transistor, afetando a sua condutividade ou até mesmo morfologia. Não obstante, não foram realizados mais estudos para averiguar as possíveis causas para a instabilidade verificada. Idealmente, deveria ter sido testado um número maior de dispositivos para assim determinar qual o comportamento representativo dos mesmos. Ainda assim, os resultados obtidos permitiram demonstrar que a mistura de 3-oxetanometanol desenvolvida é adequada para produzir padrões pela técnica de impressão a jato com elevada precisão e cuja condutividade é suficiente para que estes atuem como componentes ativos (elétrodos) em transístores eletroquímicos. A otimização destes dispositivos deverá ser desenvolvida em trabalhos futuros.

2.5 Referências

- [1] Jorge S. M., Santos L. F., Galvão A., Morgado J., Charas A., *Concurrent Enhancement of Conductivity and Stability in Water of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrenesulfonate) Films Using an Oxetane Additive*, Adv. Mater. Interfaces, 2021, 8, 2100517.
- [2] “Resistivity by Four Probe Method” em <https://vlab.amrita.edu/index.php?sub=1&brch=282&sim=1512&cnt=1> (consultado dia 24 de Agosto de 2022).
- [3] KEITHLEY – A Tektonix Company, Resistivity Measurements of Semiconductor Materials Using the 4200A-SCS Parameter Analyzer and a Four-Point Collinear Probe: Application Note, 2016,7.
- [4] Anguera G. Sánchez-García D., *Conjugated polymers: Synthesis and applications in optoelectronics*, Afinidad, 2014, 71, 251-262.
- [5] Zancan P. H., *Influência dos parâmetros de deposição na molhabilidade de filmes de a-C:H*, Tese de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2017, 73.
- [6] Jorge S. M., *Métodos Avançados de Caracterização de Materiais*, Monografia Doutorado, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2021.
- [7] Leng Y., *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 2ª edição, Singapore, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, 376,
- [8] Jalili N., Laxminarayana K., *A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences*, Mechatronics, 2004, 14, 907-945.
- [9] Macomber R. S., *A complete Introduction to modern NMR spectroscopy*, 1ª edição Ohio, John Wiley & Sons, inc., 1998, 378.
- [10] Smith E., Dent G., *Modern Raman Spectroscopy: A practical Approach*, John Wiley & Sons, inc., 1ª edição, England,2005, 210.
- [11] “UV-VIS Spectrophotometry: A Brief Background to Spectrophotometry” em https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwj4CJ3N_5AhUKRBoKHVreDC0QFnoECAkQAQ&url=https%3A%2F%2Fbiochromspectros.com%2Fmedia%2Fwysiwyg%2Fsupport_page%2FUUV-Visible_Spectrophotometry.pdf&usg=AOvVaw3xsnzVRFa_WWppC3jfWpCU (consultado dia 24 de Agosto de 2022)
- [12] Silva C. M., *Tensão interfacial e ângulo de contato em sistemas óleo-rocha-salmoura a alta temperatura e pressão*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2018, 58.
- [13] Brandão M. R. G. P., *Avaliação do Desempenho de Colas Hot-Melt para Embalagens Alimentares*, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2012, 85.
- [14] Xia Y., Ouyang J., *PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells*, J. Mater. Chem., 2011, 21, 4927-4936.
- [15] DeLongchamp D. M., Vogt B. D., Brooks C. M., Kano K., Obrzut J., Richter C. A., Kirillov O. A., Lin E. K., *Influence of water rinse on the structure and properties of poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films*, Langmuir, 2005, 21, 11480-11483

- [16] Mantione D., del Agua I., Schaafsma W., ElMahmoudy M., Uguz I., Sanchez-Sanchez A., Sardon H., Castro B., Malliaras G. G., Mecerreyes D., *Low-Temperature Cross-Linking of PEDOT:PSS Films Using Divinylsulfone*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 18254-18262.
- [17] Wen Y., Xu J., *Scientific Importance of Water-Processable PEDOT-PSS and Preparation Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2017, 55, 1121-1150.
- [18] Shi W., Yao Q., Qu S., Chen H., Zhang T., Chen L., *Micron-thick highly conductive PEDOT films synthesized via self-inhibited polymerization: roles of anions*, NPG Asia Mater., 2017, 9,9.
- [19] Reyes-Reyes M., Cruz-Cruz I., López-Sandoval R., *Enhancement of the Electrical Conductivity in PEDOT:PSS Films by the Addition of Dimethyl Sulfate*, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 20220-20224.
- [20] Nevrela J., Micjan M., Novota M., Kovacova S., Pavuk M., Juhasz P., Jr. J. K., Jakabovic J., Weis M., *Secondary doping in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate) thin films*, J. Polym. Sci B Polym Phys., 2015, 53, 1139-1146.
- [21] Chang S. H., Chiang C. -H., Kao F. -S., Tien C. -L., Wu C. -G., *Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics*, IEEE Photonics J., 2014, 6, 8.
- [22] Farah A. A., Rutledge S. A., Schaarschmidt A., Lai R., Freedman J. P., Helmy A. S., *Conductivity enhancement of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) films post-spincasting*, J. Appl. Phys., 2012, 112, 113709.
- [23] Ouyang J., Xu Q., Chu C. -W., Yang Y., Li G., Shinar J., *On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment*, Polymer, 2004, 45, 8443-8450.
- [24] Wei T. -C., Chen S. -H., Chen C. -Y., *Highly conductive PEDOT:PSS film made with ethylene-glycol addition and heated-stir treatment for enhanced photovoltaic performance*, Mater. Chem. Front., 2020, 4, 3302-3309.
- [25] Hu F., Xue Y., Xu J., Lu B., *PEDOT-Based Conducting Polymer Actuators*, Front. Robot. AI, 2019, 6, 17.
- [26] Woon K. L., Wong W. S., Chanlek N., Nakajima H., Tunmee S., Lee V. S., Ariffin A., Songsiririthigul P., *Work function modification of PEDOT:PSS by mixing with barium acetylacetonate*, RSC Adv., 2020, 10, 17673-17680.
- [27] Kim Y. H., Sachse C., Machala M. L., May C., Müller-Meskamp L., Leo K., *Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells*, Adv. Funct. Mater., 2011, 21, 1076-1081.
- [28] Marques C. C., *Estudo das propriedades protetoras de barreiras microbianas eletricamente ativas para aplicação em queimados*, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2019, 81.
- [29] Afonso M., Morgado J., Alcácer L., *Inkjet printed organic electrochemical transistors with highly conducting polymer electrolytes*, J. Appl. Phys., 2016, 120, 165502.
- [30] Fan X., Nie W., Tsai H., Wang N., Huang H., Cheng Y., Wen R., Ma L., Yan F., Xia Y., *PEDOT:PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications*, Adv. Sci., 2019, 6, 1900813.

Capítulo 3 - Conclusões

Neste trabalho, foram investigadas novas misturas de PEDOT:PSS e um composto oxetano para aplicações, como tintas condutoras, no campo da eletrônica de filmes finos. As misturas tiveram como componentes de base a dispersão de PEDOT:PSS PH1000 e 3-oxetanometanol, tendo-se estudado o efeito da concentração deste nas propriedades de filmes finos. Os resultados obtidos foram muito satisfatórios, tendo-se obtido uma melhoria muito significativa da condutividade elétrica e da resistência estrutural em água, em filmes depositados pelo método de *spin-coating*. Em particular, a adição de 3-oxetanometanol numa concentração de 0,05 g/mL (3-oxetanometanol:PEDOT:PSS) originou filmes que exibiram condutividade de cerca de 596 S/cm quando os filmes sofreram um tratamento adicional, de imersão em água (seguida de secagem). Este valor representa um aumento de cerca de 100 vezes em relação ao medido para filmes PEDOT:PSS que sofreram tratamento idêntico. Face ao trabalho conhecido desenvolvido por Jorge S. M. et al. que utiliza um composto oxetano diferente – o 3-metil-3-oxetanometanol - foram obtidos filmes com condutividade mais elevada, para concentrações de oxetano da mesma magnitude. Também se verificou que a imersão dos filmes em água, seguida de secagem, tem um impacto benéfico na condutividade, conduzindo a aumentos de, pelo menos, 1,5 vezes. Este aumento da condutividade foi relacionado com a remoção de cadeias de poliéter (isolador) dos filmes, conforme indicado pelos estudos de AFM e de ¹H-RMN. Por espectroscopia de absorção UV-Vis também se verificou que os filmes das misturas depositados em quartzo apresentam transmitância elevada na região do visível, em geral superior a 77%.

Estudos de estabilidade dos filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,08 g/mL) expostos ao ar permitiram concluir que os filmes sofrem uma redução da sua condutividade, sendo esta mais significativa após os primeiros 6 dias. Para períodos mais longos, até cerca de 3 meses, os filmes “sem imersão” exibiram uma maior oscilação dos valores de condutividade face aos filmes “com imersão”. Contudo, filmes cuja condutividade foi medida apenas ao fim de 134 dias exibiram condutividades cerca de 68% (filme sem imersão) e 89 % (filme com imersão) das iniciais, o que demonstra que os filmes que sofreram o tratamento de imersão em água são mais estáveis em termos da sua condutividade eléctrica. Em meio aquoso, verificou-se que filmes de misturas 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS 0,05 g/mL, após 7 dias, apresentaram condutividade semelhante à inicial, quer no caso dos filmes cuja preparação envolveu a etapa de imersão em água, quer no caso daqueles que não foram submetidos a este tratamento. Como referido, a introdução de 3-oxetanometanol na dispersão de PEDOT:PSS, veio também permitir melhorar a resistência dos filmes à água, tendo-se verificado uma menor redução da espessura dos filmes após a imersão dos mesmos em água por duas vezes, em relação ao verificado para filmes análogos de PEDOT:PSS puro. Mais especificamente, os filmes de PEDOT:PSS mostraram reduções de espessura de aproximadamente 86%, enquanto os filmes das misturas sofreram reduções de apenas entre 29-43%. Este efeito de aumento da resistência estrutural dos filmes das misturas com oxetano foi atribuído à presença de cadeias poliéter, resultantes da reação de polimerização do 3-oxetanometanol no meio de PEDOT:PSS, que potencialmente aumentam a coesão da rede polimérica resultante devido a interações eletrostáticas com as cadeias carregadas de PSS e de PEDOT. A presença de cadeias poliéter como produtos reacionais da polimerização do 3-oxetanometanol, nos filmes das misturas, foi validada por estudos de ¹H-RMN, que também mostraram que a imersão dos filmes em água remove estes produtos reacionais. Os espectros de ¹H-RMN realizados indicaram ainda um sinal de baixa intensidade que pode estar associado a grupos de cross-linking entre cadeias de poliéter e de PSS.

Os estudos efetuados por espectroscopia de Raman em filmes de misturas “0,05 g/mL” permitiram identificar um estreitamento da banda atribuída a vibrações de ligações $C_{\alpha}=C_{\beta}$ nos anéis tiofénicos das cadeias de PEDOT, sendo esta modificação espectral tipicamente associada ao aumento da cristalinidade em filmes de PEDOT. Esta hipótese está de acordo com a condutividade mais elevada dos filmes das misturas, uma vez que a cristalinidade favorece o transporte de carga intercadeias.

Análises da morfologia da superfície dos filmes, por AFM, demonstraram que os filmes das misturas apresentam superfícies mais estruturadas e com estruturas fibrilares mais definidas, que podem estar associadas à ordenação de cadeias de PEDOT em domínios, em qua o transporte de carga é facilitado.

Também foi investigado o comportamento das novas tintas em termos de espalhamento no substrato de vidro, através da medição do ângulo de contacto da gota de uma mistura 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS (0,05 g/mL) e a comparação do ângulo medido para a dispersão de PEDOT:PSS pura. Os resultados obtidos mostraram menores ângulos de contacto, no caso das gotas da mistura, o que demonstra que a adição do oxetano à dispersão de PEDOT:PSS melhora as propriedades de «molhabilidade» da dispersão e provoca maior espalhamento da gota.

De modo a explorar a aplicabilidade das novas formulações de PEDOT:PSS através de outras técnicas de deposição, foi utilizada uma impressora de alta resolução para imprimir padrões das misturas sobre substratos de vidro e de PET. Neste contexto, concluiu-se que as condições de impressão influenciam a condutividade dos filmes impressos e que a manutenção do cartucho e do substrato à temperatura ambiente permitem aumentar a condutividade dos filmes das misturas. Com a impressora de alta resolução, obtiveram-se filmes das misturas de 3-oxetanometanol:PEDOT:PSS 0,10 g/mL, com condutividade de cerca de 92 S/cm e espessura de aproximadamente 253 nm, impressos em vidro estruturado com ITO. Em comparação, os filmes impressos em PET revelaram condutividade inferior (a máxima medida foi de 20 Scm⁻¹ para uma mistura “0,05 g/mL”) e espessuras mais elevadas, superiores a 690 nm. Estes resultados de condutividade inferior em filmes depositados em PET em comparação com filmes em vidro contrastaram com os obtidos para filmes depositados por *spin-coating*, pois neste caso, não se observou uma diminuição da condutividade nem alteração significativa da espessura, quando o substrato foi variado de vidro para PET.

Por fim, uma das misturas de 3-oxetanometanol e PEDOT:PSS desenvolvidas foi utilizada, como tinta condutora, na impressão de um transístor para operar como transístor eletroquímico. Na presença de KClaq. como eletrólito, observou-se modulação da corrente, como esperado, isto é; a corrente entre a fonte e o dreno diminuiu com o aumento da tensão aplicada à porta. Este comportamento está de acordo com o conhecido transístores de PEDOT; em que a aplicação de uma tensão positiva ao elétrodo porta provoca a «desdopagem» das cadeias de PEDOT e, em consequência, uma diminuição da condutividade do canal (entre a fonte e o dreno). A repetição do teste do transístor 24 horas depois não permitiu observar o mesmo comportamento e, portanto, concluiu-se que a estrutura construída, que incluiu um contentor com o eletrólito colado sobre o transístor, não mantém o seu desempenho ao fim daquele período. Não obstante, os resultados obtidos permitiram demonstrar que a tinta utilizada, que consistiu numa formulação original de PEDOT:PSS, permite produzir, pela técnica de impressão a jato, transístores eletroquímicos com potenciais aplicações na área da bioeletrónica, como sensores de sistemas eletrólitos biológicos aquosos.

Perspetivas futuras

Os resultados obtidos neste trabalho vieram demonstrar que o composto 3-oxetanometanol como aditivo na dispersão aquosa de PEDOT:PSS permite obter filmes, depositados pelo método de *spin-coating*, com elevada condutividade e resistência à água, não só em substratos rígidos, como o vidro, como em substratos flexíveis, tornando-os especialmente atrativos para aplicações como elétrodos no campo da bioeletrónica e «eletrónica vestível». No entanto, quando as novas «tintas» foram depositadas através do método de impressão a jato, verificou-se um abaixamento da condutividade dos filmes produzidos. Para o futuro, propõe-se que seja feito um estudo mais extenso das condições de impressão, incluindo a possibilidade da adição de outros agentes dispersantes da tinta, de modo a evitar o entupimento dos orifícios verificado, que limitou o número de padrões impressos e reduziu a reprodutibilidade dos mesmos. Estudos através de outros métodos de deposição, como por exemplo, a serigrafia, que apresentem igual grau de precisão são também alternativas aos estudos pelo método de deposição por impressão a jato de tinta, uma vez que esta última também envolve muito tempo e componentes de elevado custo.

Uma vez que a tinta desenvolvida demonstrou que pode ser aplicada no fabrico de transístores, e considerando as aplicações potenciais do PEDOT:PSS, propõe-se também a sua exploração noutros dispositivos, como por exemplo, sensores de pressão ou de movimento.

Comunicações resultantes deste trabalho

Comunicações em Poster:

Príncipe C., Jorge S. M., Matos M., Santos L. F., Morgado J., Charas A., “*New conducting inks based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) modified with an oxetane reagent*”, Sociedade Portuguesa de Química, EuChemS Chemistry Congress (ECC8) ECC8, Lisbon, Portugal, 28 August - 1 September, 2022.

Comunicações orais:

Charas A., Silva S., Ablú A., Príncipe C., Santos L., Galvão A., Morgado J., “*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.

Manuscrito em preparação:

Príncipe C., Silva S., Matos M., Santos L., Morgado J., Charas A., “*Enhancement of electrical conductivity and resistance in water of PEDOT:PSS films by using 3-oxetanometanol*”.

Anexo – Poster apresentado na EuChemS Chemistry Congress (ECC8)

New conducting inks based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) modified with an oxetane reagent

Cátia Príncipe ^{a,b,*}, Sara M. Jorge ^{a,c}, M. Matos ^{a,b}, Luís F. Santos ^c, Jorge Morgado ^{a,d}, Ana Charas ^a

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 A45042@alunos.isel.pt.

Introduction

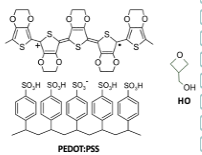
Printed electronics, making use of organic conducting inks, enables the easy and versatile fabrication of electronic circuits over mechanically flexible and stretchable surfaces. This represents a remarkable benefit for applications in the areas of wearable electronics and biomedical electronics. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) is one of the most interesting conducting polymers due to being commercially available as aqueous dispersion that can be processed, as a conducting ink, by diverse solution deposition techniques, such as spin-coating and ink-jet printing. However, PEDOT:PSS still presents low conductivity and structural instability for some applications, for example, for performing as electrode interfacing aqueous/biologic media.

Recent work from our group,^[1] showed that 3-hydroxymethyl-3-methyl-oxetane (HMO) allowed to greatly improve the conductivity of PEDOT:PSS thin films.

In this communication, we present the study of new PEDOT:PSS formulations, containing a different oxetane compound, 3-hydroxymethyl-oxetane (HO), and the properties of spin-cast and ink-jet printed thin films prepared from the new formulations, deposited over glass and on flexible plastic (PET) substrates. The obtained films showed enhanced electrical conductivity and better structural resistance to water.

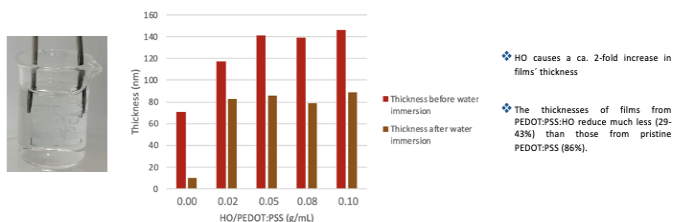
1. PEDOT:PSS:HO ink formulations

- Substrate treatment: Glass: i) piranha solution; ii) H₂O; iii) N₂ flow PET: i) 2-PrOH, ii) Oxygen plasma
- PEDOT:PSS:HO* mixtures (HO/PEDOT:PSS = 0.02; 0.05; 0.08; 0.10 g/mL) stir 15 min at r. t. under air
- Films' preparation: A: i) Spin-coating (1700 rpm for 45 s); ii) 125°C, 10 min B: i) Ink-jet printing; ii) 125°C, 10 min



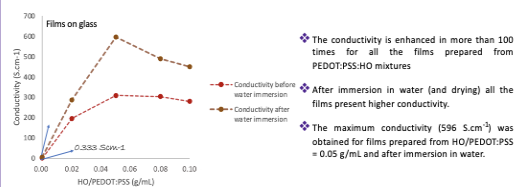
2. Resistance of PEDOT:PSS:HO films to water

To test the resistance in aqueous media, the spin-coated films were immersed in fresh water (twice). After drying the films at 125 °C for 10 min, their thicknesses were measured and compared with those before water immersion.



3. Electrical Conductivity

The conductivity of the spin-coated films was measured using the 4-probe method and gold contacts thermally evaporated over the films.

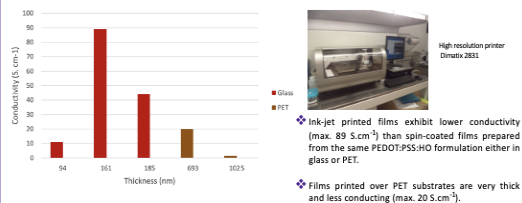


Spin-coated films deposited on Glass vs. PET substrates

Conductivity	PEDOT:PSS/glass	PEDOT:PSS/PET	PEDOT:PSS:HO (0.05 g/mL)/glass	PEDOT:PSS:HO (0.05 g/mL)/PET
Before water immersion	0.333 ± 0.004	0.228 ± 0.006	309 ± 4	361 ± 36
After water immersion	5.95 ± 0.02	2.24 ± 0.01	596 ± 34	682 ± 52

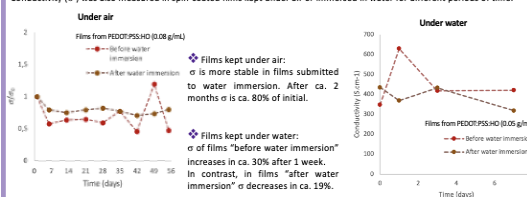
Ink-jet printed films

Films from PEDOT:PSS:HO (0.05 g/mL) mixtures were deposited by ink-jet printing on glass and PET substrates.



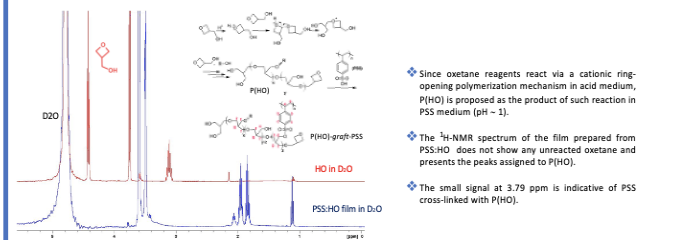
Stability studies

Conductivity (σ) was also measured in spin-coated films kept under air or immersed in water for different periods of time.



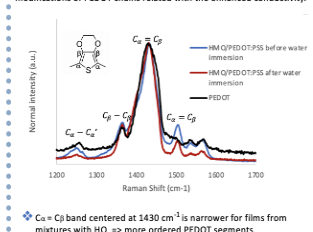
4. ¹H-NMR studies

¹H-NMR studies were conducted for films prepared from model solutions of PSS and HO in D₂O (and the films were dissolved in D₂O).



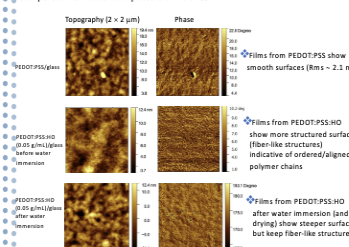
5. Raman studies

Films prepared from PEDOT:PSS:HO (0.05 g/mL) mixtures were investigated by Raman spectroscopy to assess possible conformational modifications of PEDOT chains related with the enhanced conductivity.



6. AFM studies

Films' surface were investigated by Atomic Force Microscopy (AFM) and compared with films from pristine PEDOT:PSS.



Conclusions

- 3-hydroxymethyl-oxetane (HO) as an additive to PEDOT:PSS proved to greatly enhance the conductivity of thin films, deposited by spin-coating, both on glass or PET substrates. The maximum conductivity values were 596 S.cm⁻¹ (glass) and 682 S.cm⁻¹ (PET).
- It was found that HO in the PEDOT:PSS medium yields a polyether which affects the films' morphology improving their crystallinity.
- The fabrication of films from PEDOT:PSS combining both enhanced conductivity and water resistance deposited over glass or PET makes them especially attractive to applications as electrodes in the field of bioelectronics.

[1] Jorge S. M., Santos L. F., Galvão A., Morgado J., Charas A., Adv. Mater. Interfaces, 2021, 8, 2100517.

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.