

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“ESTUDO EMPÍRICO-TEÓRICO DE COMPÓSITOS  
BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES PARA  
CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA”**

**Roger Gonçalves\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração:  
FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador:** Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

\* bolsista CNPq

**São Carlos – SP – 2018**

Gonçalves, Roger

Estudo empírico-teórico de compósitos baseados em polímeros condutores para conversão e armazenamento de energia / Roger Gonçalves. -- 2019.  
219 f. : 30 cm.

Tese (doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

Banca examinadora: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino, Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin, Dr. Augusto Cesar Huppes da Silva, Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes

Bibliografia

1. Armazenamento de energia. 2. Conversão de energia. 3. Polímeros Condutores. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Ronildo Santos Prado – CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Roger Gonçalves, realizada em 26/10/2018:

---

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza  
UFSCar

---

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino  
UFSCar

---

Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin  
FFCLRP/USP

---

Prof. Dr. Augusto Cesar Huppes da Silva  
IQSC/USP

---

Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes  
UFSCar



Dedico à minha família pela oportunidade, pela confiança e pelos sacrifícios.

Dedico também a todos os jovens e as jovens cientistas que ainda virão, perseverem! Sempre vale a pena.



"Em seu passado ele era alquimista,  
hoje mago e amanhã, cientista."

(Mateus Lenhardt)



## AGRADECIMENTOS

---

- Ao Professor Ernesto pela orientação, por acreditar e incentivar e, é claro, pela liberdade de trabalho, que me possibilitou aprender muito e gostar mais de ser um pesquisador;
- À Professora Lúcia pela amizade, sinceridade, conselhos, apoio e principalmente pelo exemplo e inspiração de um futuro profissional;
- Ao Professor Elton pelos conselhos e bom humor;
- Ao Professor André que me ensinou que Química Quântica é mais fácil do que parece, além de me dar uma segunda chance na Química Computacional, essa chance foi inestimável.
- À minha mãe e minha tia, Margarete e Silvia pelo apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos;
- À minha querida vó, Maria Helena, que somente por ser avó, faz toda a diferença do mundo;
- À dupla dinâmica Professoras Regina e Liliana que me acolheram no LEAP e despertaram em mim essa paixão por polímeros condutores, eletroquímica e curiosidade científica;
- À Professora Orliney, pelos ensinamentos, puxões de orelha e incentivo que me foi dado, além disso, agradeço imensamente a amizade que temos. Conjuntamente, agradeço aos petianos, egressos, mas eternos;
- Ao meu companheiro de crime, Tiago, embora discordemos em muitas teorias, concordamos que bom vinho, boa música e um bom sossego são inestimáveis. Agradeço também à nossa crescente família felina;
- Aos beiras, Lorena e Gustavo, por não serem ‘pra acabar’ e, muito menos, ‘desaplaudidos’, embora distantes, sempre famintos;

- À Camilinha, pelos cafés, pelos conselhos, pela amizade, pelos cafés, pelo silêncio e é claro, pelos cafés;
- Ao Robert pela oportunidade de orientação, trabalho conjunto, parceria e aprendizado mútuo, sem ele, os resultados dessa tese não seriam tão lindos;
- À Fura-Bolo, louquíssima, amiguíssima e queridíssima;
- À salinha do bolo (e agregados), em sua antiga e atual formação, muita risada, muitos assuntos exóticos, muita bala ‘azedinha’ e aos cafés, bolos e biscoitos compartilhados, trocados e cedidos;
- Ao Dr. Felipe Colombari pela ajuda com os experimentos computacionais para interação de moléculas;
- Aos demais colegas de LIEC Eletroquímica, incontáveis, e com pelos menos dois nomes e três apelidos;
- Às ‘Meninas Super Poderosas’ da secretaria do PPGQ, as quais tanto eu pergunto, perguntei e perguntarei coisas;
- Ao CNPq e CAPES-PVE pelas bolsas concedidas e a FAPESP e demais órgãos de fomento pelos auxílios;
- Agradeço a maravilhosa cidade de Glasgow que me trouxe esperança, muitos ensinamentos e por permitir me reconectar comigo mesmo;
- À computação em nuvem da UFSCar, CloudUFSCar e, da University of Aberdeen, Maxwell, por ceder recursos computacionais;
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

- 3HT: monômero 3-hexiltiofeno
- ABNT: Associação Brasileira de Normas e Técnicas
- ac*: corrente alternada
- ACN: acetonitrila
- bandgap*: Banda Proibida
- BC: Banda de Condução
- BHJ: heterojunção de volume (*bulk heterojunction*)
- BV: Banda de Valência
- C=C: ligação dupla entre carbonos
- $C_{ce}$ : Capacitância da região de carga espacial
- $C_{dl}$ : Capacitância da região de dupla camada elétrica
- $C_{mat}$ : Pseudocapacitância do polímero
- $Q_{ct}$ : Pseudocapacitância da transferência de carga
- dc*: corrente contínua
- E*: potencial elétrico
- $E_0$ : potencial elétrico máximo
- E<sub>g</sub>*: energia da Banda Proibida
- EIS: Espectroscopia de impedância eletroquímica
- $E_{oc}$ : potencial de circuito aberto
- $E_{pb}$ : Potencial de Banda Plana
- f*: frequência
- FTO: vidro recoberto com óxido de índio dopado com flúor
- HOMO: Orbital ocupado de mais alta energia
- I*: corrente elétrica
- $I_0$ : corrente elétrica máxima
- IEA: International Energy Agency

LiClO<sub>4</sub>: perclorato de lítio  
LT: Linha de transmissão  
LUMO: orbital de mais baixa energia desocupado  
MS: Mott-Schottky  
NF: Nível de Fermi  
OPLS-AA: potencial otimizado de todos os átomos para simulações líquidas  
P3AT's: poli(3-alquiltiofenos)  
P3HT: poli(3-hexiltiofeno)  
PAni: polianilina  
PCBM: C61-ácido metilesterbutírico  
PPy: polipirrol  
PTh: politiofeno  
 $R_{mat}$ : Resistência do material  
 $R_{poro}$ : Resistência do poro  
 $R_{sol}$ : Resistência da solução  
 $R_{ct}$ : Resistência à transferência de carga  
 $t$ : tempo  
VC: voltametria cíclica  
Z: impedância  
 $Z_w$ : Elemento de Warburg  
 $\varphi$ : ângulo de fase  
 $\omega$ : frequência angular

## LISTA DE TABELAS

---

TABELA 4.1 - Porcentagens de dopagem com $C_3N_4$ , massas utilizadas e nomenclatura das amostras.....	54
TABELA 4.2 – Programas, métodos e bases usadas nas diferentes etapas de ensaios teóricos e as estruturas calculadas nestas etapas. ....	57
TABELA 4.3 – Posições possíveis para os monômeros com os respectivos acoplamentos associados e somatório de possibilidades de ângulos de diedro..	61
TABELA 6.1 - Propriedades de textura do g- $C_3N_4$ e o esfoliado $C_3N_4$ .....	99
TABELA 6.2 - Proporções atômicas de carbono, nitrogênio e oxigênio obtidos por EDS. ....	101
TABELA 6.3 - Comparação de desempenho de vários materiais baseados em nitreto de carbono. ....	110
TABELA 6.4 - Quantificação de carbono e nitrogênio por EDS em amostras de PPy, $C_3N_4$ e PPy+ $C_3N_4$ (medidas efetuadas em triplicata). ....	114
TABELA 6.5 – Média das capacitâncias específica em função da carga específica aplicada.....	117
TABELA 6.6 - Parâmetros de impedância para ambas as amostras antes e depois dos 6000 ciclos de carga/descarga. ....	122
TABELA 6.7 – materiais de interesse para supercapacitores orgânicos. ....	125
TABELA 7.1 – Porcetagem de contribuição de cada pico deconvoluído no espectro experimental total das amostras. ....	142
TABELA 7.2 – Parâmetros de EIS selecionados para o P3HT e os diferentes compósitos.....	145
TABELA AP.1 – ÂNGULOS DIEDRO POSSÍVEIS PARA ACOPLAMENTO HT-HT-HT. ....	179
TABELA AP.2 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-HT-HH....	180
TABELA AP.3 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-HH-HT....	181
TABELA AP.4 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-HH-TT. ...	182
TABELA AP.5 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-TT-HT.....	183
TABELA AP.6 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HH-TT-HT. ...	184

TABELA AP.7 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HH-TT-HH....	185
TABELA AP.8 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HH-HT-TT. ...	186
TABELA AN.1 – Parâmetros e tipos atômicos dos átomos que compõe o ppy. ....	187
TABELA AN.2 – Parâmetros de ligações químicas no Ppy. ....	187
TABELA AN.3 – Parâmetros de ângulos de ligação no Ppy. ....	188
TABELA AN.4 – Parâmetros da função de Ryckaert-Bellemans para torsão de diedro no PPy. ....	188
TABELA AN.5 – Parâmetros e tipos atômicos dos átomos que compõe o P3HT.....	189
TABELA AN.6 – Parâmetros de ligações químicas no P3HT. ....	190
TABELA AN.7 – Parâmetros de ângulos de ligação no P3HT.....	190
TABELA AN.8 – Parâmetros da função de Ryckaert-Bellemans para torsão de diedros no P3HT.....	191

## LISTA DE FIGURAS

---

FIGURA 2.1 - Estrutura de alguns polímeros condutores de maior interesse tecnológico, nas quais o <i>R</i> representa um substituinte qualquer do anel. ....	5
FIGURA 2.2 - Extensão dos orbitais atômicos até formação das bandas. ....	7
FIGURA 2.3 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas nas situações de a) um bipólaron-elétron, b) um pólaron-elétron, c) um pólaron-buraco e d) dois pólarons e e) um bipólaron-buraco.....	8
FIGURA 2.4 - a) Diagrama esquemático da estrutura de bandas antes e após a excitação e b) transição $\pi$ - $\pi^*$ (polifenileno-polivinileno) após excitação. ....	9
FIGURA 2.5 - Acoplamentos possíveis para um tiofeno mono substituído, onde <i>R</i> representa um grupo substituinte diferente de H.....	13
FIGURA 2.6 - Estruturas a) régio-aleatória e b) régio-regular para um politiofeno tiofeno mono substituído, onde <i>R</i> representa qualquer grupo substituinte.....	14
FIGURA 2.7 – Mecanismos de eletrodeposição propostos para o polipirrol.....	18
FIGURA 2.8 - Estrutura e propriedades oriundas da estrutura química do $C_3N_4$ .....	20
FIGURA 2.9 - Pirólise (termo polimerização) de ureia/tioureia e etapas envolvidas na formação do g- $C_3N_4$ . ....	21
FIGURA 2.10 - Representação esquemática de um eletrodo poroso e como o modelo de linhas de transmissão se aplica ao sistema [154]. ....	31
FIGURA 2.11 - Diagrama esquemático das bandas de valência e condução de um polímero condutor (semicondutor p) nos estados de acumulação, banda plana e depleção.....	33
FIGURA 2.12 – Representação esquemática do funcionamento de um eletrodo de cristal de quartzo. ....	35
FIGURA 2.13 - Representação esquemática de como funciona o STM e seus dois modos de operação diferentes. ....	39
FIGURA 4.1 - Representação esquemática do aparato usado e passos seguidos para fabricação das pontas de STM. ....	55

FIGURA 4.2 - Esquema do aparato utilizado e passos seguidos para isolamento elétrico das pontas de STM. ....	57
FIGURA 4.3 – Fragmento genérico de um polímero com ou sem grupo funcional. ....	58
FIGURA 4.4 - Estrutura já relaxada (usando PM7) da nano-folha de nitreto de carbono com os pontos da grade em vermelho. ....	59
FIGURA 4.5 – Posições espaciais que os monômeros podem assumir de acordo com um referencial e os acoplamentos originados por eles. ....	60
FIGURA 4.7 - Fluxograma do procedimento adotado para chegar a uma estrutura estável de C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ppy/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	63
FIGURA 4.8 - Fluxograma do procedimento adotado para chegar a um número razoável de conformações de P3HT sobre C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	64
FIGURA 5.1 – Cronoamperogramas de crescimento para os potenciais de a) 0.8 V e b) 1.2 V com as cargas selecionadas indicadas, c) comparação das duas curvas não-normalizadas em função da carga e d) massa de material depositado em função da carga. ....	67
FIGURA 5.2 – Gráficos resistência do polímero para a) 0,8 V e b) 1,2 V e capacitância da dupla-camada para c) 0,8 V e d) 1,2 V. ....	68
FIGURA 5.3 - Comparação dos efeitos do potencial de crescimento sobre a) resistência do polímero e b) capacitância de dupla-camada. ....	70
FIGURA 5.4 – Representação esquemática da configuração da célula eletroquímica durante a síntese. ....	72
FIGURA 5.5 – Gráfico de área real relativa e curva de crescimento real para 0,8 V (a) e 1,2 V (b). ....	74
FIGURA 5.6 - Micrografias em diferentes cargas de crescimento, indicadas na curva de crescimento real obtida pela normalização em função da área real instantânea para 0,8 V. ....	75
FIGURA 5.7 - Micrografias em diferentes cargas de crescimento, indicadas na curva de crescimento real obtida pela normalização em função da área real instantânea para 1,2 V. ....	77
FIGURA 5.8 – (a) Voltametria de crescimento do polipirrol a partir de uma solução contendo 0,1 mol L <sup>-1</sup> de monômero e (b) voltametria cíclica do Ppy em HClO <sub>4</sub> 1,0 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura = 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	80

FIGURA 5.9 – (a) Gráfico de Mott-Schottky espectro de densidade de estados (DOS) para um filme fino de polipirrol sobre platina em meio de $\text{HClO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ .	82
FIGURA 5.10 – (a) Representação esquemática do digrama de bandas quando $E_{\text{ponta}} = 550$ mV, (b) Imagem de STM (50 $\mu\text{m}$ x 50 $\mu\text{m}$ ) obtida em uma única varredura, $E_{\text{amostra}} = 250$ mV, (c) representação da variação do potencial da ponta e comportamento da imagem e (d) representação esquemática quando $E_{\text{ponta}} < 460$ mV.	83
FIGURA 5.11 - (a) Representação esquemática do digrama de bandas quando $E_{\text{amostra}} = 250$ mV e (b) quando $E_{\text{amostra}} = 100$ mV, (c) Imagem de STM (50 $\mu\text{m}$ x 50 $\mu\text{m}$ ) obtida em uma única varredura. Representações do comportamento da imagem em relação à (d) variação do $E_{\text{ponta}}$ e (e) $E_{\text{amostra}}$ e (f) Representação esquemática quando $E_{\text{amostra}} = 100$ mV e $E_{\text{ponta}} = 950$ mV.	86
FIGURA 5.12 - (a) Imagem de STM (50 $\mu\text{m}$ x 50 $\mu\text{m}$ ) obtida em uma única varredura com $E_{\text{ponta}} = 200$ mV, (b) variação do potencial da amostra e comportamento da imagem. Representação esquemática do digrama de bandas quando (c) o $\text{NF}_{\text{polimero}} < E_{\text{polaron}}$ e (d) $\text{NF}_{\text{polimero}} > E_{\text{polaron}}$ . Representação de um (e) pólaron-elétron e um (e) pólaron-buraco.	88
FIGURA 5.13 - (a) Representação esquemática do digrama de bandas quando $E_{\text{ponta}} > E_{\text{amostra}}$ ; (b) variação do potencial da ponta e comportamento da imagem; (c) imagem de STM (50 $\mu\text{m}$ x 50 $\mu\text{m}$ ) com $E_{\text{amostra}} = 200$ mV; (d) representação esquemática do digrama de bandas quando $E_{\text{ponta}} < E_{\text{amostra}}$ .	89
FIGURA 5.14 - (a) Representação do diagrama de bandas quando $E_{\text{ponta}} > \text{BV}$ , (b) diagrama de variação potencial e comportamento de imagem; (c) representação do diagrama de bandas quando $E_{\text{ponta}} < \text{NF}_{\text{polímero}}$ ; (d) imagem de STM (50 $\mu\text{m}$ x 50 $\mu\text{m}$ ) com $E_{\text{amostra}} = 250$ mV; (e) ) representação do diagrama de bandas quando $\text{BV} < E_{\text{ponta}} < \text{NF}_{\text{polímero}}$ .	90
FIGURA 5.15 - Diagramas de bandas detalhado em potencial e energia no vácuo para um filme fino polipirrol em $\text{HClO}_4$ 0.1 mol $\text{L}^{-1}$ , polarizado em 250 mV.	93
FIGURA 6.1 - (a) Difratoograma de raios-X e (b) espectro de infravermelho da ureia e (c) Difratoograma de raios-X, (d) espectro de infravermelho, (e) espectro Raman e (f) gráfico de Kubelka-Munk para o $\text{C}_3\text{N}_4$ <i>bulk</i> e esfoliado.	96
FIGURA 6.2 – Curva de perda de massa e primeira derivada da mesma para a ureia e $\text{C}_3\text{N}_4$ .	98

FIGURA 6.3 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para o C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <i>bulk</i> e esfoliado (gráfico gerado pelo equipamento).....	99
FIGURA 6.4 – Micrografia do C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> esfoliado depositado sobre FTO, magnificação de 3 kx e imagem inserida de 10 kx. ....	100
FIGURA 6.5 - Espectro de energia dispersiva de raios X para a ureia e o C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> esfoliado. ....	101
FIGURA 6.6 - (a) Voltamogramas cíclicos em várias velocidade de varredura, (b) curvas de descarga em várias correntes específicas e capacitância específica como uma função de (c) taxa de varredura e (d) de corrente específica. Ambos realizados em ACN/ LiClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	102
FIGURA 6.7 - (a) voltamogramas cíclicos, (b) curvas de carga/descarga a 3,0 a g <sup>-1</sup> e gráficos de Bode (c) módulo de Z e (d) ângulo de fase antes e após os 5 mil ciclos de CeD.....	103
FIGURA 6.8 - Modelo utilizado para ajustar os dados de impedância, com os elementos atribuídos indicados, (b) capacitância da dupla-camada, (c) resistência de intercalação (transporte de massa), (d) resistência do poro, (e) resistência do filme e (f) resistência da solução <i>versus</i> o número de ciclos. ....	105
FIGURA 6.9 – Gráfico de Ragone obtido dos dados de impedância antes e depois os 5.000 ciclos. ....	107
FIGURA 6.10 - (a) capacitância específica e eficiência coulômbica em função dos ciclos de carga/descarga a 3,0 a g <sup>-1</sup> (a inserção mostra os primeiros ciclos de carga/descarga). ....	108
FIGURA 6.11 – Espectros de a) infravermelho e b) Raman e micrografias das amostras com espectros EDS para c) PPy e d) PPy + C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (dados teóricos obtidos por DFT usando B3LYP/6-31G).....	113
FIGURA 6.12 - a) voltamogramas cíclicos à 50 mV s <sup>-1</sup> , b) porcentagem de capacitância específica em função da velocidade de varredura, c) curvas de descarga de carga em 0,20 A g <sup>-1</sup> e d) capacitância específica porcentagem em função da corrente específica. ....	116
FIGURA 6.13 - a) Estrutura otimizada para a estrutura C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Ppy/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (ligações de hidrogênio destacadas em vermelho, o polipirrol em amarelo) e curvas de CeD em 6,0 a g <sup>-1</sup> em meio aquoso com 0,1 mol L <sup>-1</sup> de ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <i>versus</i> curvas de variação de massa para b) PPy e c) PPy+C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	119

FIGURA 6.14 - a) Ilustração representativa de um poro com o modelo de linha de transmissão indicada, b) gráfico de Nyquist para ambas as amostras e seus respectivos ajustes e c) gráfico de Bode do ângulo de fase das amostras recém preparadas.....	121
FIGURA 6.15 - a) Gráfico de Bode após o 6000º ciclo; perfis voltamétricos antes e depois dos 6 mil ciclos para o b) PPy e o c) compósito; curvas de carga/descarga à 0,20 A g <sup>-1</sup> antes e depois dos 6 mil ciclos para d) PPy e o e) compósito; f) variação de capacitância específica em função do número de ciclos e g) capacitância relativa em função do número de ciclos.....	123
FIGURA 7.1 – Voltamogramas cíclicos do a) P3HT+rGO, b) P3HT e c) rGO em ACN/LiClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	128
FIGURA 7.2 – Gráficos de Nyquist no claro e no escuro para amostras de a) P3HT e b) P3HT+rGO e gráficos de Bode no claro e no escuro para amostras de c) P3HT e d) P3HT+rGO. ....	130
FIGURA 7.3 – Micrografias de MEV para as três amostras, P3HT, rGO e o compósito. ....	131
FIGURA 7.4 – Representação esquemática da construção do modelo para cálculos de HF e DFT e estruturas já otimizadas. ....	132
FIGURA 7.5 – a e b) Estrutura do compósito otimizada usando HF-3c e orbitais moleculares de interesse e c) infravermelho experimental dos materiais estudados e espectro vibracional teórico do compósito.....	134
FIGURA 7.6 – Estrutura do compósito teórica com seus importantes Orbitais Moleculares de transição, os vermelhos representam a densidade eletrônica doadora e os azuis os estados do receptores.....	136
FIGURA 7.7 – Resposta de fotocorrente P3HT (linha preta) e P3HT+rGO (linha azul). HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , E = -0,6 V versus Ag/AgCl/KCl <sub>3,0M</sub> .....	137
FIGURA 7.8 – Estruturas modeladas com os orbitais de fronteira a) HOMO e b) LUMO em sobreposição; c) valores de bandgap (E <sub>g</sub> ) experimentais para cada amostra; d) espectros UV-Vis teóricos para o C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (0:1), P3HT (1:0) e o compósito P3HT+C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (1:1). ....	140
FIGURA 7.9 – Espectro UV-Vis com picos deconvoluídos para o a) P3HT puro, b) P3HT+C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :0,3% e c) contribuições (em porcentagem) de cada pico deconvoluído. ....	142

FIGURA 7.10 – Micrografias de MEV do $C_3N_4$ e do compósito P3HT+ $C_3N_4$ . .....	143
FIGURA 7.11 – a) Mobilidade e tempo de meia-vida do éxciton, b) Diagramas de Nyquist e c) detalhe de altas frequências do Nyquist. ....	144
FIGURA 7.12 – Curvas de corrente <i>versus</i> potencial no claro e no escuro para o P3HT puro e o compósito P3HT+ $C_3N_4$ :0,3% e em inserção a fotocorrente de todos os compósitos. ....	146
FIGURA AP.1 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HT-HT.....	179
FIGURA AP.2 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HT-HH. ....	180
FIGURA AP.3 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HH-HT. ....	181
FIGURA AP.4 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HH-TT.....	182
FIGURA AP.5 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-TT-HT. ....	183
FIGURA AP.6 – Fragmento de P3HT com acoplamento HH-TT-HT.....	184
FIGURA AP.7 – Fragmento de P3HT com acoplamento HH-TT-HH. ....	185
FIGURA AP.8 – Fragmento de P3HT com acoplamento HH-HT-TT.....	186
FIGURA AN.1 - Dímero de pirrol com os tipos atômicos representados.....	187
FIGURA AN.2 - Dímero de 3-hexiltiofeno com os tipos atômicos representados.....	189

## RESUMO

ESTUDO EMPÍRICO-TEÓRICO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES PARA CONVERSÃO E ARMAZENAMENTO DE ENERGIA. A rápida obsolescência de dispositivos ainda funcionais causa uma extensa geração de resíduos sólidos e o consumo exacerbado de recursos naturais para a fabricação de novos produtos. Neste sentido, o desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais abundantes, de obtenção limpa e simples, aliado à maior eficiência de conversão, uso e armazenamento de energia, são fundamentais. Portanto, a presente tese apresenta estudos fundamentais úteis para a compreensão do comportamento destes materiais, bem como suas aplicações. A estrutura eletrônica e a cinética de crescimento do polipirrol (PPy) foram estudados usando EIS e STM, obtendo resultados importantes quanto ao aumento de exponencial aumento de área eletroativa durante a síntese de polímero, bem como o comportamento de quase-partículas devido a dopagem eletroquímica. Além disso, estudou-se a aplicação de um polímero 2D com propriedades similares ao grafeno como o seu possível substituto. Este material, denominado nitreto de carbono ( $C_3N_4$ ), é largamente conhecido na área de catálise, porém ainda pouco explorado na eletroquímica. Compósitos de polímeros condutores foram estudados como materiais ativos para conversão e armazenamento de energia limpa e barata. Como resultado, obteve-se que este material é promissor para aplicação em capacitores livres de metais, possuindo uma ótima ciclagem, acima de 5 k ciclos, aumentando também o tempo de vida de um supercapacitor à base de PPy, além de obter o inédito valor de  $3,0 \text{ kF g}^{-1}$ . Quanto à conversão de energia, esse material demonstrou uma melhor compatibilidade com derivados de politiofeno, promovendo uma melhor fotocorrente em potenciais menos catódicos, aumento de 3x, contra apenas 2x para o óxido de grafeno reduzido em mesmas condições. Conclui-se, portanto, que o nitreto de carbono é um material excelente para aplicações em dispositivos baseados em polímeros condutores.



## ABSTRACT

EMPIRICAL-THEORETICAL STUDY OF CONDUCTING POLYMERS-BASED COMPOSITES FOR CONVERSION AND STORAGE OF ENERGY. The fast obsolescence of still functional devices causes an extensive e-waste generation and an exacerbated natural resources consumption for the manufacture of new products. In this sense, the development of abundant materials devices-based development, coupled with greater efficiency of conversion, use and storage of energy, are fundamental. Therefore, this thesis presents fundamental studies useful for understanding the behavior of these materials, as well as their applications. The polypyrrole (PPy) electronic structure and growth kinetics were studied using EIS and STM, obtaining important results regarding the exponential increase of the electroactive area during the polymer synthesis, as well as the behavior of its *quasi*-particles due to electrochemical doping. In addition, it was studied the application of a 2d polymer with graphene-like properties as its possible substitute. This material, called carbon nitride ( $C_3N_4$ ), is widely known in the catalysis area, but still poorly explored in electrochemistry. Conductive polymer composites were studied as active materials for the conversion and storage of clean and inexpensive energy. As a result, it was obtained that this material is promising for application in metal-free capacitors, having a great cycling, above 5 K cycles, also increasing the lifespan of a supercapacitor based on PPy, besides obtaining the unprecedented value of  $3.0 \text{ kF g}^{-1}$ . As for energy conversion, this material demonstrated better compatibility with polythiophene derivatives, promoting better photocurrent in less cathodic potentials, 3 times increase, *versus* only 2 times increase for reduced graphene oxide in the same conditions. It is concluded, therefore, that carbon nitride is an excellent material for applications in devices based on conductive polymers.



## SUMÁRIO

---

Capítulo 1 - Contextualização .....	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 - Polímeros Condutores.....	3
2.1.1 - Propriedades e estrutura eletrônica.....	5
2.1.1.1 - Quase-partículas em polímeros condutores.....	7
2.1.1.2 - Defeitos estruturais em cadeias poliméricas .....	10
2.1.2 - Polímeros condutores heterocíclicos .....	11
2.1.2.1 - Polipirrol.....	11
2.1.2.2 - Politiofenos.....	12
2.1.3 - Síntese de polímeros condutores .....	15
2.1.3.1 - Mecanismos de eletrossíntese .....	17
2.2 - Materiais avançados de carbono.....	19
2.2.1 - Óxidos de grafeno.....	19
2.2.2 - Nitreto de carbono .....	19
2.3 - Dispositivos optoeletrônicos.....	22
2.3.1 - Dispositivos fotovoltaicos .....	22
2.3.2 - Supercapacitores .....	24
2.3.2.1 - Polímeros condutores como materiais de supercapacitores .....	24
2.3.2.2 - Nitreto de carbono como material de supercapacitores .....	27
2.4 - Técnicas de caracterização .....	29
2.4.1 - Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	29
2.4.1.1 - Modelos para eletrodos porosos .....	30
2.4.1.2 - Medidas de capacitância em função do potencial .....	32
2.4.2 - Microbalança de cristal de quartzo.....	34
2.4.3 - Microscopia de tunelamento de elétrons .....	37
2.5 - Métodos computacionais .....	41
2.5.1 - Métodos clássicos .....	41
2.5.2 - Métodos Ab-initio.....	42
Capítulo 3 - Motivação e objetivos .....	45
Capítulo 4 - Reagentes e métodos .....	47

4.1 - Reagentes .....	47
4.2 - Equipamentos.....	48
4.3 - Procedimento de limpeza.....	49
4.4 - Síntese química dos materiais.....	49
4.4.1 - Poli(3-hexiltiofeno) .....	49
4.4.2 - Óxido de grafeno reduzido .....	50
4.4.3 - Nitreto de carbono .....	50
4.5 - Síntese eletroquímica.....	51
4.5.1 - Ppy sobre platina .....	51
4.5.2 - Ppy e Ppy/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sobre FTO .....	52
4.6 - Preparação dos Eletrodos via casting .....	52
4.6.1 - C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	52
4.6.2 - P3HT e P3HT/rGO .....	52
4.6.3 - P3HT e P3HT/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	53
4.7 - Caracterização por EC-STM.....	54
4.7.1 - Fabricação das pontas de STM.....	55
4.7.1.1 - a) Eletrodecapagem .....	55
4.7.1.2 - b) Isolamento elétrico .....	56
4.8 - Experimentos mecânico-quânticos .....	57
4.8.1 - Metodologia geral.....	58
4.8.2 - Varredura de estruturas de interação .....	58
4.8.2.1 - Etapa 1: preparo das estruturas-sonda.....	59
4.8.2.2 - Etapa 2: escrita dos arquivos de entrada .....	61
4.8.2.3 - Etapa 3: compilação dos dados .....	62
4.8.2.4 - Conformações de interação entre Ppy e C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	62
4.8.2.5 - Conformações de interação entre P3HT e C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	63
4.8.3 - Cálculo das propriedades.....	64
Capítulo 5 - Caracterização e estudo fundamental.....	65
5.1 - Estudo sobre o efeito da variação da área eletroativa durante o crescimento de um polímero condutor .....	65
5.1.1 - Área eletroativa durante eletrodeposição de PPy .....	66
5.1.2 - Normalização da corrente pela área real .....	70
5.1.3 - Conclusões parciais .....	78

5.2 - Caracterizando a estrutura eletrônica do PPy .....	80
5.2.1 - Caracterização eletroquímicas .....	80
5.2.2 - Microscopia de tunelamento de elétrons in situ .....	82
5.2.3 - Conclusões parciais .....	94
Capítulo 6 - Materiais para armazenamento de energia.....	95
6.1 - Nitreto de carbono não-modificado .....	95
6.1.1 - Caracterização física.....	95
6.1.2 - Caracterização eletroquímica .....	101
6.1.3 - Conclusões parciais .....	110
6.2 - Compósito de PPy+C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	112
6.2.1 - Caracterização morfológica e composicional.....	112
6.2.2 - Caracterização eletroquímica .....	115
6.2.3 - Conclusões parciais .....	125
Capítulo 7 - Materiais para conversão de energia.....	127
7.1 - Compósito de P3HT+rGO .....	127
7.1.1 - Caracterização eletroquímica .....	127
7.1.2 - Estudo estrutural teórico.....	131
7.1.3 - Conclusões parciais .....	137
7.2 - Compósito de P3HT+C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	139
7.2.1 - Estudo teórico-espectrométrico .....	139
7.2.2 - Propriedades do compósito.....	143
7.2.3 - Conclusões parciais .....	146
Capítulo 8 - Considerações Finais.....	149
Referências .....	151
Apêndice A.....	179
Anexo A.....	187
Anexo B.....	189



## Capítulo 1 - CONTEXTUALIZAÇÃO

---

A rápida obsolescência de dispositivos eletrônicos ainda funcionais, isto é, que ainda cumprem sua função, mas não são mais considerados novidade, é principalmente causada pelo constante avanço tecnológico, o que conseqüentemente leva à extensa geração de resíduos sólidos e o consumo exacerbado de recursos naturais. Tal comportamento, somado a outros fatores, tem gerado uma preocupação global quanto ao planeta que será legado às próximas gerações. Apesar do consenso de que a reciclagem é uma abordagem importante para a destinação dos resíduos sólidos mais comuns, não são todos os materiais que apresentam uma forma economicamente viável de fazê-la. Logo, há pouco incentivo governamental que beneficie esta prática. É neste sentido que o desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais abundantes, de obtenção limpa e simples, aliado à maior eficiência de conversão, uso e armazenamento de energia, possuem um papel fundamental para a reversão do preocupante cenário atual.

Apesar da alavancagem do uso de energia renovável, ainda existem oportunidades de melhorias tanto na conversão quanto transporte e armazenamento desta. Neste sentido, dispositivos nano-estruturados são uma grande promessa. Contudo, o desenvolvimento de dispositivos eficientes acaba passando por rotas pouco verdes, resultando na geração de resíduos com destinação ainda incerta. Portanto, dispositivos orgânicos são mais atrativos, pois suas rotas de obtenção tendem a ser mais limpas, além de usarem materiais abundantes e pouco explorados. Um exemplo de dispositivos orgânicos, são aqueles compostos por polímeros condutores. Embora ainda haja uma resistência em se aplicar esses materiais orgânicos devido ao seu desempenho muitas vezes inferior ao de materiais metálicos ou cerâmicos, um estudo mais detalhado de suas propriedades é muito útil no sentido de contornar tais problemas e otimizar propriedades.



## Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### *2.1 - Polímeros Condutores*

Polímeros são macromoléculas com um conjunto de propriedades estruturais próprias que são usados na fabricação de produtos como plásticos, borrachas, adesivos e tintas [1]. O rápido desenvolvimento destes materiais foi devido a demanda do mercado em meados do século XX [2]. Naquela época, começou-se a desenvolver polímeros com estrutura química mais complexa e propriedades com forte interesse estratégico e/ou comercial como, por exemplo, o Kevlar® [3] e o Teflon® [4], largamente utilizados até os dias atuais.

De modo geral, os polímeros apresentam características de isolantes elétricos. Entretanto, é possível obter valores de condutividade entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$  S m<sup>-1</sup> ao agregar partículas de negro de fumo e/ou metálicas [5,6]. No entanto, para se obter valores de condutividade elétrica maiores que estes, é necessária a agregação de grandes concentrações, o que leva a fragilização mecânica do polímero [2].

Por outro lado, devido à descoberta de Shirakawa e colaboradores [7] em 1977, foi possível obter polímeros condutores elétricos (PC), os quais apresentam as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais e condutividade elétrica comparável a dos metais. Em condições específicas de síntese, estes polímeros podem exibir cerca de  $10^5$  S m<sup>-1</sup> de condutividade, enquanto o cobre cerca de  $10^7$  S m<sup>-1</sup> [8]. A partir de então os PC começaram a ser extensivamente pesquisados, pois, além de exibirem características condutoras similares a dos metais, mantêm a leveza, processabilidade e propriedades mecânicas dos polímeros convencionais [9]. Os descobridores dos polímeros condutores ganharam o prêmio Nobel em Química no ano de 2000 [10,11].

Uma outra denominação para PC é polímeros conjugados, pois em sua estrutura há ligações insaturadas intercaladas por ligações simples (C=C–C), sendo esta propriedades estrutural a responsável pela condutividade elétrica [12], além são de defeitos eletrônicos introduzidos na estrutura. Em polímeros com estrutura saturada, os quatro elétrons de valência do átomo de carbono sofrem o processo de hibridização, formando orbitais do tipo  $sp^3$ , permitindo o carbono fazer quatro ligações covalentes do tipo  $\sigma$  [13]. Por outro lado, nos polímeros conjugados, o processo de hibridização leva a formação de orbitais do tipo  $sp^2$ , possibilitando o carbono se ligar a três outros átomos [13]. Desta forma, três dos quatro elétrons de valência estão localizados em orbitais do tipo  $\sigma$ , enquanto o elétron remanescente permanece num orbital do tipo  $p_z$ , tornando possível a formação de uma ligação dupla com outro átomo (tipo  $\pi$ ) [12].

Uma vez que, a ligação  $\pi$  caracteriza um estado de maior deslocalização eletrônica, somada a estrutura longa da macromolécula, há a formação de bandas  $\pi$  que por sua vez conferem um caráter metálico/semicondutor ao polímero conjugado, dependendo do nível de ocupação das mesmas [14]. Ou seja, diferentemente dos polímeros convencionais dotados de partículas condutoras, os PC apresentam sua condução como propriedade intrínseca [12].

Embora haja essa compreensão, devido aos diferentes comprimentos de conjugação e regiões com diferentes organizações, a explicação dessas propriedades nos polímeros torna-se bastante complexa. Contudo, o modelo da Teoria de Bandas tem sido amplamente utilizado [15]. Neste modelo as cadeias poliméricas são idealizadas, tendo seus defeitos conformacionais desconsiderados, fazendo com que várias considerações feitas para sistemas inorgânicos possam ser também aplicadas ao PC [16]. Deste modo, tal modelo será discutido na seção seguinte.

Esse conjunto de propriedades únicas faz com que estes recebam uma crescente quantidade de atenção em um vasto campo da investigação eletroquímica e em inúmeros outros campos de conhecimento [17]. Assim, os PC

podem ser aplicados aos mais diversos tipos de produtos, tais quais painéis solares [18], capacitores [19], tintas inibidoras de corrosão [20], sensores [21] e até dispositivos vestíveis [22] (pulseiras, relógios e casacos inteligentes). Inclusive, suas propriedades podem ser facilmente ajustadas com a adição de grupos substituintes laterais em suas cadeias, nível de dopagem, bem como conformação e tamanho de cadeia, tornando-os assim, materiais mais acessíveis e versáteis [23]. Dentre os polímeros condutores destacam-se o polipirrol (PPy), politiofeno (PTh) e a polianilina (PAni) (FIGURA 2.1), como os mais estudados, os quais também serão melhor discutidos nas seções seguintes.

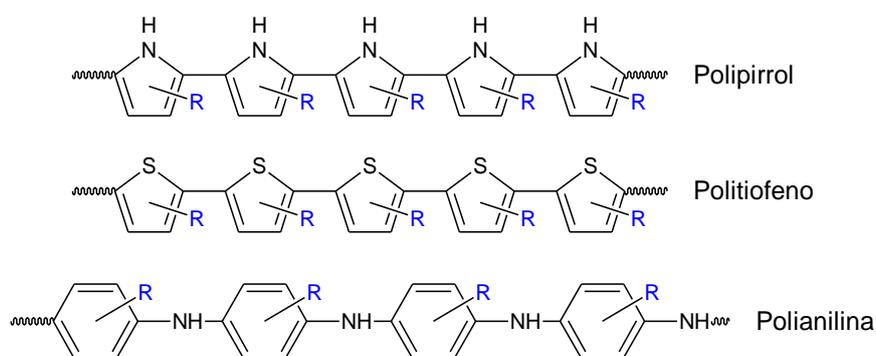


FIGURA 2.1 - Estrutura de alguns polímeros condutores de maior interesse tecnológico, nas quais o *R* representa um substituinte qualquer do anel.

### 2.1.1 - Propriedades e estrutura eletrônica

De modo geral, para os polímeros conjugados, a banda  $\pi$  se desdobra em duas sub-bandas, uma Banda de Valência (BV), ou seja, completamente preenchida, denominada de  $\pi$  ligante (ou simplesmente,  $\pi$ ) e outra completamente desocupada, Banda de Condução (BC), chamada de antiligante ( $\pi^*$ ) [24]. Sendo ainda que, o último nível ocupado da banda  $\pi$  ligante é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), enquanto o primeiro nível desocupado da banda  $\pi^*$  é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [24]. Além disso, entre estes dois valores de energia, HOMO e LUMO, localiza-se uma região de energia proibida denominada *bandgap*, e a sua energia ( $E_g$ , onde  $E_g =$

$E_{\pi-\pi^*}$ ) determina muitas das propriedades elétricas e óticas destes materiais [25,26], como por exemplo, a fotocorrente e o eletrocromismo.

Também é importante definir o que é Energia ou Nível de Fermi (NF), é a energia do nível energético mais alto ocupado à temperatura de zero absoluto [27]. Porém, a definição estende-se também a sistemas acima do zero absoluto, caso este em que a energia de fermi corresponde à energia obtida pela média das energias dos níveis quânticos cada qual ponderado pela respectiva probabilidade de ocupação [24]. Geralmente, o valor típico de NF para um semicondutor, encontra-se dentro do *bandgap* [27]. Entretanto, o valor de NF pode ser facilmente ajustado quando o material se encontra na superfície de um eletrodo. Nesta situação o NF de ambos os materiais (o de interesse e o que compõe o eletrodo) possuem o seus NF no mesmo valor, ou seja, em equilíbrio [28]. Portanto, como é possível alterar o NF por meio da polarização do eletrodo em diferentes potenciais, o material de interesse também virá a ter este valor, acompanhando as mudanças impostas pelo eletrodo.

A Teoria de Bandas [14,15] é uma extensão da teoria de combinação linear de orbitais atômicos, quando muitos átomos estão envolvidos. Assim, ao invés de se formarem orbitais híbridos, formam-se bandas devido a sobreposição de um grande número de orbitais moleculares. A formação de bandas pode ser explicada como a formação de orbitais moleculares pois, da mesma forma que a combinação de dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares, a combinação de  $n$  orbitais atômicos inevitavelmente dará origem a  $n$  orbitais moleculares, porém, como a sobreposição é cada vez maior devido ao grande número de átomos, há a formação de banda de orbitais.

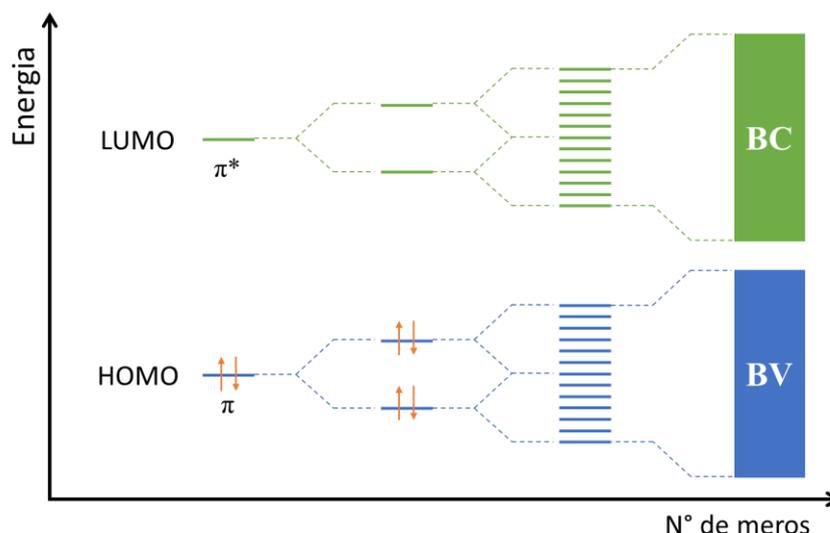


FIGURA 2.2 - Extensão dos orbitais atômicos até formação das bandas.

Para que haja condução elétrica, é necessária a promoção de elétrons da BV para a BC. Assim, um elemento não-metálico pode ser um condutor elétrico apenas dependendo do valor de  $E_g$ . Portanto, quanto maior for o  $E_g$ , mais isolante é o material, pois a promoção eletrônica torna-se mais difícil [29]. Outra forma do material apresentar condução similar a metálica é quando a BV está parcialmente preenchida, apresentando vacâncias para condução, sem que haja a necessidade da promoção de portadores de carga [30]. Por outro lado, no caso de polímeros condutores a estrutura de bandas é modificada, entre outras coisas, pelo nível de dopagem que as cadeias poliméricas adquirem dependendo do estado de oxidação [14].

### 2.1.1.1 - Quase-partículas em polímeros condutores

Durante a oxidação, o polímero sofre mudanças estruturais que fazem com que certos defeitos apareçam na cadeia, dando origem a quase-partículas [31,32]. Uma vez que os polímeros condutores, que possuem anel aromático na estrutura principal não apresentam degenerescência no estado fundamental, essas quase-partículas podem ser pólarons, bipólarons e éxcitons [31], que serão explicados mais à frente.

Quando oxidada a cadeia polimérica perde um elétron formando um cátion radical, denominado pólaron buraco (FIGURA 2.3b) [31]. Esse defeito é, portanto, um íon radical com carga unitária. Além disso, ele pode ser compreendido como uma polarização local devido à reorganização dos elétrons  $\pi$  da cadeia polimérica. Durante esse processo, idealmente, a BV permanece cheia e a BC vazia, pois o nível de ocupação parcial encontra-se na banda proibida, isto é, o NF encontra-se abaixo da BC [33]. Por outro lado, se o defeito é criado devido a redução do polímero, há a formação de um ânion radical (pólaron elétron, FIGURA 2.3c).

Entretanto, quando ocorre a remoção de um segundo elétron duas situações são possíveis: i) o elétron é removido de outro lugar do polímero, fazendo que apareça outro estado polarônico (FIGURA 2.3d) ou ii) ele é removido do defeito pólaron já existente [34,35], resultando na formação de um bipólaron-buraco (FIGURA 2.3e), um defeito com um par de cargas iguais emparelhadas; da mesma forma, é possível existir um bipólaron-elétron.

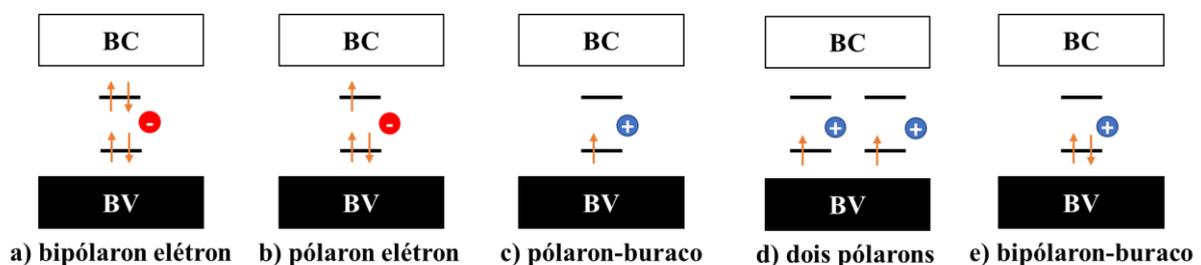


FIGURA 2.3 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas nas situações de a) um bipólaron-elétron, b) um pólaron-elétron, c) um pólaron-buraco e d) dois pólarons e e) um bipólaron-buraco.

Termodinamicamente, um bipólaron é mais estável que dois pólarons pois, há um ganho de energia da interação de duas cargas, que é maior que a repulsão coulômbica entre cargas de mesmo sinal. Contudo, esses defeitos podem se movimentar livremente pela cadeia do polímero, assim, dois pólarons podem se combinar formando um bipólaron (FIGURA 2.3a) [14]. Ou seja, se a densidade

de pólarons for suficientemente alta, estes irão se recombinar em bipólarons. É interessante notar que, ao contrário dos materiais inorgânicos os portadores de carga não são elétrons ou buracos no interior das BV e BC e sim os pólarons e bipólarons localizados dentro do *bandgap* [12]. Além disso, assim como qualquer outro semiconductor, os polímeros condutores podem ser dopados afim de melhorar suas propriedades condutoras.

Por sua vez, o éxciton é criado quando o polímero é excitado de alguma forma como, por exemplo, pela absorção de um fóton. Um elétron ( $e^-$ ) é promovido da BV para a BC, deixando uma vacância (buraco,  $h^+$ ) na BV. Como o elétron e o buraco possuem cargas opostas, forças de interação coulômbica fazem com que estes se liguem, formando o éxciton (FIGURA 2.4a). Portanto, o éxciton é eletricamente neutro. O surgimento dessa quase-partícula também pode se dar pela combinação de um pólaron buraco e um pólaron elétron. Assim como as demais partículas, o éxciton causa um desequilíbrio estrutural seguido de uma relaxação geométrica e uma redistribuição eletrônica. Essa redistribuição possui um diâmetro igual ao do éxciton formado, ou seja, não mais que três unidades monoméricas (FIGURA 2.4b). Além disso, sua energia de ligação é maior quando comparado a dos materiais inorgânicos, entra 0,2 e 0,5 eV, o que explica a menor eficiência de separação de cargas em fotoeletrodos orgânicos [36].

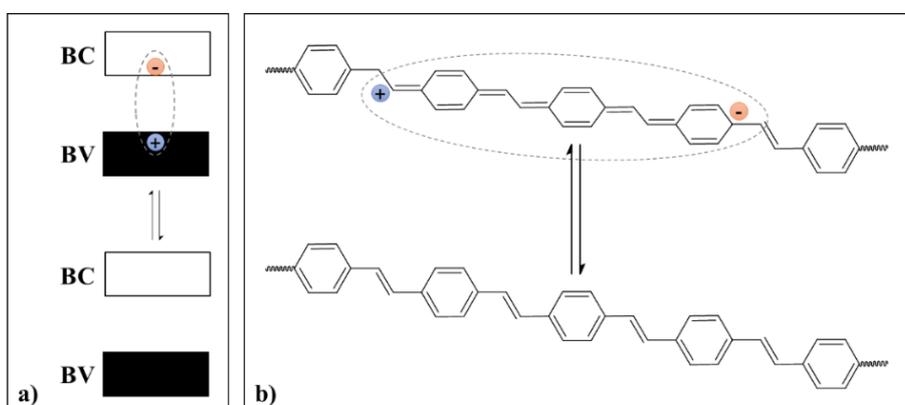


FIGURA 2.4 - a) Diagrama esquemático da estrutura de bandas antes e após a excitação e b) transição  $\pi$ - $\pi^*$  (polifenileno-polivinileno) após excitação.

A excitação do polímero pode ser feita tanto pela injeção de cargas quanto pela luz. A excitação por um feixe de luz de energia bem definida leva a um fenômeno denominado de fotoluminescência, o éxciton formado se recombina e decai emitindo um fóton. Por outro lado, a excitação por injeção de carga pode levar ao fenômeno chamado eletroluminescência. Neste caso, o material ativo (polímero) está situado entre dois eletrodos metálicos diferentes que, sob um campo elétrico, injetam elétrons no LUMO e buracos no HOMO. Essa injeção mútua gera pólarons (do tipo elétron ou buraco), os quais migram e se ligam, formando um éxciton que, ao decair, emite um fóton. Uma vez que a eficiência desse processo é menor que a excitação por luz, a eletroluminescência é menos intensa.

#### *2.1.1.2 - Defeitos estruturais em cadeias poliméricas*

A variedade de processos de polimerização associada aos diferentes mecanismos pode levar a cadeias relativamente longas. Estas, além dos diferentes tipos que podem existir com as suas próprias conformações possíveis, podem ainda exibir, que do ponto de vista eletroquímico causam diminuição na atividade eletroquímica, defeitos estruturais, torções de cadeia e segmentos não conjugados. Os tipos mais comuns de defeitos são, o defeito *cis* (torção da cadeia), o defeito *sat* (saturação da dupla ligação, ou seja, quebra de conjugação) e de oxidação (oxidação da dupla ligação à carbonila). Entretanto, os defeitos *cis* são os mais preocupantes, pois os defeitos *sat* e de oxidação podem ser eliminados durante a síntese [37].

Estes defeitos e/ou torções prejudicam (ou até impedem) que a superposição dos orbitais moleculares se estenda ao longo de toda cadeia. Desta forma, a cadeia torna-se composta por diversos segmentos. Dentro de cada um destes segmentos o número de meros conjugados pode variar em função do método de preparação. Por tanto, uma forma de representar a cadeia polimérica

do ponto de vista eletrônico é visualizar cada um destes segmentos conjugados como poços de potencial unidimensionais, enquanto os defeitos são vistos como barreiras de potencial. Assim, dependendo da extensão do segmento conjugado, tem-se poços de diferentes espessuras, o que, por sua vez, influi diretamente nas posições de HOMO e LUMO e então, no valor de *bandgap*.

Nota-se então que os portadores de carga ficam confinados nos diferentes poços, cada um com níveis de energia próprio, levando a estrutura eletrônica heterogênea ao longo da cadeia polimérica. Por sua vez, isso faz com que os espectros de absorção/luminescência sejam largos. Portanto, para caracterizar de forma efetiva o polímero, é necessária uma análise estatística levando em conta, além da morfologia, o tamanho médio dos segmentos conjugados. Neste sentido, o cálculo de comprimento de conjugação média ainda caracteriza um grande desafio [38,39].

## **2.1.2 - Polímeros condutores heterocíclicos**

### **2.1.2.1 - Polipirrol**

O polipirrol (PPy) foi obtido pela primeira vez por Albert Einstein em 1911 [40] pela oxidação do pirrol usando peróxido de hidrogênio como oxidante, obtendo um pó escuro, amorfo e isolante. Entretanto, foi somente em 1968, devido ao físico nuclear francês Dall'olio [41], que ele foi eletrossintetizado. Em 1973, via síntese química, obteve-se como produto final um PPy insolúvel e infusível que, mais tarde, descobriu-se que essas propriedades foram consequência de interações inter e intramolecular e também a formação de ligações cruzadas [42]. Mas, o reconhecimento e atenção deste polímero surgiram apenas após 1979, quando Diaz *et al.* [43] obtiveram, eletroquimicamente, filmes com melhor condutividade, aderência e estabilidade química.

No que se refere à síntese, nos últimos anos há pesquisas voltadas a uma novo tipo de síntese para o PPy conhecida como síntese fotoquímica [44]. Esse

método é muito interessante numa perspectiva ecológica pelo fato de que é possível poupar o uso de alguns reagentes que podem ser prejudiciais ao ser humano e a natureza se não manuseados corretamente, contudo, ainda é mais usual a síntese eletroquímica [45].

Entre outros polímeros condutores o polipirrol é bastante citado em perspectivas tecnológicas devido a sua fácil polimerização em meio aquoso [46]. No âmbito da medicina, o PPy tem recebido uma atenção considerável devido as suas potencialidades em aplicações como envólucro inteligente para liberação controlada de medicamentos, biossensores para detecção prematura de câncer, além de sensor de glicose e colesterol [21,47,48].

#### *2.1.2.2 - Politiofenos*

Por outro lado, os estudos envolvendo os politiofenos têm se intensificado nos últimos 30 anos, devido à sua grande estabilidade térmica e baixo impacto ambiental, bem como a perspectiva de aplicação em dispositivos fotovoltaicos [49–52]. Contudo, os politiofenos possuem baixa solubilidade na maioria dos solventes, desta forma diversos politiofenos alquil-substituídos, os poli(3-alkiltiofenos) (P3AT's) [39] têm sido explorados no sentido de aumentar sua solubilidade [53]. Diferentemente do que ocorre com a polianilina e o polipirrol, adição de substituintes permite a criação de muitas moléculas possíveis pois, com a presença de um substituinte na posição 3, o monômero adquire direcionabilidade [52], ou seja, as posições deixam de ser equivalente. Desta forma, o crescimento da cadeia pode se dar pela adição do monômero à cabeça (posição 2) ou à cauda (posição 5). Como a entrada em qualquer uma das duas posições é igualmente possível, muitas vezes se obtém uma mistura dos possíveis acoplamentos (FIGURA 2.5), sendo então, chamado de poli(3-alkiltiofeno) régio-aleatório (FIGURA 2.6a). No caso de dispositivos fotovoltaicos, é

interessante a regioregularidade, pois permite a obtenção de um filme mais cristalino.

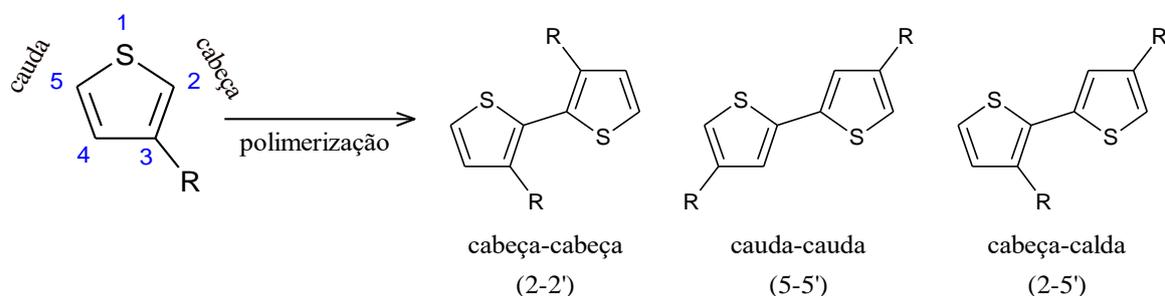


FIGURA 2.5 - Acoplamentos possíveis para um tiofeno mono substituído, onde R representa um grupo substituinte diferente de H.

Embora a participação do grupo alquil nas propriedades eletrônicas seja pequena, a estrutura não-regular pode ser entendida como um defeito na cadeia, o que, conseqüentemente, leva a uma variação de condutividade e a uma maior dificuldade de reproduzir os resultados obtidos. Entretanto, por meio de técnicas de síntese adequadas, é possível obter polímeros régio- regulares (FIGURA 2.6b), o que não é possível por meio de eletrossíntese. Cabe salientar que, mesmo em condições extremamente bem controladas, é impossível obter um polímero 100% regular, assim, eles são comercializados com diversas porcentagens de régio-regularidade. A regularidade da cadeia também influencia diretamente na conformação do polímero. Quão mais regular for, mais facilmente ele se empacotará, levando a um material mais denso e cristalino. Por outro lado, quão menos regular ele for, ele se empacotará menos, resultando numa estrutura menos densa e mais amorfa. Portanto, uma consequência importante desta régio-regularidade é o polímero possuir energia mais baixa e melhores propriedades eletroquímicas [54].

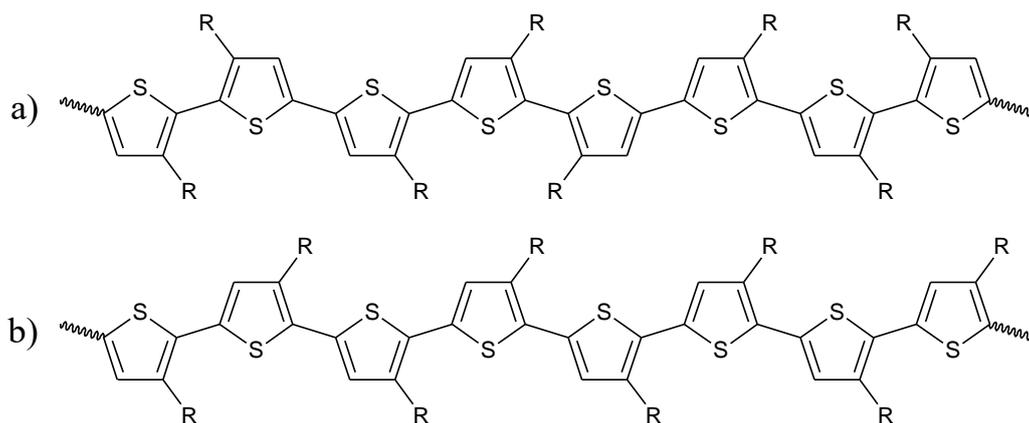


FIGURA 2.6 - Estruturas a) régio-aleatória e b) régio-regular para um politiofeno tiofeno mono substituído, onde R representa qualquer grupo substituinte.

Os derivados de politiofeno em geral mais estudados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), pois estes são estáveis química e eletroquimicamente ao ar e à umidade em ambos os estados dopado e desdopado [55–57]. Contudo, diferentemente de outros polímeros condutores, os politiofenos são muito difíceis de se obter em meio aquoso e quando obtidos em nessas soluções não exibem propriedades adequadas[58,59]. Portanto, sinteticamente eles geralmente são obtidos em solventes orgânicos como carbonato de propileno, acetonitrila e clorofórmio [60].

Embora um grupo alquil de 4 carbonos seja o suficiente para conseguir uma boa solubilidade [61], o poli(3-hexiltiofeno), P3HT, é o derivado mais explorado graças a sua faixa de absorção na região do visível e as propriedades nativas dos P3AT's e seu equilíbrio entre solubilidade e cristalinidade, pois quanto maior for o grupo alquil, mais dificilmente ocorrerá esse empacotamento [62]. Além disso, ele apresenta um elevada mobilidade de buracos e uma absorção eficiente no espectro solar [56,63,64]. Todas estas propriedades são altamente dependentes da organização da cadeia polimérica, as quais são melhores em materiais cristalinos [65]. No entanto, a síntese de polímeros com cadeias altamente organizadas não é um processo trivial e a presença de defeitos nas cadeias leva a altas taxas de recombinação de éxcitons e um lento transporte de

carga [66]. Assim, a fim de minimizar a taxa de recombinação e aumentar o transporte de carga diversos materiais transportadores de  $e^-$  tem sido proposto. Materiais de carbono são os mais empregados para esse fim, particularmente, os derivados de fulereno solúveis [67–69]. Foi descrito que as características fotovoltaicas dos compósitos polímero/materiais de carbono apresentam melhor absorção óptica, transferência rápida de elétron e adequada constante dielétrica, resultando em boa mobilidade eletrônica. Embora a maior eficiência em dispositivos OPVs registrada fora obtida usando compósitos de polímero/fulereno [70,71], Nardes *et al.* [72] reportou uma melhoria na absorção de luz e geração de fotocorrente, usando a auto-organização dos componentes individuais em uma estrutura parecida com hétero-junção. É importante salientar que, os derivados de fulereno são melhores dispersados nas partes amorfas do P3HT [73].

Portanto, é de extrema importância que haja um melhor entendimento da interação entre os materiais, de forma a otimizar a propriedades de ambos e obter um efeito sinérgico.

### ***2.1.3 - Síntese de polímeros condutores***

A obtenção de polímeros condutores é relativamente simples, e pode ser feita tanto eletroquimicamente quanto por via química. Cada método possui um conjunto de parâmetros que podem ser otimizados para a melhora de propriedades específicas, pois como estudado em vários trabalhos, os polímeros condutores são bastante sensíveis ao método e parâmetros utilizados na síntese [74–79]. Essas mudanças observadas ocorrem devido as modificações da densidade de defeitos eletrônicos do material, além de mudanças no tamanho da cadeia, bem como no enovelamento da mesma. Desta maneira, pode-se obter materiais para aplicações específicas, simplesmente controlando as variáveis de síntese e, assim, modulando as propriedades do polímero [80]. Como observado por Maia *et al.* [81], a concentração do monômero, temperatura e natureza do

meio eletrolítico são alguns dos parâmetros que podem ser controlados para a obtenção de polímeros com propriedades adequadas para uma dada aplicação.

Neste sentido, a síntese eletroquímica é interessante porque permite produzir, em pouco tempo, filmes finos sobre um substrato apropriado [29]. Com o ajuste de alguns parâmetros simples como temperatura, valores de potencial e/ou corrente, monômero e concentração de eletrólitos é possível controlar a morfologia, cinética de polimerização e, conseqüentemente, adequar propriedades conforme desejado [76,82,83]. É possível também a obtenção de filmes homogêneos com estabilidade química elevada na maioria de solventes [84,85]. Além disso, esta abordagem é favorável ao meio ambiente porque produz uma quantidade muito menor de resíduos [86,87].

Entre os muitos métodos que podem ser utilizados, a síntese potencioestática apresenta vantagens interessantes pois, uma que será feito o controle do potencial, é mais fácil evitar reações indesejáveis que podem vir a ocorrer [85,88]. Por outro lado, tal método não permite o controle da cinética da reação, o que pode dificultar o controle da morfologia em uma escala de tempo muito longa. Embora, nesta técnica não seja possível controlar a cinética de polimerização, permite, por outro lado, ver como essa cinética muda durante a síntese devido ao gráfico de corrente por tempo. Neste sentido, é sugerido na literatura as possíveis etapas de polimerização observando-se o perfil da corrente. Um aumento repentino inicial do valor de corrente é geralmente atribuído ao processo nucleação. Após isso, o mínimo de corrente presente atribuído ao momento em que ocorre a sobreposição destes núcleos até a cobertura completa do eletrodo por um filme contínuo. Posteriormente, o aumento acentuado no valor de corrente é devido ao espessamento do filme, ou seja, o filme poroso cresce em volume até atingir um valor de "saturação" de corrente [57, 63]. Embora este perfil obtido possa dar alguma sugestão sobre a cinética da polimerização, não obstante esta informação não é verdadeira, uma vez que o filme formado é cada vez mais poroso, o que, conseqüentemente leva a um aumento de cerca de cem vezes na

área de eletroativa [9,89]. Portanto, considerando que a corrente é uma função da área, a curva necessita ser normalizada por uma área eletroativa real, que muda a cada instante, de forma a se obter informações confiáveis sobre a cinética de polimerização.

### 2.1.3.1 - Mecanismos de eletrossíntese

Considerando os aspectos discutidos acima, é importante obter uma visão clara de como os processos ocorrem durante polimerização, porque ao mesmo tempo que muitos fatores podem ser alterados para obter propriedades únicas, o polímero é, portanto, muito sensível a essas mudanças; assim, pequenas alterações nas condições podem levar a resultados indesejáveis [56,83,90]. Além disso, vários estudos sobre o processo de nucleação, mecanismo de crescimento e formação de um filme contínuo podem ser citados [88], entre os quais ainda há muita divergência sobre as etapas envolvidas no mecanismo. Por conseguinte, para uma melhor compreensão das possíveis etapas envolvidas na obtenção de um filme, é necessário encontrar um consenso entre os vários mecanismos existentes. Como ponto de partida foi proposto que o processo de crescimento de um filme polimérico na superfície do eletrodo é muito semelhante ao processo de deposição de metal [91], mostrando algumas etapas semelhantes: i) adsorção do precursor (no caso do polímero, o monômero); ii) formação de um filme denso e contínuo e; iii) o crescimento tridimensional camada por camada [92]. Assim, entre os mecanismos mais aceitos, o proposto por Diaz *et al.* [93] é o mais popular. Ele é baseado nas reações eletroquímica-química-eletroquímica (ECE), porém estendida para a formação de filmes, chamada então de mecanismo E(CE)<sub>n</sub> [85,94]. Segundo este modelo, primeiro, o monômero é oxidado na superfície do eletrodo, perdendo um e<sup>-</sup> para formar o radical-cátion. Depois disso, dois radicais combinam-se para formar um dicátion-radical; com a subsequente perda de dois prótons, o dímero é formado. O dímero poderia ser

oxidado para formar um dímero radical continuando a etapa de propagação, seguindo os mesmos passos: oxidação, acoplamento e desprotonação até que o polímero/oligômero atinja alguma condição que provoque o fim do crescimento da cadeia, ou seja, a etapa de terminação (

FIGURA 2.7).

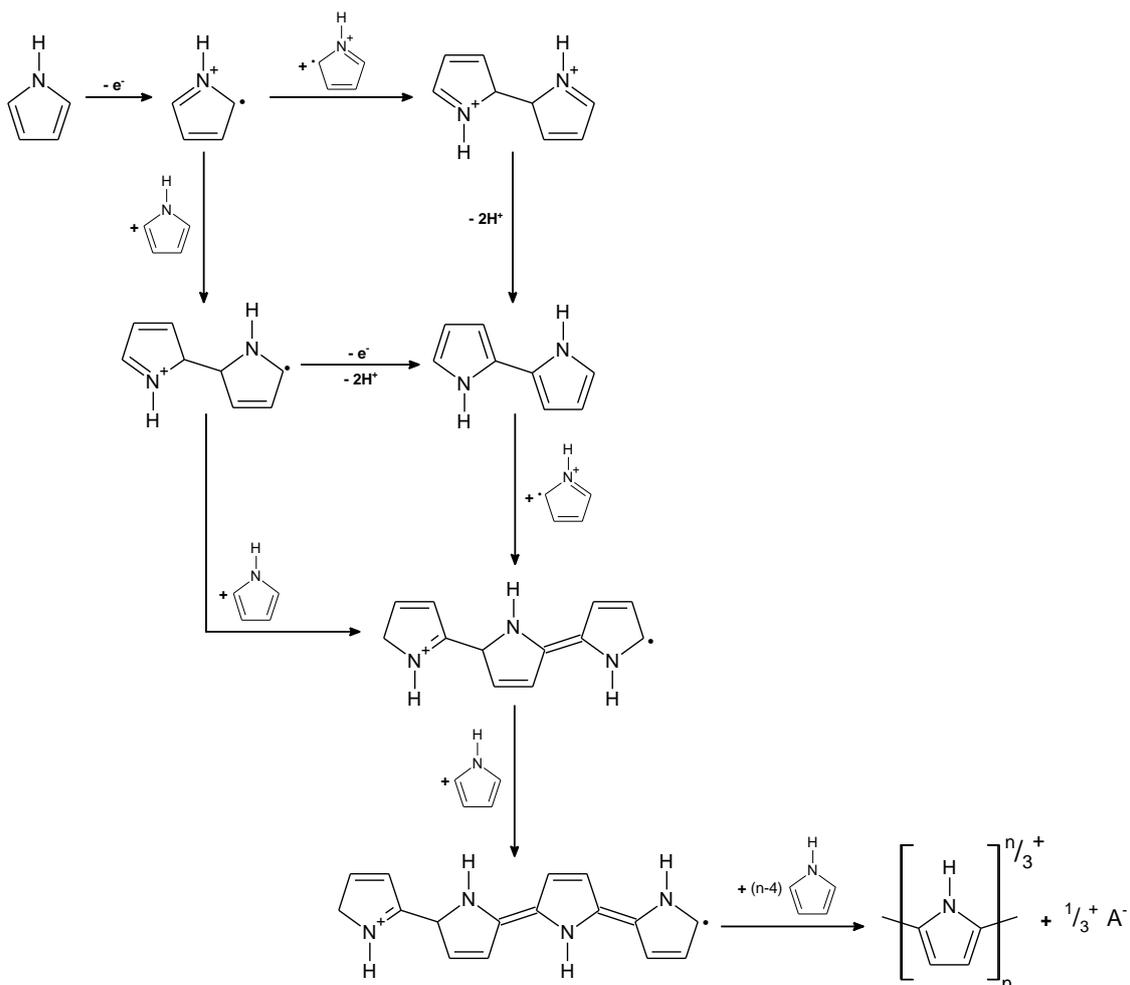


FIGURA 2.7 – Mecanismos de eletrodeposição propostos para o polipirrol.

Por outro lado, para Kim *et al.* [95], a formação do cátion-radical ocorre pela perda de dois elétrons e um próton seguido do acoplamento com um monômero neutro que, posteriormente perde um próton para formar o dímero. Assim, a propagação ocorre com o acoplamento radical com oligômeros neutros. De forma similar, Pletcher *et al.* [86] defendem a ideia do acoplamento

do radical com um monômero neutro para formar um dímero-cátion de uma forma diferente. Os autores propõem que o radical é formado pela perda de um elétron e o dímero é obtido após a perda de um segundo elétron e dois prótons. A propagação ocorre da mesma forma que no mecanismo de Kim. Contudo, Takakubo [96] por meio de modelagem molecular mostrou que o acoplamento entre um cátion-radical e uma molécula neutra requer uma energia de ativação muito mais alta que o acoplamento de dois cátions, uma vez que é proibido por simetria.

## ***2.2 - Materiais avançados de carbono***

### ***2.2.1 - Óxidos de grafeno***

O grafeno é um material inteligente que pode ser usado como um aceitador de elétrons de superfície plana, devido a isso é frequentemente estudado em vários dispositivos de conversão e armazenamento de energia [97–99]. Graças à sua estrutura conjugada e bidimensional, o grafeno apresenta um conjunto de propriedades tal que faz com que seus elétrons se comportem como partículas quânticas sem massa [100]. Além disso, o grafeno tem alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente, boas propriedades eletrônicas, ópticas e condutividade térmica [63,101], tornando-se um material interessante para aplicação em células solares [102]. A respeito do uso do grafeno como o material para desenvolver dispositivos eletroquímico, algumas propriedades interessantes são a larga faixa de potencial, rápida transferência de carga, e atividade eletrocatalítica [103]. Além disso, seu *bandgap* é facilmente adaptável devido à sua espessura de algumas unidades de nanômetro [104].

### ***2.2.2 - Nitreto de carbono***

O nitreto de carbono grafítico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) é um semicondutor polimérico conjugado que faz parte da família dos nitretos de carbono com forma geral  $\text{C}_3\text{N}_4$  [105]. Apresenta estrutura conjugada com ligações do tipo  $sp^2$  entre os átomos C e N, o que lhe confere a propriedade de condução elétrica, assim como nos polímeros condutores, contudo é um material 2D, similar ao grafeno, por isso a denominação “grafítico”, permitindo também uma fácil modulação de suas propriedades (FIGURA 2.8).

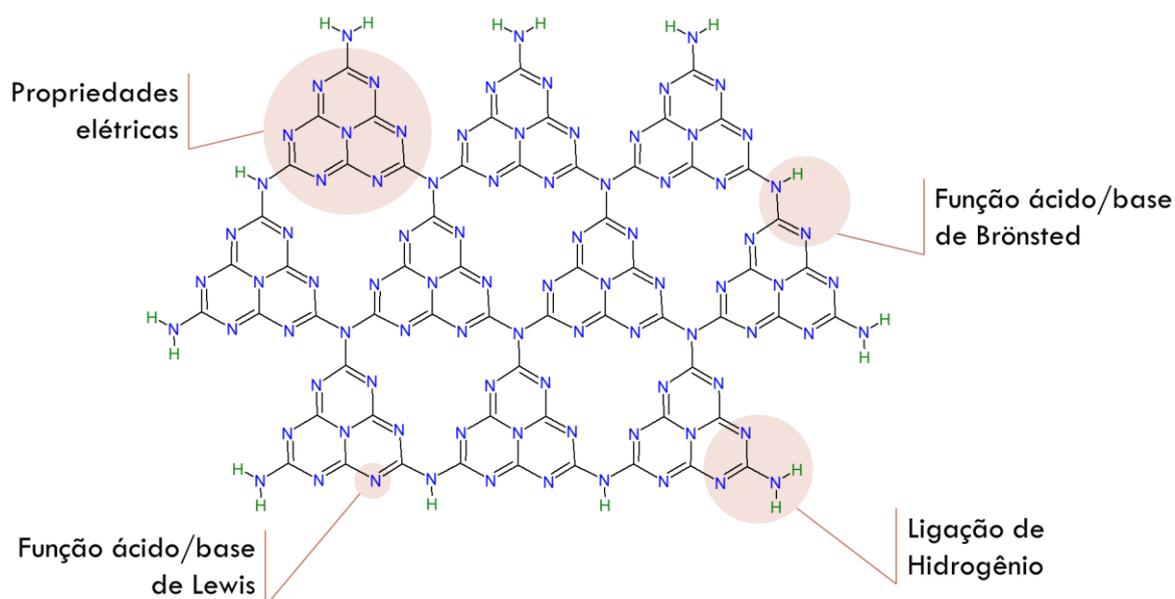


FIGURA 2.8 - Estrutura e propriedades oriundas da estrutura química do  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

Sua unidade monomérica é baseada na heptazina e pode facilmente obtida via pirólise de precursores ricos em nitrogênio como a melamina, a cianamida, a ureia, a tioureia e o tiocianato de amônio [106]. Cada um destes precursores leva a amostras com diferentes níveis de conjugação e densidade de defeitos, que por sua vez, levam a distintas propriedades químicas, eletroquímicas e fotoquímicas [105].

A síntese mais simples já reportada, a qual garante bons resultados é a pirólise ou termo polimerização de ureia/tioureia (FIGURA 2.9), que podem ser realizadas em várias temperaturas dentro da faixa de 450 a 600 °C em um forno

convencional sem a necessidade de uma atmosfera inerte [107]. Contudo, possui rendimento bastante baixo, cerca de 5%.

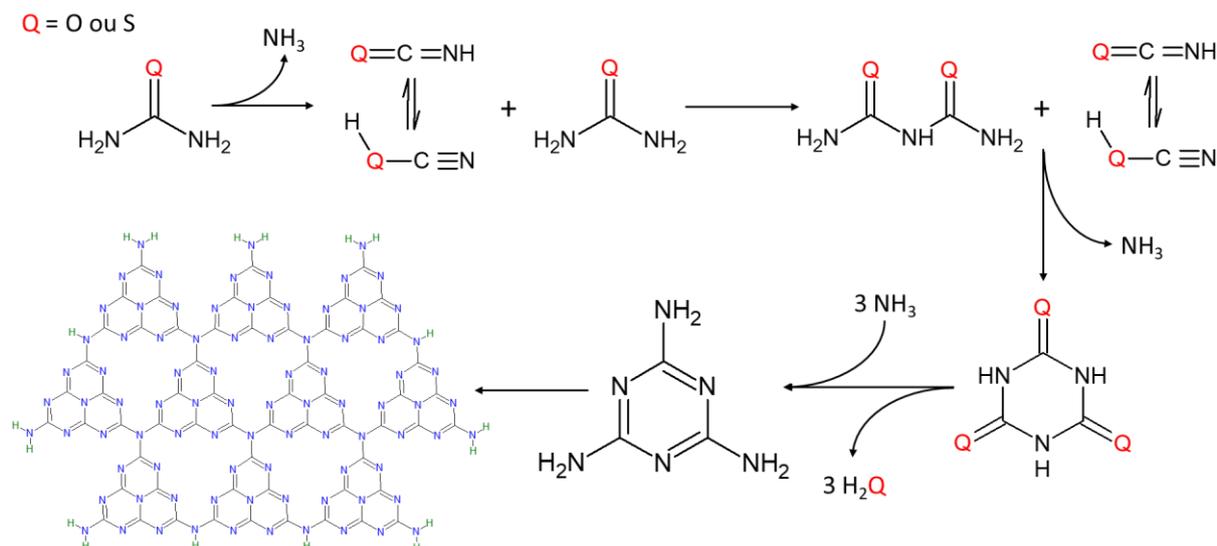


FIGURA 2.9 - Pirólise (termo polimerização) de ureia/tiourea e etapas envolvidas na formação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Embora o nitreto de carbono gráfico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tenha sido descoberto em 1834 [108], as pesquisas e as aplicações de suas propriedades somente começaram em 2006, com a aplicação de suas propriedades fotocatalíticas para a evolução do hidrogênio [109]. Nos dias atuais sua aplicação tem se tornada mais ampla, pois possui uma grande versatilidade uma vez que este material é estável em condições bastante severas, é termicamente estável até 600°C ao ar e quimicamente estável em meios fortemente ácidos e básicos [110].

Infelizmente, o nitreto de carbono se mostra ser insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, o que dificulta a sua processabilidade e aplicações eletroquímicas [106], contudo esse fato se mostra ser uma boa vantagem em catálises heterogêneas orgânicas [109]. O material no seu estado gráfico é um material *bulk* pois há o empilhamento de diversas folhas, desta forma, por meio da esfoliação destas folhas para a obtenção de nano folhas é possível obter dispersões muito estáveis de um material nanométrico com propriedades

interessantes. Além disso, em comparação com o material *bulk* há um aumento expressivo da área de superfície específica com estrutura eletrônica superficial singular [111–113].

Entretanto, entre os procedimentos de exfoliação usados é possível encontrar métodos que usam soluções altamente ácidas (por exemplo, ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorídrico) [112]. Tais métodos não são interessantes de um ponto de vista ecológico, pois muito do material é desperdiçado, além de gerar quantidades grandes de resíduos. Por isso, é recomendável para substituir estes métodos por procedimentos que empregam solventes verdes e aplicação de forças mecânicas para realizar a delaminação. Por exemplo, esfoliação ultrassônica em água, álcoois de cadeia maior que dois carbonos ou misturas de álcool e água [112]. Esses métodos tornam-se mais atrativos, pois o material esfoliado permanece numa suspensão que pode futuramente ser usada para a deposição por *casting* ou *dip-coating* em substratos condutores, aumentando ainda mais a gama de aplicações deste material.

## ***2.3 - Dispositivos optoeletrônicos***

### ***2.3.1 - Dispositivos fotovoltaicos***

Para que se gere corrente é necessário que os éxcitons se dissociem em elétrons e “buracos” livres. Deste modo, é necessário que a área de contato entre doador/receptor seja grande. O fenômeno da dissociação é facilitado devido a presença de campos elétricos internos na camada ativa do dispositivo e pelo contato de moléculas com diferentes potenciais de ionização[114].

No presente momento são reconhecidas quatro gerações de dispositivos fotovoltaicos. A pioneira fazia uso de placas de silício como material fotoativo, a segunda geração surgiu para sanar alguns problemas provenientes da primeira, como a massa do dispositivo e sua falta de flexibilidade. A segunda geração usa filmes finos de semicondutores inorgânicos e atualmente está disponível

comercialmente. A terceira geração, permitiu se dar um grande passo na evolução desta tecnologia de conversão de energia. São utilizados filmes de moléculas orgânicas e/ou polímeros condutores, que geralmente são associados a dois tipos de semicondutores visando diminuir o efeito da recombinação [18]. Desta forma, a quarta geração surgiu da necessidade de baratear estes tipos de dispositivos, aliando as qualidades dos materiais orgânicos, como o baixo custo e facilidade em obtenção, com as qualidades dos materiais inorgânicos, como a durabilidade e alta eficiência de conversão [115].

Estas últimas duas gerações de dispositivos baseiam-se na ideia de se utilizar materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização, favorecendo a dissociação dos pares ligados na interface existente entre os dois. Desta forma, os elétrons terão maior afinidade com materiais mais eletronegativos (semicondutores tipo  $n$ ) e os buracos com os materiais com maior potencial de ionização (semicondutores tipo  $p$ ). Devido à existência dessa interface, a recombinação é menos frequente neste tipo de dispositivo [114]. Estas gerações podem ainda ser divididas em dois tipos: bicamada ou monocamada com heterojunção de volume (*bulk heterojunction*, BHJ). Nos dispositivos da primeira geração a eficiência é limitada pela espessura da camada ativa, pois se esta for muito espessa, a recombinação será mais frequente que a dissociação, pois os éxcitons terão que difundir por um longo caminho até chegar a interface de coleta de portadores de carga.

Portanto, o tipo BHJ apresenta melhora em eficiência destes por meio da mistura de materiais com valores adequados de eletroafinidade. Desta maneira, as interfaces doador/receptor onde ocorre a dissociação dos éxcitons são distribuídas em todo o volume da camada ativa, não somente em seu limiar. Forma-se, portanto uma estrutura de agregados, e neste caso a dissociação das cargas é facilitada pelo aumento interfacial de regiões  $p-n$  [115]. Além disso, uma vez que a posição relativa do LUMO do doador e do LUMO do acceptor é crucial

para uma transferência de carga eficiente entre o doador e o acceptor, é necessário encontrar o acceptor apropriado para cada doador polimérico utilizado[116].

### 2.3.2 - *Supercapacitores*

Dependendo de seu mecanismo de armazenamento de energia, os supercapacitores podem ser classificados em dois grupos: capacitores de dupla camada elétrica (EDLC, do inglês, *electrochemical double-layer capacitors*) e pseudocapacitores ou capacitores redox. Para a obtenção de um supercapacitor, muitos fatores podem ser considerados, tais como a área do eletrodo, condutividade eletrônica e iônica, bem como a estabilidade química/física nos mais diversos modos de operação [117,118]. Particularmente, no caso de pseudocapacitores, há ainda a busca por reações redox rápidas e reversíveis. O desenvolvimento de capacitores redox têm se tornando uma área de pesquisa bastante atrativa da pesquisa, uma vez que estes possuem valores de capacitância específica mais elevada do que os EDLCs [119,120]. Desta forma, os polímeros condutores são materiais interessantes para fabricar supercapacitores, pois possuem como característica fundamental capacitância específica elevada, baixo impacto ambiental e pela boa estabilidade eletroquímica em condições ambiente [121,122]. É importante frisar que, durante a operação destes dispositivos, o polímero é sucessivamente oxidado/reduzido durante o procedimento de carga/descarga. Além disso, esse processo redox envolve também uma etapa de intercalação/desintercalação iônica que ocorre de modo a contrabalancear as cargas geradas no material durante o processo de oxidação/redução. Portanto, é de grande importância o estudo deste mecanismo e a otimização dessa etapa, uma vez que ela é determinante na performance destes dispositivos[123].

#### 2.3.2.1 - *Polímeros condutores como materiais de supercapacitores*

Devido aos problemas inerentes ao processo de condução elétrica dos polímeros condutores, vários grupos de pesquisa propuseram abordagens

diferentes para superar essa desvantagem, como, a auto-dopagem e/ou a introdução de materiais secundários que minimizam o estresse mecânico que ocorre nesses polímeros durante a oxidação/redução. Além disso, em ambos os casos também se observou um aumento em propriedades interessantes para a fabricação de dispositivos tal como, por exemplo, um aumento substancial em valores de capacitância.

Nesse sentido, Christinelli *et al.* [124,125] propôs um material automontado de poli(*orto*-metoxianelina) e poli(ácido tiofeno-acético) (POMA/PTAA) produzido camada por camada, num processo chamado de *layer-by-layer* (LBL). Este material exibiu uma capacitância de  $140 \text{ F g}^{-1}$ , com 99% de retenção após 3000 ciclos de carga e descarga. Tais resultados foram atribuídos as camadas PTAA intercaladas que funcionaram como poliânion para POMA, diminuindo a necessidade de intercalação de ânions de perclorato e, conseqüentemente, causando menos estresse ao filme. Além disso, em um documento recente [126], os autores, com a ajuda de métodos mecânico-quânticos, concluíram que, além do efeito da autodopagem, o PTAA também atua como uma espinha dorsal ancorando as cadeias de polímeros e, assim, reduzindo a torção e alongamento das cadeias de POMA devido a intercalação/desintercalação. Da mesma forma, usando dados teóricos aliados a dados experimentais, Alves *et al.* [127] encontrou resultados expressivos para supercapacitores baseados em polipirrol contendo nanopartículas de zircônio e nanotubos de carbono. Este composto ternário mostrou um valor específico de capacitância de  $279,2 \text{ F g}^{-1}$  com durabilidade 1000 ciclos de carga/descarga, enquanto PPy puro perdeu cerca de 77% de sua capacitância após apenas 100 ciclos. Bai *et al.* [128] codepositou  $\text{V}_2\text{O}_5$  e PPy a partir de uma solução de  $\text{VO}_2$  e pirrol. O material obtido apresentou uma capacitância de  $412 \text{ F g}^{-1}$  com retenção de propriedades de 80% após 2500 ciclos, a qual foi mantida até os 5000 ciclos operando em uma janela potencial de 2 V.

Embora os materiais híbridos tenham maior durabilidade, quando comparados aos puramente orgânicos, devido à natureza dos óxidos metálicos, é importante anotar que o uso de materiais orgânicos apresenta vantagens em termos de densidade e custos inferiores a materiais inorgânicos, permitindo obter dispositivos mais baratos e leves. Desta forma, o uso de compósitos de polímeros condutores e materiais avançados de carbono, tais como nanotubos de carbono (NTCs) ou óxidos grafeno, são muito promissores para a construção de dispositivos eletrônicos e eletroquímicos, pois eles também resolvem o problema da baixa aderência destes ao substrato e, adicionalmente, PC atua como um aglutinante condutor que aumenta as propriedades condutoras do material compósito [129]. Finalmente, o uso de PC além de melhorar a resistência mecânica do material, promovendo um aumento na área superficial. Nesse sentido, Lee *et al.* [129] estudou a agregação de NTCs em matriz de PPy e observou um aumento de 35% na capacitância (de 208,6 para 282,4 F g<sup>-1</sup>) e 10% mais durabilidade após 5000 ciclos de CeD. Além disso, também observaram um aumento na densidade de energia de 58,5 para 84,9 Wh kg<sup>-1</sup>, no entanto, com uma diminuição expressiva na potência, de 1,1 para 0,64 kW kg<sup>-1</sup>.

Considerando estes aspectos, uma abordagem bastante interessante para o preparo de compósitos com PCs é a polimerização *in situ* onde o monômero é polimerizado na presença de outro material, resultando em compósito mais homogêneo. Este procedimento é especialmente importante no caso da PPy, uma vez que é bastante difícil solubilizá-lo em praticamente todos os solventes comuns [130,131]. Portanto, pode-se citar o trabalho de Zhang *et al.* [132], que estudou a polimerização química na presença de rGO, obtendo um hidro gel de grafeno revestido com polipirrol. Este composto apresentou boa estabilidade eletroquímica após 4000 ciclos (87% de retenção de capacitância) e uma capacitância de 375 F g<sup>-1</sup>.

Porém, como discutido em seções anteriores, a polimerização eletroquímica possui diversas vantagens em relação à síntese química. Em vista

disso, Zhou *et. al.* [133] estudou eletrodeposição de PPy/rGO por voltametria cíclica, concluindo que em taxas de varredura mais lentas o compósito obtido possui melhores propriedades. Depositando à  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , os autores obtiveram um material com capacitância de  $152 \text{ F cm}^{-1}$  com retenção de 88,3% após 10000 ciclos de CeD. Em um trabalho mais recente, Zhou e Han [134] investigaram a combinação de rGO e NTCs funcionalizados com ácido acético (CNT-COOH) em compósitos com dois diferentes polímeros condutores: PPy e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), obtendo capacitâncias de  $142 \text{ F g}^{-1}$  e  $99,0 \text{ F g}^{-1}$ , respectivamente.

#### 2.3.2.2 - Nitreto de carbono como material de supercapacitores

O uso do nitreto de carbono como um material supercapacitor já foi relatado na literatura, contudo as propriedades do material não modificado ainda não foram exaustivamente estudadas. Esta abordagem é importante pois, como mostrado anteriormente, são diversas as rotas sintéticas para a preparação de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , as quais afetam diretamente as suas propriedades. Nesta seção serão discutidos majoritariamente trabalhos em que o método usado foi a pirólise de ureia/tioureia, embora alguns trabalhos interessantes usando melamina também estão presentes.

Guan *et al.* [135] estudou a influência da morfologia na supercapacitância do  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoestruturado ancorado em folhas de nitreto de carbono. Neste trabalho, o  $\text{C}_3\text{N}_4$  foi obtido por pirólise à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h a partir da tioureia. Os compósitos foram obtidos através de um método hidrotermal usando os cloretos de níquel e cobalto como precursores. Assim, os autores verificaram que nano-agulhas  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}_3\text{N}_4$  exibiram baixa capacitância ( $69 \text{ F g}^{-1}$ ) mas alta durabilidade, permanecendo com o valor de capacitância inicial mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga. Por outro lado, as nano-folhas exibiram capacitância de  $253 \text{ F g}^{-1}$ , mas com retenção de apenas 64% deste valor após as ciclagens. Outro compósito contendo níquel e cobalto foi estudado por Li *et al.* [136], um nitreto

de carbono altamente poroso foi produzido com o emprego de enxofre sublimado durante a pirólise da tioureia. Então o compósito foi obtido no sistema de autoclave após 12 h. Este compósito exibiu manteve 98% de seu valor de capacitância ( $206 \text{ F g}^{-1}$ ) após 1500 ciclos.

Em um outro método de dopagem, Shan *et al.* [137] estudou compósitos de óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) com  $\text{C}_3\text{N}_4$  puro e  $\text{C}_3\text{N}_4$  dopado com átomos de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . A síntese também foi realizada à partir da tioureia, porém, a dopagem foi feita adicionando brometo de potássio ou de sódio (KBr ou NaBr) antes da pirólise. Os autores descobriram que o compósito não-dopado possui capacitância de apenas  $96 \text{ F g}^{-1}$ , enquanto os dopados com  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  exibiram respectivamente os valores  $374 \text{ F g}^{-1}$  e  $295 \text{ F g}^{-1}$ . Em relação a estabilidade, após 1000 ciclos o não-dopado permaneceu com apenas 59,1% da capacitância enquanto os dopados mantiveram 95,2% ( $\text{K}^+$ ) e 93,7% ( $\text{Na}^+$ ).

Usando como precursor a melamina, Tahir *et al.* [138], obtiveram estruturas tubulares de  $\text{C}_3\text{N}_4$ . A nanoestrutura foi obtida tratando termicamente uma solução de melamina, etileno glicol e ácido nítrico à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Então, formou-se um compósito dispersando o nitreto de carbono junto com carbono ativado em espuma de níquel. Os autores encontraram um valor de capacitância de  $233 \text{ F g}^{-1}$ , com 91% de durabilidade após 1000 ciclos. Entretanto, após comparar tais resultados com uma amostra de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  preparadas em condições semelhantes, percebeu-se um pior desempenho do compósito. Em um outro trabalho, Tahir *et al.*[139] estudaram nitreto de carbono obtido em forma de nano-fibras à partir de uma solução etanólica de melamina. Estas fibras exibiram capacitância de  $264 \text{ F g}^{-1}$ , retendo 93,2% deste valor após 2000 ciclos de carga/descarga.

No que diz respeito ao  $\text{C}_3\text{N}_4$  como material para supercapacitor, o trabalho de Tahir *et al.*[139] sobre nano-fibras é a única citação encontrada na literatura sobre as propriedades do nitreto de carbono puro como material para supercapacitor. Desta forma, há uma falta de informações importantes como a sua durabilidade frente a um maior número de ciclos de carga/descarga. Além disso,

os métodos de síntese mais frequentes são demorados, precisam de temperatura mais elevada e frequentemente necessitam de atmosfera inerte. Também é importante salientar que a maioria dos estudos relatados são executados em meio aquoso fortemente básico, quando na verdade, a operação em meios orgânicos é mais interessante para aplicação em supercapacitores sólidos. Considerando esses aspectos, é de suma importância avaliar as propriedades do  $C_3N_4$  puro obtido de materiais abundantes, baratos e menos poluentes, além de um processo de esfoliação “amigo do meio-ambiente”.

## ***2.4 - Técnicas de caracterização***

Neste tópico serão discutidas as três principais técnicas utilizadas para o desenvolvimento dessa tese: espectroscopia de impedância eletroquímica, microbalança de cristal de quartzo e microscopia de tunelamento de elétrons.

### ***2.4.1 - Espectroscopia de impedância eletroquímica***

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é baseada na teoria da corrente alternada (*ac*), a qual descreve a resposta de um sistema de corrente ou potencial alternados como resposta da frequência. Já a teoria de corrente contínua (*dc*) é um caso especial da teoria *ac*, em que a frequência de modulação é igual zero [140]. Desta forma, mediante a aplicação de um potencial e a medição da corrente, é possível calcular a resistência, que neste caso é representada por *Z*, que é conhecida como impedância, o equivalente à resistência para circuitos *ac*. Neste tipo de sistema os resistores, capacitores e indutores também afetam o fluxo de elétrons, influenciando no valor de *Z*.

Em sistemas reais, o comportamento do circuito é complexo, o que causa grande problemas ao se aplicar o simples conceito de resistência. Então, em seu lugar usa-se a impedância, que é um parâmetro de circuito mais geral pois, ao contrário da resistência, ela não está limitada às propriedades do resistor ideal. A

EIS, como aponta Bard e Faulkner [141], pode fornecer informações sobre a cinética de processos na superfície do eletrodo e também da estrutura da dupla camada elétrica, sendo desta forma bastante versátil em sua aplicação.

O modelo de circuitos equivalentes é o mais utilizado para se descrever os espectros de impedância obtidos. Neste modelo, elementos de circuitos são utilizados para se descrever os processos que ocorrem na superfície de um eletrodo. Esta representação é muito simples e muitas vezes não traduz de forma correta o que de fato está ocorrendo nas proximidades do eletrodo. A exemplo disso, é possível citar processos controlados por difusão, os quais foram melhor explicados em um circuito proposto por Randles [142], em que um elemento que não possui um análogo em sistemas eletrônicos denominado de Elemento de Warburg ( $Z_w$ ), também é um elemento de fase constante (com  $\varphi = 45^\circ$ ) e com grandeza inversamente proporcional ao valor da frequência. Desta forma, em baixas frequências, ou seja, quando a frequência tende a zero, os processos de transporte das espécies eletroativas contribuem significativamente.

#### *2.4.1.1 - Modelos para eletrodos porosos*

Os circuitos equivalentes, por mais complexos que possam ser, funcionam muito bem para descrever eletrodos polidos ou pouco rugosos. No caso de eletrodos porosos, no qual os filmes de polímeros condutores se encaixam, há a necessidade de um outro modelo para que a porosidade do sistema possa ser descrita. Neste sentido, as linhas de transmissão se destacam entre as possíveis formas de tratamento de espectros de impedância [143,144]. Como discutido por Levie [145,146], no caso de uma superfície rugosa, na interface há um elemento de fase constante [147] que pode representar a rugosidade do material [148–151] e outros fatores [152,153] que levam à existência de uma impedância entre um meio e outro, como a difusão anômala.

A impedância do meio em que o eletrodo se encontra é  $\chi_1$ , que de forma geral é representada pela resistência da solução existente entre a superfície do material e o eletrodo de referência, e  $\chi_2$  é a impedância do material rugoso compacto depositado sobre o substrato. Em  $\zeta$ , são representados os processos existentes na superfície do eletrodo. Este tipo de abordagem funciona muito bem para eletrodos rugosos, pois é possível realizar a aproximação de que os processos de superfície ocorrem de forma idêntica por todo o material, obtendo circuitos equivalentes relativamente simples. Na FIGURA 2.10 está representado esquematicamente um eletrodo poroso em escala microscópica, em que duas fases estão sendo consideradas, o eletrólito e o material poroso.

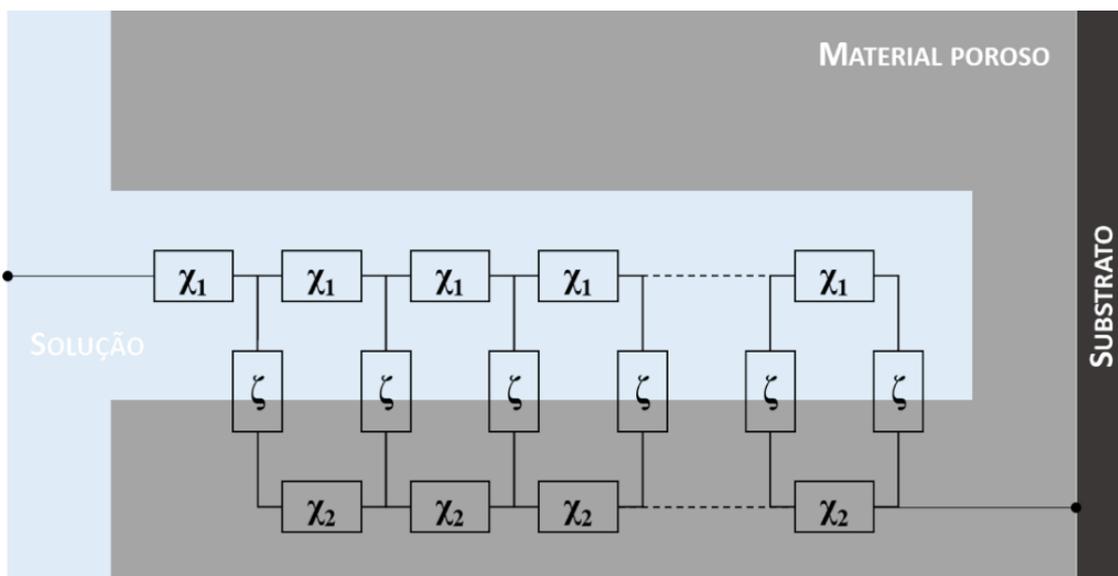


FIGURA 2.10 - Representação esquemática de um eletrodo poroso e como o modelo de linhas de transmissão se aplica ao sistema [154].

Todavia, diferentemente do que é observado para eletrodos rugosos, as reentrâncias são de tamanha magnitude que podem ser consideradas como canais que existem espalhados pelo material e, desta forma, a aproximação de que a impedância local é a mesma ao longo de toda a superfície não funciona. Por outro lado, é possível perceber que elementos de circuitos equivalentes também são utilizados, genericamente, para representar características do transporte elétrico

entre as duas fases. Os elementos  $\chi_1$  e  $\chi_2$ , descrevem a queda ôhmica em cada ponto ao longo dos canais, ao passo que o elemento  $\zeta$  descreve a transferência de carga na interface do poro e está relacionada a correntes faradaicas e de polarização. Como a ramificação dos elementos de circuitos equivalentes é contínua, a descrição se dá por meio de equações diferenciais, fazendo com que a impedância total do sistema seja fisicamente análoga a uma linha de transmissão.

A corrente resultante da perturbação *ac* nas duas interfaces pode fluir em qualquer direção ao longo dos dois meios considerados. Assim, a corrente elétrica total do sistema é dada pela soma das correntes em cada lado da interface, sendo estas paralelas à superfície, enquanto as correntes associadas às reações eletroquímicas e/ou processos de carregamento, fluem perpendicularmente e através da superfície [155,156], sendo assim, os elementos  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  e  $\zeta$  devem ser pensados de forma que o ajuste dos espectros de impedância possam descrever fisicamente e de forma coerente os fenômenos eletroquímicos e isto pode ser feito utilizando elementos de circuito equivalente que sejam análogos aos processos que possam estar ocorrendo.

#### *2.4.1.2 - Medidas de capacitância em função do potencial*

Um caso especial da impedância, pois a capacitância é obtida a partir do componente imaginária da impedância em uma dada frequência. As medidas de capacitância permitem obter informações sobre a variação de carga no interior de um semicondutor (SC) [157]. As medidas de capacitância do material por espectroscopia de impedância em diferentes potenciais se baseiam na relação de Mott-Schottky [33]. Como o potencial aplicado a um eletrodo se concentra em duas regiões distintas da interface, interior do semicondutor e eletrólito, é necessário considerar duas capacitâncias, uma, referente a dupla-camada elétrica ( $C_{dc}$ ) e outra, em relação a região de carga espacial ( $C_{ce}$ ). A carga na interface do semicondutor e da solução pode variar de três modos, acumulação, banda plana e

depleção. Quando o SC se encontra em modo de acumulação, na interface há a concentração dos portadores de carga majoritários (elétrons para o tipo  $n$  e buracos para o tipo  $p$ ). Em modo de banda-plana, não há qualquer tipo de acumulação de carga e em modo de depleção, há a concentração dos portadores de carga minoritários do SC.

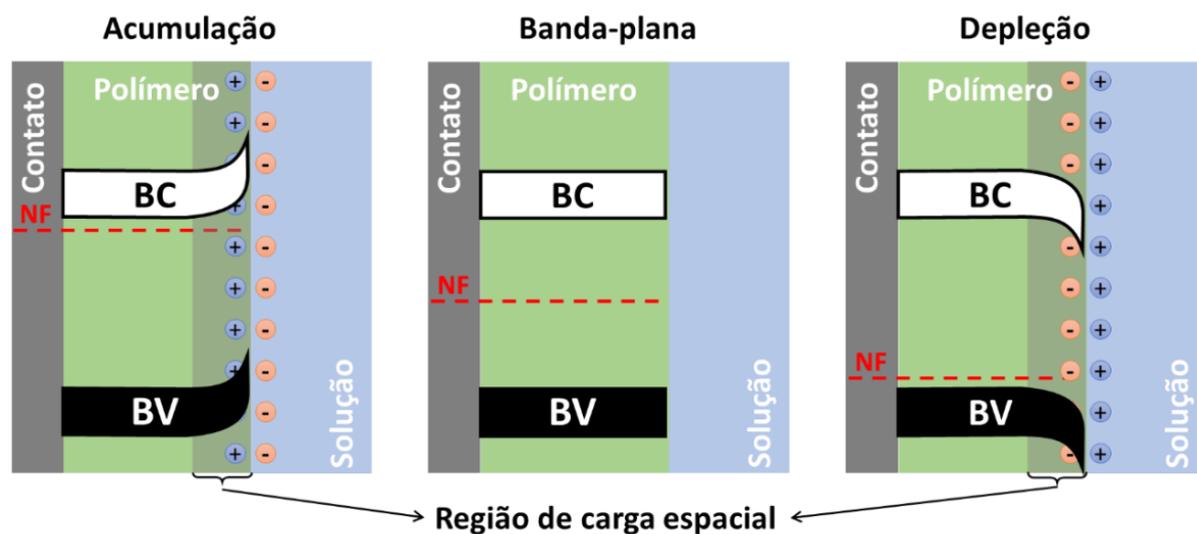


FIGURA 2.11 - Diagrama esquemático das bandas de valência e condução de um polímero condutor (semicondutor p) nos estados de acumulação, banda plana e depleção.

As medidas de Mott-Schottky (MS) são feitas de modo que a região de carga espacial se encontre em modo de depressão, sendo assim toda a capacitância observada será tão somente devido a região de carga espacial, ou seja, despreza-se a contribuição da dupla-camada elétrica [158]. Por meio da análise destas curvas de capacitância, é possível estimar a densidade de portadores de carga, sejam eles doadores ou receptores [159]. Este número de portadores de carga está relacionado diretamente com a capacidade de conversão de energia e com a condutividade do material semicondutor. Desta forma, mesmo sendo uma aproximação, ainda é um parâmetro eletrônico importante de ser estudado.

A espectroscopia de impedância eletroquímica pode ser usada como método de caracterização eletrônica neste tipo de sistema, possibilitando estimar

parâmetros importantes como o tempo de vida dos portadores de carga e seu comprimento de difusão [160], parâmetros estes relacionados diretamente com a quantidade corrente fotogerada pela camada ativa.

Assim, Aloui *et al.* [141] utilizando a relação de Schottky e medidas impedância conseguiram demonstrar em dispositivos baseados em P3HT:derivados de fulereno que, dependendo da porcentagem adicionada e pureza do acceptor possui uma forte influência na quantidade portadores de carga e também no tempo de vida dos mesmo. Além disso os parâmetros eletrônicos se mostraram bastante condizentes com as propriedades fotoeletroquímicas, destacando o interesse de realizar a espectroscopia de impedância em células solares orgânicas. Por outro lado, no trabalhos de Boix *et al.* [66], foi demonstrado por meio de medidas de capacitância em função da temperatura que, dependendo da quantidade de defeitos e a região onde estes acontecem, melhoras nas propriedades dos dispositivos podem ser observadas.

#### ***2.4.2 - Microbalança de cristal de quartzo***

Como o nome sugere, esta microbalança utiliza um cristal de quartzo para aferir ínfimas quantidades de massa. Desta forma, seu princípio de funcionamento se baseia no efeito piezoelétrico. Esse efeito ocorre em materiais que tem por propriedades gerar corrente elétrica quando submetidos a deformações ou pressões externas. A magnitude da corrente gerada é proporcional a magnitude do estímulo externo experimentado pelo material. De forma contrária, quando tais materiais recebem como estímulo externo uma corrente elétrica, como resposta exibem pequenas deformações.

Também é possível fazer com que tais materiais oscilem mecanicamente em um modo ressonante constante desde que a perturbação elétrica aplicada seja adequada quanto a sua frequência e amplitude. A perturbação necessária para se obter tal ressonância é diferente para cada material, de acordo com sua estrutura cristalina e macroestrutura. Tal efeito é bastante

utilizado em relógios comuns, onde um pequeno cristal de quartzo oscila constantemente, fornecendo tensão na frequência necessária para que os ponteiros se movam.

Portanto, em um cristal piezoelétrico, devido a esse efeito de piezoelectricidade reversa, a oscilação ocorre em modo de cisalhamento (FIGURA 2.12a). No caso do cristal usado na microbalança, o campo elétrico é aplicado sobre eletrodos de depósitos metálicos feitos sobre ambas as faces do cristal em formato de disco (FIGURA 2.12b).

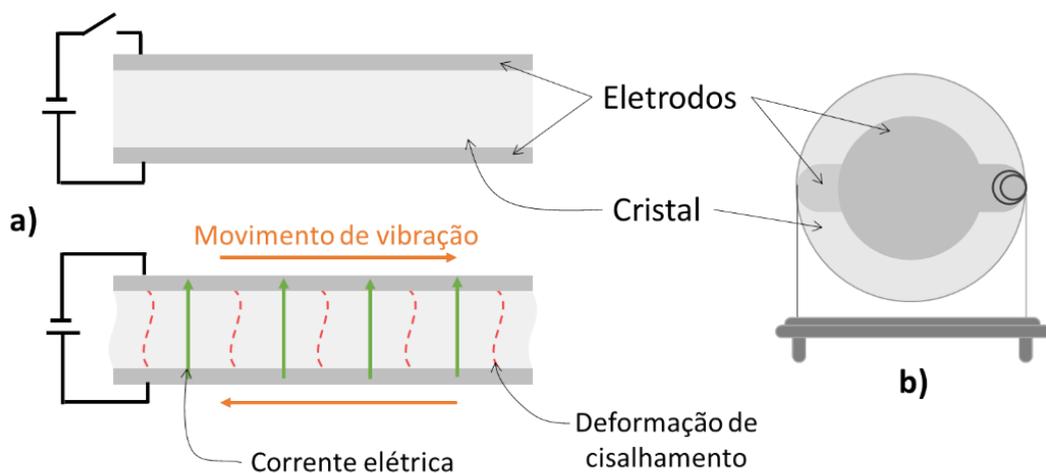


FIGURA 2.12 – Representação esquemática do funcionamento de um eletrodo de cristal de quartzo.

É possível quantificar a massa depositada sobre o eletrodo, uma vez que a frequência de oscilação irá se alterar, assim, usando a equação de Sauerbrey, é possível correlacioná-las (Equação 2.1):

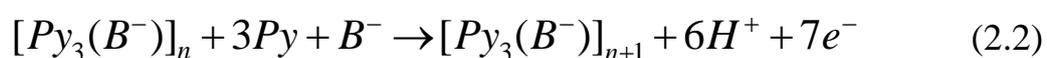
$$\Delta f = - \left( \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_C\rho_C}} \right) \Delta m = -K\Delta m \quad (2.1)$$

onde,  $\Delta f$  é a variação de frequência de oscilação medida pela microbalança. Enquanto,  $f_0$  é a frequência fundamental do cristal,  $A$  é a área geométrica piezoelectricamente ativa,  $\mu_C$  é o módulo de cisalhamento e  $\rho_C$  é a densidade do

quartzo. Assim, como todas essas são constantes do cristal usado, podem ser resumidas numa única constante  $K$ . Finalmente,  $\Delta m$  é a variação de massa. Fica evidente então que, conforme há o aumento de massa sobre o eletrodo, a frequência de oscilação diminuirá proporcionalmente.

Cabe ressaltar ainda que essa equação só é válida quando: i) a massa depositada sobre o cristal está firmemente ligada, ou seja, deve ressonar junto com o cristal e ii) mudanças na frequência devem estar abaixo de 2% da frequência de ressonância, isto é, a massa depositada deve formar um filme fino. Variações na viscosidade do meio e variações na tensão mecânica provocam mudanças na frequência fundamental do cristal, também invalidando essa relação. Quando a quantidade de filme depositada é superior ao limite de 2%, as propriedades mecânicas do material começam a influenciar na relação frequência-massa, uma vez que pode haver o amortecimento da oscilação. Mas, de uma forma geral, em sistemas eletroquímicos é viável fazer a suposição de que toda variação de frequência corresponde a uma variação de massa [161].

No caso de filmes finos de polímeros condutores, a EQCM se mostra uma técnica *in situ* bastante útil para a investigação da transferência de massa no processo redox destes materiais, bem como na cinética de crescimento eletroquímico. Embora muitos mecanismos tenham sido propostos para a eletrossíntese do polipirrol, foi somente com a ajuda da microbalança que foi possível calcular *in situ* o nível de dopagem do filme obtido. Portanto, considerando a reação global (Equação 2.2) e o balanço de massa (Equação 2.3), encontrou-se que para 3 mols de pirrol consumidos, 7 mols de elétrons são gerados, ou seja, a carga equivalente para essa reação é de  $2,33 \text{ C mol}^{-1}$  de pirrol. Além disso, para cada três mols de pirrol, um mol de contra íon ( $B^-$ ) é incorporado ao filme como dopante.



$$\Delta m = n_{Py} M_{Py} + n_{B^-} M_{B^-} - n_{H^+} M_{H^+}$$

$$\therefore$$

$$\Delta m = n(3M_{Py} + M_{B^-} - 6M_{H^+}) \quad (2.3)$$

onde,  $n_x$  é o número de mol da espécie intercalada/desintercalada e  $M_x$  é a massa molar destas espécies. Tais observações foram realizadas durante a eletropolimerização de polipirrol em meio aquoso com dodecil sulfato de sódio como eletrólito suporte.

### 2.4.3 - Microscopia de tunelamento de elétrons

A técnica de Microscopia de Varredura de Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) faz parte de uma família e técnicas de microscopia, as de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM). Um fato bastante interessante acerca do equipamento de SPM é que o mesmo pode operar em cada uma das diferentes técnicas, sendo que cada uma surge de acordo com o tipo de interação sonda-amostra que é monitorada. Tal conjunto de técnicas microscópicas permitem não somente uma análise morfológica de alta resolução das amostras, mas também possibilitam adquirir uma série de informações sobre outras propriedades, tais como nano-dureza, viscoelasticidade e propriedades magnéticas e elétricas [162].

A técnica de STM foi inventada em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohner, da IBM de Zurich [163], sendo, por muito tempo, o único instrumento capaz de gerar imagens reais de superfícies com resolução atômica. A técnica se baseia no princípio de tunelamento quântico de elétrons. Quando uma ponta condutora é posicionada muito próxima da superfície a ser analisada (cerca de 10 Å) [164], uma diferença de potencial aplicada entre os dois pode permitir a passagem dos elétrons entre ambos, sem de fato haver contato físico da amostra. Os elétrons tunelados geram uma pequena corrente elétrica, que é

registrada pelo equipamento e que leva a formação da imagem da topografia dos átomos na superfície da amostra.

Algumas desvantagens desta técnica residem no fato de que as amostras analisadas devem ser condutoras e, para uma melhor resolução de imagem, estas devem ser obtidas no vácuo. Não há impedimento quanto ao preparo das amostras fora do vácuo, porém o ar pode tornar a amostra impura e comprometer a imagem obtida. Entretanto, ao mesmo tempo que existe tal desvantagem, existe a possibilidade do uso desta técnica *in situ* [87,165], ou seja, medidas eletroquímicas podem ser feitas ao mesmo passo que imagens são obtidas. Este fato caracteriza esta técnica como sendo bastante poderosa, principalmente quando aliada a outras técnicas eletroquímicas, possibilitando a correlação entre estrutura e propriedades.

Geralmente a imagem não representa necessariamente a topografia real da amostra analisada [166]. Por exemplo, a imagem de STM obtida de uma superfície de ouro, representa uma imagem muito próxima de sua topografia. Por outro lado, uma imagem de uma superfície de um cristal de arseneto de gálio (GaAs) em geral não, pois a probabilidade de tunelamento dos elétrons varia de átomo para átomo ao longo da superfície deste semicondutor. Além disso, a maior vantagem está relacionada a resolução em que as imagens podem ser obtidas. Quando obtida de forma apropriada é possível obter níveis atômicos de resolução, fato esse que permitiu elucidar mecanismos de adsorção e deposição de polímeros condutores [87,167,168], por exemplo. Além disso, existem modos diferentes de operação do equipamento, sendo dois possíveis [169]: modo de corrente (de tunelamento) constante e modo de altura (distância sonda-amostra) constante. Ambos os modos estão representados na (FIGURA 2.13).

- ✓ **Modo Corrente Constante:** este é o modo o mais comum, onde a distância relativa ponta-amostra permanece constante, gerando-se o levantamento topográfico propriamente dito. É bastante similar ao modo

contato da técnica AFM: um valor previamente programado no equipamento é mantido devido a um sistema de retroalimentação e garante que a corrente de tunelamento seja mantida;

- ✓ **Modo de Altura Constante:** também conhecido como Modo de Voltagem Constante, neste modo a ponteira varre a amostra em todo o seu plano enquanto mantém fixa a altura da sonda. Desta forma, varreduras rápidas podem ser feitas em detrimento da resolução vertical, o que o torna inadequado ao tratamento de superfícies condutoras.

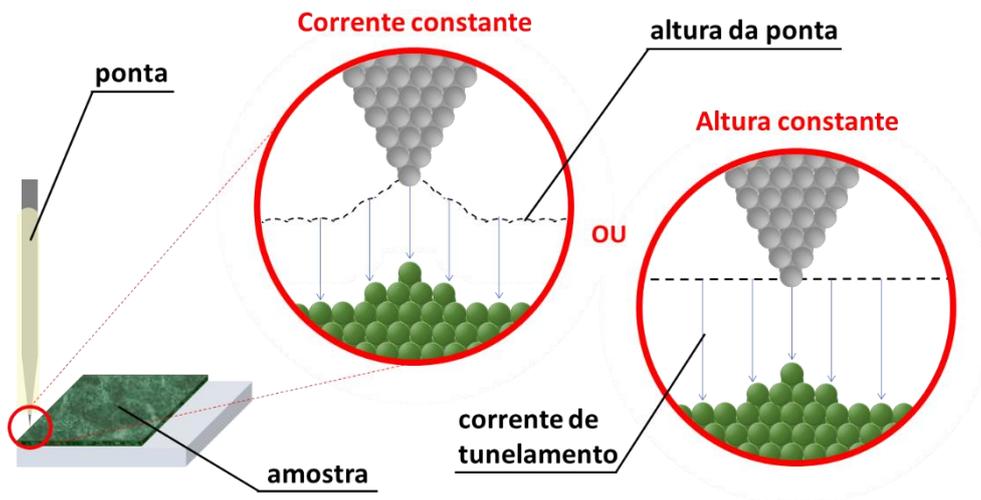


FIGURA 2.13 - Representação esquemática de como funciona o STM e seus dois modos de operação diferentes.

No caso de operação *in situ*, uma célula eletroquímica de quatro eletrodos é usada. O eletrodo de trabalho é a amostra a ser mapeada, um eletrodo de referência e um contra eletrodo. O quarto eletrodo é a ponta da sonda, que têm a corrente medida em relação ao eletrodo de trabalho e o potencial em função do eletrodo de referência ou também em relação do próprio eletrodo de trabalho.

Desta forma, em um experimento eletroquímico, o nível de Fermi do eletrodo pode ser facilmente ajustado aplicando um potencial externo. Assim, é possível caracterizar a estrutura eletrônica de um semicondutor, a fim de obter a

posição das bandas de valência e/ou de condução. Este tipo de informação permite uma melhoria nas propriedades optoeletrônicas materiais. Neste sentido, Tsuruoka *et al.* [170], que por meio de uma série de experimentos conseguiu determinar a estrutura eletrônica local de arseneto de gálio e manganês (GaMnAs). Como o tunelamento depende das posições relativas do HOMO e do LUMO do material em relação a ponta é possível então obter um perfil espectroscópico ao mesmo tempo que um perfil topográfico das amostras estudadas pela varredura do potencial da ponta na sonda. Esse uso permite ver como os aceptores podem afetar o *bandgap* do material ativo de interesse em diversas regiões específicas assim como no trabalho de Silien *et al.* [171], que verificaram diversas regiões de interação do fulereno sobre Cu (111) que levam a propriedade observada para o matéria como um todo. Neste sentido, é de interesse mencionar o trabalho de Díez-Pérez, Gorostiza e Sanz[172], que utiliza o EC-STM para obter um modelo quantitativo da estrutura eletrônica de um filme de óxido de ferro formado eletroquimicamente num eletrodo de ferro policristalino.

No que se refere a polímeros condutores, alguns trabalhos foram realizados de modo a identificar a posição do nível de energia de pólarons, relacionando-os ao nível de Fermi do material. Yakushi *et al.* [173] estimou a energia da BV/BC e dos pólarons/bipólarons usando a espectroscopia UV-VIS modificando o nível de dopagem de amostras de PPy. Os autores observaram que, dependendo do nível de dopagem, a distância entre a BV e o pólaron de energia mais baixa (ou a distância entre o pólaron de maior energia e a BC) muda. Além disso, propuseram que quando o nível de dopagem é alto o suficiente, pólarons/bipólarons tornam-se bandas com largura de 0,4 eV.

Por outro lado, usando Raman *in situ*, Santos, Brolo e Giroto [174] identificaram as posições relativas dessas quase-partículas, além de medir quais potenciais os pólarons/bipólarons aparecem. Finalmente, o uso do STM para caracterização eletrônica do polipirrol foi reportado por Yang *et al.*[175], os quais, usando STM *ex situ* em ultra vácuo, conseguiram obter um espectro de densidade

de estados, identificando a posição relativa do pólarons, além de seu deslocamento em função do nível de dopagem. Embora tenham sido feitos estudos *in situ* usando Raman e UV-Vis, as possibilidades apresentadas pelo EC-STM tornam necessária sua aplicação na caracterização mais profunda de polímeros condutores.

## ***2.5 - Métodos computacionais***

A química computacional é um ramo da química bastante interdisciplinar, que envolve conhecimentos da ciência computacional, física quântica, química teórica e química experimental. Por meio das conexões entre estas áreas de conhecimento, são criadas as condições necessárias para que seja possível fazer a previsão de diferentes características e propriedades de diferentes sistemas químicos, independentemente de sua complexidade e/ou tamanho. A diferença existente nos sistemas químicos de interesse traz a necessidade do estabelecimento de diferentes sistemas de equações com diferentes custos computacionais.

### ***2.5.1 - Métodos quânticos***

A equação de Schroedinger é a equação fundamental da área Quântica. Sua resolução analítica ainda é o tipo de cálculo mais exato que existe, entretanto sua aplicação somente é possível em um único elétron orbitando um núcleo [176]. Devido ao número de variáveis presentes na equação de Schroedinger, a sua resolução analítica não é viável para sistemas em que existe mais de um elétron orbitando o núcleo. Este fato aponta, portanto, para um grande desafio da química computacional: calcular sistemas polieletrônicos da forma mais exata e rápida possível.

Desta forma, a sua aplicação simplificada, somada ao conhecimento empírico sobre os átomos e moléculas que compõem o sistema de interesse permite a realização de cálculos para conjuntos cada vez mais complexos. A

precisão possível de se alcançar, deste modo, será a mesma que para um sistema monoelétrônico. Um revés deste modo de resolver a equação de Schroedinger é a necessidade de uma determinação iterativa de soluções possíveis, recurso esse somente disponível para cálculo computacional.

### **2.5.2 - Métodos Ab-initio**

*Ab-initio* significa, em tradução livre, “desde o começo”, mas é comumente chamada de “primeiros princípios”. Existem várias abordagens de cálculos que podem ser utilizadas, dentre ela é possível citar duas, as quais serão discutidas a seguir.

O primeiro deles é comumente chamado de método do Campo Auto Consistente (*self-consistent field method*, SCF) ou somente Método de Hartree-Fock (HF) [177]. É um método derivado da equação de Hartree, uma aproximação da equação de Schroedinger. De modo geral, as soluções para as equações de Fock não são lineares e são resolvidas pelo método iterativo [178], embora essa não seja uma característica essencial do método. Cada partícula se comporta como se estivesse sob influência de um campo médio criado pelas demais partículas do sistema, dando origem ao nome do método [176]. Sendo resolvido numericamente, o método de Hartree-Fock é usualmente aplicado na resolução da equação de Schroedinger independente do tempo, tanto para um átomo de muitos elétrons ou para uma molécula. É inerente ao método a aproximação de que toda a relatividade é ignorada, ao passo que a aproximação de Born-Oppenheimer [179] seja inteiramente assumida, isto é, a função de onda molecular total é de fato uma função das coordenadas de cada um dos núcleos, em adição às dos elétrons [177].

O segundo método se baseia na utilização de funcionais, as quais são funções de funções, em que neste caso são espacialmente dependentes da densidade eletrônica. Assim, o nome “Teoria do Funcional da Densidade” surge do uso de funcionais da densidade eletrônica. O DFT é um dos métodos mais

populares e versáteis disponíveis em física da matéria condensada e em física e química computacional [176].

Devido à sua popularidade, essa teoria encontra aplicação nas ciências químicas e de materiais para a interpretação e previsão do comportamento do sistema complexo em uma escala atômica. Como polímeros são sistemas muito grandes, é comum reduzir o tempo computacional por meio do uso de pequenas frações estruturais representativas do todo [180]. Assim, a aplicação desta teoria em polímeros condutores pode ser feita pelo crescimento de oligômeros [26,181] cada vez maiores a fim de estimar as suas propriedades [26,181–184]. Do mesmo modo, alguns trabalhos podem ser citados que usam as informações de cálculos computacionais como linha guia na determinação de propriedades eletrônicas em dispositivos de conversão de energia, inclusive, já foi reportado na literatura trabalhos envolvendo compostos de carbono, como nanotubos de carbono, e polímeros condutores, onde foram estudadas as novas propriedades geradas devido às suas interações [183].

Em geral estes trabalhos se baseiam em cálculos de TDDFT (DFT dependente do tempo) [185] dos estados excitados que possibilitam entender a estrutura eletrônica do sistemas doador-aceptor, recombinações e difusão de portadores, desenvolvendo portanto um modelo qualitativo para a transferência de carga que ocorre na interface destes materiais. Esse modelo então pode ser comparado com resultados experimentais no sentido de explicar e correlacionar mudanças observadas no sistema.



## Capítulo 3 - MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

---

Estudos na área de materiais, especialmente na simulação dos mesmos, ainda carecem de certo rigor de investigação, fazendo com que o modelo se torne incompleto ou induzido a funcionar somente para o sistema em questão, não levando em conta outros comportamentos que são causa e/ou consequência das características observadas. Por outro lado, resultados experimentais, visando eliminar qualquer dúvida quanto à reprodutibilidade são mais rigorosos quanto a condições de contorno, sendo, muitas vezes usadas ferramentas estatísticas para assegurar fidelidade de resultados. Neste sentido, é importante que haja mais estudos fundamentais para que se obtenha mais informações úteis para a construção do modelo, bem como no emprego de uma abordagem mais voltada para a estatística a fim de se obter modelos mais completos e confiáveis.

Portanto, considerando os aspectos expostos acima e no capítulo anterior, o objetivo geral desta tese foi a de estudar propriedades fundamentais que ainda careciam de informações mais completas e elaborar modelos moleculares mais completos de modo a explicar ou aprofundar o conhecimento sobre os compósitos de polímeros condutores obtidos e caracterizados em laboratório. Considerando o relativo ineditismo do nitreto de carbono em aplicações eletroquímicas, o mesmo será caracterizado utilizando diversas técnicas físicas e eletroquímicas. Além disso, serão estudados compósitos de poli(3-hexiltiofeno) e dois acitadores de elétrons 2D: óxido de grafeno reduzido e nitreto de carbono, visando melhor entendimento quanto à sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Para aplicação como material para supercapacitores, o nitreto de carbono e um compósito dele com polipirrol também serão estudados. Usando a Microscopia de Tunelamento de Elétrons, a estrutura eletrônica de um filme fino de polipirrol será caracterizada *in situ* em temperatura ambiente.



## Capítulo 4 - REAGENTES E MÉTODOS

---

### 4.1 - Reagentes

O 3-hexiltiofeno (3HT, 99%, Sigma-Aldrich) foi usado sem prévia purificação e o pirrol (Py, 98%, Sigma-Aldrich) foi purificado por destilação à vácuo e armazenado em frasco âmbar em um congelador até o uso. Os demais reagentes foram usados sem prévia purificação. O perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ , reagente A.C.S. 95%, Sigma-Aldrich) foi usado como eletrólito em meio não-aquoso de acetonitrila (ACN, *CHROMASOLV*<sup>®</sup> 99,9%, Sigma-Aldrich). Os ácidos perclórico e sulfúrico ( $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , p.a., Sigma-Aldrich), bem como o cloreto de potássio (KCl, P.A.-A.C.S., Synth) foram usados como eletrólito em meio aquoso.

O clorofórmio e o metanol ( $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (P.A.-A.C.S., Synth) foram usados na síntese do P3HT somente após 48 h de secagem por peneira molecular ativada (tipo 4a, 8-12 mesh, J. T. Baker). Para lavagem e neutralização desta síntese foram usados, acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , P.A.-A.C.S., Synth), ácido clorídrico (HCl, 37%, P.A.-A.C.S., Synth) e etilenodiaminatetracetato disódico (EDTA, reagente A.C.S., 99%, Sigma-Aldrich). Para preparo das pontas de STM também foi necessário, cianeto de potássio (KCN, reagente A.C.S., Sigma-Aldrich) e um fio de liga de platina/irídio (Pt:Ir, 80:20, Impalla, Brasil).

Os reagentes usados para a síntese do óxido de grafeno reduzido foram todos de padrão analítico (P.A.) obtidos da Sigma-Aldrich. Para a síntese do nitreto de carbono esfoliado, usou-se ureia e isopropanol ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  ou IPA, P.A.-A.C.S., Synth). Como solvente para preparo dos filmes de P3HT foi usado o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina, reagente A.C.S., Sigma Aldrich). Para lavagem e preparo de soluções aquosas, foi usada água ultrapura, purificada pelo sistema Millipore Milli-Q com resistividade superior a 18,0  $\text{M}\Omega$  cm.

Devido à grande variedade de soluções utilizadas, elas serão discriminadas ao longo desta seção.

## ***4.2 - Equipamentos***

Como todos os experimentos foram realizados nos mesmos equipamentos, eles serão descritos numa seção à parte, ficando descrito posteriormente somente os parâmetros selecionados em cada caso.

Para as caracterizações eletroquímicas foram usados dois potenciostatos/galvanostatos ambos de modelo PGSTAT302N (Autolab, Eco Chemie) e monitorados pelo software NOVA v1.11, diferenciando apenas os módulos neles acoplados. Em um, estavam acoplados o módulo FRA32M (Autolab, Eco Chemie), para medidas de impedância eletroquímica e um simulador solar com lâmpada de Xe de 250 W, com qual a célula eletroquímica ficava a uma distância conhecida para simular a luz de um sol ( $100 \text{ mW cm}^2$ ). O outro equipamento também estava com um módulo FRA32M, além de um módulo de microbalança de cristal de quartzo (EQCM, Autolab, Eco Chemie).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um Shimadzu XRD-6000, UV-Vis no espectrômetro UV-Vis-NIR Cary 5G, espectros de FTIR num Bruker modelo EQUINOX 55, os dados de Raman foram coletados num Bruker, porém modelo RFS 100/S usando como excitação um laser de YAG:Nd (1064 nm). Finalmente, as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas num microscópio FEI Inspect, modelo F50 com detector EDS. Além disso, com o objetivo de atestar a pureza do  $\text{C}_3\text{N}_4$ , foi realizada uma calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), utilizando um TG/DSC modelo STA 449 F3 Júpiter (Netzsch) com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em um cadinho de alumina aberta em uma atmosfera de ar sintético (80%  $\text{N}_2$  e 20%  $\text{O}_2$ ). A caracterização textural foi realizada por isotermas de absorção/dessorção de  $\text{N}_2$  usando um equipamento Micromeritics modelo ASAP

2010. Foi aplicado o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) [186] para obter a área superficial específica.

### ***4.3 - Procedimento de limpeza***

As células e eletrodos foram limpos com solução piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , 9:1) antes de cada uso. Antes de cada nova síntese, o eletrodo de Pt foi polido com pasta de diamante de 0,25  $\mu\text{m}$ , colocado em banho de ultrassom em acetona por 5 minutos e então ciclado em ácido sulfúrico 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  até obtenção do perfil de Pt policristalina reprodutível. Enquanto os eletrodos da EQCM foram limpos enxaguando-os diversas vezes com solução de piranha e depois com água ultrapura e finalmente, limpo eletroquimicamente seguindo o mesmo procedimento que para os eletrodos de tarugo.

### ***4.4 - Síntese química dos materiais***

#### ***4.4.1 - Poli(3-hexiltiofeno)***

A síntese P3HT tem sido extensivamente descrita na literatura [74,75,187,188]. Entretanto, optou-se por utilizar o método a seguir descrito, já desenvolvido anteriormente no grupo de pesquisa. A síntese foi realizada dentro de uma câmara seca com atmosfera de nitrogênio anidro. Em um balão de fundo redondo foi adicionada uma 15 mL solução de clorofórmio contendo 300 mg de  $\text{FeCl}_3$ , ambos anidros, seguido da adição lenta e controlada do 3-hexiltiofeno na proporção de 4:1 em massa de cloreto férrico, dissolvido em 5 mL de clorofórmio. A reação de polimerização foi realizada durante 4 h com agitação amena e contínua. Findo o tempo, 10 mL de metanol foi adicionado ao sistema para que a polimerização cessasse, também diminuindo a solubilidade do polímero. O pó foi filtrado, lavado com metanol, acetona, HCl 10%, EDTA 10% e, finalmente, com água ultrapura até o pH 7. Após esta etapa, o produto foi seco em estufa à 60 °C por 24 h.

#### ***4.4.2 - Óxido de grafeno reduzido***

O óxido de grafeno (GO) foi preparado a partir do grafite usando o método de Hummer's modificado [189]. Uma mistura de 10 g de grafite pó e 10 g de nitrato de sódio ( $\text{HNO}_3$ ) foi tratado com 400 ml de uma solução concentrada de ácido nítrico e ácido sulfúrico ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1:3) sob agitação magnética em um banho de gelo. Então, 50 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) foi adicionado lentamente, após isso a mistura foi deixada sob vigorosa agitação durante 2 h. Posteriormente, aqueceu-se a mistura até  $60\text{ }^\circ\text{C}$  e deixada sob agitação por mais 30 minutos, antes de adicionar lentamente 75 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30%. Por fim, 1,0 L de solução de HCl 10% foram adicionados e a mistura foi mantida a  $4\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Após esse tempo, foi possível recolher o sobrenadante de coloração marrom e usar centrifugação à 10.000 rpm para separar o GO, o qual foi seco por liofilização durante 24 h.

O óxido de grafeno reduzido (rGO) foi preparado usando um sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. Assim, 80 mL de água contendo 100 mg de GO foi submetido ao tratamento hidrotérmico a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Então, seguiu-se novamente o processo de separação e secagem feito para o GO.

#### ***4.4.3 - Nitreto de carbono***

O  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  foi sintetizada pela rota da pirólise da ureia [107]. Inicialmente, a ureia foi triturada com um almofariz, o fino pó obtido foi colocado em um cadinho fundo parcialmente coberto. Então, usando uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , a pirólise ocorreu a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e então a amostra foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Como resultado, foi obtido um pó amarelo com aspecto de talco. Posteriormente, a esfoliação mecânica [112] foi feita dispersando 10 mg de nitreto de carbono 10 ml em uma mistura de água/isopropanol 2:1 e deixado em banho ultrassônico por 4 h.

## **4.5 - Síntese eletroquímica**

Como os filmes de polipirrol foram sintetizados com objetivos diferentes, foram usadas duas formas distintas de síntese de modo a obter diferentes espessuras e morfologias: síntese cronoamperométrica controlada por carga de oxidação e síntese potenciodinâmica (voltamétrica).

### **4.5.1 - Ppy sobre platina**

Para a obtenção da área eletroativa real os filmes de PPy foram sintetizados eletroquimicamente sobre um eletrodo de tarugo de Pt policristalina (área = 0,2 cm<sup>2</sup>) em uma célula convencional de três eletrodos contendo uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pirrol e ácido perclórico. Para estudar o efeito do potencial no crescimento do PPy, foram escolhidos os potenciais de 0,8 e 1,2 V, além disso o crescimento do filme foi controlado por carga de oxidação. Os dados de impedância eletroquímica foram obtidos em potencial de circuito aberto de 10 kHz para 0,1 Hz com uma perturbação *ac* de 10 mV. A fim de seguir o crescimento gradual das amostras, algumas cargas de crescimento foram escolhidas a partir de uma curva de crescimento completo (até 300 mC): 2,5, 5,0, 7,5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 100, 150, 200, 250 e 300 mC. Devido à forte interação entre o pirrol e a Pt [190–192], dados de impedância de uma amostra branco (carga de crescimento zero) foram obtidas após submergir o eletrodo de Pt na solução de síntese por 3 minutos antes de registrar o espectro de EIS em uma solução contendo somente o eletrólito.

Por outro lado, para a caracterização usando o EC-STM os filmes finos de PPy foram sintetizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. Em uma célula convencional de três eletrodos contendo uma solução de pirrol 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, o eletrodo de trabalho foi submetido a 10 ciclos à 50 mV s<sup>-1</sup> na janela de potencial de -0,2 a 0,8 V contra Ag/AgCl/KCl<sub>3,0M</sub>. Após a síntese,

o substrato coberto com o polímero foi lavado com água e colocado no suporte para medidas de STM.

#### ***4.5.2 - Ppy e Ppy/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre FTO***

A solução de síntese do Ppy/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi obtida dispersando 100 mg de nitreto de carbono esfoliado em 10 ml de solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub> e 0,10 mol L<sup>-1</sup> de pirrol. Os filmes foram preparados por cronoamperometria em 0,8 V até atingir carga de 500 mC cm<sup>-2</sup>. Os filmes de Ppy foram obtidos a partir de uma solução em ausência de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os filmes foram feitos pelo menos em triplicata sobre FTO e a massa dos filmes obtidas, pesando-se o substrato antes e depois da deposição.

### ***4.6 - Preparação dos Eletrodos via casting***

#### ***4.6.1 - C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>***

Os filmes de nitreto de carbonos usados para as caracterizações eletroquímicas e optoeletrônicas foram obtidos a partir do nitreto de carbono já esfoliado e disperso. De modo geral, depositou-se 60 µL (em duas alíquotas de 30 µL) de dispersão por cm<sup>2</sup> de substrato, evaporando-se o solvente em dissecador e depois em estufa à 60 °C, por apenas 2 h, devido à pouca aderência do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no substrato de FTO, mesmo após o processo de liofilização. Para as medidas de capacitância registrou-se a quantidade de filme depositado.

#### ***4.6.2 - P3HT e P3HT/rGO***

Foram preparados dois tipos diferentes de amostras, uma apenas de P3HT e outra contendo P3HT e rGO. A solução de P3HT foi preparada adicionando-se 18,0 mg do polímero em 1,0 mL tetralina, mantidos sob agitação vigorosa durante 24 h à 80 °C em frasco fechado, aguardou-se chegar a

temperatura ambiente antes de depositar a solução.

Para as amostras com grafeno, foram adicionados 50% (em massa) de grafeno, depois colocado em banho ultrassônico por 30 minutos. Os filmes foram preparados por casting, aplicando um volume de 10  $\mu\text{L}$  por  $\text{cm}^2$  de área do substrato de FTO. Após isso, deixou-se os filmes secar em dissecador por 12 h e então colocados em estufa à 60 °C durante a noite. Além disso, um filme de rGO foi produzido como amostra referência. É importante ressaltar que com este procedimento, é possível obter uma solução com o P3HT completamente solubilizado, mas, por outro lado, a solubilidade de rGO em tetralina não é completa, apenas parte é dissolvida, no entanto, a quantidade remanescente é totalmente dispersa e ainda estável por vários dias.

#### ***4.6.3 - P3HT e P3HT/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>***

De forma a estudar a quantidade ideal de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como receptor de elétrons, foram testadas diversas porcentagens de dopagem. Diluições foi feito para produzir várias soluções contendo porcentagens diferentes de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, em seguida os filmes foram produzidos por *casting*. A quantidade de P3HT foi previamente otimizada em relação a espessura e propriedades fotovoltaicas. Inicialmente, 20 mg de P3HT foi solubilizado em 10 ml de tetralina usando um ultrassom de ponteira (Eco-Sonics, modelo Disruptor) aplicando pulsos de 2 s com potência de 100 W e amplitude de 20 kHz a cada 2 s durante 20 s. Então, 5 mg de nitreto de carbono foram dispersos em 5 ml de tetralina usando o mesmo procedimento. A TABELA 4.1 sumariza as informações dos filmes preparados, feitos pelo menos em triplicata, com as respectivas nomenclaturas adotadas.

TABELA 4.1 - Porcentagens de dopagem com  $C_3N_4$ , massas utilizadas e nomenclatura das amostras.

<b>% de <math>C_3N_4</math></b>	<b>Massa de <math>C_3N_4</math> (<math>\mu g</math>)</b>	<b>Massa de P3HT (mg)</b>	<b>ID da mostra</b>
0,00	0,0	2,0	P3HT-00
0,10	2,0	2,0	P3HT-01
0,30	6,0	2,0	P3HT-03
0,50	10,0	2,0	P3HT-05
1,00	20,0	2,0	P3HT-10
3,00	60,0	2,0	P3HT-30
5,00	100	2,0	P3HT-50

Os filmes preparados sobre substrato de FTO, depositando-se 40  $\mu L$  das soluções em uma área delimitada de 1  $cm^2$ . O solvente foi deixado para evaporar lentamente em um dessecador e depois foram colocados em uma estufa a 60  $^{\circ}C$  de um dia para o outro.

#### ***4.7 - Caracterização por EC-STM***

As imagens de STM foram obtidas em modo eletroquímico em uma célula eletroquímica montada sobre a placa porta amostra. Neste modo de operação, a ponta acoplada ao *scanner* atua como um quarto eletrodo, cujo potencial é mantido constante em relação ao eletrodo de trabalho, contudo, o potencial descrito será sempre em relação ao eletrodo de referência. Um fio de Pt foi usado tanto como contra eletrodo quanto eletrodo de referência; o trabalho usado foi uma placa de Pt policristalina. O potencial da ponta começou 300 mV mais positivo do que a amostra, enquanto a amostra começou em potencial de circuito aberto (OCP), 250 mV, ou seja,  $E_{\text{ponta}} = 550$  mV. De modo a se obter boa resolução e resultados mais precisos, as pontas usadas no STM devem ser finas o bastante e bem isoladas para que a corrente de tunelamento fosse a menor possível. Contudo, as pontas vendidas pelo fabricante não possuem a qualidade adequada para uma boa resolução.

## 4.7.1 - Fabricação das pontas de STM

### 4.7.1.1 - a) Eletrodecapagem

Para preparação das pontas, foi usado o método da lamela, já estabelecido na literatura[193–195]. O aparato usado, representado na FIGURA 4.1, foi composto por uma fonte de energia de 2,5 V<sub>RMS</sub> com frequência *ac* de 50 Hz conectado a um anel de Pt:Ir (80:20), onde a lamela era formada. Um fio, do mesmo material foi eletroquimicamente corroído para ser a ponta do STM. Suportes foram usados para ajustar a altura e centralização tanto do fio quanto do anel. Para formar a lamela, o anel de Pt foi mergulhado em uma solução 6,0 mol L<sup>-1</sup> de KCN e então retirado delicadamente. O fio era então colocado através da lamela e posicionado no centro do anel, após isso, a fonte de energia era ligada. Posicionados desta forma, a lamela presa ao anel e o fio formavam uma célula eletroquímica de dois eletrodos onde, o anel é o eletrodo auxiliar e o fio, eletrodo de trabalho.

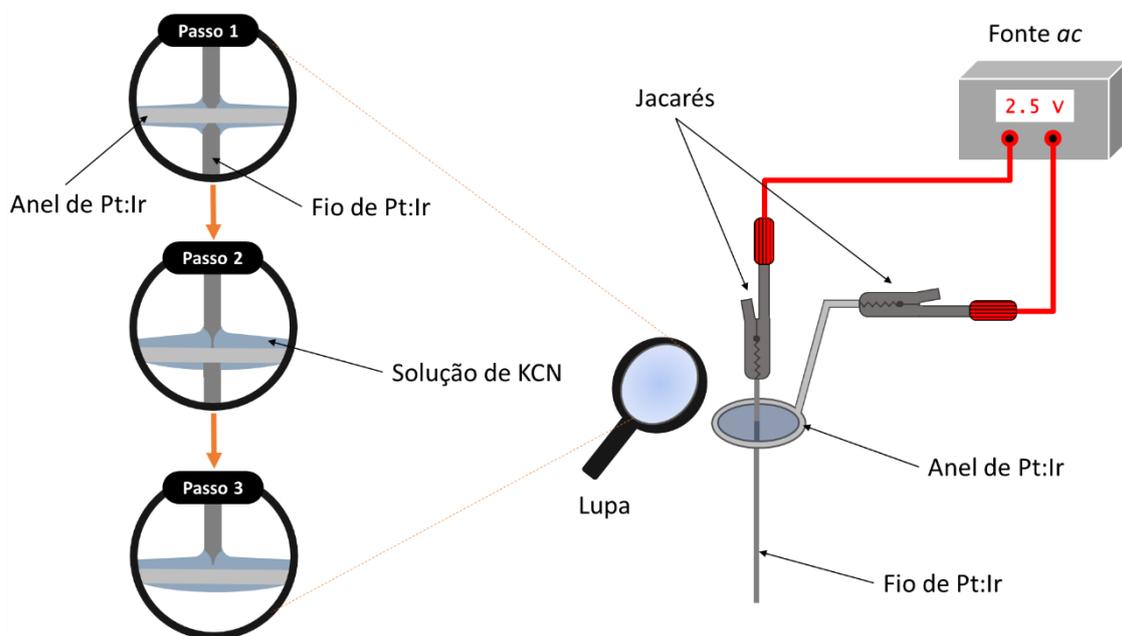


FIGURA 4.1 - Representação esquemática do aparato usado e passos seguidos para fabricação das pontas de STM.

Depois de algum tempo, era possível ver a formação de um "pescoço" no fio, como representado no Passo 1. Durante esse processo, era possível a lamela quebrar-se, assim, a fonte de energia era desligada e a lamela refeita. Caso contrário, após cada 5 minutos a lamela era renovada. Além disso, no decorrer do tempo, também era necessário às vezes regular a altura do fio para garantir que a interface da lamela ficasse localizada em volta do "pescoço" formado no fio (Passo 2). Finalmente, quando o "pescoço" tornava-se fino o suficiente, a parte inferior do fio, devido ao seu próprio peso, soltava-se e poderia ser coletada (Passo 3). Tendo coletado a ponta, esta era coletada, enxaguada com água seguido de acetona e acondicionada num dissecador.

#### 4.7.1.2 - b) *Isolamento elétrico*

De modo similar, também foi montado um aparato (FIGURA 4.2) para isolar as pontas de STM sem danificá-las. O isolamento foi feito por eletroforese usando uma tinta eletroforética, cedida pela BASF e com composição protegida por patente [196]. Como eletrodo de trabalho, a ponta foi colocada de cabeça para baixo passando por dentro de um anel de platina, usado como eletrodo auxiliar (Passo 1). Antes de emergir ambos os eletrodos na tinta, ambos foram conectados à uma fonte estabilizada de corrente contínua ajustada em 40 V, então os eletrodos eram imersos na tinta (Passo 2). Após 8 minutos, os eletrodos eram removidos da solução para então desligar a fonte. A ponta recoberta era deixada para secar em seguida, foi tratada termicamente por 10 minutos em um forno à 150 °C (Passo 3). Depois de resfriada, a ponta estava pronta para uso. Com esse procedimento uma área infinitesimal fica exposta para a solução durante a caracterização *in situ*, assim a corrente de tunelamento era muito pequena.

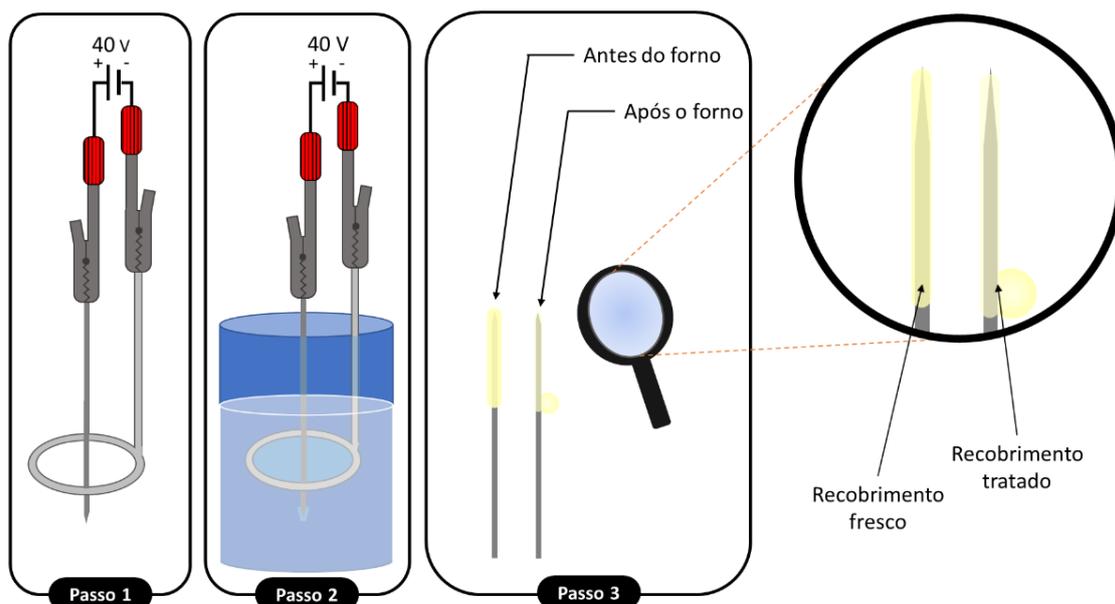


FIGURA 4.2 - Esquema do aparato utilizado e passos seguidos para isolamento elétrico das pontas de STM.

#### 4.8 - Experimentos mecânico-quânticos

Devido à grande variedade de programas e sistemas usados nos ensaios teóricos, a TABELA 4.2 sumariza os programas usados em cada etapa e estrutura simulada.

TABELA 4.2 – Programas, métodos e bases usadas nas diferentes etapas de ensaios teóricos e as estruturas calculadas nestas etapas.

Programa	Método	Base	Etapa	Estrutura
MOPAC	Semi	PM7	Relaxamento	Todas
			<i>Single-point</i>	Ppy/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e P3HT/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
ORCA	HF/HF-3c <sup>1</sup>	3-21G	Relaxamento <sup>2</sup>	P3HT/rGO <sup>1</sup> e P3HT/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	DFT/DFT-3D	B3LYP/ 6-31G*	Propriedades <sup>2</sup>	
Gromacs	<i>Integrator: Steep</i>		Relaxamento	frag3HT e fragPy
	<i>Integrator: MD</i>		Execução	

<sup>1</sup> Neste caso, para o P3HT/rGO, devido ao tipo de interação, foram usados um algoritmos de correção de dispersão.

<sup>2</sup> Para o relaxamento e cálculo de propriedades, foi utilizado um modelo de solvente contínuo, COSMO [197].

Mais detalhes sobre cada etapa e os procedimentos adotados na mesma serão detalhados nos subtópicos a seguir.

#### 4.8.1 - Metodologia geral

Primeiramente fragmentos dos polímeros foram construídos (FIGURA 4.3). O fragmento de Ppy (fragPy) foi construído com 6 unidades meroméricas e ângulos-diedro de  $180^\circ$  entre um anel e outro. O ângulo diedro é definido por 4 átomos e representa o ângulo de torção entre dois planos. Os fragmentos de P3HT (frag3HT) usados foram de 6 meros para o cálculo de propriedades e 4 meros para a varredura de estruturas de interação. A nano-folha de nitreto de carbono foi desenhada como uma molécula 2D usando 6 meros de heptazina, com ângulos-diedro de  $0^\circ$  entre eles. A escolha do número de unidades monoméricas de cada composto baseou-se em encontrar um equilíbrio entre custo computacional e convergência de propriedades, as quais se mostravam bem estáveis para os propósitos da simulação [198]. Após desenhadas usando o programa Gabedit [199], as estruturas tiveram suas energias minimizadas usando o programa MOPAC2016 [200] e o Hamiltoniano PM7, essa minimização de energia prévia será aqui chamada de relaxamento estrutural.

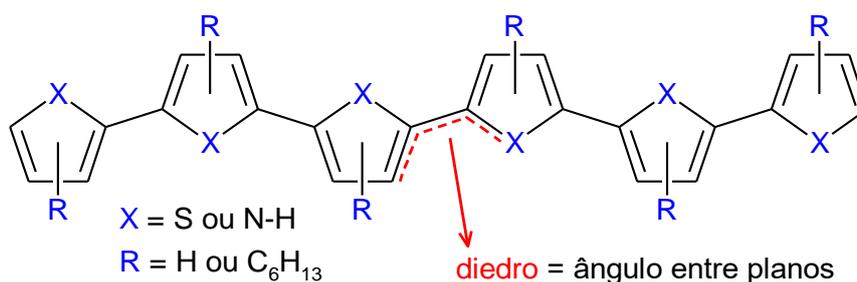


FIGURA 4.3 – Fragmento genérico de um polímero com ou sem grupo funcional.

#### 4.8.2 - Varredura de estruturas de interação

A varredura de estruturas de interação consistiu em calcular o ganho energético quando fragmentos de polímero (estruturas-sonda) interagem com o

nitreto de carbono. Para tanto, uma grade de pontos foi construída em volta do  $C_3N_4$ , usando a superfície de Van der Waals [201,202], assim, cada ponto corresponde a uma coordenada espacial próxima à superfície do nitreto de carbono (FIGURA 4.4).

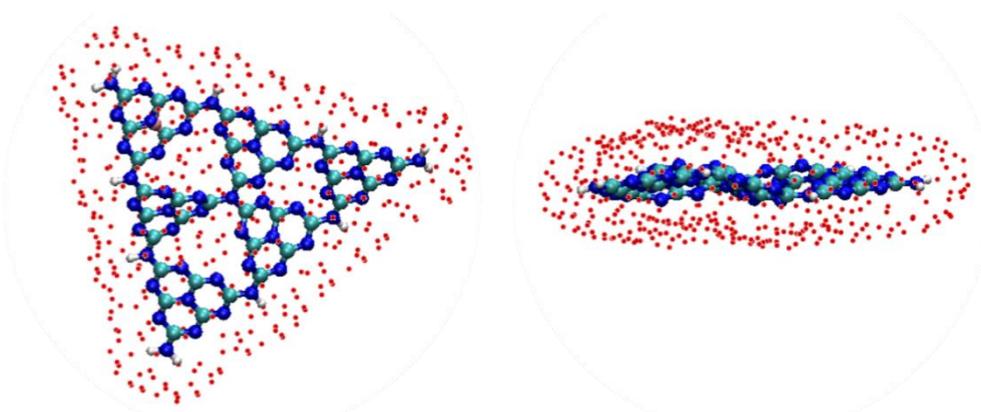


FIGURA 4.4 - Estrutura já relaxada (usando PM7) da nano-folha de nitreto de carbono com os pontos da grade em vermelho.

De modo a se calcular também a entropia de cada ponto, uma grade esférica de 42 pontos foi usada para calcular a energia de interação do fragmento em diferentes posições de rotação e precessão, possibilitando calcular também a contribuição entrópica na estabilização da interação.

#### 4.8.2.1 - Etapa 1: preparo das estruturas-sonda

Como os diedros do pirrol são livres para assumir diversos ângulos com energias térmica muito próximas, uma Dinâmica Molecular (DM) foi realizada utilizando o programa Gromacs [203] e os parâmetros descritos no Anexo A, de modo a se obter estruturas aleatórias. As trajetórias das moléculas foram visualizadas usando o VMD 1.9.2 [204]. Foram extraídas 5 conformações (uma a cada 1000 frames), as quais foram relaxadas e posteriormente usadas na varredura. Neste mesmo sentido, os fragmentos de poli-(3-hexiltiofeno)

apresentaram alguns problemas: i) acoplamento dos meros, ii) ângulos de diedro e iii) conformação do grupamento hexil.

Devido à direcionabilidade (FIGURA 4.5), como dito anteriormente, há três acoplamentos diferentes, deste modo, a partir de um fragmento de P3HT de 4 unidades, obtêm-se 16 estruturas possíveis, contudo, eliminando-se as estruturas equivalentes, chegou-se à 8 apenas.

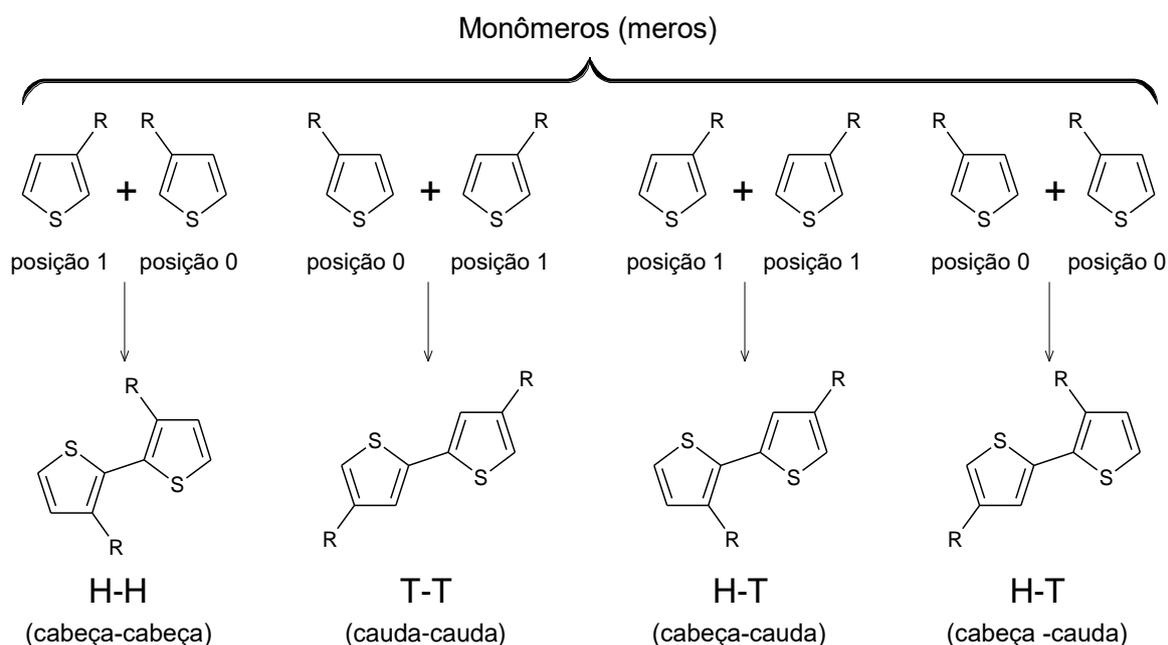


FIGURA 4.5 – Posições espaciais que os monômeros podem assumir de acordo com um referencial e os acoplamentos originados por eles.

Além disso, diferentemente do PPy, os ângulos diedros podem assumir diferentes valores com energias bastante distintas. Deste modo, utilizando o MOPAC2016, uma varredura dos ângulos diedros mais estáveis. Após esse estudo preliminar observou-se que existem 2 diedros mais estáveis para o acoplamento HT ( $62^\circ$  e  $304^\circ$ ), 2 para o HH ( $70^\circ$  e  $282^\circ$ ) e 4 para o TT ( $45^\circ$ ,  $129^\circ$ ,  $230^\circ$  e  $314^\circ$ ). Então, o número de estruturas possíveis passou a ser, excluindo-se os isômeros, de 52 estruturas.

Finalmente, o último problema é relacionado aos grupos hexil, que possuem muitos graus de liberdade, fazendo com que exista muitas conformações

possíveis, o que aumentaria em mais de 15 vezes as estruturas a serem estudadas. Porém, como as energias destas conformações são bastante próximas, optou-se por fazer o mesmo procedimento de DM, usando os parâmetros de campo de força de potencial otimizado de todos os átomos para simulações líquidas (do inglês, *all-atom optimized potentials for liquid simulations* ou OPLS-AA) descritos no Anexo B. Portanto, foram usadas 260 estruturas-sonda, após relaxadas. As estruturas base e suas características estão discriminadas no Apêndice A. Na TABELA 4.3 estão listados os parâmetros usados para fazer a análise combinatória, seguindo a FIGURA 4.5.

TABELA 4.3 – Posições possíveis para os monômeros com os respectivos acoplamentos associados e somatório de possibilidades de ângulos de diedro.

<b>Monômeros</b>				<b>Acoplamento</b>			<b>Possibilidades*</b>			
<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>	<b>D3</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>	<b>D3</b>	<b>Soma</b>
1	1	1	1	HT	HT	HT	1	2	2	4
1	1	1	0	HT	HT	HH	1	2	2	4
1	1	0	1	HT	HH	TT	1	2	4	8
0	0	1	1	HT	TT	HT	1	4	2	8
1	0	1	1	HH	TT	HT	1	4	2	8
1	0	1	0	HH	TT	HH	1	4	2	8
1	0	0	1	HH	HT	TT	1	2	4	8
1	1	0	0	HT	HH	HT	1	2	2	4
<b>TOTAL</b>										52

\* excluindo-se isômeros

#### 4.8.2.2 - Etapa 2: escrita dos arquivos de entrada

A segunda etapa consistiu em preparar os arquivos de entrada. Um programa escrito pelo Dr. Felipe Colombari, ex-aluno de doutorado do Prof. Dr. André Farias de Moura (DQ/UFSCar) auxiliou nesse processo. Para fins práticos, aqui esse programa será chamado de *dimerx*. Usando as coordenadas da grade de

438 pontos construída em volta da folha de  $C_3N_4$  como posição translacional, cada estrutura-sonda foi posicionada de 504 formas possíveis envolvendo os movimentos de rotação e precessão. Desta forma, foram produzidos 220.732 arquivos de entrada para cada estrutura-sonda.

#### 4.8.2.3 - Etapa 3: compilação dos dados

Os arquivos de entrada obtidos anteriormente foram executados no MOPAC, para realizar um simples cálculo de energia (*single-point calculation*). Uma rotina *shell-bash* do Linux juntamente com o programa GNU Parallel [205] foram usados para gerenciar os arquivos de entrada e de saída produzidos pelo MOPAC. Após efetuados todos os cálculos, os valores de energia obtidos foram compilados em uma tabela contendo, para cada ponto da grade, a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ). Com essas informações compiladas, o programa *dimerx* foi novamente usado para gerar superfícies de resposta para  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . Também foram calculadas a função de partição e a função distribuição utilizando as energias de interação obtidas de modo a se obter listas com as estruturas de interação estatisticamente mais prováveis.

De posse destes dados, obtidos após a primeira varredura, o estudo envolvendo o Ppy e o P3HT seguiram procedimentos distintos, descritos nas próximas seções.

#### 4.8.2.4 - Conformações de interação entre Ppy e $C_3N_4$

Para a continuação do estudo, esta etapa consistiu em recalcular a função partição, levando em conta apenas as 10 estruturas mais prováveis de cada conformação, obtidas na etapa anterior, ou seja, 50 no total. Com essa nova função, selecionou-se as estruturas que correspondiam a pelo menos 99% dos dados obtidos, contudo, apenas 2 estruturas de interação já eram suficientes para obter este valor. Portanto, foram selecionadas as 6 primeiras com maior

probabilidade. Após serem relaxadas, as estruturas agora chamadas de  $C_3N_4/Ppy$ , foram usadas como substrato em uma nova varredura. Após as etapas 1, 2 e 3, foram obtidas então, 60 novas estruturas (10 para cada conformação da etapa anterior).

Mais uma vez, entre estas 60, as estruturas que ofereciam probabilidade acima de 1.0% foram separadas. Essa coleta resultou em 12 estruturas, que em seguida foram relaxadas para depois serem usadas na obtenção de uma nova função partição. as quais recalculou-se o coeficiente de partição. Esse novo coeficiente revelou que apenas 1 estrutura já era responsável por representar mais de 99.99% dos dados. Portanto, essa única estrutura foi usada para modelar o compósito  $C_3N_4/Ppy/C_3N_4$  (um fragmento de Ppy envolto por duas folhas de nitreto de carbono). Na FIGURA 4.6, um fluxograma descreve as diversas etapas antes de se calcular as propriedades da estrutura final.

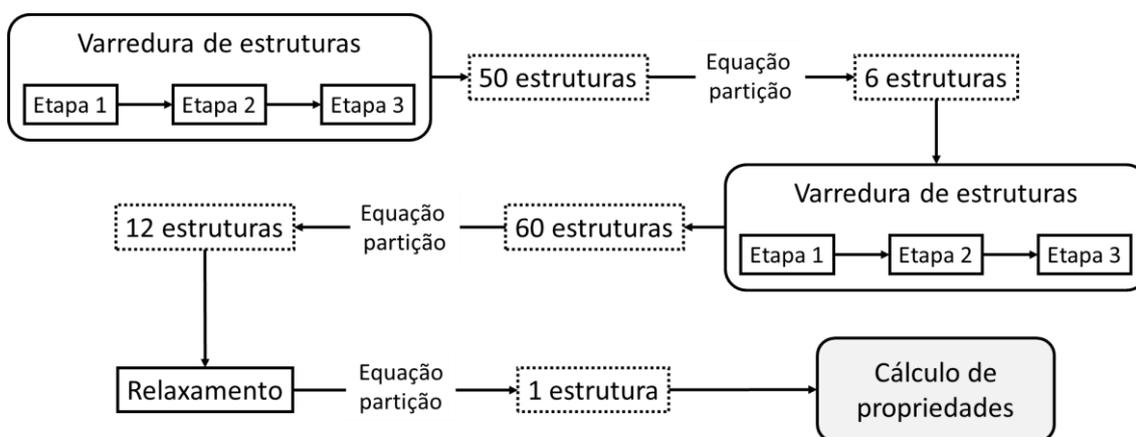


FIGURA 4.6 - Fluxograma do procedimento adotado para chegar a uma estrutura estável de  $C_3N_4/Ppy/C_3N_4$ .

#### 4.8.2.5 - Conformações de interação entre P3HT e $C_3N_4$

Devido ao grande número de estruturas obtidas, com base nas funções partição, foram selecionadas, dentre cada conjunto de possíveis ângulos de diedro, o menor número de estruturas necessárias para representar pelo menos 99% dos dados. Assim, de 2.600 estruturas obtidas após a varredura, obteve-se por volta

de 40 estruturas por acoplamento (~420 ao todo). Então, nova função partição foi calculada para cada um dos 8 conjuntos de acoplamento e posteriormente selecionando o mínimo de estruturas necessárias para representar pelo menos 99% dos dados. Finalmente, reduzidas a apenas 66 estruturas. Depois de calculada a função partição deste novo grupo, separou-se as estruturas que somaram 99% de probabilidade, chegando a 10 estruturas, que no interim das estruturas iniciais correspondem a mais de 97% dos dados. Um fluxograma, representado na FIGURA 4.7, descreve melhor as diversas etapas, onde são indicadas o número de estruturas eliminadas entre cada uma.

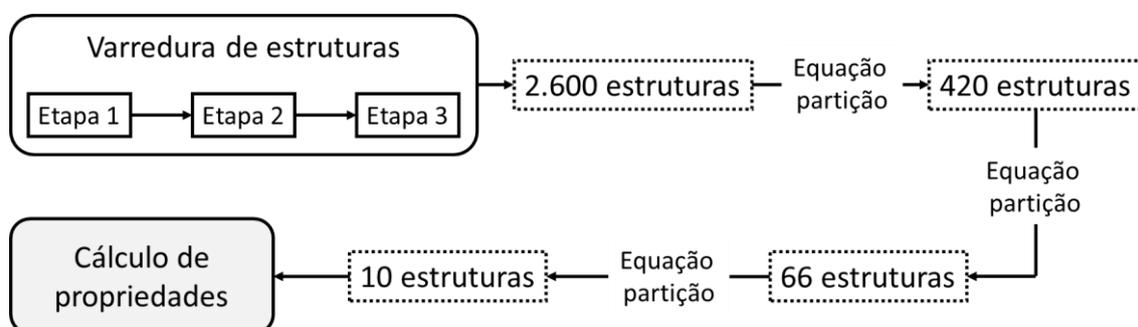


FIGURA 4.7 - Fluxograma do procedimento adotado para chegar a um número razoável de conformações de P3HT sobre  $C_3N_4$ .

### 4.8.3 - Cálculo das propriedades

O cálculo das propriedades foi feito por Density Functional Theory (DFT) [206] e TDDFT [185] usando o funcional B3LYP [207] e com diferentes bases Pople [208] no programa ORCA [209]. Antes de calcular as propriedades, relaxamentos foram feitos na estrutura em níveis crescentes de complexidade de base e técnica, isto é, foi feito um relaxamento em nível Hartree-Fock [178] e para depois passar para o nível de DFT, usando progressivamente bases Pople [208] mais simples até a base de interesse.

## Capítulo 5 - CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FUNDAMENTAL

---

Embora tenha-se estudado dois polímeros condutores heterocíclicos, polipirrol e poli(3-hexiltiofeno), com propriedades distintas, é interessante notar que certas similaridades podem ser encontradas, entre eles, tais como, o mecanismo de eletropolimerização e a formação de defeitos devido às reações redox. Portanto, esse tópico tem por objetivo discutir aspectos fundamentais dos materiais estudados. Para tanto, estudou-se a variação da área eletroativa durante a eletropolimerização do pirrol em meio ácido e a estrutura eletrônica de um filme fino de Ppy sobre Pt. A escolha do polipirrol se deu devido a fácil obtenção e caracterização em meio aquoso, além de ser mais barato e menos poluente que o P3HT.

### *5.1 - Estudo sobre o efeito da variação da área eletroativa durante o crescimento de um polímero condutor*

Este subtópico descreve como a variação de área durante a eletropolimerização do pirrol pode ser obtida utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica. Portanto, objetivo deste trabalho foi estudar como a área de um polímero condutor se altera durante a síntese eletroquímica, além disso, foi realizada síntese em dois potenciais que apresentaram diferentes comportamentos e ao mesmo tempo foram complementares em informações.

Além disso, com esta variação de área, foi possível ainda normalizar o perfil de corrente medido durante a polimerização de modo a obter informações reais da cinética do processo. Os perfis de corrente obtidos diretamente do potenciostato serão chamados de curvas não-normalizadas, enquanto os perfis obtidos após normalização pela área eletroativa calculada serão chamados de curvas reais. Como o tempo de síntese foi distinto entre uma síntese e outra, a cronoamperometria de síntese será mostrada em função da carga.

### ***5.1.1 - Área eletroativa durante eletrodeposição de PPy***

A FIGURA 5.1 mostra as curvas não-normalizadas obtidas na síntese do PPy (a) 0,8 V e (b) 1,2 V, onde é possível ver uma diferença bastante clara no comportamento. Esta diferença pode melhor ser observada nos gráficos de corrente por carga (FIGURA 5.1c) e ocorre, principalmente, após a inflexão das curvas. Em ambos os casos, a curva mostra uma queda de corrente nos instantes iniciais da síntese, que pode ser associada com o recobrimento do substrato por oligômeros de baixo peso molecular. Não literatura é proposto que este material nesta fase do crescimento é essencialmente isolante [210,211] (comparado à Pt e ao polímero em si). Com o subsequente crescimento das cadeias poliméricas, que se tornam condutoras [210,211], há um aumento contínuo no valor de corrente, porém com duas taxas de aumento, uma mais rápida até 50 mC para síntese à 0,8 V e 70 mC à 1,2 V; seguida por uma taxa mais lenta após este valor de carga. Esta mudança na velocidade é descrita como uma formação de um filme contínuo e homogêneo em toda a superfície do eletrodo [190].

Por outro lado, quando a síntese é realizada em 1,2 V, após a inflexão, a corrente começa a cair. Esta diferença reside no fato de que o potencial de oxidação de um dímero é menor do que o potencial necessário para oxidar um monômero e, portanto, o potencial de oxidação diminui com o aumento da massa do oligômero [212]. Como o potencial é mantido constante durante toda a deposição, conseqüentemente, há, como o efeito secundário, a superoxidação das cadeias poliméricas já formadas, fazendo com que as propriedades eletroquímicas do polímero degradem parcialmente [213,214]. Portanto, a queda resultante está associada com a desativação parcial do polímero presente no substrato, enquanto a deposição de novas camadas de polímero recém-sintetizado ocorre. É importante notar que, como visto nos dados de microbalança de cristal de quartzo (FIGURA 5.1d), aumento de massa depositada é constante e linear para ambas as condições experimentais, ou seja, o crescimento do polímero também é linear e possui eficiência constante. Portanto, mudanças na cinética de polimerização não

estão associada com nenhuma mudança de mecanismo de deposição e si, mas sim com possíveis mudanças na morfologia do polímero, estas, possivelmente causadas pela degradação parcial do polímero.

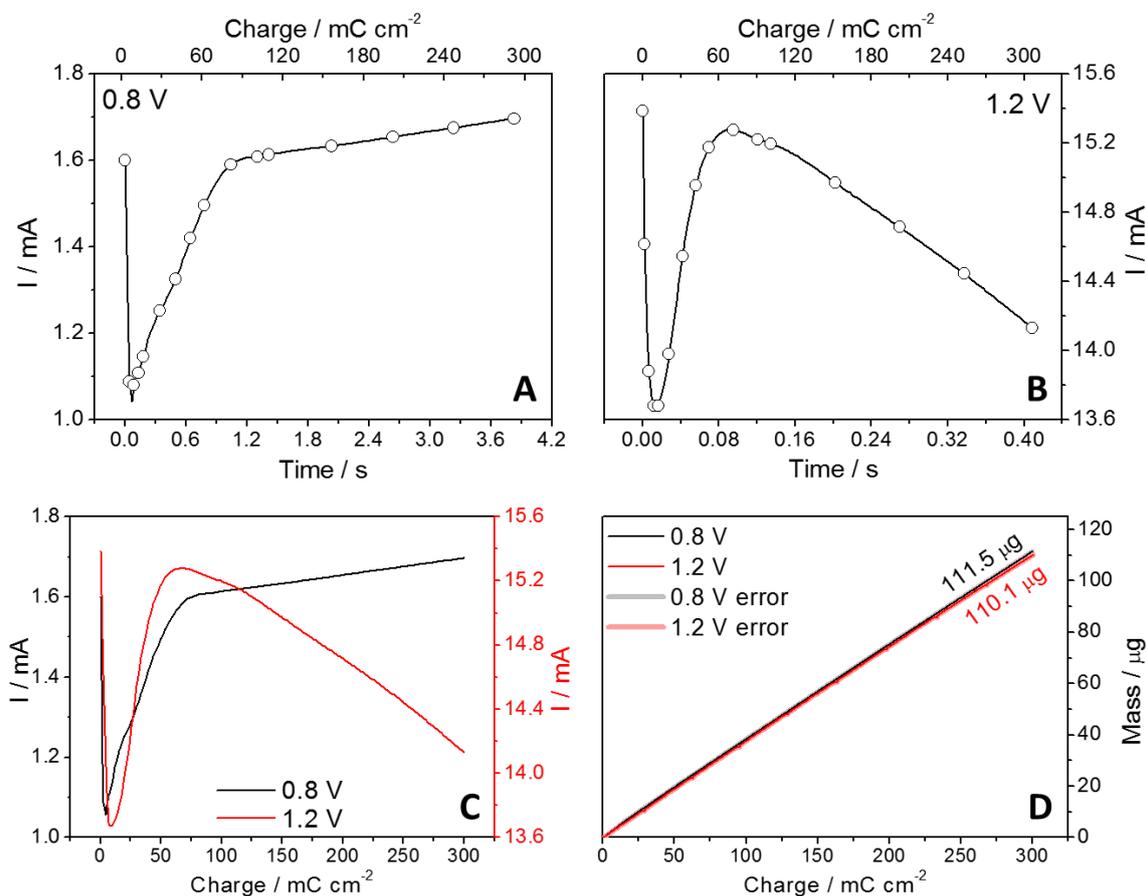


FIGURA 5.1 – Cronoamperogramas de crescimento para os potenciais de a) 0.8 V e b) 1.2 V com as cargas selecionadas indicadas, c) comparação das duas curvas não-normalizadas em função da carga e d) massa de material depositado em função da carga.

Com o objetivo de aprofundar esta discussão foram realizadas medidas de impedância e os dados foram ajustados usando o modelo de linha de transmissão. A partir dos parâmetros obtidos, a resistência do polímero e a capacitância da dupla camada elétrica foram escolhidos pois estão diretamente relacionadas à condutividade do polímero e à área eletroquímica do filme depositado, respectivamente. Desta forma, o primeiro está também relacionado ao tamanho da cadeia e/ou comprimento de conjugação do polímero. A fim de comparar as diferentes partes do cronoamperograma ambos os parâmetros são

apresentados em função da carga de crescimento, além de também serem graficados juntamente com a curva de crescimento.

A FIGURA 5.2a mostra a resistência do polímero,  $R_{pol}$ , em função da carga depositada para o potencial de 0,8 V. Inicialmente, há um aumento no  $R_{pol}$  seguido por um comportamento parabólico com um mínimo em 50 mC. Depois disso, a partir de 100 mC, a curva apresenta um aumento linear. Este comportamento parabólico é observado na região onde, na literatura, propõe-se a ocorrência da coalescência dos núcleos para a formação contínua de filmes [38].

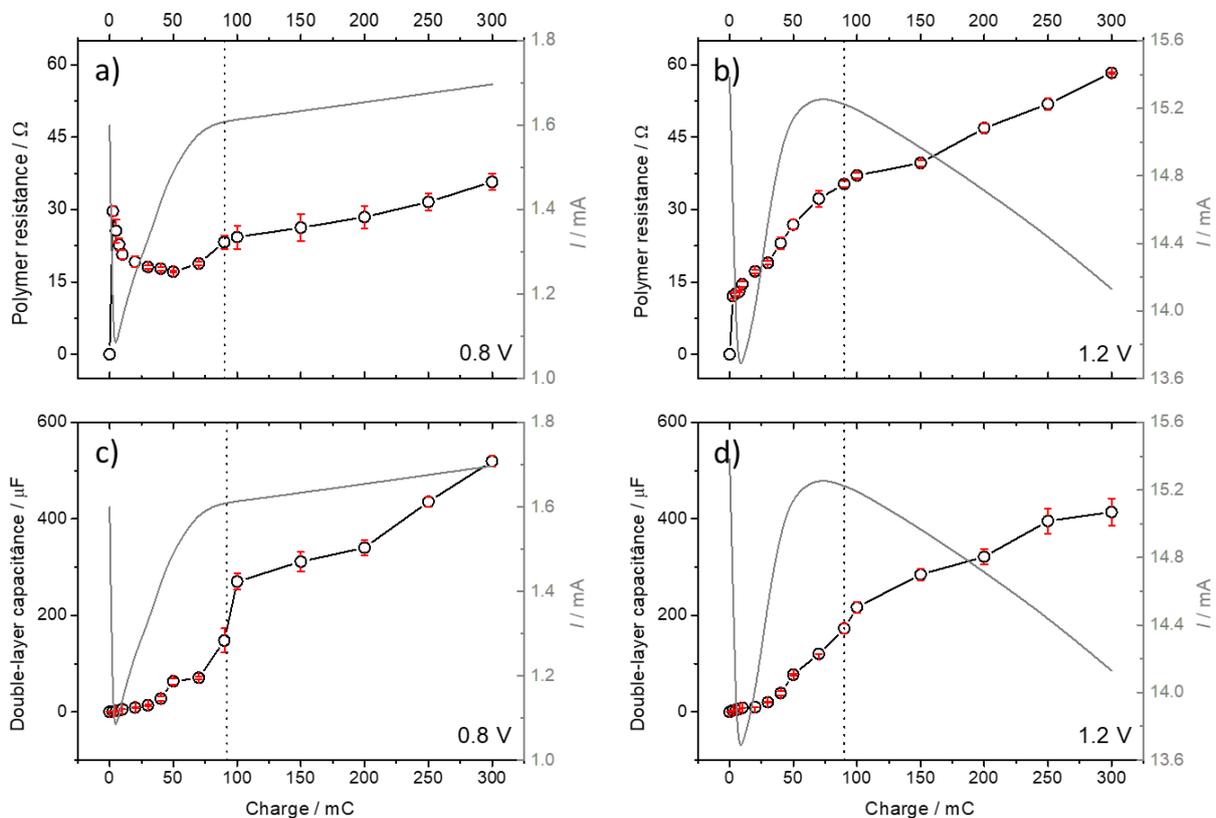


FIGURA 5.2 – Gráficos resistência do polímero para a) 0,8 V e b) 1,2 V e capacitância da dupla-camada para c) 0,8 V e d) 1,2 V.

Espera-se que os primeiros depósitos de polímero de baixa massa molar tenham baixa condutividade [210,211] na superfície do Pt. Assim, quando o polímero começa a crescer, a resistência tende a diminuir devido ao aumento no comprimento da cadeia, de oligômeros a um polímero, que aqui chamaremos de

tamanho crítico do polímero. Após este tamanho crítico ser atingido, o balanço entre o tamanho do oligômero e o comprimento da conjugação faz com que a resistência aumente rapidamente. Na segunda região, o crescimento linear poderia estar associado ao aumento da espessura do filme, uma vez que a resistência é calculada proporcional à espessura do filme polimérico. Em 1,2 V (FIGURA 5.2b) observa-se um aumento contínuo, mas com mudança na inclinação, que diminui para cargas superiores a 100 mC. Esse comportamento é diferente daqueles observados em 0,8 V, o que poderia estar relacionado com o alto potencial utilizado. Logo, os oligômeros formados na vizinhança do eletrodo poderiam ser rapidamente depositados devido às altas densidades das espécies. Por outras palavras, a dinâmica de formação dos núcleos e o subsequente crescimento dos oligômeros ocorre mais rapidamente do que 0,8 V, como esperado. Por outro lado, a segunda região apresenta o mesmo crescimento linear, já que o mecanismo é o mesmo para os dois potenciais. No entanto, como discutido em trabalhos anteriores [215,216], este maior potencial leva à superoxidação e, conseqüentemente, à degradação prematura do polímero, o que também poderia explicar a diminuição no aumento da resistência do filme, em comparação com o seu valor original, embora em resumo ele seja mais rápido que em 0,8 V.

A FIGURA 5.2c mostra os valores da capacitância da dupla-camada ( $C_{dc}$ ) para o potencial de 0,8 V. Observa-se uma primeira região (até 100 mC) na qual há um crescimento exponencial e, para cargas mais altas (após 100 mC), um aumento linear. Como proposto na literatura [217,218], é na primeira região, há a formação de um filme condutor contínuo que é bastante fino em espessura. Portanto, por esse motivo existe um aumento exponencial da capacitância, que é diretamente proporcional à área eletroativa. Por outro lado, em 1,2 V (FIGURA 5.2d), a curva, como um todo, está mais próxima de um crescimento linear. Mais uma vez, esse comportamento pode ser atribuído à deposição e cinética de formação de oligômeros, que ocorre mais rapidamente [80]. No entanto, esse

crescimento acelerado nas primeiras etapas de deposição está de acordo com as suposições feitas sobre os perfis de correntes de crescimento e as resistências observadas. A FIGURA 5.3 possibilita comparar melhor os perfis para os dois casos.

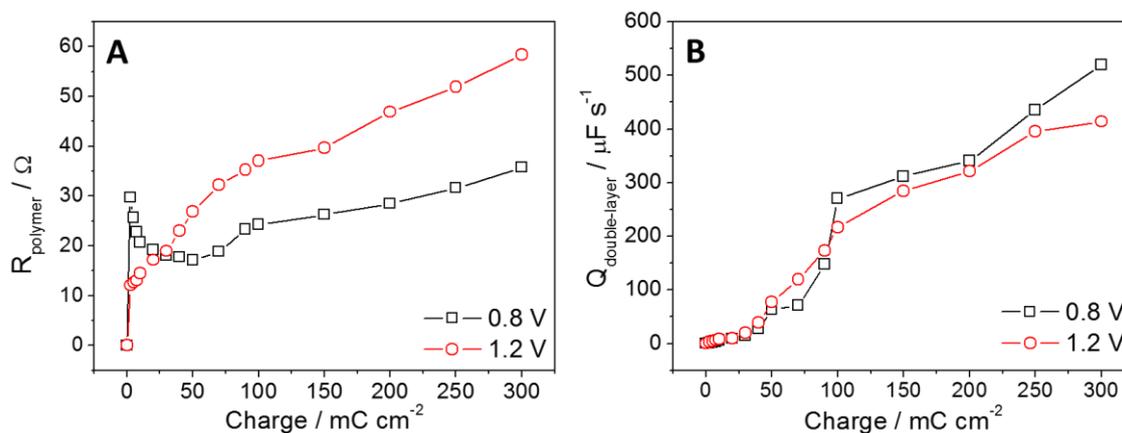


FIGURA 5.3 - Comparação dos efeitos do potencial de crescimento sobre a) resistência do polímero e b) capacitância de dupla-camada.

De qualquer forma, está claro que, como esperado, a superoxidação ocorre em uma taxa mais alta em 1,2 V, pois a resistência do polímero atinge maiores valores. A FIGURA 5.3b mostra as curvas de capacitância de dupla camada *versus* carga de deposição. Para ambos os potenciais, a curva apresenta duas regiões. Para ambas as condições de crescimento, é possível observar um aumento de valores que segue quase em paralelo nessa região. Portanto, é possível afirmar que os primeiros instantes da síntese são os determinantes no crescimento do filme polimérico.

### 5.1.2 - Normalização da corrente pela área real

Para calcular a área eletroquímica usando o valor de capacitância dos dados de impedância, é necessário fazer uma simplificação que é usar a definição de capacitância (Equação 5.1) para capacitores de placas paralelas [219]:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (5.1)$$

onde,  $C$  é o valor de capacitância;  $\varepsilon$  é a permissividade do isolante entre as duas placas;  $A$  é a área das placas e;  $d$  é a distância entre os eletrodos de trabalho e o eletrodo de referência, que é, neste caso, 150 mm (valor fixado experimentalmente). Aplicando a definição ao valor inicial de capacitância de dupla-camada ( $C_0$ , Equação 5.2) e em cada valor calculado durante a síntese ( $C_n$ , Equação 5.3), foram obtidas duas equações distintas:

$$C_0 = \varepsilon \frac{A_0}{d} \quad (5.2)$$

$$C_n = \varepsilon \frac{A_n}{d} \quad (5.3)$$

Durante a síntese, assume-se que a área eletroativa do eletrodo muda, porque o polímero, que é altamente poroso, é depositado. No entanto, o filme depositado tem poucos micrômetros de espessura, isto é, do ponto de vista macroscópico, não causa alteração na distância entre os eletrodos. O mesmo pensamento vale para constante dielétrica. Neste caso, consideramos que a camada da solução, de espessura constante, representa apenas uma pequena queda de potencial devido à sua contração. Por outro lado, a camada de polímero, altamente porosa e com valor variável de porosidade tem também composição constante. Desta forma, ambas as camadas devem manter constantes os valores de constante dielétrica, ou com mínima variação (FIGURA 5.4).

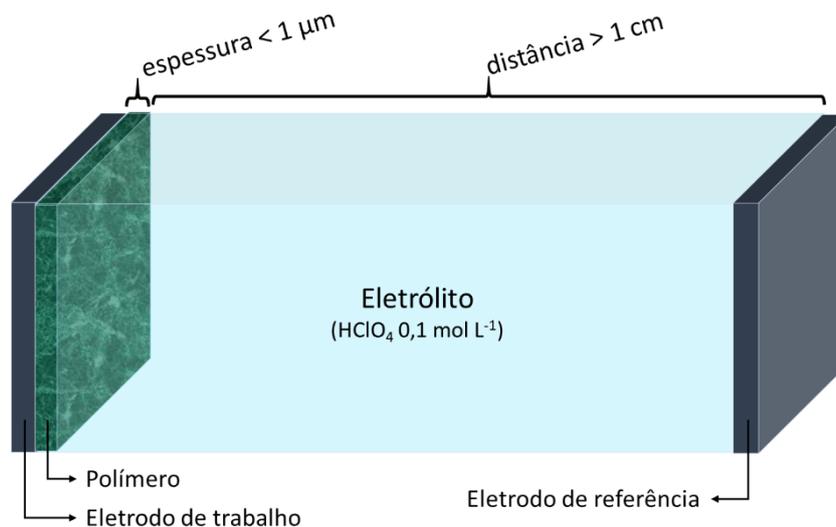


FIGURA 5.4 – Representação esquemática da configuração da célula eletroquímica durante a síntese.

Assim, do ponto  $0$  ao ponto  $n$ , tanto  $d$  como  $\varepsilon$  são considerados constantes, isto é, a variação do valor de  $C$  é função apenas da variação de  $A$  da superfície do polímero. Portanto, para calcular a área relativa instantânea ( $A_n^R$ ), é necessário fazer uma relação entre as duas equações (5.2 e 5.3), para que as constantes se cancelem, deixando a área apenas em função da capacitância (Equação 5.4).

$$A_n^R = \frac{C_n}{C_0} \Rightarrow A_n^R = \frac{\varepsilon \frac{A_n}{d}}{\varepsilon \frac{A_0}{d}} \Rightarrow A_n^R = \frac{A_n}{A_0} \quad (5.4)$$

Desta forma, a curva de crescimento “real” pode simplesmente ser obtida a partir dos valores de corrente correspondente a cada carga pelo valor da área relativa instantânea no mesmo ponto seguindo a Equação 5.5.

$$J_n = \frac{i_n}{A_n^R} \quad (5.5)$$

onde  $J_n$  é a variação de corrente normalizada;  $i_n$  é a corrente obtida a partir do potenciostato sem qualquer normalização e;  $A_n^R$ , a área relativa instantânea. Todos os parâmetros foram calculados usando a carga de crescimento  $n$ . Desse modo, a FIGURA 5.5a e 5.5b mostra o gráfico de  $A_n^R$  e a corrente de crescimento real, respectivamente para 0,8 V e 1,2 V.

O gráfico de área relativa na FIGURA 5.5a mostra três regiões de comportamento de mudança de área. No primeiro, há um aumento muito rápido da área, o que poderia estar relacionado ao coalescimento dos núcleos até a formação do filme contínuo. De 50 a 70 mC, ocorre uma mudança na taxa de crescimento de área, onde seu valor permanece constante. Finalmente, os valores começam a aumentar novamente com uma taxa mais lenta que na primeira região. Propomos que esses dois comportamentos possam ser entendidos como a formação de uma segunda camada de morfologia diferente da primeira. Assim, após 100 mC há um aumento lento da área, o que corresponde ao crescimento em volume do filme, o que ocorre, provavelmente, com morfologia constante.

A curva normalizada assume a forma de uma curva de corrente em função da carga semelhante à observada para a deposição de metais [91]. É possível ver que existem duas regiões, uma centrada em 40 mC e outra a 70 mC. Portanto, usando as ideias para descrever a deposição de metal, é possível propor que esses picos correspondam a dois processos de nucleação de fase, atribuídos a diferentes etapas da síntese. Acreditava-se que a queda de corrente na curva não-normalizada correspondia a um processo de nucleação, que ocorre a 30 mC. No entanto, após a normalização, o máximo atribuído a este processo pode ser observado em 40 mC, isto é, o processo de nucleação desta fase ocorre mais tarde do que o proposto na literatura [90,190]. Por outro lado, ocorre um segundo processo, o qual foi atribuído ao segundo máximo, sendo observado na curva atual não-normalizada como uma variação da taxa de crescimento de corrente.

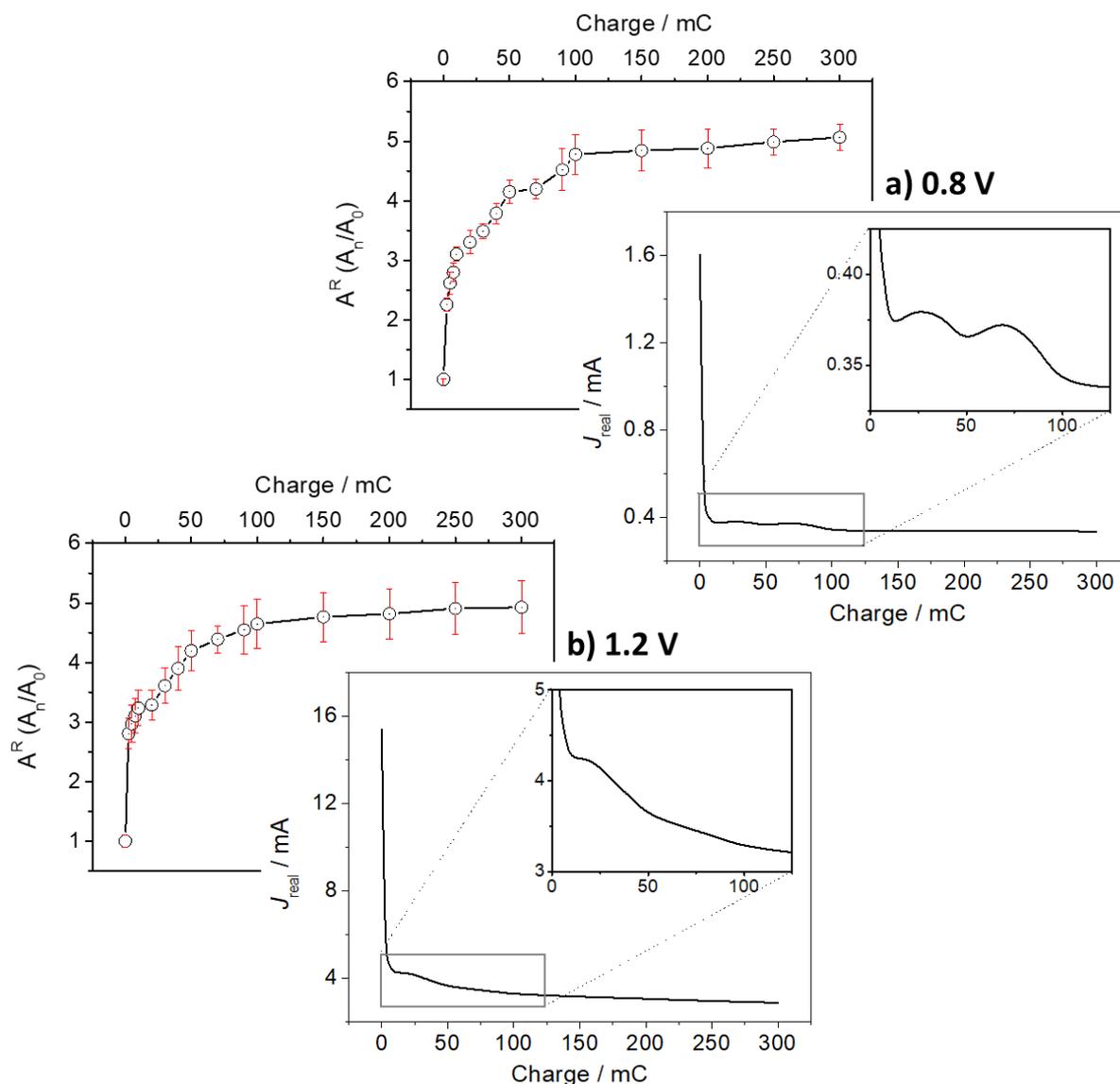


FIGURA 5.5 – Gráfico de área real relativa e curva de crescimento real para 0,8 V (a) e 1,2 V (b).

A FIGURA 5.65b também mostra o gráfico da área relativa, no entanto, apenas duas regiões podem ser observadas, ou, de uma forma mais simples, apenas um comportamento de crescimento exponencial. De toda forma, a primeira região apresenta o típico rápido aumento de corrente atribuído à coalescência dos núcleos. A segunda região também é vista como uma diminuição substancial na taxa de aumento da área. É importante notar que a observação de apenas duas regiões sugere que não há um segundo processo. No gráfico da curva real, que também tem a forma de uma curva de deposição de metal, é observado apenas

uma onda a 20 mC, ou seja, apenas um processo. Como a corrente média para o potencial de deposição de 1,2 V é cerca de 10 vezes maior que para 0,8 V, ou seja, a cinética é muito mais rápida, então, mesmo que ocorra uma etapa de nucleação, essa é muito rápida, bem como a formação do filme contínuo. Na curva não-normalizada, o processo de nucleação também é observado após a queda de corrente. Isso significa que a ideia inicial de que esta queda de corrente está associada a esse processo está equivocada para ambas as condições de síntese.

Para melhor compreender as alterações morfológicas sofridas em cada fase de deposição, foram obtidas micrografias de MEV antes e depois de cada uma das bandas presentes na curva real. A FIGURA 5.6 mostra as micrografias em 10, 50 e 100 mC e sua localização na curva normalizada para o polímero depositado em 0,8 V.

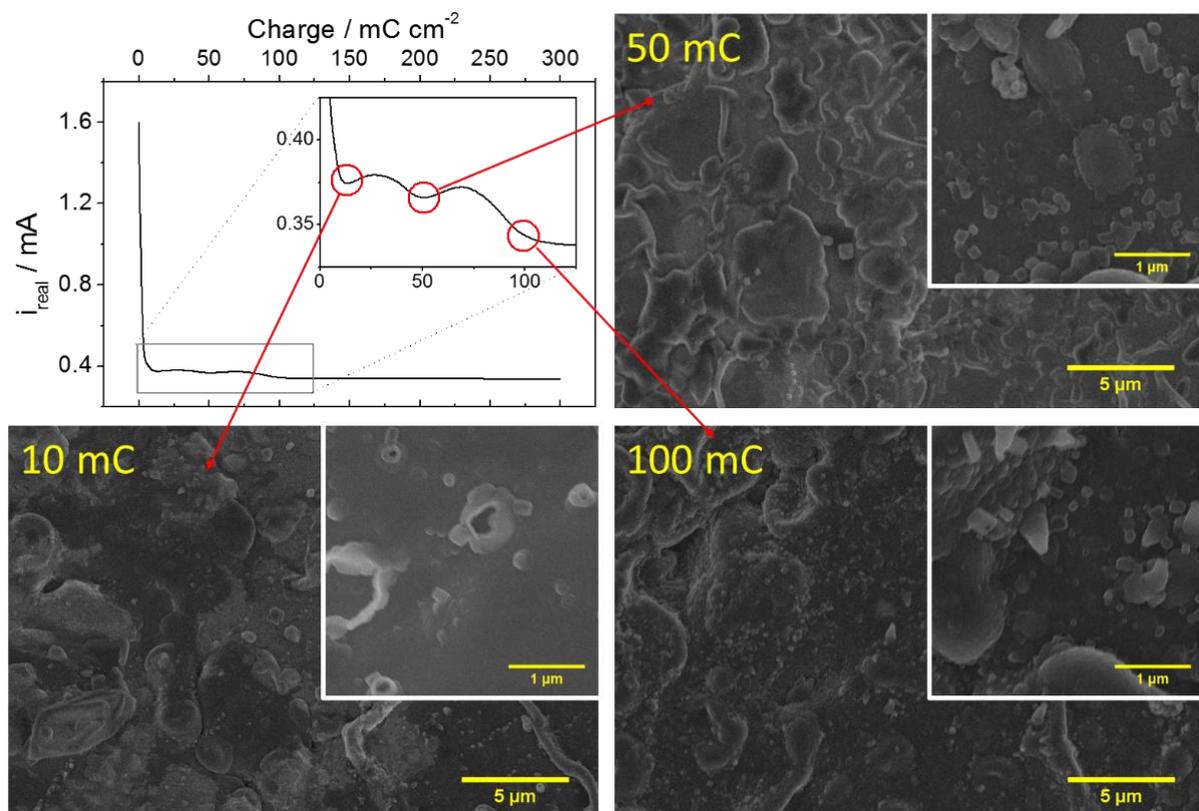


FIGURA 5.6 - Micrografias em diferentes cargas de crescimento, indicadas na curva de crescimento real obtida pela normalização em função da área real instantânea para 0,8 V.

Em 10 mC é possível observar a cobertura completa do substrato. Desta forma, é refutada a ideia de que o pico em 40 mC corresponde ao processo de nucleação uma vez que, antes disso já existe um filme contínuo sobre a superfície do eletrodo. No entanto, após o pico, a 50 mC a morfologia mudou consideravelmente, o filme agora apresenta uma estrutura bem definida (visto na ampliação), o filme tornou-se mais rugoso e com estruturas maiores e com mais reentrâncias, isto é, começa a crescer em espessura, tornando-se poroso. Após o segundo pico, em 100 mC, o filme aumenta sua porosidade com o crescimento das estruturas já presentes. Além disso, há o aparecimento de estruturas menores uniformemente no filme. Assim, isso poderia ser considerado o resultado do segundo processo de mudança morfológica.

Portanto, diferentemente do que foi proposto antes, pode-se afirmar que cada pico corresponde a uma mudança morfológica importante que está acompanhada de um aumento na cinética de deposição do polímero. Além disso, infere-se que o processo de crescimento 2D possui um equilíbrio dinâmico, uma vez que na curva real corresponde a um valor de corrente estacionário diferente de zero. Portanto, os poros podem ser formados, aprofundados e destruídos (fechados) aleatoriamente, fazendo com que o aumento na área seja virtualmente percebido como estacionário após 100 mC.

Por outro lado, a FIGURA 5.7 mostra que mesmo nos primeiros momento de deposição, ou seja, com menor carga de crescimento (10 mC) é possível ver um filme contínuo sobre a Pt formado por pequenos glóbulos, além disso, algumas estruturas semelhante às fibras é esparsamente distribuído acima deste filme. Este fato está de acordo com a inferência de que o maior potencial de deposição leva à formação de oligômeros de baixa massa molecular que são depositados no eletrodo, acelerando o processo de recobrimento do substrato. Contudo, ao mesmo tempo, está em desacordo com os dados do EQCM (FIGURA 5.1d), uma vez que a taxa de deposição para ambos os potenciais é praticamente a mesma.

Assim, do ponto de vista estrutural, os núcleos formados antes da formação do filme poderiam ser compostos de cadeias poliméricas muito compactas, estrutura densa. Enquanto, cadeias de oligômeros mais longas levam a uma formação menos densa [220]. Embora a taxa de deposição de massa de ambos seja a mesma, a dinâmica de preenchimento da superfície do eletrodo em 1,2 V é diferente, conforme observado comparando os dois perfis de área relativa (FIGURA 5.75).

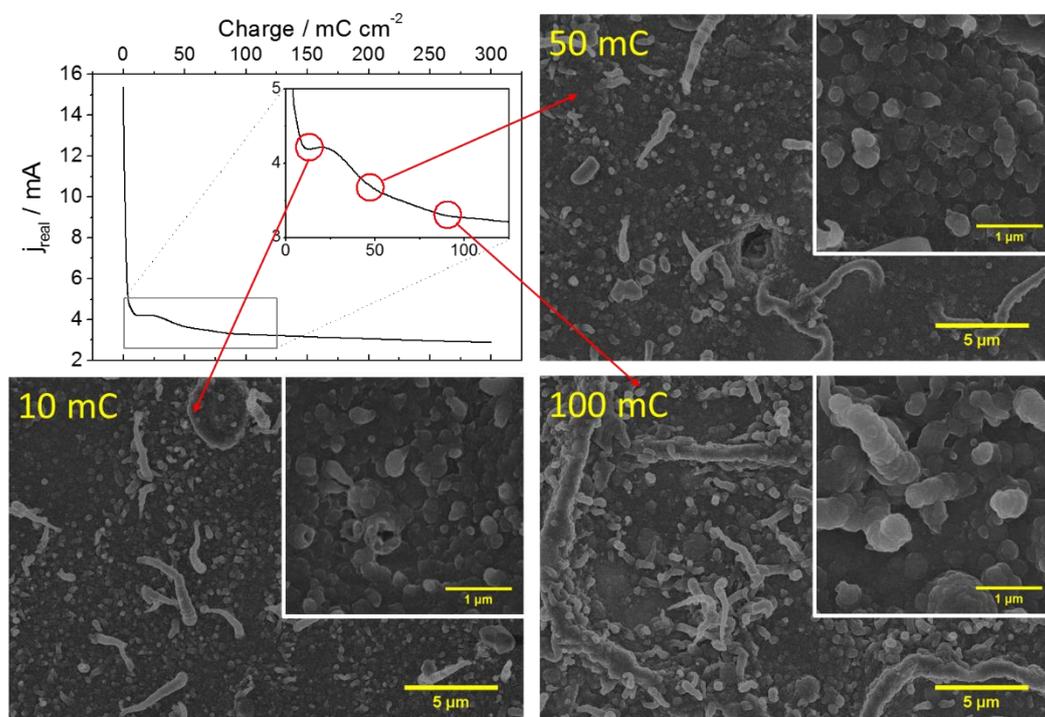


FIGURA 5.7 - Micrografias em diferentes cargas de crescimento, indicadas na curva de crescimento real obtida pela normalização em função da área real instantânea para 1,2 V.

Além disso, após o pico, a 50 mC, nenhuma mudança morfológica importante pode ser aparente, mesmo na ampliação. Por outro lado, como a quantidade de massa depositada é sempre crescente, é evidente que há um crescimento em espessura, que está ocorrendo por coalescência das estruturas globulares menores, formando nano fibras, como observado na inserção da

imagem em 100 mC (FIGURA 5.7). Adicionalmente, o alongamento das fibras leva a um aumento da área eletroativa.

Neste caso, o aumento da porosidade é responsável pelo pico em 20 mC. No entanto, como descrito anteriormente, como o potencial de oxidação do polímero é substancialmente menor do que o do monômero, a polarização constante do filme em que este potencial provoca um processo de envelhecimento [215,221]. Assim, ao mesmo tempo em que há um aumento de área devido as fibras, a desativação parcial do polímero leva a um balanço de forma que a curva real também se comporte de modo estacionário.

Inicialmente, foi descrito que, na curva de crescimento não normalizada, a queda atual corresponderia ao processo de nucleação; entretanto, como visto na curva normalizada, esse fenômeno não coincidiu com o aparecimento de um pico, que na deposição de metal corresponde à nucleação. No entanto, foi observado nas imagens de MEV, para ambas as amostras, que esse processo ocorre antes do surgimento do pico. Assim, este pico corresponde então ao crescimento em espessura do filme, o que leva a um crescimento exponencial da área. No potencial de 0,8 V há um segundo pico, que foi atribuído à formação de estruturas globulares semelhantes a núcleos. Portanto, esse pico de corrente normalizada está realmente relacionado ao rápido crescimento da porosidade e não ao processo de nucleação. Embora o perfil atual seja bastante semelhante à curva de deposição em sistemas metálicos, os processos que ocorrem são bem diferentes. Assim, com a normalização da curva pela área real, foi possível observar o momento em que ocorre um aumento repentino da porosidade em função do potencial aplicado.

### ***5.1.3 - Conclusões parciais***

Sabe-se que durante o crescimento eletroquímico de um filme polimérico condutor sobre um substrato a área eletroativa aumenta centenas de

vezes. Assim, utilizando dados de EIS obtidos em vários pontos da corrente de eletropolimerização do polipirrol complementados com dados de EQCM, foi possível obter a variação da área ao longo da síntese. Portando a informação de mudança de área, além de outros dados, foi possível compreender os alguns processos que ocorrem durante a síntese e relacioná-los com a curva de corrente real, o que antes não era possível, uma vez que a normalização pela área geométrica não possibilitava obter informação cinética real.

Foi observado também que, dependendo do potencial aplicado durante a síntese, o mecanismo de deposição muda, conseqüentemente alterando a morfologia do polímero e suas propriedades. Em um potencial menor, existem duas mudanças morfológicas importantes além da formação do filme contínuo, formação de um filme mais denso e a formação de uma estrutura mais porosa (menos densa). Por outro lado, num potencial maior, ocorre somente a formação desse filme denso, seguido do aparecimento de fibras. Entretanto, devido a este maior potencial, o filme já depositado é parcialmente desativado levando a um produto com propriedades eletroquímicas inferiores.

## 5.2 - Caracterizando a estrutura eletrônica do PPy

Esse tópico aborda parte da pesquisa desenvolvida no período de Doutorado Sanduíche realizado na Aberdeen University em Aberdeen, Escócia, sob a supervisão do Prof. Dr. Angel Cuesta Císcar. Como discutido na revisão bibliográfica, o STM é uma ferramenta muito poderosa na caracterização de superfícies com resolução atômica, ademais é possível utilizar as peculiaridades de sua forma de operação para obter a posição da BV e BC de um semicondutor de interesse, possibilitando montar um diagrama de bandas completo em função do potencial.

### 5.2.1 - Caracterização eletroquímica

As voltametrias de síntese do filme (FIGURA 5.8a) mostram um aumento linear da corrente (FIGURA 5.8a, inserção) como esperado para este tipo de procedimento de síntese [83].

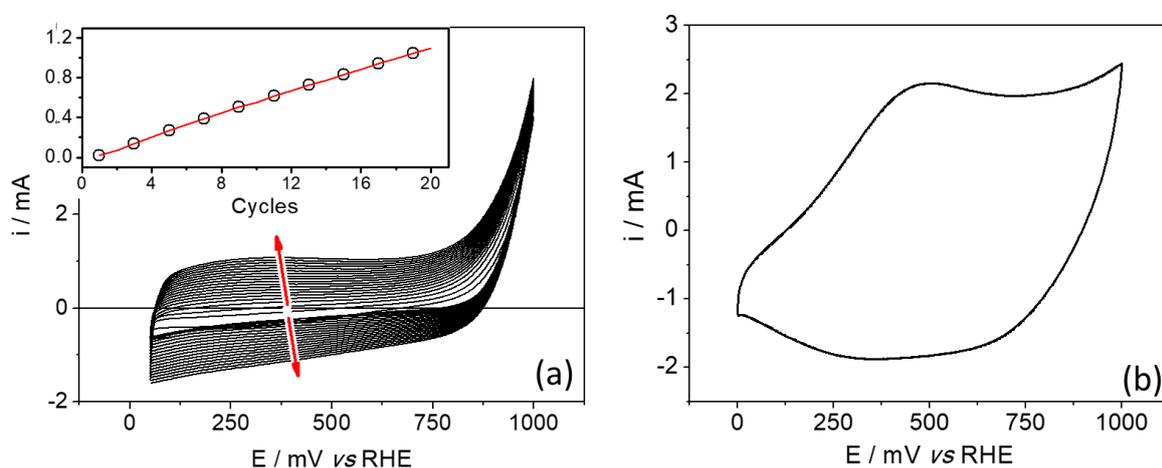


FIGURA 5.8 – (a) Voltametria de crescimento do polipirrol a partir de uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de monômero e (b) voltametria cíclica do Ppy em  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura =  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Após a síntese, em uma solução em branco, o perfil voltamétrico está de acordo com os descritos para Ppy em meios ácidos [95]. É observado um pico

intenso, centrado em 490 mV, além disso, é sugerido na literatura [77,222,223] que o próprio processo de oxidação começa em potenciais muito mais baixos.

Além disso, usando dados de impedância, obtidos em diferentes potenciais, foi possível também obter informações sobre as propriedades eletrônicas do filme de Ppy. Os resultados da impedância foram ajustado usando um modelo de linha de transmissão [156,215,220,222,224,225], como descrito anteriormente. Coletando as informações de capacitância a partir dos dados de impedância e usando a equação de Mott-Schottky (Equação 5.6) foi possível calcular a densidade de portadores de carga e o potencial de banda plana.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N_h} \left( E_{bp} - E + \frac{k_B T}{e} \right) \quad (5.6)$$

onde,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica material;  $\epsilon_0$ , a permissividade do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F cm<sup>-1</sup>);  $e$ , carga elementar do elétron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C);  $N_h$ , é a densidade de transportadores de carga majoritários, no caso, os buracos;  $E_{bp}$  é o potencial de banda plana;  $k_B$ , constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>);  $T$ , temperatura em Kelvin, e finalmente  $E$  é o potencial aplicado.

A FIGURA 5.9a mostra a curva Mott-Schottky construída a partir dos dados de capacitância em função do potencial. Os valores calculados são  $104 \pm 5$  mV para o potencial de banda plana e uma densidade de buracos de  $3,31 \times 10^{19}$  buracos cm<sup>-3</sup>. Além disso, usando os dados obtidos por impedância em cada potencial, foi possível calcular também o espectro de densidade de estados (DOS) aplicando a Equação 5.7, proposta por Gmucová *et al.* [226] e Nádaždy *et al.* [227]. O DOS descreve o número de estados eletrônicos por intervalo de energia. Então, o valor elevado do espectro em uma dada energia significa que há muitos estados ocupados ou disponíveis para ocupação.

$$g(E_{NF} = eU) = \frac{1}{ek_{tc}[E]AR_{tc}} \quad (5.7)$$

onde,  $k_{tc}$ , é a constante de transferência de carga;  $[E]$  é a concentração do eletrólito de suporte; A, a área geométrica do eletrodo e;  $R_{tc}$  é a resistência de transferência de carga. O espectro obtido, presente na FIGURA 5.9b, dá uma ideia de onde as bordas da banda estão e, portanto, usando essa informação, foi possível estimar a região de trabalho do EC-STM.

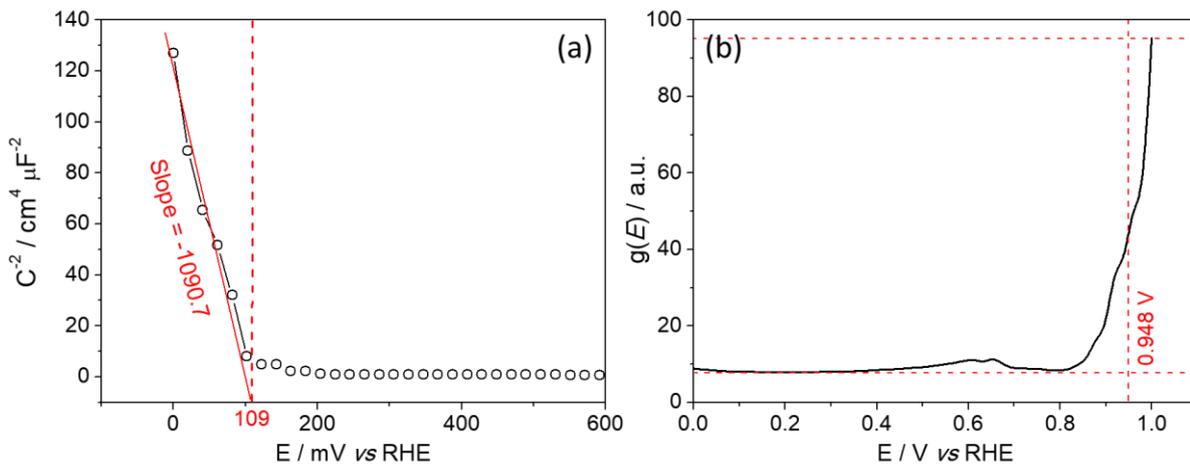


FIGURA 5.9 – (a) Gráfico de Mott-Schottky espectro de densidade de estados (DOS) para um filme fino de polipirrol sobre platina em meio de  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 5.2.2 - Microscopia de tunelamento de elétrons in situ

É descrito que os polímeros condutores sofrem importantes alterações morfológicas durante seu processo de oxidação/redução, o que os torna úteis para a fabricação de diferentes tipos de dispositivos. Portanto, inicialmente foi escolhido um valor potencial de polarização onde nenhuma mudança morfológica tenderia a ocorrer durante toda a aquisição de dados STM, ou seja, o potencial do circuito aberto (OCP). Além disso, após cada mudança de potencial, esperou-se um período de estabilização de 3 minutos.

Conforme foi descrito no capítulo experimental, durante uma medida de STM eletroquímica é possível controlar dois potenciais aplicados ao eletrodo: o potencial da ponta (*tip*, em inglês) e o da amostra,  $E_{\text{ponta}}$  e  $E_{\text{amostra}}$ , respectivamente. Aqui, os potenciais serão descritos em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio como referência. Então, inicialmente, o filme foi polarizado em  $E_{\text{amostra}} = 250$  mV e  $E_{\text{ponta}} = 550$  mV. Esses valores permitem a obtenção de uma imagem da amostra. Depois de obter algumas imagens reproduzíveis, o  $E_{\text{ponta}}$  foi aumentado a fim de encontrar a borda da banda de valência onde, não mais será possível obter a imagem, como será explicado nas páginas seguintes. Os potenciais sempre foram alterados de 10 em 10 mV como está apresentado no fluxograma da FIGURA 5.10c.

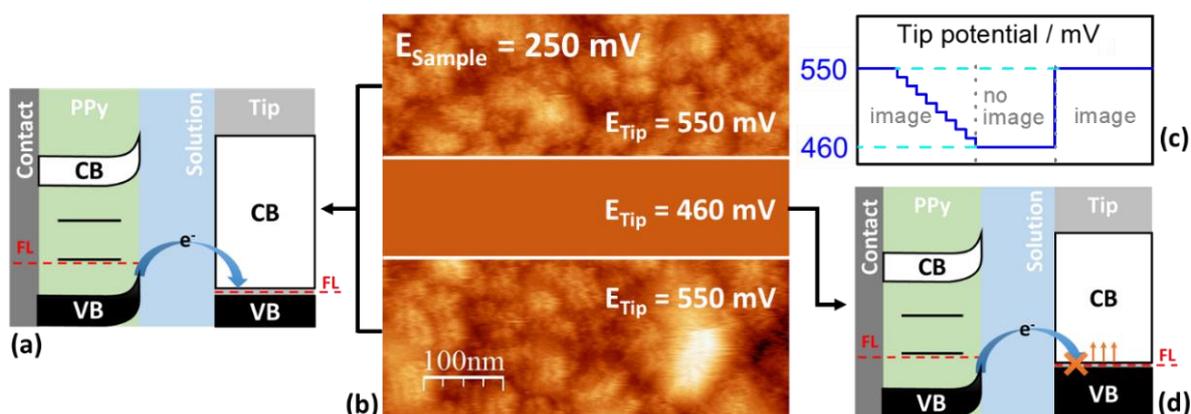


FIGURA 5.10 – (a) Representação esquemática do digrama de bandas quando  $E_{\text{ponta}} = 550$  mV, (b) Imagem de STM ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) obtida em uma única varredura,  $E_{\text{amostra}} = 250$  mV, (c) representação da variação do potencial da ponta e comportamento da imagem e (d) representação esquemática quando  $E_{\text{ponta}} < 460$  mV.

A FIGURA 5.10c descreve a variação do potencial da ponta durante o experimento e o correspondente comportamento da obtenção (ou não) da imagem. Neste experimento, o potencial da amostra é mantido em um valor constante ( $E_{\text{amostra}} = 250$  mV) o que também, aproximada, significa que o nível de Fermi do polímero é mantido nesse valor. Já o potencial da ponta foi alterado desde  $E_{\text{ponta}} = 550$  mV até  $E_{\text{ponta}} = 460$  mV e, depois, rapidamente mudado de volta para

o seu valor inicial. A finalidade desta mudança de potencial é confirmar que a perda da imagem corresponde de fato a impossibilidade de haver corrente de tunelamento ou se é algum artefato da medida experimental. Além disso, é importante salientar ainda que a transferência de  $e^-$  ocorre a partir da BV no polímero para a ponta conforme descrito na Figura 5.10a.

Na FIGURA 5.10b, apresenta-se a imagem obtida durante a varredura de potenciais. Como pode ser observado, para  $550 \text{ mV} > E_{\text{ponta}} > 460 \text{ mV}$  é possível obter uma imagem devido à passagem dos elétrons de tunelamento entre a ponta e a amostra. Para  $E_{\text{ponta}} < 470 \text{ mV}$ , neste caso, já em  $460 \text{ mV}$  não há corrente de tunelamento ( $i_t$ ), uma vez que o potencial da ponta está mais negativo do que o potencial da borda da BV do polímero. Desta forma, a imagem não se forma. Isso significa que a borda da BV está entre  $470$  e  $460 \text{ mV}$ . Por fim, ao retornar a ponta para  $E_{\text{Ponta}} = 550 \text{ MV}$  a imagem é novamente obtida.

A FIGURA 5.10a representa o diagrama de banda do Ppy. Quando há a passagem de corrente de tunelamento, a seta azul indica a direção do fluxo de elétrons. Nesta representação esquemática do diagrama de bandas, assim como nas demais, é ilustrado a direção e o comportamento da corrente de tunelamento ( $i_t$ ), bem como os estados das bandas e as posições relativas dos níveis de Fermi de cada material. Inicialmente, há um fluxo de elétrons da BV do polímero para a ponta, uma vez que o nível de Fermi deste último é de energia mais baixo do nível de Fermi do polímero. Por outro lado, A FIGURA 5.10d representa o comportamento das bandas quando o potencial da ponta é ajustado para  $E_{\text{ponta}} = 460 \text{ mV}$ , potencial este em que o NF da ponta está acima do NF do polímero, impossibilitando os elétrons fluírem do polímero para a ponta. O fluxo de elétrons oposto também não é possível porque a BV do polímero está completamente preenchida, ou seja, não pode receber elétrons da ponta.

Uma vez que o modo de operação utilizado é o de corrente de tunelamento constante, quando a ponta não consegue trocar elétrons com a amostra, o piezoelétrico que compõe a sonda faz com que a ponta se mova em

direção à amostra até detectar que a corrente, isto é, quando a ponta toca fisicamente o polímero. Esse contato físico satura a corrente máxima que o equipamento pode medir (centenas de picoamperes) e, como consequência, com o valor de corrente saturado, o piezoelétrico faz a sonda retrain, levando ao estado em que nenhuma corrente é detectada. O processo de aproximação da ponta ocorre novamente, e, assim, o ciclo se repete enquanto o *feedback* do sistema detecta apenas uma saturação de corrente, produzindo um resultado sem nenhuma informação topográfica.

Neste ponto, é importante explicar que, uma vez que a amostra está em modo de depleção, isto é, ambas as bandas, BV e BC, devido à natureza tipo *p* do polímero, estão curvadas para cima, o valor detectado não é o verdadeiro valor da borda da BV. Em vez disso, é o valor da posição de curvatura da mesma, isto é, o valor de energia na superfície do polímero. Tendo isso em mente, a fim encontrar a posição real da borda da banda, quando esta não apresenta um acúmulo de buracos, foi feita uma investigação em que ambos os potenciais, da amostra e da ponta, foram modificados ao longo da imagem.

Portanto, usando as informações do potencial de banda plana estimado pelo gráfico de Mott-Schottky (FIGURA 5.9a), um novo experimento foi realizado no qual tanto o  $E_{\text{amostra}}$  quanto o  $E_{\text{ponta}}$  foram alterados simultaneamente, partindo dos seguintes valores iniciais (FIGURA 5.11a): 550 mV e 250 mV, respectivamente. Após a obtenção de uma imagem reprodutível o potencial da amostra foi alterado para o valor de banda plana ( $E_{\text{amostra}} = 100 \text{ mV}$ , FIGURA 5.11e).

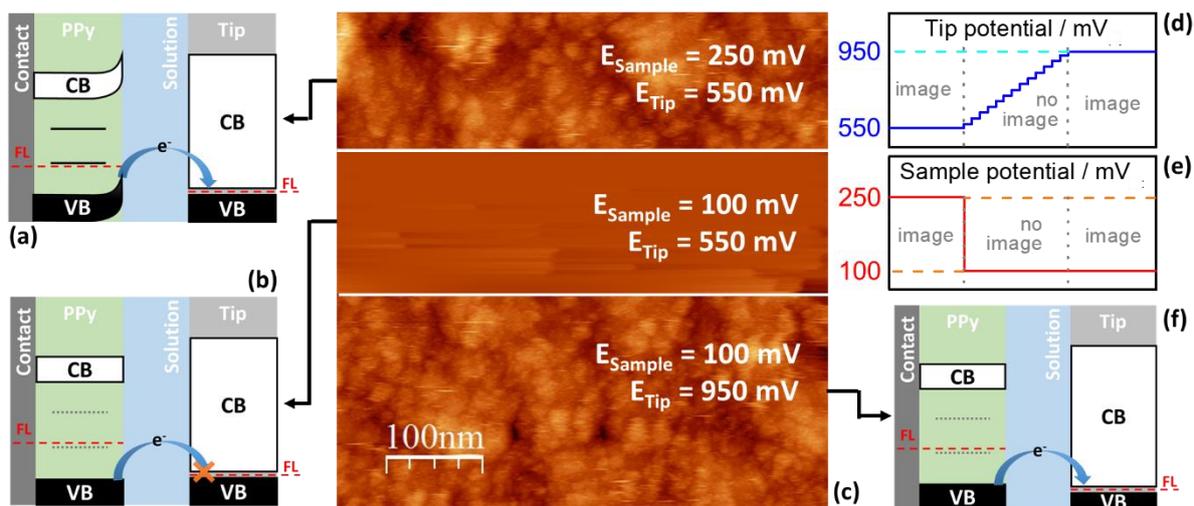


FIGURA 5.11 - (a) Representação esquemática do digrama de bandas quando  $E_{amostra} = 250$  mV e (b) quando  $E_{amostra} = 100$  mV, (c) Imagem de STM ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) obtida em uma única varredura. Representações do comportamento da imagem em relação à (d) variação do  $E_{ponta}$  e (e)  $E_{amostra}$  e (f) Representação esquemática quando  $E_{amostra} = 100$  mV e  $E_{ponta} = 950$  mV.

Neste caso, a imagem desapareceu porque não há mais nenhum excesso/falta de carga na interface do polímero que leve à uma curvatura de banda. Então, o nível de Fermi da ponta encontra-se acima da BV e abaixo do nível de Fermi do polímero e a BV não pode receber elétrons da ponta. Então, a fim de encontrar a borda da banda, o potencial da ponta foi aumentado sistematicamente (FIGURA 5.11d) até que o reaparecimento da imagem, o que ocorreu quando  $E_{ponta} > 950$  mV, uma vez que o potencial de ponta foi ajustado para 940 mV, a imagem desaparece, sendo recuperada ao mudar de volta para 950 mV. Neste ponto, o nível de Fermi da ponta está abaixo da borda da faixa, permitindo que a ponta receba elétrons da BV (FIGURA 5.11f).

Como abordado na seção 2.1.1.1 - Quase-partículas em polímeros condutores, sabe-se que estados eletrônicos presentes entre a banda de valência e a banda de condução estão envolvidos no mecanismo de condução dos polímeros e, além disso, estes estados, pólarons e bipólarons, podem apresentar-se com excesso ou deficiência de elétrons [31]. Supondo que estes estados eletrônicos

*intragap* são resultantes do nível de dopagem ou, em termos eletroquímicos, do potencial aplicado, é possível obter estes a densidade destes defeitos como função do potencial aplicado [174]. Na literatura, alguns autores determinaram o nível de dopagem exigido para a formação de pólarons/bipólarons, além de sua posição relativa à BV usando espectroscopia UV-Vis [175].

Neste sentido, em um outro experimento foi estudado os valores de potencial (nível dopagem) em que o há a formação de pólarons e sua posição em uma escala de energia. Para tanto, o potencial da ponta foi deixado fixo enquanto o potencial da amostra foi alterado sistematicamente. Com  $E_{\text{ponta}} = 100 \text{ mV}$ , as imagens só poderiam ser obtidas se o polímero fosse capaz de aceitar elétrons da ponta. Então, o potencial da amostra foi mudado pausadamente de 10 em 10 mV de 250 mV até 190 mV. A imagem resultante deste experimento é apresentada em FIGURA 5.12a, e a representação da varredura de potencial é apresentada em FIGURA 5.12b. Enquanto o nível de Fermi do polímero está mais positivo do que a suposta posição do pólaron, isto é,  $NF_{\text{polimero}} = E_{\text{amostra}} > E_{\text{polaron}}$ , a imagem é obtida (situação FIGURA 5.12c). No entanto, quando  $E_{\text{amostra}} < 190 \text{ mV}$  (FIGURA 5.12d), a imagem não pode mais ser obtida. Isto significa que, provavelmente, o  $NF_{\text{polimero}}$  torna-se mais negativo do que o nível do pólaron ( $NF_{\text{polimero}} = E_{\text{amostra}} < E_{\text{polaron}}$ ), e uma corrente de tunelamento não pode mais ser mantida. Duas hipóteses podem ser propostas para explicar esses resultados: i) a imagem desaparece porque o estado polarônico deixa de existir nesse potencial ou, ii) em ambos os casos ainda há um estado polarônico, entretanto, ao mudar o nível de dopagem do polímero, ocorre a transformação do pólaron-buraco (FIGURA 5.12e) em outro pólaron-elétron (FIGURA 5.12d), ou seja, de um estado aceitador de elétrons para um estado doador de elétrons.

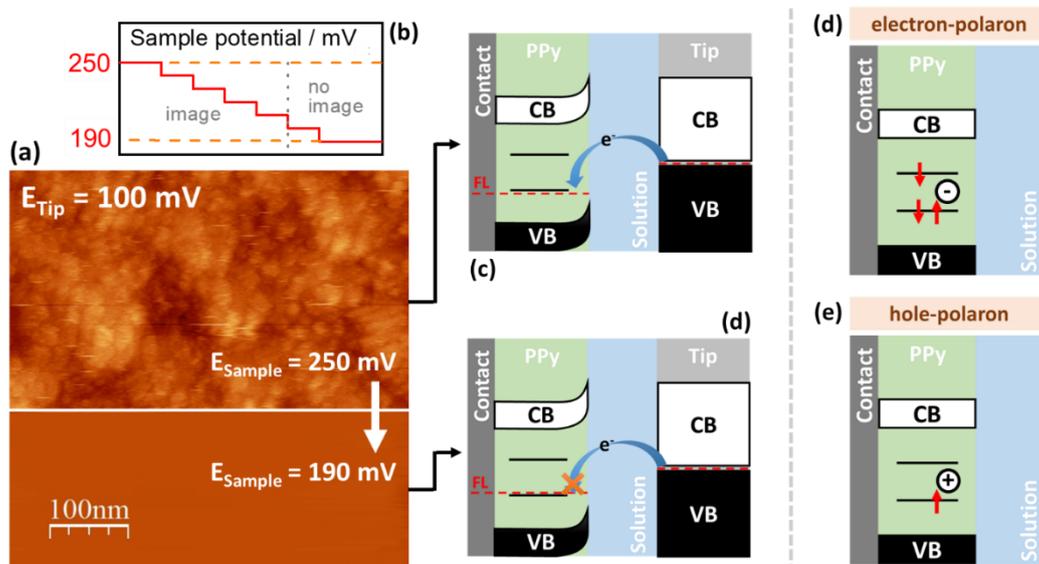


FIGURA 5.12 - (a) Imagem de STM ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) obtida em uma única varredura com  $E_{\text{ponta}} = 200 \text{ mV}$ , (b) variação do potencial da amostra e comportamento da imagem. Representação esquemática do diagrama de bandas quando (c)  $NF_{\text{polímero}} < E_{\text{polaron}}$  e (d)  $NF_{\text{polímero}} > E_{\text{polaron}}$ . Representação de um (e) pólaron-elétron e um (e) pólaron-buraco.

Em ambas as hipóteses, o fato é que, o polímero tornar-se incapaz de receber  $e^-$  com esta dopagem. A segunda hipótese se mostra ser mais plausível considerando que, somente na situação de  $E_{\text{amostra}} = \text{OCP}$ , é que não há nenhum estado polarônico no polímero. Como parte desta ideia, também é possível pensar que, no caso do potencial de banda plana, o excesso de carga está no estado polarônico e não na banda de valência.

A fim de confirmar qual das hipóteses é a mais provável, dois experimentos foram propostos: i)  $E_{\text{amostra}} = 250 \text{ mV}$  (FIGURA 5.13) e ii)  $E_{\text{amostra}} = 200 \text{ mV}$  (FIGURA 5.14). Em ambos os casos, os potenciais de ponta foram varridos de  $490 \text{ mV}$  para  $190 \text{ mV}$  (como descrito em FIGURA 5.13b e FIGURA 5.14b). Portanto, a FIGURA 5.13c mostra o comportamento da imagem quando o potencial da ponta é lentamente varrido. Enquanto o NF da ponta é mais baixo que o NF do polímero ( $NF_{\text{ponta}} < N_{\text{polímero}}$ ) é possível observar a formação de uma imagem pois há uma corrente de tunelamento (os  $e^-$  fluem da amostra para a ponta, FIGURA 5.13a). Nesta situação a imagem é mantida pois a ponta pode receber elétrons continuamente tanto da BV quanto, posteriormente, do pólaron.

Assim, é possível concluir que esse pólaron deve possuir excesso de elétrons, caso contrário, ocorreria o mesmo que foi visto na FIGURA 5.10, com  $E_{\text{ponta}} < 460$  mV, haveria o desaparecimento da imagem. Entretanto, o que ocorre somente quando  $E_{\text{ponta}} < 220$  mV, quando a ponta não consegue transferir  $e^-$  pois o estado já está com excesso dos mesmos (FIGURA 5.13d).

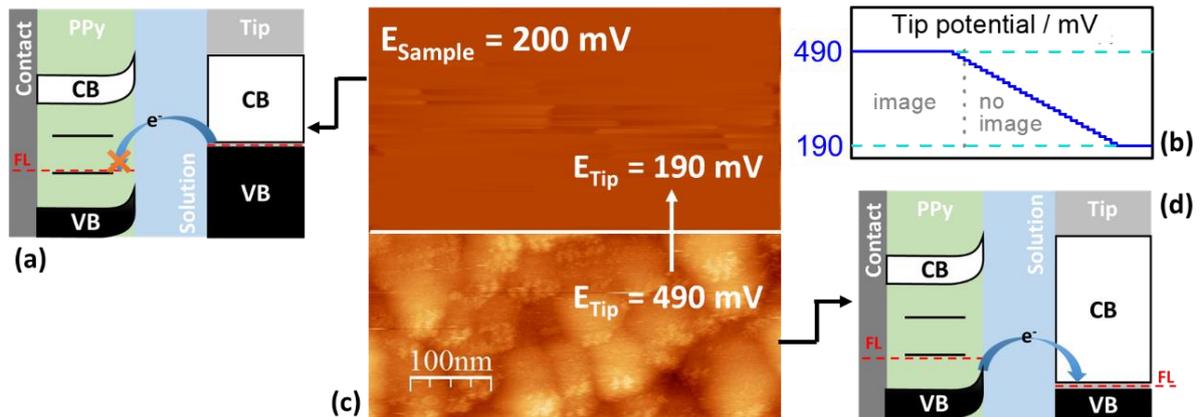


FIGURA 5.13 - (a) Representação esquemática do digrama de bandas quando  $E_{\text{ponta}} > E_{\text{amostra}}$ ; (b) variação do potencial da ponta e comportamento da imagem; (c) imagem de STM ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) com  $E_{\text{amostra}} = 200$  mV; (d) representação esquemática do digrama de bandas quando  $E_{\text{ponta}} < E_{\text{amostra}}$ .

Com a amostra polarizada em 200 mV (FIGURA 5.14d), potencial menor que a posição do pólaron, há três situações: i) a imagem é formada pois a BV transfere elétrons para a ponta (FIGURA 5.14a), ii) a imagem não é formada quando o potencial da ponta é menor que o da BV e maior que o NF do polímero (FIGURA 5.14e) e iii) a imagem volta se formar quando o NF da ponta está mais acima que o NF do polímero (FIGURA 5.14c). Reforçando que, diferente do experimento anterior, o  $NF_{\text{polimero}}$  está abaixo do suposto nível de energia do pólaron, isto é, nesse caso, ou o nível polarônico não existe ou ele não possui elétrons em excesso para transferir para a ponta, por isso a imagem desaparece logo em 460 mV, como mostrado na FIGURA 5.10d. Porém, quando a ponta está mais negativa (em potencial) do que o  $NF_{\text{polimero}}$ , a imagem volta a se formar pois a ponta consegue transferir elétrons para o estado polarônico. Portanto, além da

existência desse estado, é possível concluir que ele possui carga positiva, ou seja, é um pólaron-buraco.

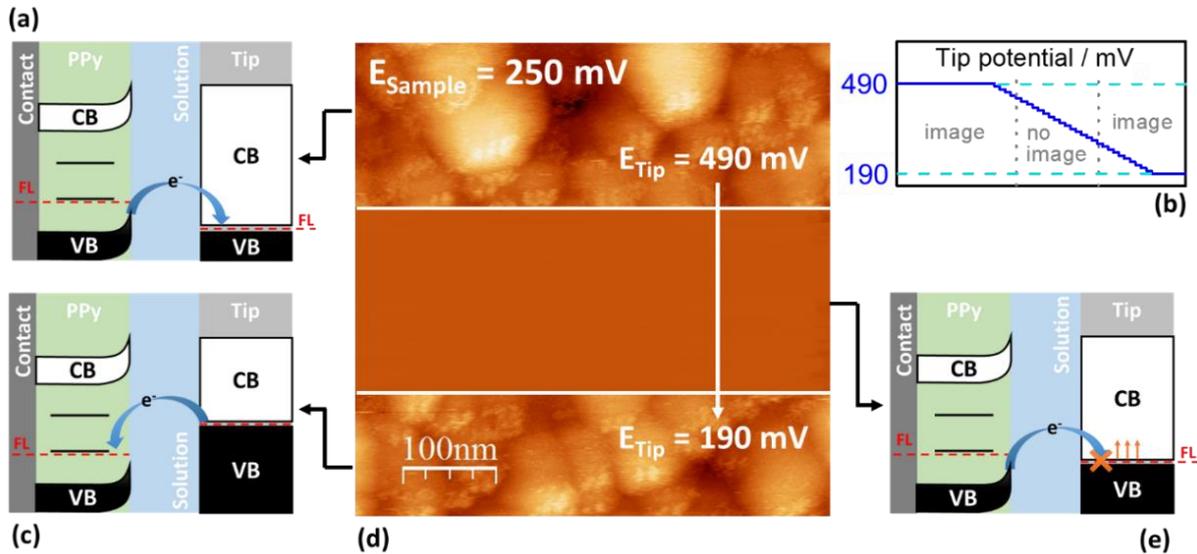


FIGURA 5.14 - (a) Representação do diagrama de bandas quando  $E_{\text{ponta}} > BV$ , (b) diagrama de variação potencial e comportamento de imagem; (c) representação do diagrama de bandas quando  $E_{\text{ponta}} < NF_{\text{polímero}}$ ; (d) imagem de STM ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) com  $E_{\text{amostra}} = 250 \text{ mV}$ ; (e) representação do diagrama de bandas quando  $BV < E_{\text{ponta}} < NF_{\text{polímero}}$ .

Assim, a partir destes dois experimentos é possível concluir que nos dois casos, há um estado polarônico. Contudo, o que difere entre eles é a carga associada a esses defeitos estruturais. Em resumo, com  $E_{\text{amostra}} < 200 \text{ mV}$  há pólarons-elétron ou pelo menos estados aceitadores de elétrons, enquanto em  $E_{\text{amostra}} > 250 \text{ mV}$ , há ou pólarons-buraco ou estados aceitadores de elétrons.

Com a série de experimentos percebeu-se, entre outras coisas, que é possível haver corrente de tunelamento entre pólarons/bipólarons e a ponta do escâner, obtendo assim, uma imagem de STM. Para tanto, é necessário que estes estados dentro do bandgap possuam propriedades de bandas, isto é, consigam receber/doar um fluxo de elétrons sem se ‘destruírem’. Portanto, infere-se que estes estados estejam num equilíbrio estacionário. Podendo, deste modo responder rapidamente, restabelecendo-se logo após a ação de uma interferência

externa, caso contrário, não poderia haver esse contínuo de tunelamento de elétrons.

Usando a densidade dos portadores da carga majoritários ( $N_h$ ) obtido a partir da Equação 5.6, relação de Mott-Schottky e aplicando os valores de potenciais encontrados pelas imagens de STM, foi possível estimar alguns parâmetros úteis relacionados à estrutura eletrônica do polímero, como a população de buracos na banda de valência ( $n_h$ ) em função do potencial aplicado, dada pela relação abaixo (Equação 5.8):

$$n_h = N_h \exp\left(\frac{E - E_{BV}}{k_B T}\right) \quad (5.8)$$

onde  $N_h$  é a densidade de buracos;  $E$  é o potencial de polarização do eletrodo;  $E_{BV}$  é o potencial da borda da Banda de Valência;  $k_B$  é constante de Boltzmann em unidade de eV ( $8.617 \times 10^{-5}$  eV K<sup>-1</sup>), e  $T$ , temperatura em Kelvin.

Assim, com um  $N_h$  estimado de  $3,31 \times 10^{19}$  buracos cm<sup>-3</sup> e usando o potencial de banda plana, ou seja,  $E_{bp} - E_{BV} = 0,75$  V, foi calculado uma população de  $1,66 \times 10^5$  cm<sup>-3</sup>, o qual é um valor bastante pequeno. Isso pode ser explicado uma vez que os defeitos eletrônicos são compartilhados entre diferentes níveis, pólarons e bipólarons. Além disso, é simples verificar que quanto mais negativo o potencial aplicado, menor é a população de buracos na BV. Isto é razoável, uma vez que parte desta população são pólarons-buraco dentro do *bandgap*. Usando uma outra relação, também é possível estimar o nível de dopagem do polímero em qualquer situação. No caso do OCP:  $\mu_C = E_{OCP} - E_{BV}$  (0,70 V), uma vez que  $\mu_C \gg kT$  (0.026 V), significa que o PPy está fracamente dopado nestas condições. Contudo, é importante salientar que a proposição só é válida para aquele caso em que o polímero está longe da oxidação completa.

Outro parâmetro importante que pode ser estimado é a massa efetiva da partícula (elétrons ou buracos), que é a massa que esta partícula aparenta ter

quando está na presença de outras partículas semelhantes termicamente distribuídas, isto é, quando há algum tipo de perturbação que faça com que a partícula tenha sua posição na banda. Este é um valor interessante pois é frequentemente usado como uma analogia para simplificar a estrutura da banda, explicando o comportamento de uma partícula livre com massa igual a massa efetiva calculada. Além disso, do ponto de vista da física do estado sólido, é igualmente usado como uma constante simples do material que pode influenciar nas mais diferentes propriedades do material. Essa constante pode ser usada para descrever desde a eficiência de uma célula solar até a velocidade de um circuito integrado [228]. Assim, reorganizando a equação de densidade de estados que relaciona massa efetiva para semicondutores levemente dopados (Equação 5.9), temos:

$$N_h = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \therefore \quad m_h^* = \frac{h^2}{2\pi k_B T} \left( \frac{N_h}{2} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.9)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J s);  $N_h$  é a densidade de buracos ( $3,31 \times 10^{19}$  buracos  $\text{cm}^{-3}$ );  $k_B$  é a constante de Boltzmann no S.I., isto é,  $1,38 \times 10^{-23}$  J  $\text{K}^{-1}$  e  $T$ , a temperatura em Kelvin.

O resultado, geralmente, é expresso como uma relação da massa efetiva pela massa da partícula livre ( $m_0$ ). No caso foi adotado que o buraco possui a mesma massa que um  $e^-$ , podemos verificar a relação de  $m_h^*/m_0 = 0,021$ , este valor significa que a massa efetiva do buraco neste filme de polipirrol é de apenas 2,1% da massa do próton no vácuo, um valor razoável considerando as regiões conjugadas como poços de potenciais.

Nota-se que o bandgap encontrado para o Ppy está de acordo com os valores encontrados na literatura [229–231]. Finalmente, aplicando os resultados encontrados e convertendo para a escala de referência, aplicando a relação:

$E_{V\acute{a}cuo} = -4,44 - E_{RHE}$ , foi possível construir o diagrama de energia PPy quantitativa, com os parâmetros estimados e seus respectivos erros associados (FIGURA 5.15).

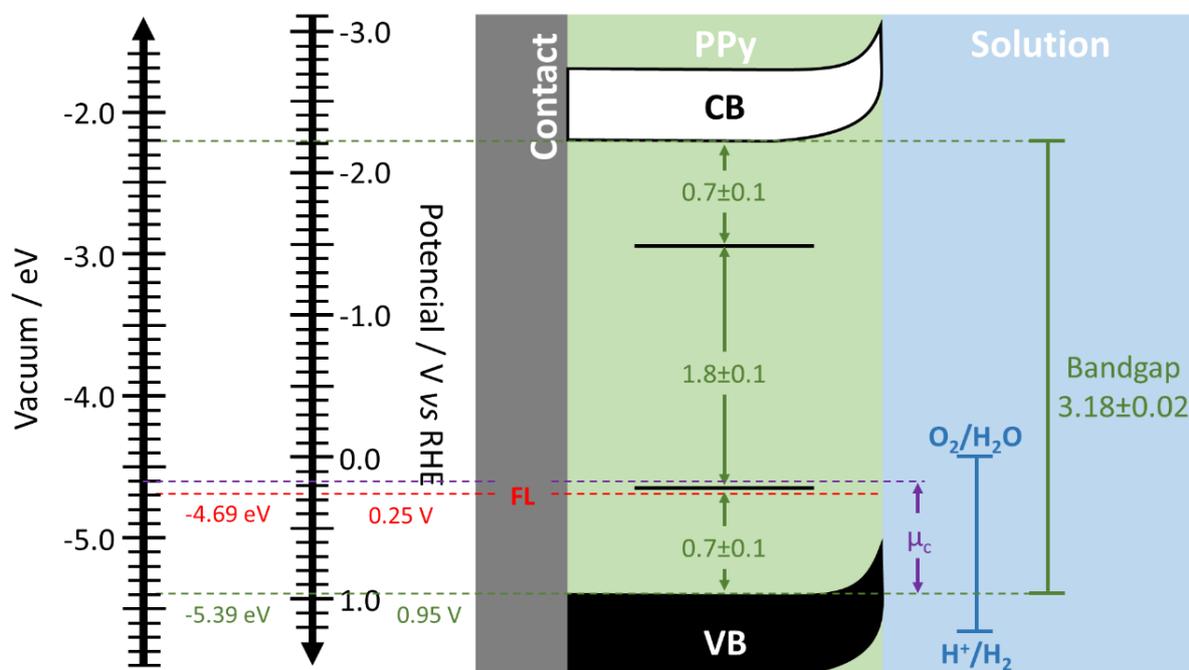


FIGURA 5.15 - Diagramas de bandas detalhado em potencial e energia no vácuo para um filme fino polipirrol em  $HClO_4 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , polarizado em 250 mV.

O diagrama é consistente com o que foi proposto na literatura sobre a localização de pólarons, obtidos por medidas de espectroscopia de filmes polipirrol [93,174,232]. Nestes estudos, verificou-se que o *bandgap* do polipirrol poderia variar entre 3,1 e 3,2 eV, dependendo do tipo de preparação e dopagem do mesmo. Por outro lado, nas medições de espectros na região do UV-Visível-Infravermelho próximo utilizando a reflexão difusa foi obtido o valor de 3,2 eV. Foi assumido que essa variação está na margem de erro destes experimentos. Além disso, este polímero tem, além de uma absorção nesta gama de energia, outras três, em 0,7, 2,6 e 1,8 eV, respectivamente, referindo-se as transferências eletrônicas  $BV \rightarrow PBE$  (pólaron de baixa energia),  $BV \rightarrow PAE$  (pólaron de alta energia) e  $PBE \rightarrow PAE$ . Contudo, ressalta-se que estas outras transições são

fortemente dependentes do nível de dopagem, pois dependem da carga adotada pelos pólarons e bipólarons.

### ***5.2.3 - Conclusões parciais***

Usando dados de impedância e imagens STM foi possível obter uma caracterização eletrônica muito completa de um filme semiconductor. A obtenção de um modelo quantitativo do diagrama de banda é muito importante de um ponto de vista de aplicação pois, com um conhecimento mais aprofundado do comportamento eletrônico e das posições de bandas é possível melhor planejar a forma de dopagem e uso de um material. É interesse mencionar que a modificação da síntese em polímeros é um fator crucial que é conhecido por mudar a estrutura das bandas e, portanto, suas propriedades finais. Desta forma, isso se torna um futuro objeto de estudo, a relação entre a síntese e as mudanças quantitativas da estrutura de bandas. Este estudo também permitiu uma melhor compreensão das quase-partículas que são criadas no polímero devido aos processos redox do mesmo, tendo uma visão mais profunda de como essas partículas se comportam com respeito à propriedade de condução.

## Capítulo 6 - MATERIAIS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

---

É conhecido que os polímeros condutores não possuem grande durabilidade quando o dispositivo depende do seu mecanismo de condução, devido a problemas já descritos. Desta forma, o presente tópico visa caracterizar um polímero condutor 2D que está começando a ser explorado, o nitreto de carbono e avaliar suas propriedades como material para supercapacitor. Posteriormente, esperando que este material seja um bom substituto para o grafeno, obteve-se um composto entre ele e o polipirrol, já bastante usado como material ativo para supercapacitores.

### *6.1 - Nitreto de carbono não-modificado*

Embora haja relatos do uso do  $C_3N_4$  em compostos para supercapacitores, não há uma caracterização dele puro. Portanto, o presente subtópico mostrará a caracterização do nitreto de carbono obtido pela pirólise da ureia, um método simples e limpo e o comparará com resultados encontrados na literatura. Artigo publicado na RSC Advances [233].

#### *6.1.1 - Caracterização física*

Conforme descrito na parte experimental, o difratograma de raios-X e o espectro de infravermelho foram obtidos para a ureia usada como material de partida para produzir o  $C_3N_4$ . Então, a FIGURA 6.1a apresenta os picos de difração para a ureia, os quais estão de acordo com a literatura para um padrão de ureia policristalina [234]. Além disso, a FIGURA 6.1b mostra o espectro vibracional também condizente com a literatura[235,236]. Após a obtenção do  $C_3N_4$  e sua subsequente esfoliação, as mesmas caracterizações foram feitas para verificar se material preparado estava isento de impurezas de ureia. Desta forma, na FIGURA 6.1c e FIGURA 6.1d é mostrado os padrões de difração de raios-X e

os espectros de infravermelho para o  $C_3N_4$  *bulk* e esfoliado. Assim também é possível verificar que as propriedades estruturais básicas do material não foram alteradas pelo processo de esfoliação, portanto, ambos, difratogramas e espectros, são consistentes com os relatados na literatura[106,237–239].

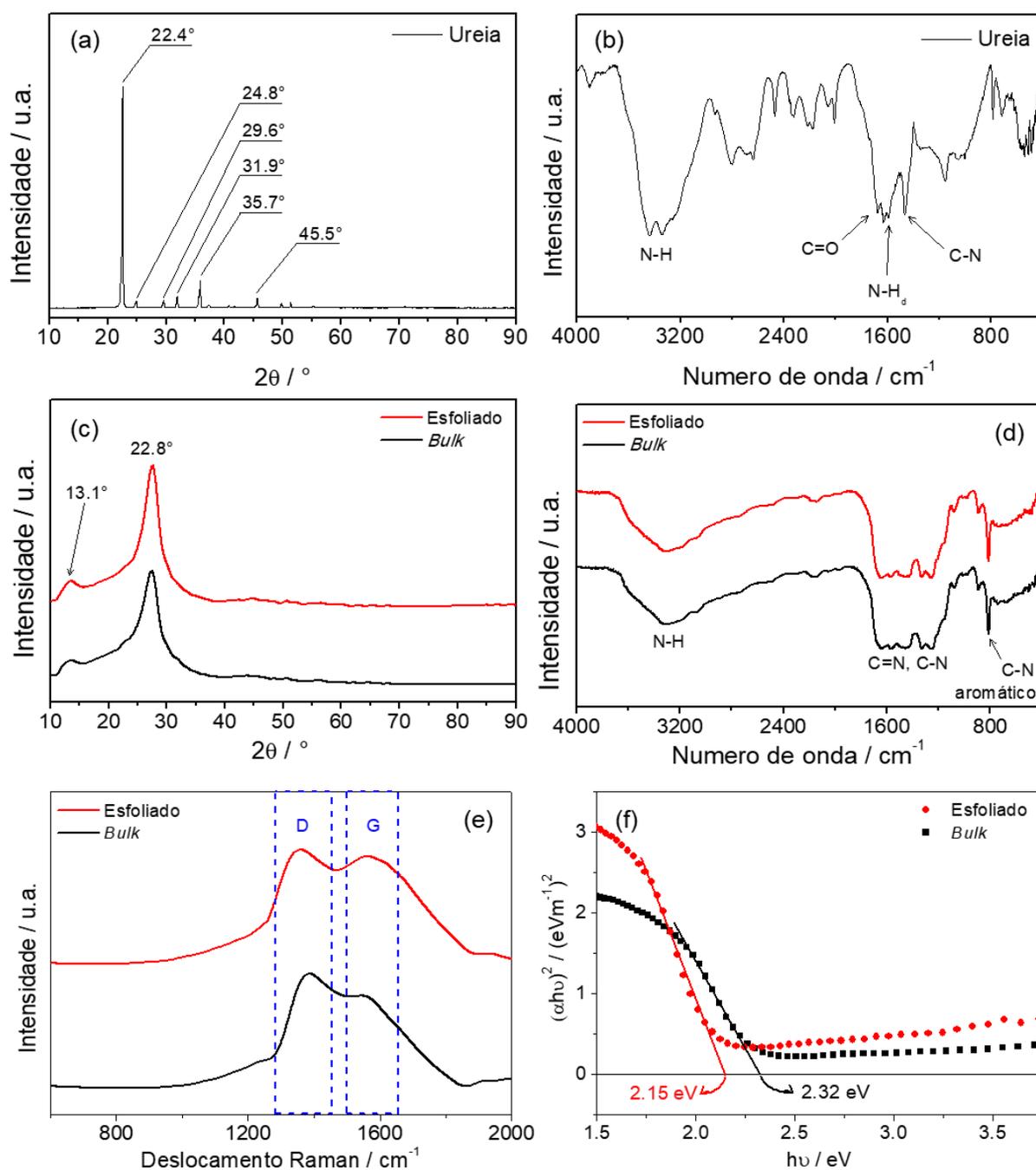


FIGURA 6.1 - (a) Difratograma de raios-X e (b) espectro de infravermelho da ureia e (c) Difratograma de raios-X, (d) espectro de infravermelho, (e) espectro Raman e (f) gráfico de Kubelka-Munk para o  $C_3N_4$  *bulk* e esfoliado.

No difratograma (FIGURA 6.1c), como esperado, há dois picos de difração localizados em  $13,1^\circ$  e  $27,5^\circ$  que confirmam a estrutura cristalina de nitreto de carbono, a qual não foi afetada pela esfoliação [237,238]. Da mesma forma, os espectros de infravermelho (FIGURA 6.1d) não exibiram nenhuma mudança entre o material esfoliado e o *bulk*, isto é, em termos de aparecimento ou não de grupos funcionais ou quebra de ligações. É possível verificar as bandas atribuídas ao alongamento da ligação N–H em  $3190\text{ cm}^{-1}$ . Enquanto as bandas de  $1570$  a  $1620\text{ cm}^{-1}$  e  $1250$  a  $1430\text{ cm}^{-1}$  tem sido atribuída ao alongamento das ligações C–N e C=N, respectivamente. Uma banda intensa e estreita a  $810\text{ cm}^{-1}$  é devida de deformação angular C–N em heterocíclicos [239]. A diferença na intensidade e a separação na banda larga existente entre  $1110$  e  $1780\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionado ao alto grau de conjugação do  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Além disso, não é possível observar a presença de picos relacionados com a ureia em ambos os difratogramas e espectros.

A análise térmica da ureia e do nitreto de carbono foi realizada para verificar o comportamento desses dois materiais e verificar se é possível existir ureia não decomposto na amostra de nitreto de carbono. A FIGURA 6.2 mostra a curva de perda de massa plotada juntamente com a primeira derivada (DTG) da curva termogravimétrica (TGA), o que torna possível ver quantas e em que temperaturas cada transformação ocorre. Assim, a curva da ureia mostra dois eventos distintos, o primeiro ocorre entre  $150\text{ }^\circ\text{C}$  e  $275\text{ }^\circ\text{C}$  e o segundo na faixa de  $275\text{ }^\circ\text{C}$  até  $475\text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso, as curvas DTG mostram dois picos endotérmicos centrados em  $234\text{ }^\circ\text{C}$  e em  $364\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo o primeiro evento atribuído à formação do composto biureto e o segundo atribuído à formação de melamina [240,241]. Por outro lado, a curva de perda de massa do nitreto de carbono mostra dois eventos distintos, em que o primeiro ocorre na faixa de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ser atribuído à dessorção de moléculas de água. O segundo evento de perda de massa ocorre no intervalo de  $525\text{ }^\circ\text{C}$  a  $775\text{ }^\circ\text{C}$  (centrado em  $688\text{ }^\circ\text{C}$ ) é atribuída à degradação da estrutura de nitreto de carbono, como já relatado no

literatura [106,242]. Portanto, a análise térmica sugere uma conversão completa do precursor da ureia em material de nitreto de carbono.

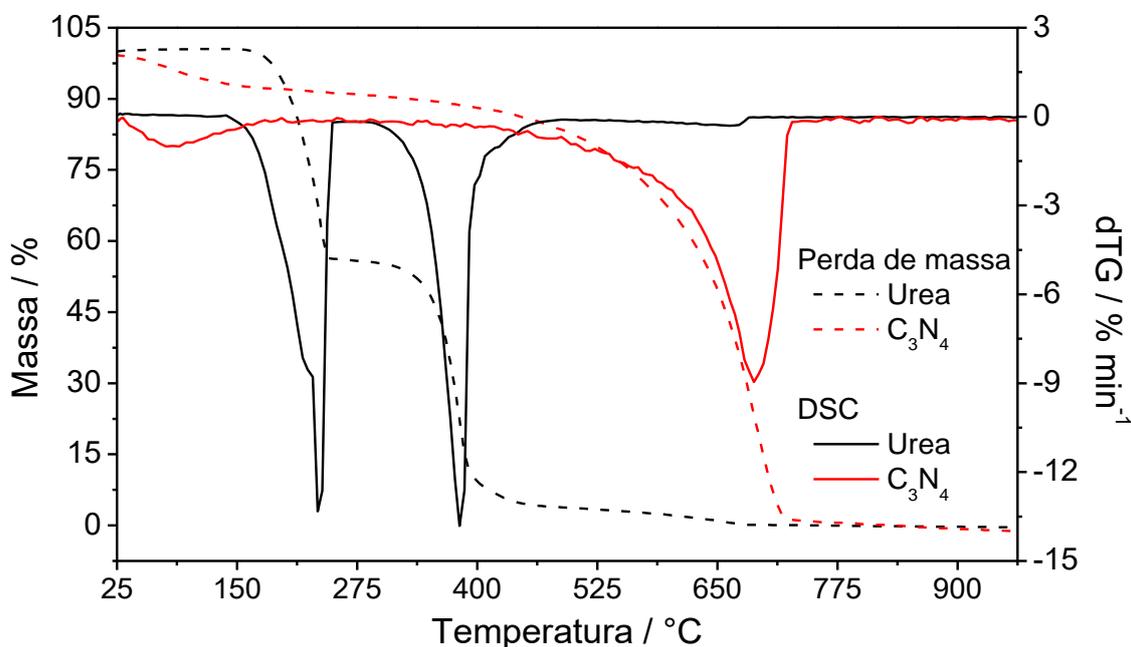


FIGURA 6.2 – Curva de perda de massa e primeira derivada da mesma para a ureia e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

As medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio (FIGURA 6.3) foram executadas a fim de obter percepções sobre as propriedades texturais do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> *bulk* e esfoliado. Ambos os materiais apresentam isotermas do tipo IV, típica de sólidos mesoporoso em que a adsorção de nitrogênio procede através de adsorção de múltiplas camadas [243]. Além disso, a histerese vista em ambos é classificada como tipo H3, característica de materiais em camadas com poros em forma de fenda, uma possível consequência da agregação das nano folhas [243,244]. Curiosamente, a área de superfície específica de ambas as amostras é semelhante, como evidenciado na TABELA 5.1.

Este comportamento pode ser devido à reversibilidade do método de esfoliação que emprega isopropanol. Neste caso, a morfologia esfoliada é mantida em solução e o processo de secagem leva ao reempilhamento do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em camadas de forma desordenada como consequência da evaporação do solvente [111]. Além

disso, este reempilhamento é seguido por um ligeiro aumento no volume e diâmetro dos poros em forma de fenda, dados esses compatível com os resultados encontrados na literatura [106].

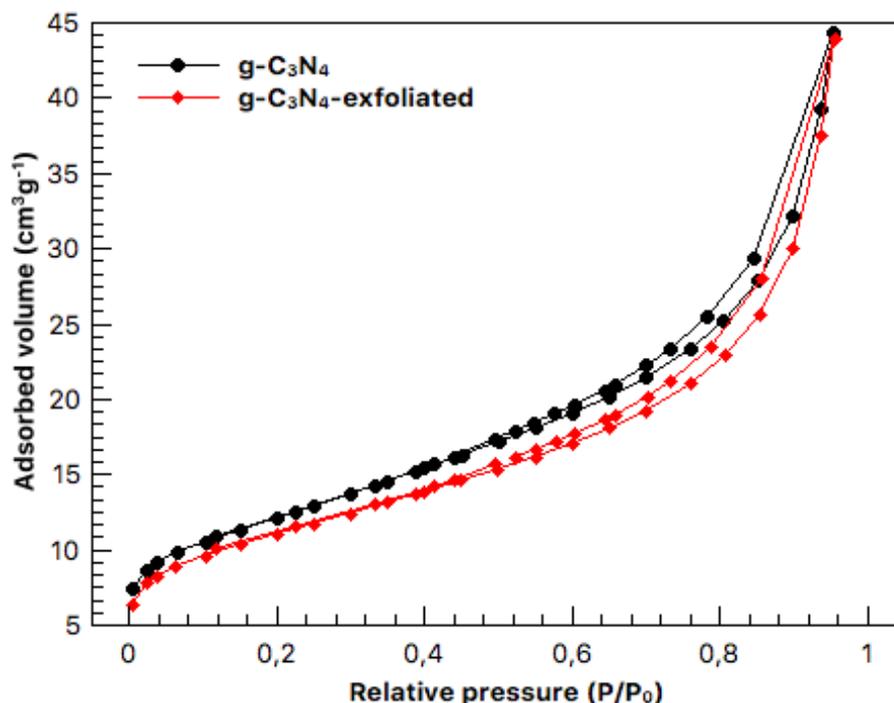


FIGURA 6.3 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> *bulk* e esfoliado (gráfico gerado pelo equipamento).

TABELA 6.1 - Propriedades de textura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o esfoliado C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Amostra	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>B.J.H.</sub> (nm)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
<i>bulk</i>	36.7	6.7	0.04
esfoliado	38.5	8.0	0.06

A FIGURA 6.4 mostra a morfologia das nano folhas de nitreto de carbono depositados em FTO, em que as folhas esfoliadas são muito finas e transparentes, apresentando uma superfície rugosa com o aspecto de uma folha de papel amassado, sugerindo uma alta porosidade neste material.

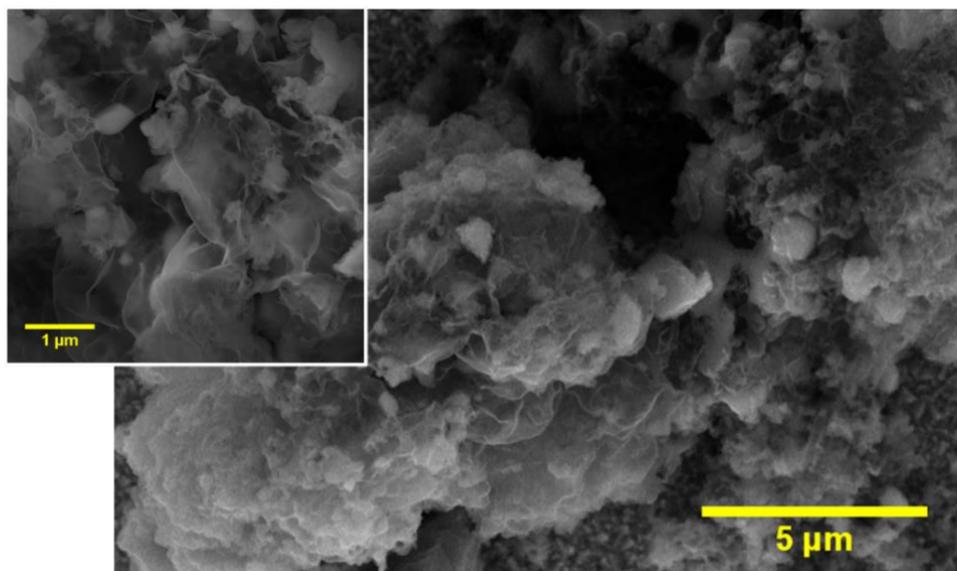


FIGURA 6.4 – Micrografia do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> esfoliado depositado sobre FTO, magnificação de 3 kx e imagem inserida de 10 kx.

Finalmente, para reafirmar a pureza do nitreto de carbono obtido, isto é, a conversão completa da ureia, foi realizada também uma caracterização elemental usando dispersão de energia de raios X (Energy Dispersive X-ray, EDX). Esta técnica permite calcular a composição atômica das amostras, então a FIGURA 2.1 onde encontram-se espectros de energia, onde é possível observar que não foi encontrado qualquer pico de oxigênio na amostra de nitreto de carbono.

Na TABELA 5.2 é possível encontrar a proporção de elementos nas amostras com o desvio-padrão calculado considerando diferentes regiões de uma mesma amostra. A fórmula empírica da ureia é CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, significando que a proporção C:N:O é de 1:2:1; enquanto o nitreto de carbono apresenta a fórmula empírica C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ou seja, proporção C:N:O de 3:4:0. Assim, conforme calculado pelos dados da EDS foram encontradas as proporções para ureia e nitreto de carbono de 0,96 : 1,87 : 1,17 e 2,84 : 4,16 : 0,0, respectivamente. Estes resultados estão perfeitamente de acordo com o esperado para um nitreto de carbono isento de ureia.

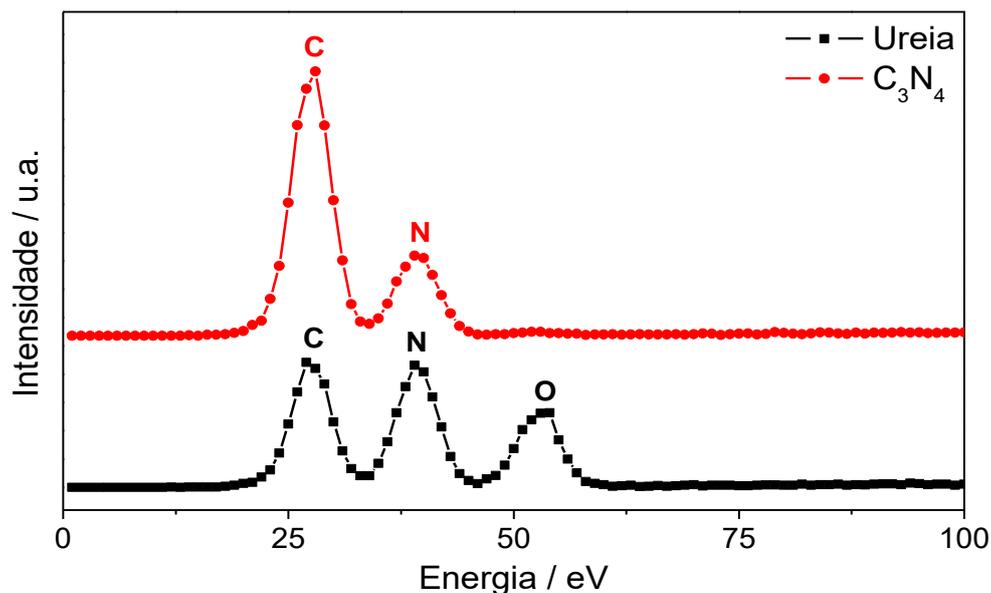


FIGURA 6.5 - Espectro de energia dispersiva de raios X para a ureia e o  $C_3N_4$  esfoliado.

TABELA 6.2 - Proporções atômicas de carbono, nitrogênio e oxigênio obtidos por EDS.

Elementos	Ureia	Nitreto de carbono
<i>Carbono (%)</i>	24.0±0.18	40.6±0.78
<i>Nitrogênio (%)</i>	46.6±0.28	59.4±0.78
<i>Oxigênio (%)</i>	29.4±0.10	-
<i>Total</i>	100%	100%

### 6.1.2 - Caracterização eletroquímica

As propriedades de capacitor foram caracterizadas usando voltametria cíclica (FIGURA 6.6a) e as curvas de carga/descarga (FIGURA 6.6b), utilizando diferentes velocidades de varredura e diferentes correntes aplicadas, respectivamente. Os ensaios de carga/descarga foram realizados entre os limites de corte de 0,2 e 0,8 V, a mesma janela de potencial foi usada para a varredura cíclica. A capacitância específica foi calculada tanto a partir da inclinação da região linear das curvas de descarga quanto a partir dos voltamogramas, a mesma foi calculada usando a carga de oxidação [245]. Assim, ambas, capacitância

específica em função da velocidade de varredura (FIGURA 6.6c) e em função da corrente específica (FIGURA 6.6d) diminuem com o aumento da corrente aplicada. Isso pode significar que esses processos são controlados por difusão, como esperado para um supercapacitor redox [246]. A retenção da capacitância específica calculada em função de velocidade de varredura e da corrente específica foram de 54,4% e 68,9%, respectivamente.

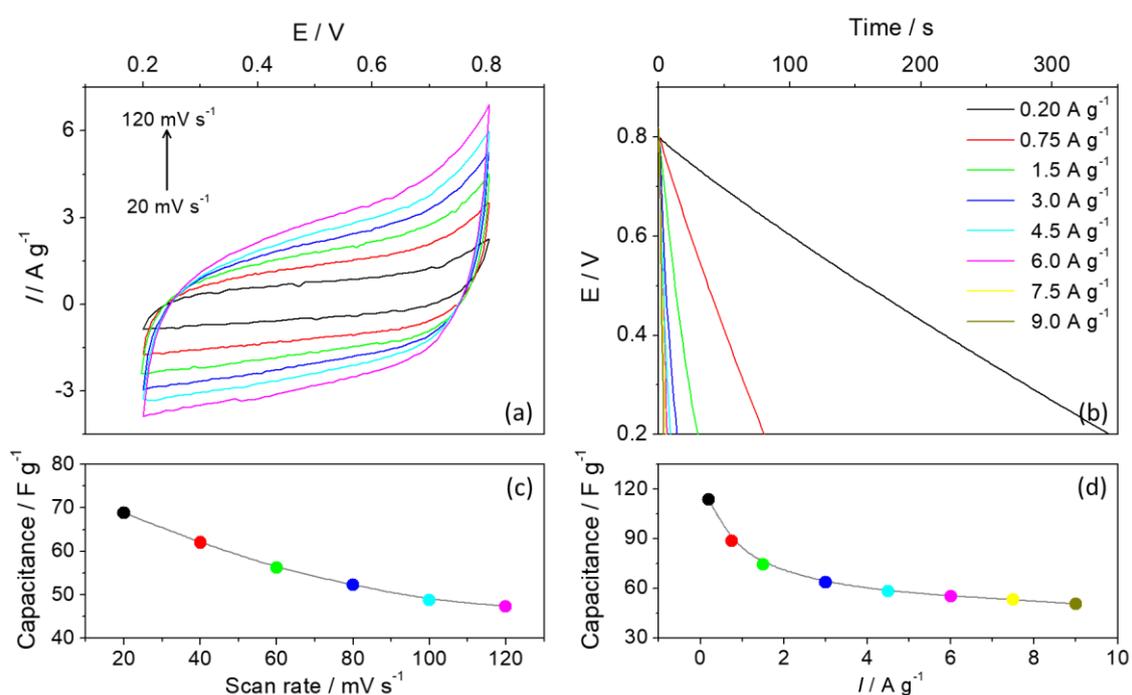


FIGURA 6.6 - (a) Voltamogramas cíclicos em várias velocidade de varredura, (b) curvas de descarga em várias correntes específicas e capacitância específica como uma função de (c) taxa de varredura e (d) de corrente específica. Ambos realizados em ACN/ LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Para avaliar a longevidade do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o eletrodo foi ciclado 5000 vezes, enquanto, em intervalos regulares, voltamogramas cíclicos e espectros de impedância foram coletados para obter mais informações a respeito do envelhecimento do filme. Desta forma, a FIGURA 6.7 mostra as diferenças entre o primeiro ciclo e o último ciclo de carga e descarga nos voltamogramas cíclicos, nas curvas de carga/descarga e nos gráficos de Bode.

Primeiramente, mesmo após os 5 mil ciclos, o perfil voltamétrico permaneceu o mesmo, exibindo apenas uma pequena diminuição nos valores de corrente (FIGURA 6.7a). O mesmo comportamento foi observado para as curvas CeD (FIGURA 6.7b), onde o processo de descarga ocorre ligeiramente mais rápido (de 20,6 s para 16,5 s), o que leva a uma pequena diminuição do valor de capacitância. No entanto, é interessante notar que o tempo de carregamento aumentou com o envelhecimento, levando a uma perda na eficiência de coulômbica.

Os gráficos de Bode levam a conclusões interessantes. Primeiramente, no gráfico de módulo de Z (FIGURA 6.7c) não há nenhuma mudança significativa na impedância do sistema na alta frequência, sugerindo que os processos inerentes do eletrodo não são modificados devido aos ciclos da carga e da descarga.

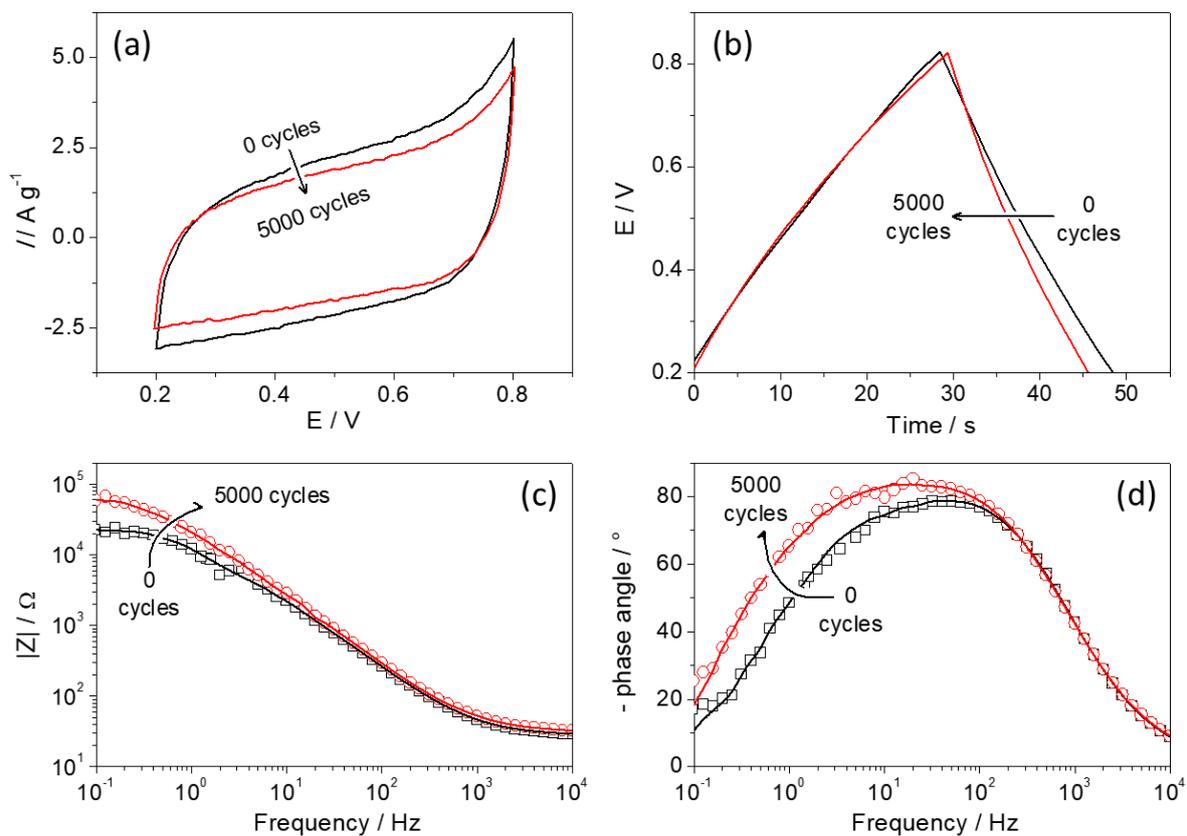


FIGURA 6.7 - (a) voltamogramas cíclicos, (b) curvas de carga/descarga a  $3,0 \text{ a g}^{-1}$  e gráficos de Bode (c) módulo de Z e (d) ângulo de fase antes e após os 5 mil ciclos de CeD.

Contudo, na região de baixa frequência há um aumento no valor da impedância, sugerindo que processos mais lentos, tais como intercalação iônica e outros transportes de massa ocorrem mais lentamente após os vários ciclos. Já, no que diz respeito à constante de tempo do sistema, na FIGURA 6.7d é possível ver um deslocamento para a baixa frequência (de 26,9 Hz para 63,29 Hz), o que significa que o processo ao qual ele se associa leva mais tempo para ocorrer, 36,4 ms à mais.

Esta constante de tempo pode ser associada com o processo de transporte iônico e/ou intercalação. Essa afirmação é válida e condizente com o que foi observado para o processo de carga que se tornou mais lento, enquanto o processo de descarga se tornou mais rápido. Conforme já descrito, a FIGURA 6.8a mostra o modelo de linha de transmissão usado para ajustar os dados de impedância. Para entender o comportamento de envelhecimento do filme, os parâmetros obtidos a partir do modelo foram graficados em função do número de ciclos de CeD.

A capacitância da dupla-camada (FIGURA 6.8b) diminui quase cinco vezes devido ao número de ciclos, este parâmetro associado com o comportamento contrário ao esperado para resistência do poro (FIGURA 6.8d), sugere que o filme é lixiviado da superfície do eletrodo, proposição facilmente aceitável, pois a baixa aderência do filme de nitreto de carbono já foi constatada. Esta suposição também pode explicar o comportamento dos demais parâmetros, bem como a queda inicial de capacitância nos primeiros ciclos de CeD. Com uma quantidade menor de peso do filme, tanto o valor da capacitância diminui e o processo de intercalação também ocorrem em menor extensão, o que pode ser observado como uma aumento não tão acentuado no parâmetro a esse processo relacionado (FIGURA 6.8c).

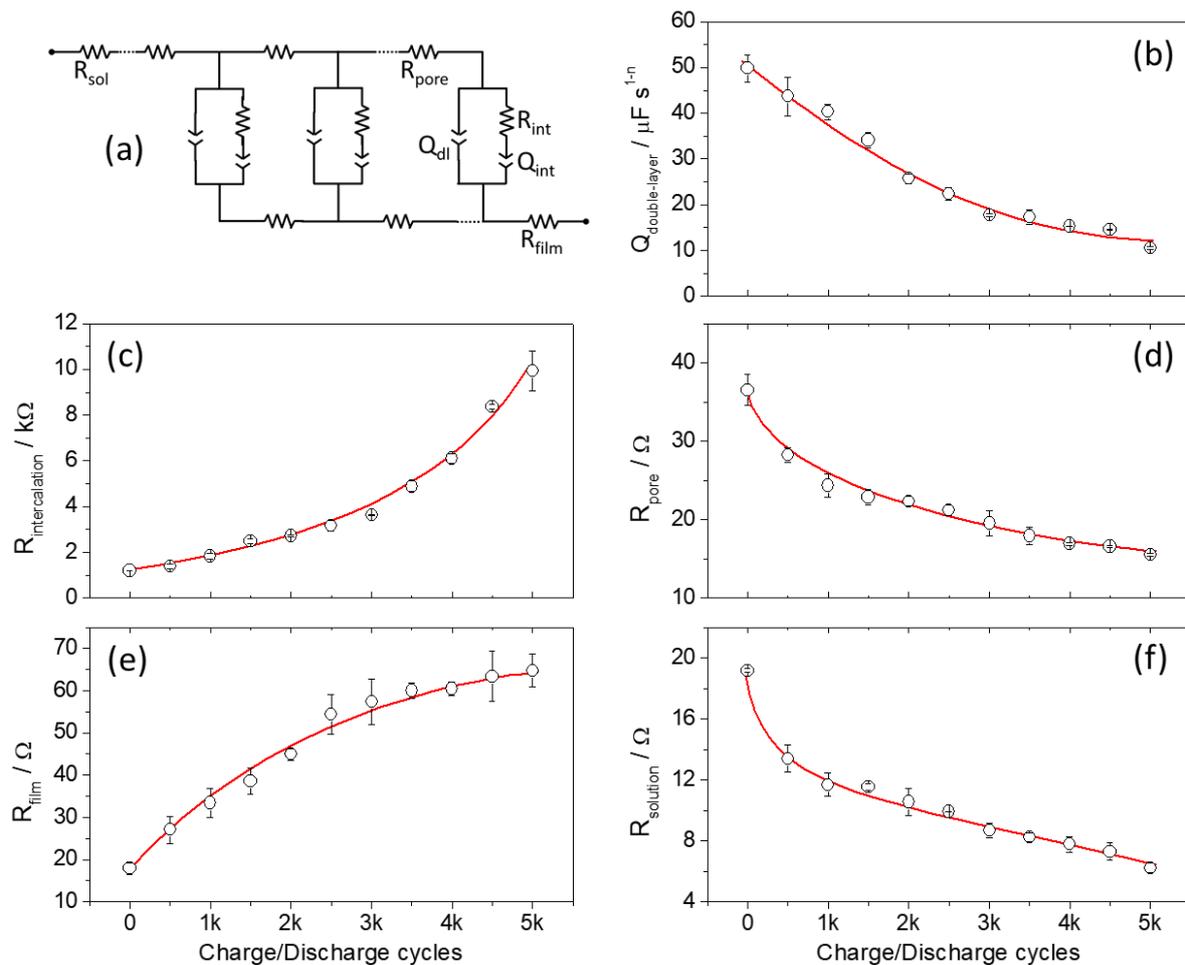


FIGURA 6.8 - Modelo utilizado para ajustar os dados de impedância, com os elementos atribuídos indicados, (b) capacitância da dupla-camada, (c) resistência de intercalação (transporte de massa), (d) resistência do poro, (e) resistência do filme e (f) resistência da solução *versus* o número de ciclos.

O gráfico de Ragone é importante pois, a partir dele é possível encontrar valores importantes para aferir o desempenho de um supercapacitor, a saber, a energia específica máxima e a potência específica máxima. Cada ponto da curva é dado como a proporção entre energia e densidade de energia, caracterizando a taxa que uma determinada quantidade de energia é fornecida em função de uma potência. Retas diagonais que cruzam as curvas indicam o tempo de funcionamento necessário para o capacitor descarregar com dada potência e quantidade de energia. Estas curvas são muito interessantes porque fornecem uma ideia clara da aplicação possível do dispositivo estudado, desde que usos diferentes requerem combinações diferentes de potência e energia.

Tais curvas podem ser estimadas a partir dos dados de impedância, aplicando uma relação simples entre a admitância e a perturbação aplicada ao sistema durante a aquisição de dados. Assim, como descrito por Kurzweil [247] as Equações 6.1 e 6.2 são usadas para calcular a energia específica e a potência específica, respectivamente.

$$\text{Energia específica: } Q = (-U)^2 \left( \frac{-Z''}{|Z|^2} \right) \times \frac{1}{m} \quad (6.1)$$

$$\text{Potência específica: } P = U^2 \left( \frac{Z'}{|Z|^2} \right) \times \frac{1}{m} \quad (6.2)$$

onde,  $U$  é o potencial *ac* de perturbação;  $Z$  é o módulo de impedância;  $Z'$  é a parte real da impedância;  $-Z''$  é a parte imaginária da impedância e  $m$ , a massa da camada ativa. Embora, o gráfico Ragone seja usado para medir o desempenho de dispositivos de dois eletrodos, é descrito em alguns documentos que é possível obter informações importantes a partir da configuração de três eletrodos [248–252]. Então, com esta informação, é possível relacionar algumas informações de desempenho sobre o material presente no sistema e, em seguida, obter uma ideia do desempenho do dispositivo final.

À luz do que foi mencionado acima, a FIGURA 6.9 mostra as isocurvas do  $C_3N_4$  antes e depois dos 5000 ciclos de carga/descarga, o formato destas curvas é o esperado para supercapacitores, embora elas mostram valores relativamente baixos de potência específica em comparação com sistemas similares [253]. Antes do processo de envelhecimento acelerado, a energia específica máxima é de  $76,5 \text{ Wh kg}^{-1}$  com potência de  $11,9 \text{ W kg}^{-1}$ ; enquanto, na potência máxima ( $32,6 \text{ W kg}^{-1}$ ) a energia específica disponível cai para  $35,3 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Após o envelhecimento, a energia específica máxima passa a ser  $68,3 \text{ Wh kg}^{-1}$  com potência de  $10,9 \text{ W kg}^{-1}$  ou, demonstra uma potência específica

máxima de  $28,9 \text{ W kg}^{-1}$  e energia específica de  $31,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Estes resultados significam que o material recém obtido pode fornecer um máximo de energia com  $\frac{1}{3}$  da potência específica máxima ou, por outro lado, operar em potência máxima, podendo fornecer  $\frac{1}{2}$  de sua energia específica máxima. Inclusive, a fim de exemplificar tais valores, um capacitor simétrico com apenas 42,0 g de  $\text{C}_3\text{N}_4$  como material eletroativo seria necessário para dar partida num motor Toyota Brushless ACPM (Toyota Prius 2004) [254,255].

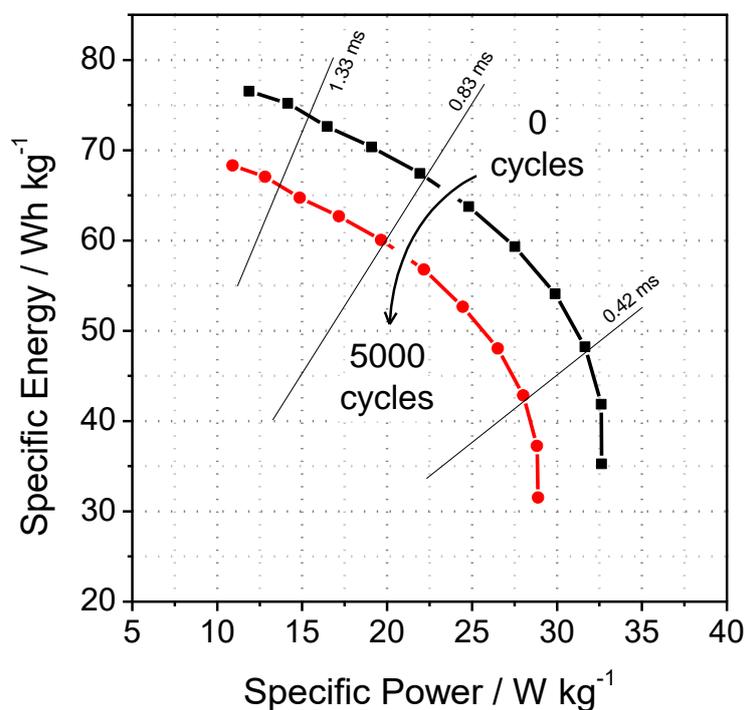


FIGURA 6.9 – Gráfico de Ragone obtido dos dados de impedância antes e depois os 5.000 ciclos.

Em termos de energia específica, esses valores são semelhantes a outros supercapacitores de compósitos de  $\text{C}_3\text{N}_4$  [135,256–258]. É importante mencionar que tais artigos se referem a materiais complexos e compósitos que possuem algum metal, enquanto o presente trabalho se refere a um único material simples e livre de metais, o que caracteriza uma enorme vantagem no que se refere as preocupações atuais sobre o meio ambiente. Por outro lado, apresenta os valores

de energia específicas baixos quando comparados a dispositivos baseados em grafeno [259] ou, por exemplo o compósito  $\text{CoS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  estudado por Jiang *et al.* [260].

No entanto, é importante mencionar que o tempo de operação em potência máxima e mínima ficam em 2 ms e 0,2 ms, respectivamente, valores expressivos para um supercapacitor livre de metais. Finalmente, uma vez que as informações de potência foram obtidas a partir da parte real dos dados da impedância, esta potência específica baixa é devido ao elevado valor de resistência à transferência de carga (2,29  $\text{k}\Omega$ ) encontrado para o filme de nitreto de carbono. Por sua vez, uma possível explicação é a performance dependente do transporte para dentro/fora da matriz lamelar do  $\text{C}_3\text{N}_4$  [106,111].

Uma vez que a durabilidade de um capacitor é tão importante quanto a sua estabilidade, foi igualmente avaliada as propriedades do material durante os ciclos de CeD. Assim, na FIGURA 6.10 encontra-se a capacitância específica e a eficiência coulomb em função do número de ciclos.

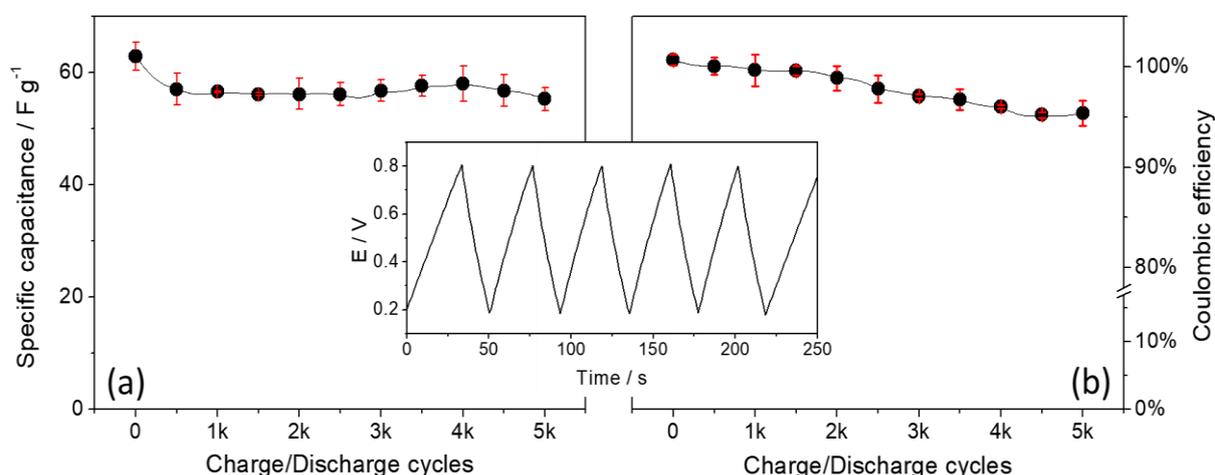


FIGURA 6.10 - (a) capacitância específica e eficiência coulômbica em função dos ciclos de carga/descarga a  $3,0 \text{ A g}^{-1}$  (a inserção mostra os primeiros ciclos de carga/descarga).

Inicialmente, o valor de capacitância é  $62,8 \text{ F g}^{-1}$  (à  $3,0 \text{ A g}^{-1}$ ), seguido por uma queda significativa, após isso, a capacitância permanece constante

durante os ciclos, mostrando uma taxa de retenção do valor de capacitância de 89,2% (FIGURA 6.10a), que é um valor bastante impressionante para um material puro. Como apontado anteriormente, no início, o tempo de carregamento foi ligeiramente inferior ao tempo de descarga, invertendo tal comportamento com os sucessivos ciclos da CeD. Assim, a eficiência coulômbica nos primeiros ciclos foi de 101,6%, contudo, este valor decai aproximadamente de modo linear para 95,4%, sugerindo a perda de massa eletroativa sugerida pelos dados de impedância.

As caracterizações eletroquímicas permitiram avaliar a aplicabilidade do  $C_3N_4$  esfoliado como camada ativa em capacitores eletroquímicos. Além disso, é importante notar que o material foi obtido de uma forma simples e usando poucas operações, necessária para a deposição sobre a superfície do eletrodo. O valor da capacitância e o tempo de vida elevados são compatíveis com os resultados já relatados na literatura para compostos com preparações mais demoradas, longas e poluentes. Neste contexto, o  $C_3N_4$  esfoliado é um material bastante promissor para fins de armazenamento de energia, sendo facilmente preparado, com baixo custo, livre de metais e sustentável.

Considerando os aspectos acima, a adição de um segundo material para a formação de compósitos não compensa as propriedades perdidas por causa de mudanças estruturais causadas nas folhas de  $C_3N_4$ , as quais levam a um agravamento de suas propriedades. Do mesmo modo, a adição de alguns óxidos poderia conduzir ao bloqueio de poros, com pouco ganho de capacitância, assim, da mesma forma conduzindo a uma diminuição de propriedades. Portanto, é importante notar que este material mostrou, em alguns aspectos, um desempenho superior do que outros compósitos usando g- $C_3N_4$  como material de base. Na TABELA 5.3 está sumarizado o desempenho de diversos compósitos.

TABELA 6.3 - Comparação de desempenho de vários materiais baseados em nitreto de carbono.

Material	Capacitância / F g <sup>-1</sup>	Retenção / %	Número de ciclos	Ref.
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (nano-agulhas)/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	69	101	1 000	[135]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (nanofolhas)/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	253	64.0	1 000	[135]
Ni-Co/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> altamente poroso	206	98.0	1 500	[136]
MnO <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> não dopado	96	59.1	1 000	[137]
MnO <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dopado com Na <sup>+</sup>	374	95.2	1 000	[137]
MnO <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dopado com K <sup>+</sup>	295	93.7	1 000	[137]
Ni/espuma de C + C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> tubular	233	90.9	1 000	[138]
nanofibras de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	264	93.2	2 000	[139]
<i>flower-like</i> PANI/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	584	81.9	1 000	[261]
PEDOT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	137	89.0	1 000	[262]
PEDOT/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	96.5	1 000	[262]
MnO <sub>2</sub> (nanovaretas) /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	211	99.9	1 000	[263]
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> esfoliado	113.7	89.3	5 000	*

\* presente trabalho.

Tais resultados reforçam a necessidade de um estudo adequado dos materiais em sua forma pura antes de avaliar possíveis compósitos, uma vez que estes podem representar um aumento de custos para o seu desenvolvimento que não são injustificados, uma vez que haja uma pequena melhoria de suas propriedades.

### 6.1.3 - Conclusões parciais

As propriedades de um eletrodo de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, facilmente sintetizado por meio de um método simples a partir de precursor abundante, foi avaliado. Caracterizado em meio orgânico de ACN/LiClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, mostrou uma capacitância de 113,7 F g<sup>-1</sup> em 0,20 A g<sup>-1</sup> com uma durabilidade impressionante para um material puro. Uma retenção de 89,3% após 5.000 CeDs.

Adicionalmente, o material mostrou uma grande quantidade de energia específica ( $76,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) em uma potência operacional de  $11,9 \text{ W kg}^{-1}$ , apresentando uma queda de apenas 10,7% devido ao envelhecimento eletroquímico após 5000 ciclos. Além disso, observou-se que o desempenho do nitreto de carbono puro foi superior a outros compósitos encontrados na literatura.

## **6.2 - Compósito de PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Depois de caracterizadas as propriedades capacitivas do nitreto de carbono, tentou-se obter um compósito feito em uma única etapa por eletrodeposição do polipirrol na presença do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Esperando que a interação entre as duas espécies fosse adequada, o objetivo foi o de obter um valor de capacitância elevado com boa durabilidade frente o número de ciclagens. Uma vez que a semelhança química entre os dois materiais é grande, a caracterização física se mostrou um desafio, contudo, aliado aos cálculos teóricos foi possível obter dados interessantes. Portanto, este subtópico trata da obtenção e caracterização deste novo compósito.

### **6.2.1 - Caracterização morfológica e composicional**

A FIGURA 6.11 apresenta os espectros infravermelho e Raman das amostras. Embora os dois materiais possuam a composição química similar (átomos de C e de N), algumas diferenças podem ser anotadas. No espectro infravermelho (FIGURA 6.11a) as bandas comuns ao Ppy estão marcadas por \*. Em 1050 e 1260 cm<sup>-1</sup> correspondem ao alongamento da ligação C–N aminíca e em 1400 cm<sup>-1</sup> o dobramento da ligação C–H [264,265]. Atribuída a ambos os materiais a banda 1100 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibração do N–H fora do plano aromático, a qual é muito mais intensa no espectro do polímero, provavelmente devido a que sua estrutura menos rígida quando comparada a do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para o nitreto de carbono, as bandas mais importantes estão evidenciadas por #, em 958 cm<sup>-1</sup>, há uma banda intensa atribuída ao movimento de pinçamento da folha de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; em 1535 cm<sup>-1</sup> está a banda do estiramento de C–N, enquanto em 1768 e 1901 cm<sup>-1</sup> é possível constatar os modos vibratórios das ligações C=N [266,267]. Finalmente, embora em baixa intensidade, atribui-se a banda em 1990 cm<sup>-1</sup> ao alongamento assimétrico das ligações N=C=N [268]. Estas bandas proeminentes tornam-se menos intensas no compósito, exceto aquela em

958  $\text{cm}^{-1}$  que passa por um alargamento, sugerindo uma maior densidade de ligações de hidrogênio do que foram observadas na simulação. Além disso, a banda em 1990  $\text{cm}^{-1}$  desaparece completamente, embora apareça no espectro teórico, provavelmente devido ao tamanho das moléculas usadas na modelagem. Desta forma, os graus de liberdade de movimento dos grupos terminais em ambas as moléculas mostram um efeito mais expressivo sobre toda a estrutura, o que não ocorre nos espectros experimentais. Porém, o espectro simulado exibe as demais características observadas no espectro experimental.

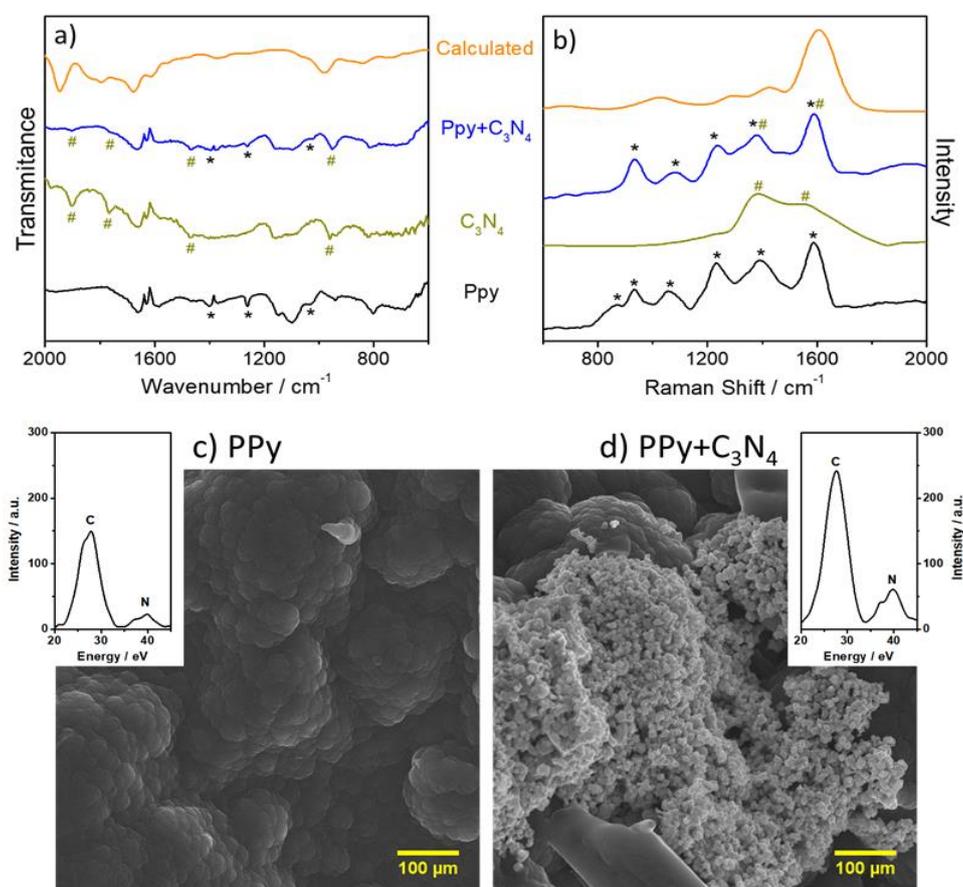


FIGURA 6.11 – Espectros de a) infravermelho e b) Raman e micrografias das amostras com espectros EDS para c) PPy e d) PPy +  $\text{C}_3\text{N}_4$  (dados teóricos obtidos por DFT usando B3LYP/6-31G).

As imagens de MEV revelaram que a morfologia dos dois materiais é bastante distinta. Por um lado, como esperado, o polipirrol tem uma estrutura globular homogênea (FIGURA 6.11c). No entanto, devido à presença do  $\text{C}_3\text{N}_4$ ,

observa-se a formação de estruturas similares as inflorescências de uma couve-flor sobre a estrutura globular típica do polímero (FIGURA 6.11d). Portanto, é inferido que há de fato a obtenção *in situ* do compósito, devido a uma importante mudança morfológica. Conseqüentemente, sugere-se um aumento da área eletroativa devido ao aparecimento de uma estrutura mais porosa, que ocorre de forma homogênea em toda a superfície do polímero. Espera-se que o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seja depositado tanto no interior, quanto sobre os glóbulos PPy pois o polímero é formado sobre eletrodo, ao mesmo tempo que as nanoestruturas de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são arrastadas do seio da solução.

Além disso, as análises EDS são encontradas como uma inserção nas imagens de MEV. Observa-se um aumento proporcional da intensidade nos picos de C e N, devido à formação de regiões mais densas por todo o material. Assim, a TABELA 6.4 resume os dados obtidos com a média obtida de diferentes regiões das amostras.

TABELA 6.4 - Quantificação de carbono e nitrogênio por EDS em amostras de PPy, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (medidas efetuadas em triplicata).

<i>Amostra</i>	<i>Porcentagem de massa</i>		<i>Proporção atômica</i>		<i>Proporção esperada</i>	
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>N</b>
<b>PPy</b>	76±2.0	24±2.0	3.92	1.07	4	1
<b>C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	38±2.0	62±2.0	2.95	4.04	3	4
<b>PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	59±2.0	41±2.0	7.55	4.53	7	5

Com a porcentagem de cada elemento, é possível calcular a relação atômica das amostras, além de ser possível estimar a quantidade de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no compósito. Portanto, as relações de massa podem ser expressas como:  $x(\text{PPy}) + y(\text{C}_3\text{N}_4) = p\text{C} : p\text{N}$ , *i.e.*,  $4x + 3y = p\text{C}$  e  $x + 4y = p\text{N}$ , onde  $p\text{C}$  e  $p\text{N}$  são, respectivamente, os valores encontrados através no espectro de EDS. Assim, estima-se que 16,1±1,2% da massa da amostra é nitreto de

carbono. Este é um valor muito interessante, uma vez que em uma mesma carga de crescimento, uma amostra de PPy tem uma massa seca média de 223  $\mu\text{g}$  enquanto uma amostra de PPy +  $\text{C}_3\text{N}_4$  tem apresenta massa em torno de 271  $\mu\text{g}$ , ou seja, 17,7% mais massa, para uma mesma carga e deposição.

### 6.2.2 - Caracterização eletroquímica

Os experimentos foram realizados na janela de potencial onde ambos os materiais são estáveis. Em acetonitrila, o polipirrol pode ser ciclado entre os potenciais de -0,2 a 0,6 V *versus* Ag, evitando a superoxidação. Entretanto, se o solvente está devidamente seco, é possível estender essa janela até 0,8 V, sem que seja visto um envelhecimento prematuro [215,269]. Por outro lado, caracterizações eletroquímicas prévias do nitreto de carbono mostraram que ele possui uma boa estabilidade entre os potenciais de -0,3 e 0,8 V, porém, o seu perfil capacitivo somente é visto até 0,6 V [245]. Portanto, os experimentos foram realizados entre -0,3 e 0,8 V, de modo a explorar os limites de cada material. É importante enfatizar que nenhuma degradação ou mesmo efeito de envelhecimento foram observados para as amostras do compósito usando a janela potencial escolhida.

A FIGURA 6.12a mostra o voltamograma cíclico, onde é perceptível as semelhanças dos perfis voltamétricos para Ppy puro e o compósito. No entanto, a corrente específica do PPy+ $\text{C}_3\text{N}_4$ , normalizada pela massa da amostra, é maior do que a do polímero e do nitreto de carbono sozinhos. Uma possível explicação para este fato é um aumento na área, como sugerido nas imagens de MEV (FIGURA 6.11d). Além disso, observa-se que o pico de oxidação do compósito deslocou-se de 286 a 217 mV, em comparação com o Ppy puro, que pode indicar um alinhamento parcial dos anéis aromáticos e, conseqüentemente, dos orbitais  $\pi$ , das cadeias de polímeros no compósito, levando a uma melhor resposta eletroquímica [270].

Além disso, é possível observar na FIGURA 6.12b uma diminuição dos valores de capacitância em função da velocidade de varredura, sendo mais pronunciada no caso da amostra de Ppy puro, na qual há um comportamento típico para materiais de intercalação [271]. Por outro lado, o composto PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibe uma queda linear suave, que pode ser atribuída a materiais que apresentam tanto comportamento de supercapacitores redox e de dupla-camada [272,273]. O nitreto de carbono puro, por sua vez, exibe um comportamento intermediário.

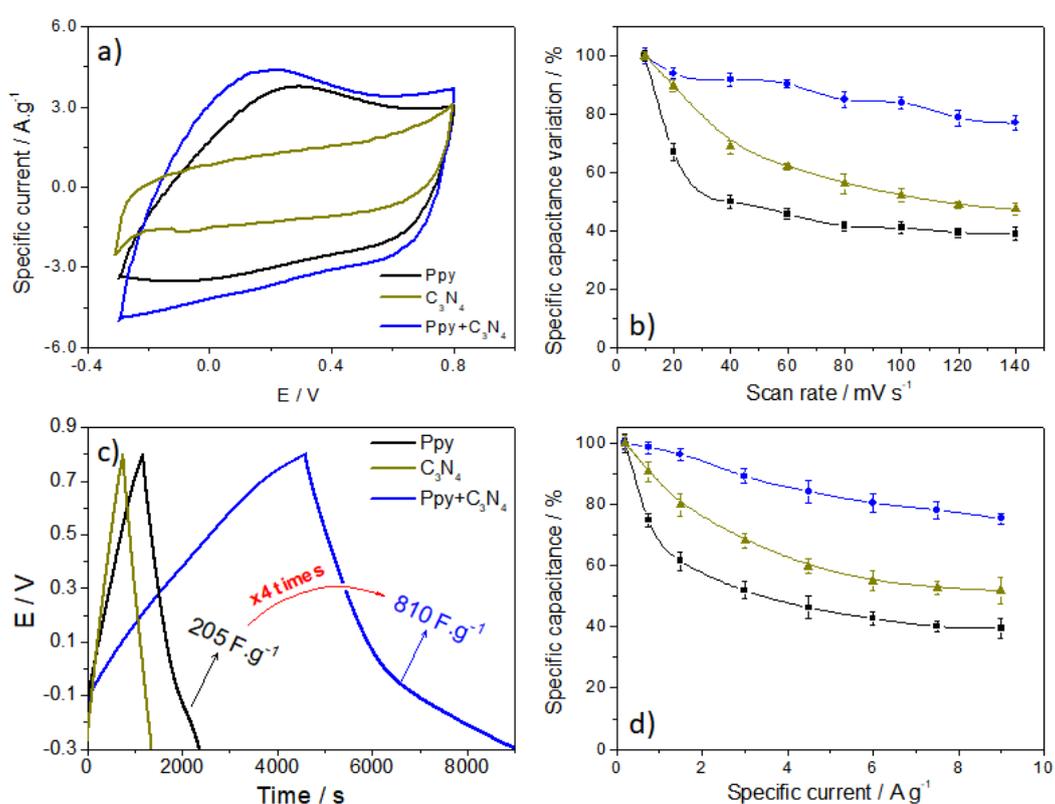


FIGURA 6.12 - a) voltamogramas cíclicos à 50 mV s<sup>-1</sup>, b) porcentagem de capacitância específica em função da velocidade de varredura, c) curvas de descarga de carga em 0,20 A g<sup>-1</sup> e d) capacitância específica porcentagem em função da corrente específica.

Foi encontrado o valor de 198 F g<sup>-1</sup> para o polímero puro e 783 F g<sup>-1</sup> para o composto. Esses valores foram calculados usando a carga anódica [245] a uma velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>. Porém, considerando que a forma mais comum de calcular a capacitância de um material é por meio das informações de

tempo de descarga oriundas das medidas de carga/descarga galvanostática (FIGURA 6.12c, curva a 0,20 A g<sup>-1</sup>) [245]. Foi observado um aumento de 4 vezes no valor de capacitância do PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, de 204 F g<sup>-1</sup> (para a amostra de PPy puro) para 810 F g<sup>-1</sup>. Inclusive, nesta corrente específica há uma queda ôhmica apreciável, de 23,1 mV, na curva do Ppy, enquanto o compósito não apresentou comportamento similar, isto é, a queda ôhmica é muito menor. Esta queda ôhmica é calculada contabilizando-se o atraso entre os procedimentos de carga e de descarga. A capacitância em função da corrente específica (FIGURA 6.12d) apresentou o mesmo comportamento que as curvas na FIGURA 6.12b. Na TABELA 5.5, encontram-se todos valores de capacitância obtidos das medidas de carga e descarga para o PPy, o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o compósito, este último calculado de duas formas, como descrito no próximo parágrafo.

TABELA 6.5 – Média das capacitâncias específica em função da carga específica aplicada.

<i>Corrente específica / A g<sup>-1</sup></i>	<i>Capacitância específica média / F g<sup>-1</sup></i>			
	<b>PPy</b>	<b>C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*</b>
<b>0.20</b>	204	103	810	3029
<b>0.75</b>	152	81.0	798	2983
<b>1.50</b>	125	67.7	779	2914
<b>3.00</b>	105	57.8	721	2698
<b>4.50</b>	94.3	53.3	681	2547
<b>6.00</b>	87.2	50.4	651	2435
<b>7.50</b>	81.8	48.2	632	2364
<b>9.00</b>	80.6	46.1	610	2279

\* Capacitâncias específicas medias considerando somente a massa do PPy.

Com o objetivo de validar esses resultados, também foi aplicado um método adicional para o cálculo de capacitância descrito na literatura [107,274–276]. Este método considera as seguintes hipóteses: (i) o nitreto de carbono atua apenas como apoio para obter um polipirrol poroso, e (ii) o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contribui com sua capacitância da dupla-camada, que corresponde somente a uma

parcela muito pequena da capacitância total. Neste sentido, usando apenas a massa de PPy (147 mg) ao invés da massa total do compósito, obtém-se o valor de  $3029 \text{ F g}^{-1}$ , o que é muito impressionante e muito mais elevado do que qualquer outro trabalho encontrado na literatura onde se usa somente materiais orgânicos (TABELA 5.6). No entanto, é sabido que, para a aplicação em dispositivos eletroquímicos, é importante normalizar os dados considerando toda a massa, portanto assim será a forma de normalização usada neste trabalho.

Com estes resultados excepcionais em mãos, volta-se a atenção, então, para as possíveis interações existentes entre o PPy e o  $\text{C}_3\text{N}_4$  devido a composição de ambos. Além disso, como estas características podem influenciar na melhora acentuada nas propriedades de capacitância. Neste contexto, foi realizada uma modelagem molecular por DFT e a FIGURA 6.13a mostra a estrutura simulada obtida na qual duas nano folhas de nitreto de carbono envolvem um fragmento de polipirrol. As ligações destacadas em vermelho são as ligações do hidrogênio que mantêm a estrutura semirrígida nesta posição, a qual foi otimizada como descrita previamente. As ligações de hidrogênio são de fato as responsáveis pela estabilização da estrutura do compósito uma vez que diminuem em  $46,56 \text{ kJ}$  a entalpia do sistema todo por mol de ligação de hidrogênio.

Também é importante chamar atenção para o fato de que o PPy adotou uma configuração quase plana em comparação com o polímero livre. O ângulo diedro médio diminui de  $64^\circ$  para apenas  $6,3^\circ$ , portanto, há uma superposição intensa dos orbitais  $\pi$ , aumentando a condutividade do polímero e, conseqüentemente, diminuindo a perda de energia devido a intercalação iônica, que é o mecanismo de armazenamento da carga do PPy [125]. Neste contexto, tais resultados estão em pleno acordo com a diminuição de queda de ôhmica, calculado a partir dos resultados experimentais mostrados na FIGURA 6.12c.

É ainda possível obter, a partir dos resultados computacionais da estrutura otimizada, o momento dipolo e a área molecular e, como consequência,

o volume da molécula. Como o tamanho das moléculas é bastante diferente, os valores foram normalizados pelo próprio peso molecular, ou seja, obtendo área molécula específica e volume específico (densidade) de ambas. Verificou-se que a área específica do compósito é ligeiramente maior que a do polímero sozinho, 41,2 contra 32,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Estes resultados sugerem que o polímero puro tem uma estrutura mais compacta e organizada, ao passo que as ligações de hidrogênio fazem com que o PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seja mais poroso. Conseqüentemente, a acessibilidade dos íons perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) é maior, o que está relacionado com a diminuição da energia necessária para o processo de intercalação. A fim de confirmar esta possibilidade, foram realizados experimentos de EQCM para quantificar a quantidade de íons intercalados pelas amostras. Assim, a FIGURA 6.13b e 6.13c apresenta as curvas de CeD curvas, à 6,0 F g<sup>-1</sup>, simultaneamente com a quantidade de massa registrada pela microbalança de cristal de quartzo.

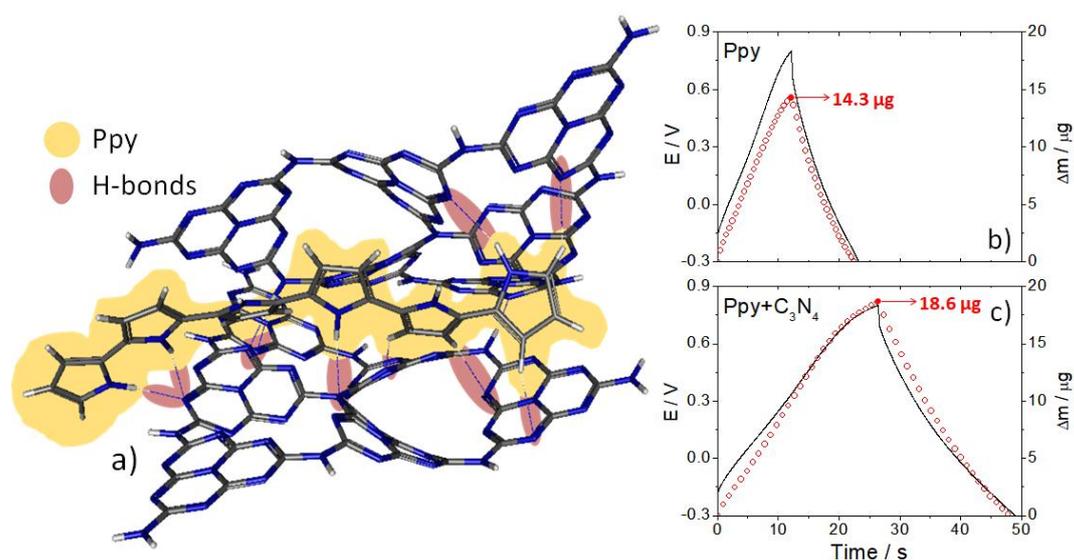


FIGURA 6.13 - a) Estrutura otimizada para a estrutura C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PPy/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (ligações de hidrogênio destacadas em vermelho, o polipirrol em amarelo) e curvas de CeD em 6,0 a g<sup>-1</sup> em meio aquoso com 0,1 mol L<sup>-1</sup> de ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> versus curvas de variação de massa para b) PPy e c) PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Devido às limitações dos materiais usados no sistema EQCM, essas experiências foram realizadas em meio aquoso, porém ressalta-se que tal mudança

no solvente não é importante para a finalidade do experimento. Neste ponto, o objetivo é verificar as alterações na quantidade de íons intercalados e não os próprios valores absolutos. Neste contexto, verificou-se a intercalação de 30% mais massa pelo compósito do que pelo PPy, corroborando com os resultados computacionais.

A FIGURA 6.14a mostra a representação esquemática do modelo de linha de transmissão usado para ajustar os dados. Um modelo de linha de transmissão é especialmente interessante para ser usado neste caso, uma vez que o material é poroso e, portanto, é importante levar em conta a contribuição da solução nos poros, bem como a queda de potencial interfacial na interface solução no poro/compósito (ou polímero) [215,277,278].

O modelo de dois-canais é aplicável nestes casos, onde o poro e o material têm contribuições comparáveis de impedância. Assim, o modelo usado pode ser dividido em três regiões: i) impedância do ramo da solução, ii) impedância interfacial e iii) impedância do material. Na primeira região, a solução e as resistências dos poros são representadas ( $R_{sol}$  e  $R_{pore}$ ), pois são consideravelmente diferentes devido à diferença na concentração iônica no seio da solução e no interior do poro. O segundo descreve a impedância interfacial, que representa toda a interface material/solução. De uma maneira comum é usado a resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e a capacitância não-ideal da dupla-camada ( $Q_{dl}$ ). No entanto, é descrito que a transferência de carga em um material intercalando ocorre por transferência de massa carregada. Além disso, esta massa carregada atravessa a interface e leva tempo para encontrar a sua posição estável correspondente interagindo com o polímero, assim, uma constante de tempo adicional é usada para descrever esse processo, a capacitância de transferência de carga ( $Q_{ct}$ ). A terceira região descreve a condutividade do material, então um elemento de resistência foi usado para esta finalidade, chamada resistência do material ( $R_{mat}$ ). Foi obtido um ajuste muito bom para ambos os materiais desde o

primeiro ao último ciclo, atestado pelo  $\chi^2$  estão listados na TABELA 6.6, junto com os resultados dos parâmetros ajustados.

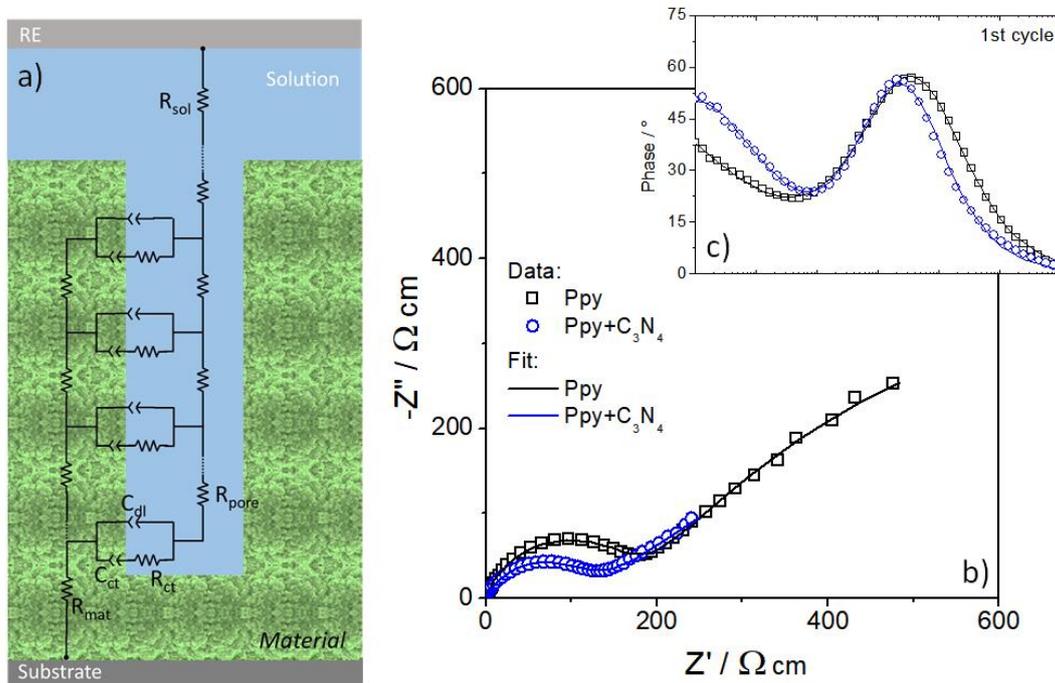


FIGURA 6.14 - a) Ilustração representativa de um poro com o modelo de linha de transmissão indicada, b) gráfico de Nyquist para ambas as amostras e seus respectivos ajustes e c) gráfico de Bode do ângulo de fase das amostras recém preparadas.

O valor elevado da capacitância da dupla-camada,  $Q_{dl}$ , indica que a área eletroativa do composto é muito maior do que a do polipirrol, e adicionalmente exibe uma resistência ( $R_{mat}$ ) bem menor. Por outro lado, no que diz respeito às propriedades do composto, é possível afirmar que existe um efeito sinérgico entre o PPy e o nitreto de carbono, uma vez que houve a redução de uma ordem de magnitude no valor de resistência do material. Como esperado,  $R_{ct}$  e  $Q_{int}$ , ambos os materiais possuem valores bastante semelhante, pois estes parâmetros dizem respeito à intercalação de íon, o qual o PPy é responsável. É importante salientar que estes resultados observados reforçam e corroboram com os dados da modelagem em DFT. A fim de obter uma visão mais clara do processo de envelhecimento eletroquímico nas amostras, os dados de impedância foram

resumidos na TABELA 5.6. Para deixar claro as diferenças entre as amostras frescas e envelhecidas.

TABELA 6.6 - Parâmetros de impedância para ambas as amostras antes e depois dos 6000 ciclos de carga/descarga.

<i>Parâmetros</i>	<i>Ppy</i>		<i>Ppy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></i>	
	1°	6000°	1°	6000°
$R_{sol} / \Omega g^{-1}$	28,21	36,07	58,16	61,79
$R_{pore} / \Omega g^{-1}$	186,1	363,4	122,2	196,8
$R_{ct} / k\Omega g^{-1}$	0,1205	7,236	0,1822	0,4621
$Q_{dl} / mF s^{1-n} g^{-1}$	3,769	1,745	8,618	5,078
$n_{dl}$	0,8920	0,8043	0,8889	0,8001
$Q_{int} / \mu F s^{1-n} g^{-1}$	61,74	13,91	34,75	36,25
$n_{int}$	0,7188	0,7988	0,7894	0,7476
$R_{mat} / k\Omega g^{-1}$	253,7	833,9	0,1339	0,6095
$\chi^2$	$1,437 \times 10^{-4}$	$1.861 \times 10^{-4}$	$1.632 \times 10^{-4}$	$2.012 \times 10^{-4}$

É possível utilizar a variação em  $R_{sol}$  para estimar a mudança de volume do filme em função do seu envelhecimento. Este parâmetro físico está relacionado com a queda ôhmica entre a interface do eletrodo de trabalho através da solução até a interface do eletrodo de referência, ou seja, é proporcional à distância entre estes eletrodos [215]. Com o envelhecimento do filme, é esperado que menos íons sejam intercalados havendo, desta forma, uma diminuição no volume do material, e, conseqüentemente, um aumento no valor de  $R_{sol}$ . É descrito na literatura [124,215] que o esforço mecânico conduz ao envelhecimento prematuro, estão, já era esperado que o compósito exibisse um menor aumento de resistência, 5,87% de aumento contra 21,8% para o PPy.

Optou-se por apresentar dados de impedância no gráfico de Bode, (FIGURA 6.14c) no qual claramente é observado que há duas constantes de tempo

para ambos os materiais, então, após o envelhecimento, percebe-se que estas sofreram mudanças muito mais drásticas na amostra de PPy (FIGURA 6.15a).

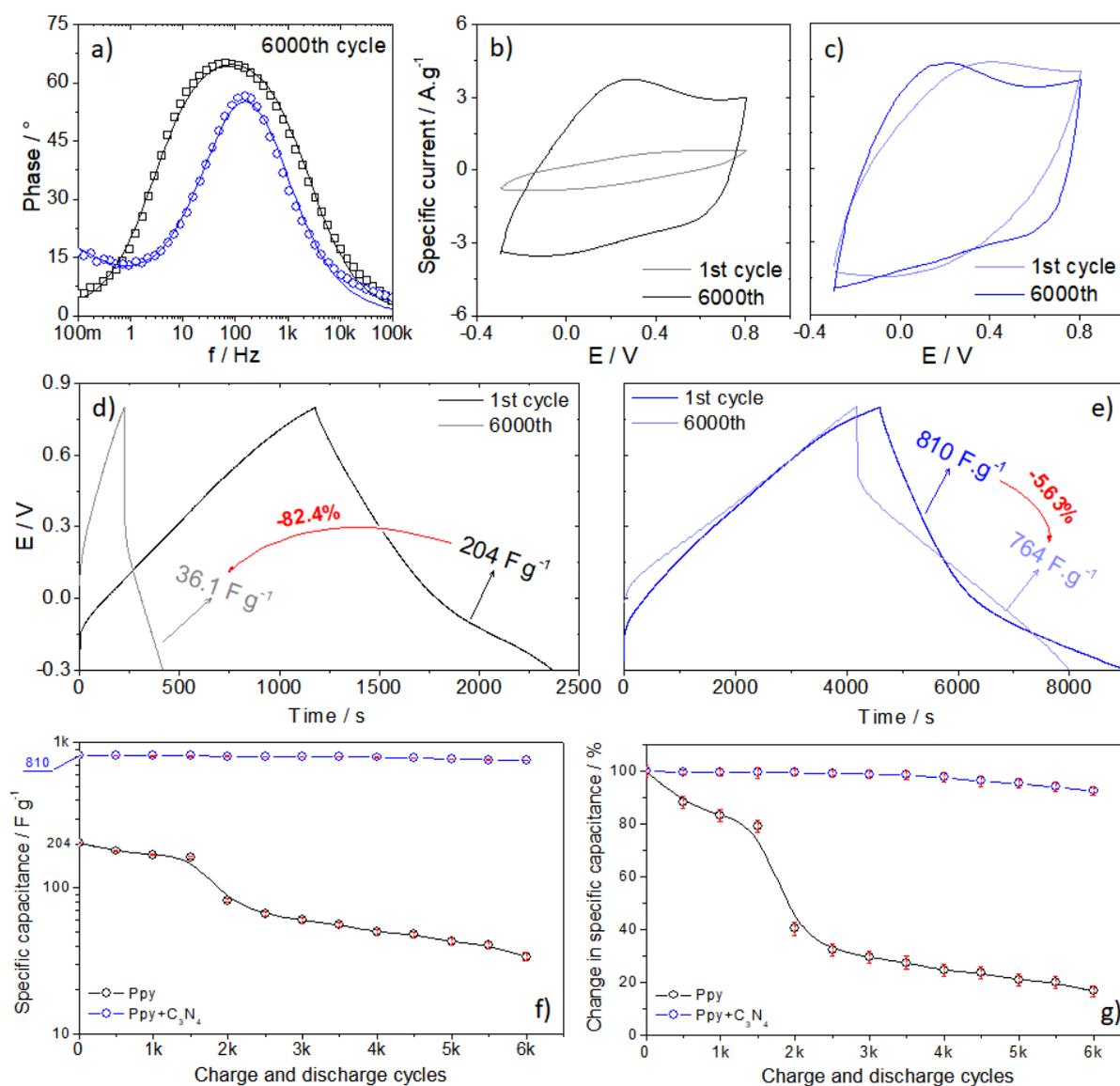


FIGURA 6.15 - a) Gráfico de Bode após o 6000º ciclo; perfis voltamétricos antes e depois dos 6 mil ciclos para o b) PPy e o c) compósito; curvas de carga/descarga à  $0,20 \text{ A g}^{-1}$  antes e depois dos 6 mil ciclos para d) PPy e e) compósito; f) variação de capacitância específica em função do número de ciclos e g) capacitância relativa em função do número de ciclos.

A FIGURA 6.15b e 5.29c mostram os voltamogramas cíclicos no primeiro e no último ciclo de CeD. É possível ver que o voltamograma do PPy perdeu totalmente a definição dos picos e até mesmo o formato da curva, e há também uma perda considerável de corrente específica. Inversamente, o

compósito PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mantém o formato do voltamograma, havendo apenas um deslocamento de 250 mV no sentido catódico, e a corrente específica de pico permanece perto de seu valor inicial. De forma similar, as curvas carga/descarga, FIGURA 6.15d e 5.29e, refletem as observações nos dos voltamogramas. Mais uma vez, é importante salientar a alta estabilidade eletroquímica do compósito.

A curva de CeD do PPy (FIGURA 6.15f) apresenta uma diminuição acentuada no tempo de descarga e, conseqüentemente, no valor de capacitância (perda de 18% do seu valor original). Observa-se também um aumento na queda ôhmica que, juntamente com o aumento do R<sub>ct</sub> sugere uma diminuição na taxa de intercalação/desintercalação. Inversamente, não há nenhuma mudança significativa no tempo da descarga indicando uma diminuição suave no valor da capacitância. Assim, como é apresentado na FIGURA 6.15g, não há diminuição expressiva na capacitância para o compósito em comparação com a mudança forte observado para o filme de PPy.

Considerando os dados teóricos obtidos e experimentais, o comportamento observado na FIGURA 6.15g, é esperado. Em resumo, há uma forte interação entre o PPy e o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devido a ligações de hidrogênio, o que leva a um aplainamento das moléculas pirrol e um importante aumento na distância entre as cadeias de polímeros e nano folhas do C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Assim, aqui é descrito, pela primeira vez um efeito sinérgico que leva a uma importante mudança positiva no processo intercalação iônica. Neste sentido, o compósito PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e as propriedades eletroquímicas obtidas neste estudo são consideradas um avanço e uma contribuição significativa para a literatura (TABELA 5.7), tendo em vista a construção de um material barato e baseado apenas em polímeros condutores. Além disso, espera-se que estes resultados incentivem mais investigação neste domínio e que possa ser um passo na direção de materiais e energia sustentáveis.

TABELA 6.7 – materiais de interesse para supercapacitores orgânicos.

Material	Método de preparação	Capacitância (F g <sup>-1</sup> )	Retenção	Ciclos de CeD	Ref.
PPy/tecido de MWCNTs	polimerização química	282	85%	5 000	[129]
Ppy/ZnO/MWCNTs	eletro-co-deposição	279	99%	1 000	[127]
Ppy/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	eletro-co-deposição	412	80%	5 000	[128]
Ppy/rGO	polimerização química	375	87%	4 000	[132]
Ppy/rGO	eletro-co-deposição	152	88%	10 000	[133]
Ppy/GO:CNT-COOH	eletro-co-deposição	142	97%	5 000	[134]
PEDOT/GO:CNT-COOH	eletro-co-deposição	99	99%	5 000	[134]
POMA/PTAA	deposição <i>layer-by-layer</i>	140	99%	3 000	[125]
PAni nanofios (em líquidos iônicos)	eletrodeposição + liofilização	440	88%	500	[279]
PAni (nanocintos)	12h of electrodeposition at 70 °C	873	93%	1 000	[280]
PAni (nano-bastões)/rGO	eletrodeposição sobre microeletrodos rGO	970	90%	1 700	[281]
PPy/C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	eletro-co-deposição	810	92%	6 000	*

\* este trabalho.

Destaca-se o desempenho superior do compósito obtido, PPy+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, em relação aos compósitos de Ppy+rGO e mesmo com nanotubos funcionalizados, desta forma, é possível afirmar que o nitrato de carbono se caracteriza um bom substituto para o grafeno e outros materiais avançados de carbono.

### 6.2.3 - Conclusões parciais

Descreveu-se a síntese em uma única etapa de um compósito para armazenamento de energia com base em nano folhas de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e PPy. O compósito

exibiu um valor de capacitância de  $810 \text{ F g}^{-1}$  que retém 92% do seu valor inicial após 6000 ciclos de CeD, representando um valor superior quando comparados com os supercapacitores básicos orgânicos encontrados na literatura. Além disso, considerando apenas o peso do PPy, um valor de capacitância impressionante de  $3029 \text{ F g}^{-1}$ , foi alcançado. Para explicar esses resultados notáveis, utilizaram-se métodos teóricos mecânicos quânticos, que mostram um importante efeito de aplainamento do PPy, levando a um aumento significativo na condutividade eletrônica do compósito. Estes dados são corroborados por impedância eletroquímica e dados de EQCM.

## Capítulo 7 - MATERIAIS PARA CONVERSÃO DE ENERGIA

---

Esta seção trata do desenvolvimento de compósitos para conversão de energia solar, a base para estes foi o poli(3-hexiltiofeno), um derivado de tiofeno com um bom processamento e com boa mobilidade de buracos. Desta forma, aceitadores de elétrons foram estudados, bem como a interação com o P3HT, de forma a compreender os fatores que levam a melhoria da fotocorrente deste polímero. Os dois aceitadores de elétrons que foram estudados possuem o mesmo tipo de estrutura, planar com orbitais  $\pi$  fora do plano, que permitem uma boa interação com o P3HT que também possui estes tipos de orbital.

### ***7.1 - Compósito de P3HT+rGO***

O óxido de grafeno reduzido é largamente utilizado como aceitador de elétrons, além de possuir a propriedade de fotocorrente, atuando como um material tipo  $n$ , porém, possui uma síntese trabalhosa e muito poluente. Além disso, pouco se sabe sobre o mecanismo de interação com outros materiais e os motivos que levam a um aumento de fotocorrente quando associado com polímeros condutores. Desta forma, a presente subseção associa dados experimentais e dados teóricos no intuito de compreender como se dá a interação molecular entre o óxido de grafeno reduzido com o poli(3-hexiltiofeno). Artigo publicado na revista Carbon [270].

#### ***7.1.1 - Caracterização eletroquímica***

Na FIGURA 7.1, um típico voltamograma para P3HT (curva a) em meio não aquoso é apresentado [215]. Dois processos redox podem ser observados: o pico em 0,80 V atribuído à oxidação do polímero e, em 0,75 V, um pico referente ao processo de redução. O material compósito, P3HT/rGO (curva b) também

apresentado os mesmos picos que o P3HT, porém, o pico de oxidação encontra-se 95 mV mais positivo que no P3HT sozinho. Outra mudança importante é um aumento de 2 vezes na corrente de pico de oxidação, que pode ser explicado por um aumento de área ou uma interação eletrônica entre o rGO e P3HT. Um filme de rGO foi depositado sobre substrato condutor de forma a constituir um branco (curva c); assim, o voltamograma mostra a atividade eletroquímica pequena na janela potencial investigada.

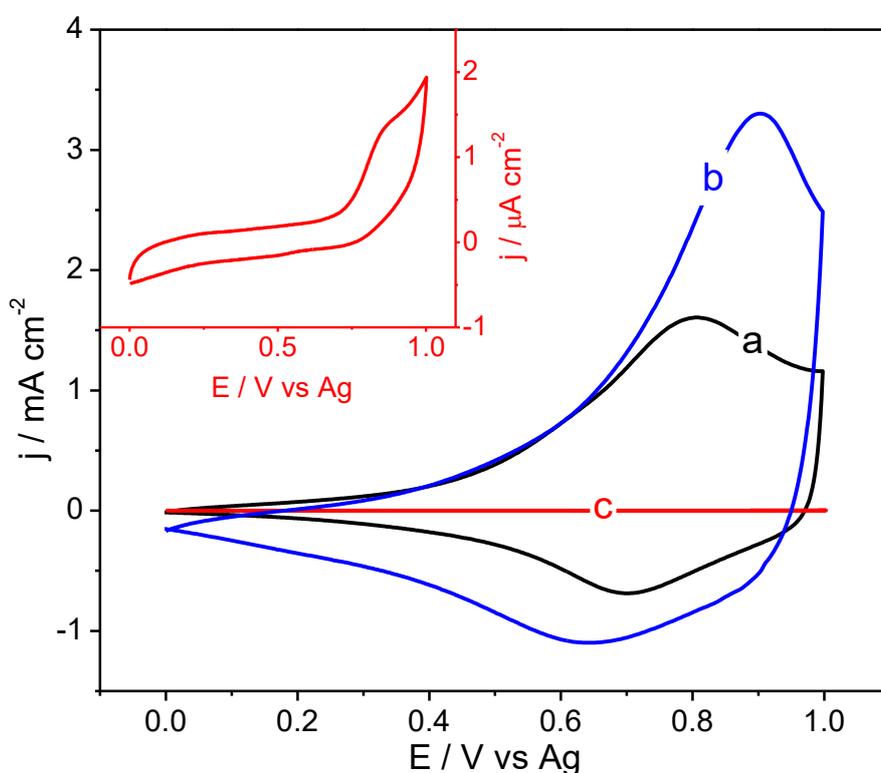


FIGURA 7.1 – Voltamogramas cíclicos do a) P3HT+rGO, b) P3HT e c) rGO em ACN/ $\text{LiClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Para elucidar as alterações observadas, realizou-se um conjunto de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, pois a interpretação destes dados permite distinguir e descrever as diferentes partes do sistema, associadas ao transporte eletrônico e iônico. Os espectros de P3HT foram ajustados usando um circuito, o qual consiste da resistência da solução ( $R_{\text{sol}}$ ) em série com uma combinação paralela de um elemento de fase constante ( $CPE$ ),

considerado como a pseudo-capacitância do polímero ( $C_{pol}$ ), e a resistência do polímero,  $R_{pol}$ . No caso do compósito, foi necessário acrescentar outro mais um  $RC$  paralelo em série com o primeiro. Este outro elemento foi adicionado para explicar a interação entre os dois componentes do compósito e o processo de transferência de carga entre eles, portanto eles são denominados de resistência e pseudo-capacitância de separação de carga,  $R_{cs}$  e  $C_{cs}$ , respectivamente.

A FIGURA 7.2a e 7.3b mostram os Nyquist para cada material em duas condições: presença e ausência de luz. A maior mudança observada é referente ao tamanho do semicírculo quando os materiais estão sob iluminação, conduzindo à geração de fotocorrente. A magnitude da fotocorrente fornecida por cada material está relacionada com a quantidade de éxcitons formados, que por sua vez pode ser entendida como uma queda da resistência do material devido à irradiação de luz. Desse modo, o valor de resistência para P3HT mostra uma diminuição de 68,3%, e para o compósito, de 75,0%. Sob iluminação, a resistência do compósito é de 5,42 k $\Omega$ , enquanto o P3HT puro possui um valor de 180 k $\Omega$ . Esta diferença pode ser explicada por dois fatores principais: primeiro a formação do sistema BHJ.

O P3HT tem o comportamento de um semicondutor tipo  $p$  e o rGO de um tipo  $n$  [97]. Assim, assume-se que essas características promovem uma minimização na recombinação do par elétron-buraco, melhorando a transferência de carga. A interação entre as cadeias de P3HT e as folhas de rGO é um segundo fator para explicar as alterações observadas. Uma vez que estas são duas moléculas aromáticas, um empilhamento  $\pi$ - $\pi$  é esperado, que pode trazer uma melhora na aromaticidade do polímero, levando a um sistema conjugado, com uma rápida transferência de carga, ou seja, uma melhoria no fluxo de transportadoras de carga. Portanto, comparando os valores de  $C_{mat}$ , observa-se 19,3  $\mu F cm^{-1}$  e só 8,82  $\mu F cm^{-1}$  para P3HT e P3HT/rGO, respectivamente, uma diminuição significativa nestes valores. Como isso pode ser entendido como uma separação de carga que ocorre dentro do material devido aos diferentes valores de

movilidade para cada portador de carga, um aumento na mobilidade desses portadores pode levar a esse resultado.

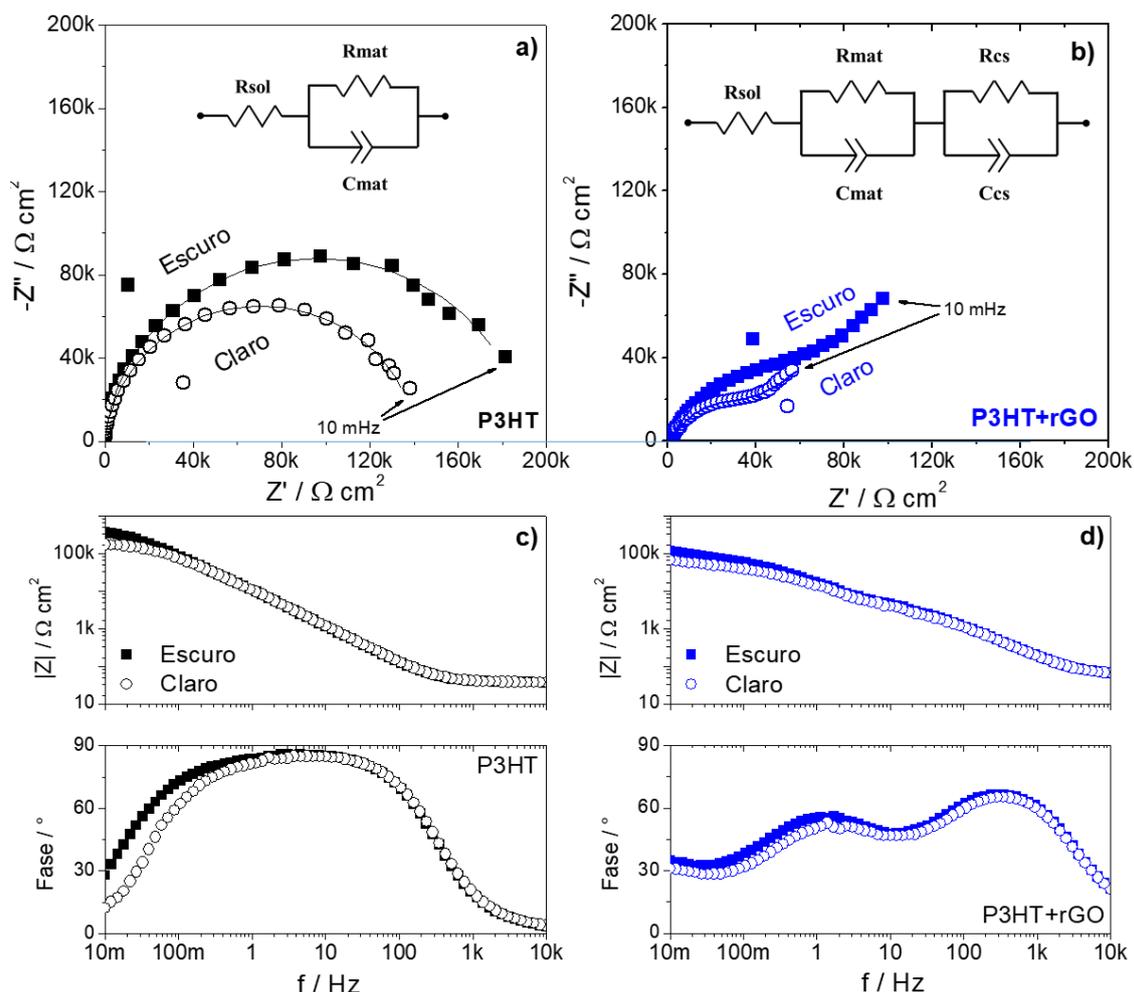


FIGURA 7.2 – Gráficos de Nyquist no claro e no escuro para amostras de a) P3HT e b) P3HT+rGO e gráficos de Bode no claro e no escuro para amostras de c) P3HT e d) P3HT+rGO.

O aumento de corrente, bem como a diminuição da capacitância do material também podem ser atribuídos a uma mudança morfológica, como um aumento na área eletroativa do compósito. Portanto, as morfologias dos materiais são apresentadas na FIGURA 7.3. Uma morfologia típica de P3HT é a de um material poroso, descrito com um aspecto esponjoso [282], o qual é observado na FIGURA 7.3a. Por outro lado, na FIGURA 7.3b, observa-se que o rGO é formado da sobreposição de algumas camadas, as quais bastante enrugadas e dobradas.

Assim, avaliando a imagem do compósito P3HT+rGO (FIGURA 7.3c), é possível propor que o P3HT recobre as nano folhas de rGO, além disso, a superfície torna-se menos porosa e, então, não se espera que a o aumento de porosidade seja responsável por as mudanças no comportamento eletroquímico do compósito.

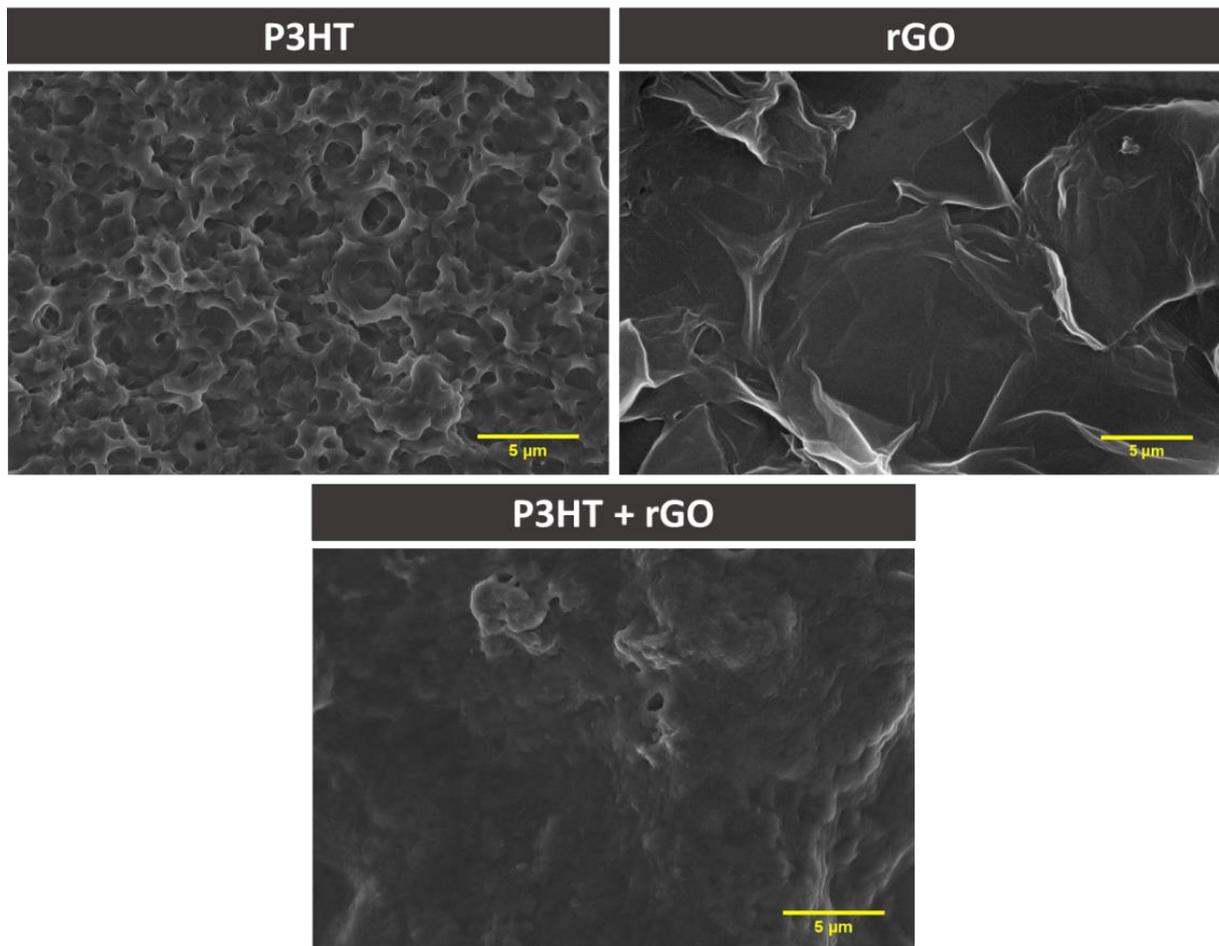


FIGURA 7.3 – Micrografias de MEV para as três amostras, P3HT, rGO e o compósito.

### ***7.1.2 - Estudo estrutural teórico***

O modelo inicial construído para a otimização geométrica foi projetado com base na interação mais provável possível as nanofolhas de grafeno e a cadeia polimérica. O fragmento de P3HT foi construído como já descrito e foi pré-otimizado próximo ao plano basal do rGO, o qual também foi previamente otimizado. Depois de construído o modelo do compósito, este foi otimizado

usando o programa ORCA [209] no método Hartree-Fock com a base de correção para interações dispersivas (HF-3c).

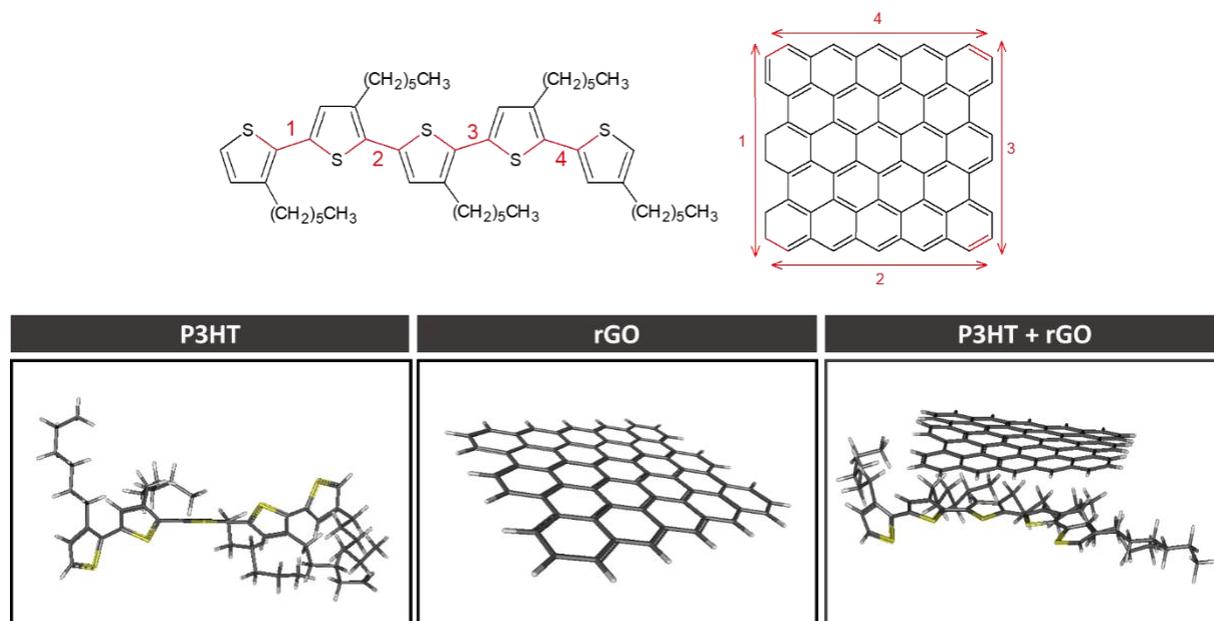


FIGURA 7.4 – Representação esquemática da construção do modelo para cálculos de HF e DFT e estruturas já otimizadas.

O ângulo diedro é dado pelo ângulo formado entre dois planos que possuem um mesmo vértice. Para cada um dos fragmentos separados este ângulo diedro foi medido seguindo o esquema da FIGURA 7.4. Para o P3HT, a numeração foi feita a partir da cauda em direção à cabeça, de forma que dois átomos de enxofre de anéis aromáticos que estão em na mesma direção possuam um valor de diedro igual a  $0^\circ$ . Na situação oposta, em que ambos os enxofres estão em direções opostas, o diedro será  $180^\circ$ , como mostrado na FIGURA 7.4. Por outro lado, na folha de grafeno, os “diedros” foram determinados nas bordas, de modo que a curvatura do grafeno sobre cada aresta corresponde-se ao ângulo diedro, definido por dois átomos de carbono presentes nas bordas da folha.

A fim de entender as interações que conduziram as alterações nas propriedades do filme, os cálculos computacionais foram realizados utilizando o método DFT. Como pode ser visto na estrutura otimizada do P3HT na (FIGURA 7.4, parte inferior), a conformação de menor energia para o P3HT é helicoidal.

Neste caso, uma unidade monomérica  $n$  está torcida  $54^\circ$  em relação ao monômero  $n-1$ . Esta conformação provavelmente é devido as substituintes hexil apolares de que tendem a ser direcionadas para o solvente apolar, enquanto os átomos de enxofre, que são polares tendem a ser direcionados para a porção interna da estrutura [181], este efeito é válido em se tratando de um meio apolar, o contrário pode ser observado em um meio polar (tais observações foram possíveis devido a aplicação de um modelo de solvente contínuo [283], neste caso, o COSMO [197]). A conformação da folha de grafeno, como esperado, é plano, isto é, ângulos dos diedros são inferiores a  $1,0^\circ$ . Surpreendentemente, quando os dois materiais interagem por empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , o P3HT assume uma forma mais planar, com os enxofres orientados todos para um lado só, onde os anéis interagem com grafeno que, por sua vez, apresenta dois ângulos diedros de cerca de  $7,0^\circ$ , deste modo, o grafeno encontra-se ligeiramente curvado de como se envolvesse a cadeia polimérica.

A fim de confirmar as suposições realizadas sobre os dados teóricos acima, realizou-se o espectro de infravermelho para P3HT, rGO e P3HT+rGO, os quais são exibidos na FIGURA 7.5c. As regiões importantes do espectro estão destacadas e é possível compará-las qualitativamente. Na primeira região, de  $3100$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , os modos de vibração atribuídos aos átomos de enxofre dos anéis aromáticos do P3HT. Além disso, as bandas de baixa intensidade nessa região são características de carbono  $sp^2$ . Embora, no espectro do rGO haja essas bandas de baixa intensidade, não há a banda característica do heteroátomo de enxofre, como esperado. A segunda região, de  $1700$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , há três bandas singulares importantes. Estas bandas estão relacionadas com o alongamento das ligações insaturadas do tipo C=C, S=O e C=O. O acoplamento das duas regiões destacadas nos espectros pode descrever, para o P3HT, como a torção fora do plano dos anéis aromáticos. Enquanto, para o grafeno, este acoplamento pode ser entendido como um movimento de ondulação. Nesse sentido, é importante ressaltar a mudança observada quando os espectros dos materiais separados são

comparados com o espectro teórico do compósito. Neste último caso, só possível comparar a posição de cada um dos modos vibracionais, mas não é possível comparar suas intensidades, uma vez que no espectro teórico as intensidades das bandas são atribuídas considerando todos os modos de vibração calculados para o sistema. Por outro lado, é possível comparar intensidades de bandas num mesmo espectro.

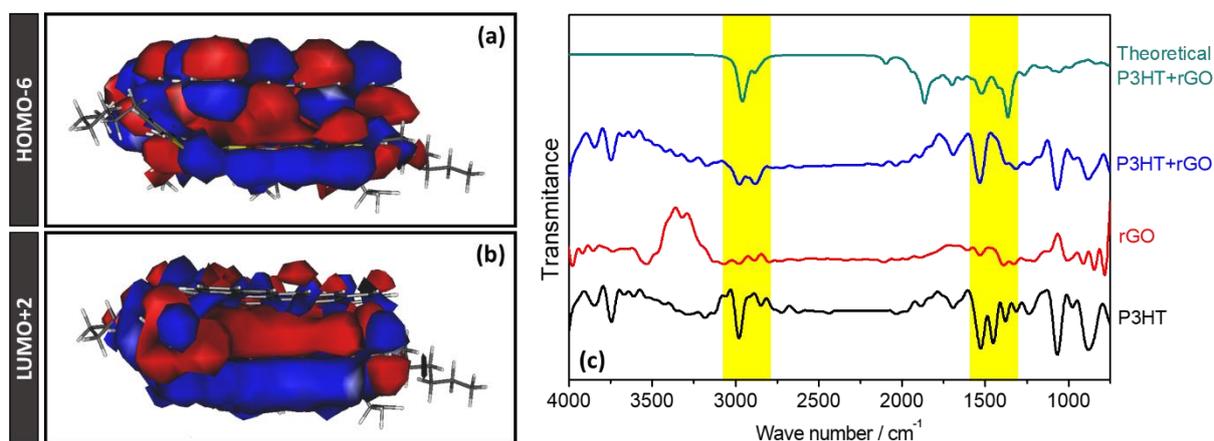


FIGURA 7.5 – a e b) Estrutura do compósito otimizada usando HF-3c e orbitais moleculares de interesse e c) infravermelho experimental dos materiais estudados e espectro vibracional teórico do compósito.

Comparando-se as bandas relativas ao movimento de torção dos anéis aromáticos para P3HT e o compósito P3HT+rGO, observa-se que a intensidade da banda diminui para o composto, que poderia ser atribuída à supressão da amplitude de movimento devido à forte interação entre o polímero e o grafeno. Como consequência, o movimento ondulatório do grafeno muda agora para um movimento de pinçamento em volta da cadeia polimérica. Além disso, é possível prever aumento do grau de aromaticidade, pois há forte interação  $\pi$ - $\pi$  no novo material que faz com que o P3HT assumira conformação planar. Finalmente, comparando, os espectros teóricos e experimental do compósito, é possível observar que todos os modos de vibração descritos apareceram no espectro experimental, suportando os dados teóricos.

A forte interação  $\pi$ - $\pi$  pode ser comprovada por meio de orbitais moleculares calculados por HF-3c. A FIGURA 7.5a e 5.34b mostra os orbitais moleculares de interação com simetria  $\pi$  entre o P3HT e o rGO para o compósito, o 6º orbital abaixo do HOMO (HOMO-6) e dois orbitais moleculares acima do LUMO (LUMO+2), os quais têm  $\pi$ -simetria. É possível notar que há sobreposição dos lóbulos de sinal de igual nas estruturas de ambos, grafeno e polímero. É importante salientar que os orbitais moleculares do polímero encontram-se com os lóbulos alinhados, sugerindo a melhora na aromaticidade do polímero, o que poderia explicar as alterações observadas nas propriedades eletroquímicas do material. Pois, com os orbitais  $\pi$  alinhados, há um trajeto direto com resistência à transferência de carga mínima, o qual permite uma condução eletrônica facilitada. Portanto, espera-se também uma melhoria na eficiência de separação de cargas, uma vez que os éxcitons criados em um material podem ser mais facilmente separados, o furo permanecerá no polímero enquanto o elétron será rapidamente coletado pelo grafeno.

Outro resultado importante que pode ser obtido por TDDFT é a visualização dos orbitais de transição e, como consequência, é possível visualizar onde provavelmente os estados fotogerados poderão ser transferidos. A FIGURA 7.6a as transições do HOMO para o LUMO e as transições HOMO para LUMO+1 e LUMO+4.

Verifica-se que a transição responsável pelo valor do *bandgap* tem principal contribuição das moléculas de grafeno, o que pode ser explicado por sua estrutura de bandas única deste material [98,104]. Por outro lado, as transições envolvendo ambos os materiais ocorrem somente do HOMO para o segundo e quinto estado excitado, respectivamente. Esta observação é muito importante porque, devido à interação entre os dois materiais, espera-se que o efeito de recombinação será menos expressivo.

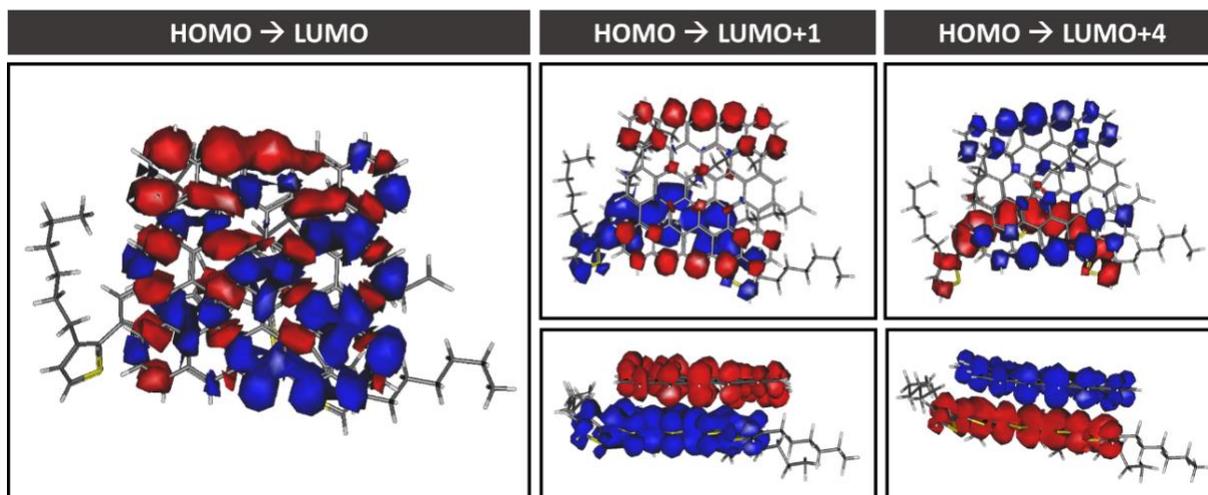


FIGURA 7.6 – Estrutura do compósito teórica com seus importantes Orbitais Moleculares de transição, os vermelhos representam a densidade eletrônica doadora e os azuis os estados do receptores.

Usando os dados de impedância, é possível calcular tanto o tempo de meia-vida quanto o caminho médio dos transportadores de carga, usando método proposto por Garcia-Belmont [159,160]. Para o P3HT, o tempo de vida é de 0,781 ms e para o compósito é 9,54 ms, isto é, o par elétron-buraco possui um tempo de vida cerca de 12 vezes maior no compósito. Além disso, assumindo que as espessuras dos dois filmes são quase iguais, a mobilidade dos transportadores de carga aumentou cerca de 10 vezes. Podemos atribuir esta observação para a interação entre os dois materiais que levou ao aumento de aromaticidade do material fotoativo. Assim, espera-se que haja um aumento considerável da fotocorrente obtida, uma vez que o fenômeno da recombinação é um grande problema com este tipo de sistema.

Em seguida, seguindo as ideias descritas acima, esperava-se que o sistema contendo o material compósito deva apresentar uma melhoria significativa nos seus valores de fotocorrente. A FIGURA 7.7 mostra a resposta de corrente em função do tempo e da incidência de luz para o polímero e compósito. A primeira observação que pode ser feita é que há um aumento de mais de 2 vezes na quantidade de corrente fotogerada. Este resultado está de acordo com os dados de foto-impedância, onde o valor de resistência é menor do

que do P3HT. Em resumo, dois mecanismos diferentes pode explicar o aumento apresentado na FIGURA 7.7: primeiro, éxcitons são gerados em ambos os materiais por causa das propriedades semicondutoras deles e, em segundo lugar, os portadores de carga são transferidos na junção *p-n* criada. Esses mecanismos se beneficiam de melhores interações intermoleculares e aumento da área interfacial, o que melhora a heterojunção, promovida pelas alterações morfológicas observadas para o material estudado.

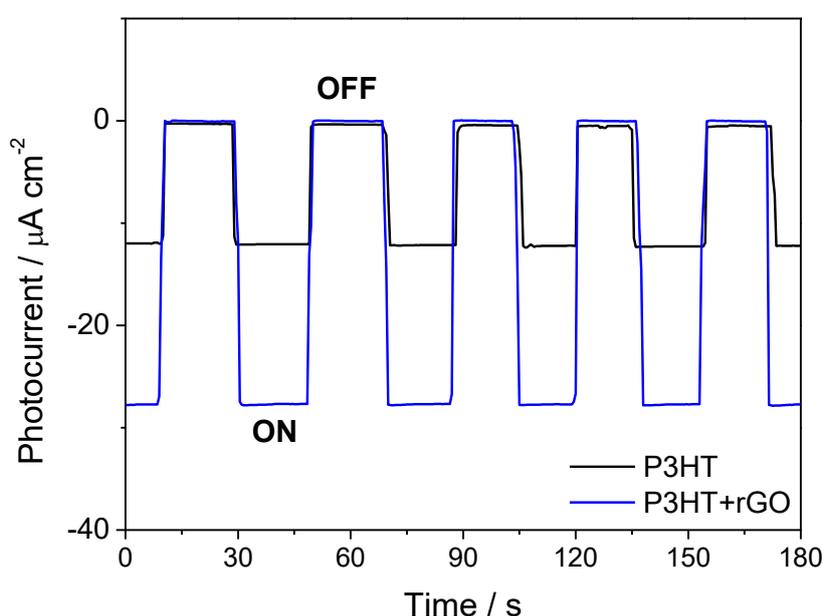


FIGURA 7.7 – Resposta de fotocorrente P3HT (linha preta) e P3HT+rGO (linha azul).  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E = -0,6 \text{ V}$  versus  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{3,0\text{M}}$

### 7.1.3 - Conclusões parciais

Neste trabalho, em que aspectos práticos foram correlacionados com informações teóricas, foi possível compreender quais interações existem entre os semicondutores do tipo *p* e do tipo *n*. Por um lado, por meio de técnicas de caracterização experimental, as interações intermoleculares foram consideradas favoráveis para as propriedades macro do novo material formado. Sendo que, um aumento significativo foi observado na resposta eletroquímica do P3HT, o que sugere que as cadeias poliméricas são mais facilmente oxidadas/reduzidas. Por

outro lado, como confirmado por impedância eletroquímica, a resposta à excitação de luz também apresentou um ganho significativo. Tal tipo de melhoria era esperado como consequência de um aumento da área, no entanto, como confirmado pelas imagens de MEV, a amostra de P3HT, exibiu morfologia similar à uma esponja, enquanto o compósito exibiu morfologia mais plana e com uma população de poros menor. A modelagem molecular contribuiu para mostrar que as interações eletrônicas entre o grafeno e o polímero mudam a maneira que estes são arranjados no espaço, melhorando suas propriedades. Além disso, foi possível confirmar a precisão do modelo usando dados de infravermelho e, novamente, foi possível ter uma visão mais ampla do que acontece no sistema em termos de supressão e deslocamento de bandas.

## ***7.2 - Compósito de P3HT+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>***

Neste subtópico serão apresentados os resultados sobre o estudo das propriedades fotoeletroquímicas do compósito formado entre o P3HT e o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Usando métodos de modelagem molecular, foi investigada a interação entre estes dois materiais e como ela afeta as propriedades eletrônicas do compósito. Além disso, também houve a otimização da quantidade ótima de dopagem.

### ***7.2.1 - Estudo teórico-espectrométrico***

A FIGURA 7.8 mostra a estrutura do compósito a qual foi modelada e teve as suas propriedades obtidas por DFT e TDDFT usando o funcional B3LYP [207] e a base 6-21G [284], os fragmentos de ambos os materiais foram construídos com 6 monômeros. Uma informação importante, retirada do cálculo de DFT em função do tempo são os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, mostrados respectivamente na FIGURA 7.8a e 7.8b.

É importante mencionar que cada um destes orbitais de fronteira possuem contribuições distintas, o C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é quase que totalmente responsável pelo HOMO, enquanto o P3HT é responsável pelo LUMO. Isto é bastante interessante pois, já é descrito na literatura que quando estes orbitais encontram-se em estruturas diferentes, a taxa de recombinação é muito menor [106], pois, o par elétron-buraco já são criados em fases diferentes, não havendo a necessidade da etapa de transferência de carga que é lenta e exige migração dos portadores até a interface doador/receptor.

Em inserção da FIGURA 7.8, no centro do gráfico é possível ver a representação do diagrama de bandas para a interface existente no compósito. Esse diagrama de bandas também foi obtido por TDDFT por meio do cálculo de densidade de estados (DOS), desta forma, a posição relativa das bandas é representada conforme calculado. Neste diagrama é possível prever que os elétrons podem ser facilmente transferidos para o nitreto de carbono, enquanto os

buracos, que por ventura sejam gerados no  $C_3N_4$  também podem ser transferidos para o polímero. Adicionalmente, se espera que haja a promoção eletrônica direto do HOMO do P3HT para o LUMO do  $C_3N_4$ , como discutido anteriormente, a qual, conforme o cálculo de DOS, possui um valor de 2.17 eV.

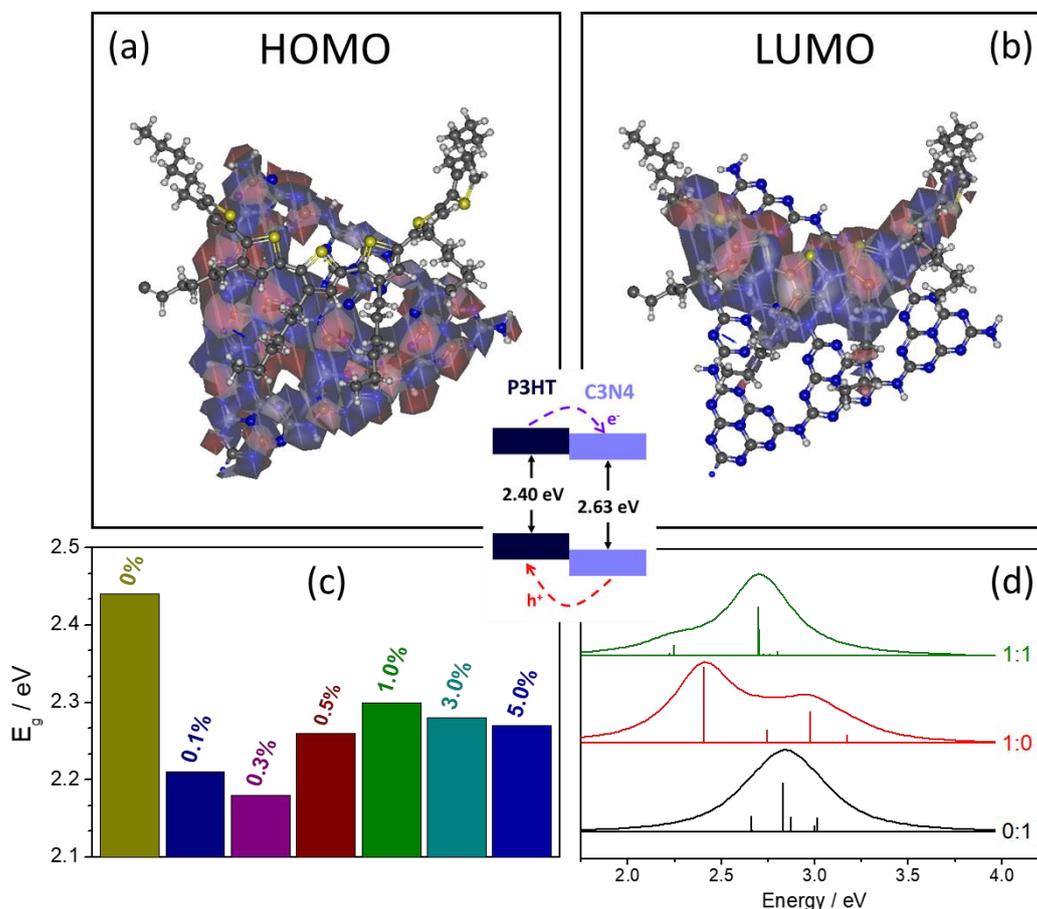


FIGURA 7.8 – Estruturas modeladas com os orbitais de fronteira a) HOMO e b) LUMO em sobreposição; c) valores de bandgap ( $E_g$ ) experimentais para cada amostra; d) espectros UV-Vis teóricos para o  $C_3N_4$  (0:1), P3HT (1:0) e o compósito P3HT+ $C_3N_4$  (1:1).

Na FIGURA 7.8c estão discriminados os valores de *bandgap* do P3HT puro e dos compósitos com diferentes porcentagens de dopagem. Embora a variação seja de cerca de 0,3 eV, o compósito P3HT+ $C_3N_4$ :0,3% foi o qual apresentou menor valor de *bandgap*, sendo este o escolhido para apresentar dados mais detalhados em comparação com o P3HT puro.

Finalmente, na FIGURA 7.8d são apresentados os espectros teóricos dos materiais puros e do compósito onde os picos representam transições eletrônicas. Percebe-se que o poli(3-hexiltiofeno) e o nitreto de carbono possuem transições distintas tanto em valor quanto em intensidade, desta forma, o compósito apresenta transições abaixo e 2,2 eV, como previsto pelo diagrama de bandas, além do deslocamento de transições características dos materiais constituintes, indicando que a estrutura eletrônica de ambos foi modificada pela formação do compósito. Essas mudanças eletrônicas podem ser resultado de uma nova conformação assumida tanto pelo P3HT quanto pelo  $C_3N_4$  [270].

A FIGURA 7.9a e 5.38b exibe os espectros de UV-Vis experimentais deconvoluidos do P3HT e do P3HT+ $C_3N_4$ :0,3%, respectivamente. O ajuste resultante da deconvolução é apresentado, juntamente com a menor quantidade de picos necessária para o melhor ajuste ( $R^2 > 0.9999$ ), a TABELA 7.1 exibe os valores apresentados no gráfico da FIGURA 7.9c. O espectro experimental é bastante diferente que o teórico, porém, esse comportamento pode ser atribuído à distribuição de tamanho de porções conjugadas que possuem seus próprios valores de *bandgap*, resultando numa banda mais larga. Assim, o espectro de P3HT é composto de 5 picos, contudo o 5º, em 4,0 eV, possui contribuição menor que 0,5%, portanto, foi desconsiderado, assim, o espectro é essencialmente formado por 4 picos. Já o espectro do compósito pode ser ajustado por 6 picos, ou seja, a adição do nitreto de carbono levou ao aparecimento de 2 picos, em 2,0 e 2,4 eV. Como discutido anteriormente, já era esperado outras transições em torno de 2,4 eV devido à junção *p-n* obtida. Na FIGURA 7.9c estão listadas as contribuições de cada pico em cada um dos materiais. Portanto, a maior diferença a ser notada é a contribuição do pico em 2,2 eV, que cai drasticamente, de cerca de 50% no P3HT puro para uma faixa de 15-20%. Ao mesmo tempo, a contribuição do pico em 2,6 eV sobe de aproximadamente 15% para 35-40%, ademais, os picos acima de 2,2 eV correspondem a quase 80% da área do pico, contra os quase 50% que é verificado no P3HT. Essa interessante mudança sugere

fortemente, de uma forma simples, que as porções conjugadas do polímero se tornaram maiores no composto, o que é bastante razoável.

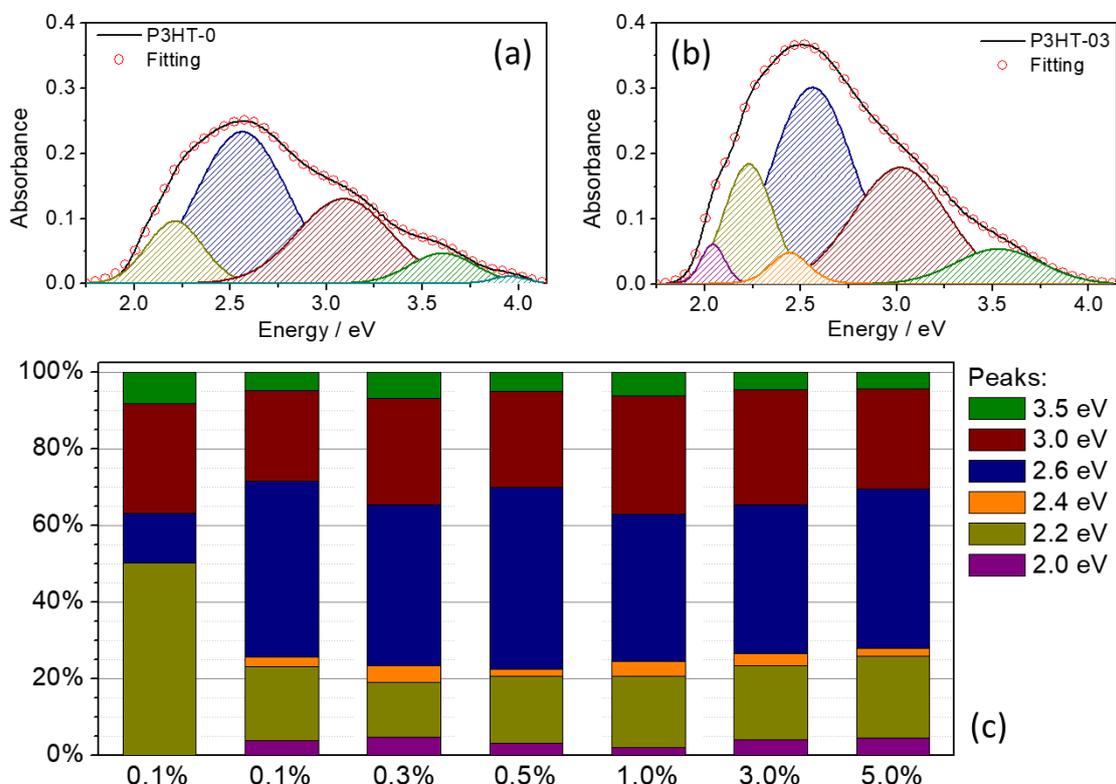


FIGURA 7.9 – Espectro UV-Vis com picos deconvoluídos para o a) P3HT puro, b) P3HT+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:0,3% e c) contribuições (em porcentagem) de cada pico deconvoluído.

TABELA 7.1 – Porcetagem de contribuição de cada pico deconvoluído no espectro experimental total das amostras.

% de C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Porcetagem de contribuição dos picos / %					
	2,0 eV	2,2 eV	2,4 eV	2,6 eV	3,0 eV	3,5 eV
<b>0,0</b>	-	50.30	-	12.76	28.81	8.13
<b>0,1</b>	3.86	19.24	2.57	45.87	23.71	4.75
<b>0,3</b>	4.70	14.28	4.51	42.11	27.53	6.87
<b>0,5</b>	3.21	17.48	1.67	47.74	24.95	4.95
<b>1,0</b>	1.91	18.87	3.62	38.54	30.98	6.07
<b>3,0</b>	3.95	19.42	3.28	38.89	29.87	4.59
<b>5,0</b>	4.54	21.23	2.18	41.57	26.07	4.40

### 7.2.2 - Propriedades do compósito

A morfologia do compósito foi verificada por micrografias de MEV, a FIGURA 7.10 mostra a morfologia do nitrato de carbono sobre FTO e a morfologia do compósito, que em contraste ao que ocorre como óxido de grafeno reduzido, há a formação de uma estrutura parecida com um *core-shell*, ou seja, um *core* de  $C_3N_4$  envolto por um *shell* de P3HT. Esse tipo de estrutura pode explicar as características eletrônicas observadas nos espectros de UV-Vis. Conseqüentemente é plausível supor que haverá uma grande melhora em termos de fotocorrente pois além de uma boa combinação de estrutura de bandas, há também uma formação morfológica interessante que favorece a existência de uma grande área interfacial entre doador e receptor.

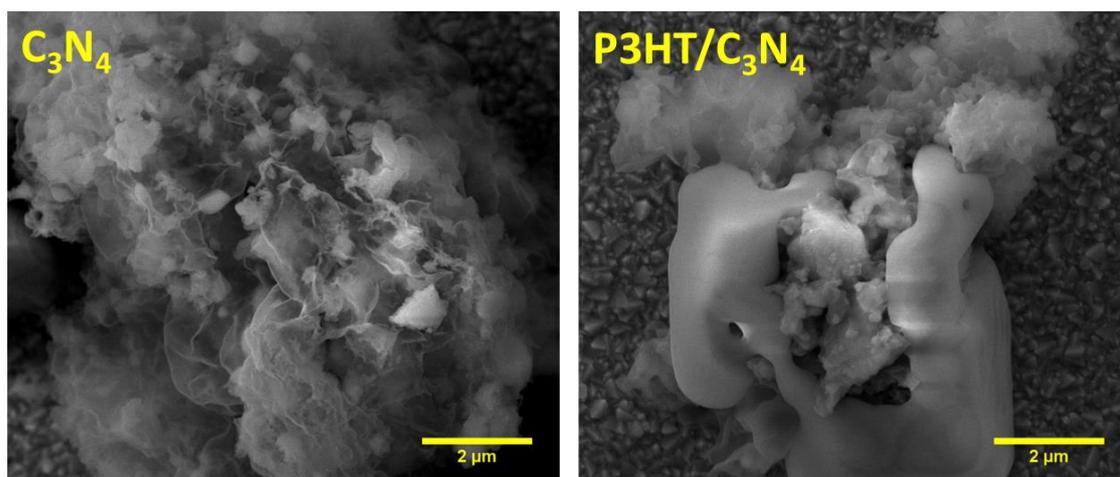


FIGURA 7.10 – Micrografias de MEV do  $C_3N_4$  e do compósito P3HT+ $C_3N_4$ .

Em seguida, de forma a verificar as propriedades fotoeletroquímicas, espectros de impedância eletroquímica foram obtidos sob iluminação de um simulador solar. Os dados foram ajustados usando o modelo de linhas de transmissão presente como uma inserção da FIGURA 7.11b. Este modelo, muito similar ao descrito para o PPy, descreve as quedas ôhmicas associadas ao *bulk* da solução ( $R_{sol}$ ) e à solução presente no interior dos poros do material ( $R_{pore}$ ). Os processos de interface que ocorrem no polímero são tipicamente descritos como

um resistor e um capacitor em série ( $R_{ct}$  e  $Q_{ct}$ ), associados ao transporte de massa carregada (transferência de carga) em paralelo com a *pseudo*-capacitância da dupla-camada ( $Q_{dl}$ ). Finalmente, o ramo do material é descrito por um RQ em paralelo ( $R_{mat}$  e  $Q_{mat}$ ), ambos relacionados a processos internos do material quanto à condução eletrônica, no caso da fotoEIS, associados as propriedades dos éxcitons. Assim, embora a qualidade do ajuste seja ligeiramente inferior, em termos de  $\chi^2$ , foi escolhido usar o mesmo modelo para o P3HT e para o compósito, tornando mais fácil comparação de valores. Os parâmetros importantes ajustados encontram-se na TABELA 5.8.

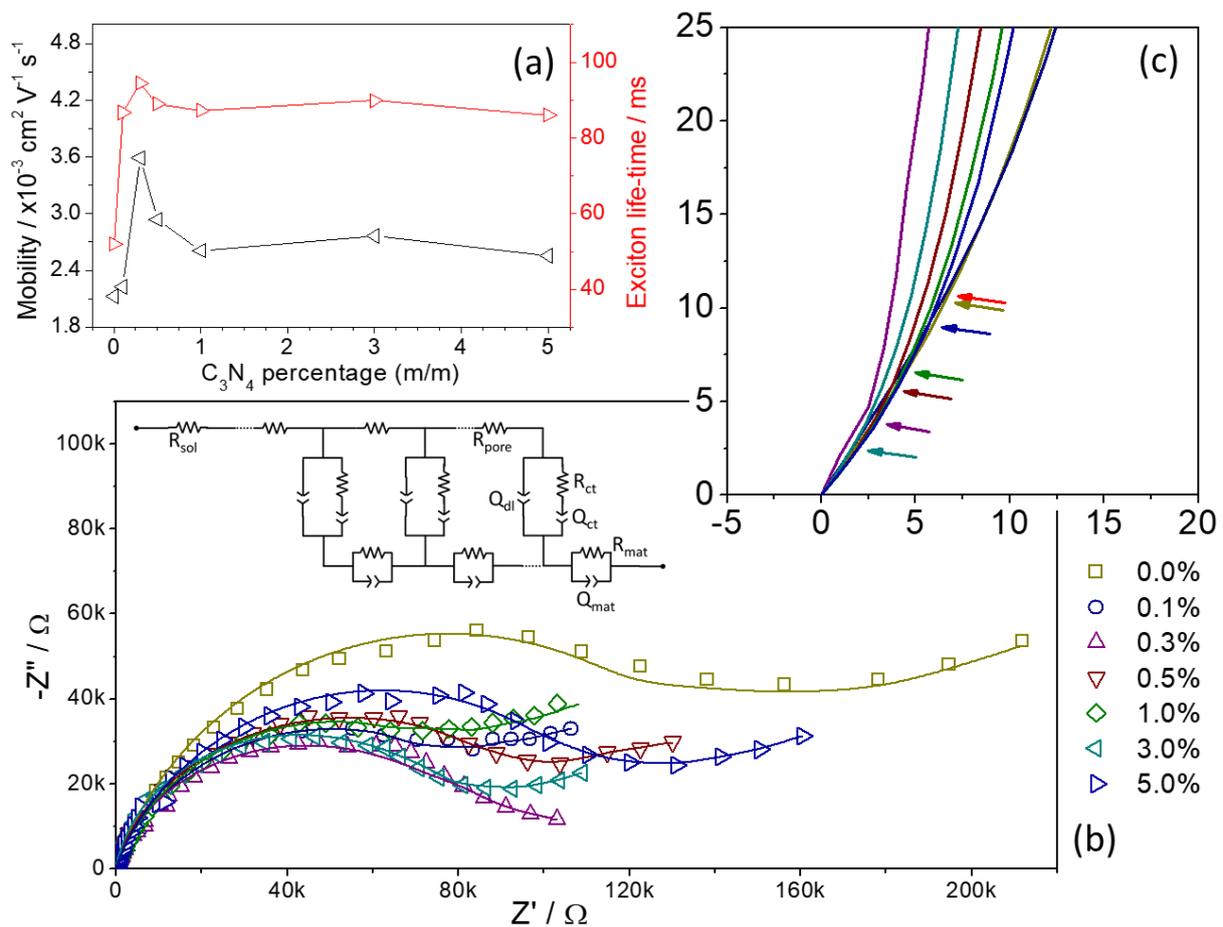


FIGURA 7.11 – a) Mobilidade e tempo de meia-vida do éxciton, b) Diagramas de Nyquist e c) detalhe de altas frequências do Nyquist.

TABELA 7.2 – Parâmetros de EIS selecionados para o P3HT e os diferentes compósitos.

	P3HT	Compósitos					
		0,1%	0,3%	0,5%	1,0%	3,0%	5,0%
$R_{ct} / k\Omega$	176,6	117,7	99,13	118,6	110,7	103,7	114,2
$Q_{dl} / \mu F s^{1-n}$	10,69	12,38	18,45	17,46	13,09	14,25	13,76
$n_{dl}$	0,7617	0,8547	0,9243	0,9242	0,7945	0,8244	0,8991
$R_{mat} / \Omega$	152,7	123,8	96,32	117,2	119,4	119,6	125,8
$Q_{mat} / \mu F s^{1-n}$	1,437	4,427	6,762	5,137	3,427	3,824	3,534
$n_{mat}$	0,8991	0,8444	0,8460	0,8938	0,8137	0,9866	0,7175
$\chi^2$	$2,88 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-3}$	$2,23 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-3}$

Como característica importante, a capacitância do material se mostrou bem maior para os materiais que apresentaram também maior tempo de meia-vida do estado excitado, bem como mobilidade (FIGURA 7.11a). Tais resultados estão de acordo com a ideia de que o elétron é promovido do P3HT, para o  $C_3N_4$ , pois este apresenta maior mobilidade deste tipo de portador de carga. É importante lembrar que essas propriedades observadas são resultado de uma estatística de respostas a nível molecular, desta forma, esse melhor resultado observado para o P3HT+ $C_3N_4$ :0,3% implica que o balanço das contribuições de cada processo é mais afetado pela transferência  $HOMO_{P3HT} \rightarrow LUMO_{C_3N_4}$ , que por outros, ou seja, isso não significa que as outras não existem mas, apenas possuem menores contribuições. No detalhe de altas frequências (FIGURA 7.11c), é possível ver as inflexões presentes no semicírculo dos quais é possível tirar as propriedades dos éxcitons.

Finalmente, na inserção da FIGURA 7.12 são apresentados os valores de fotocorrente obtidos em solução aquosa de KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>. As voltametrias lineares no escuro e no claro, para o P3HT e o melhor compósito, sendo possível observar que há um aumento de 3 vezes no valor da fotocorrente no potencial de -0,2 V.

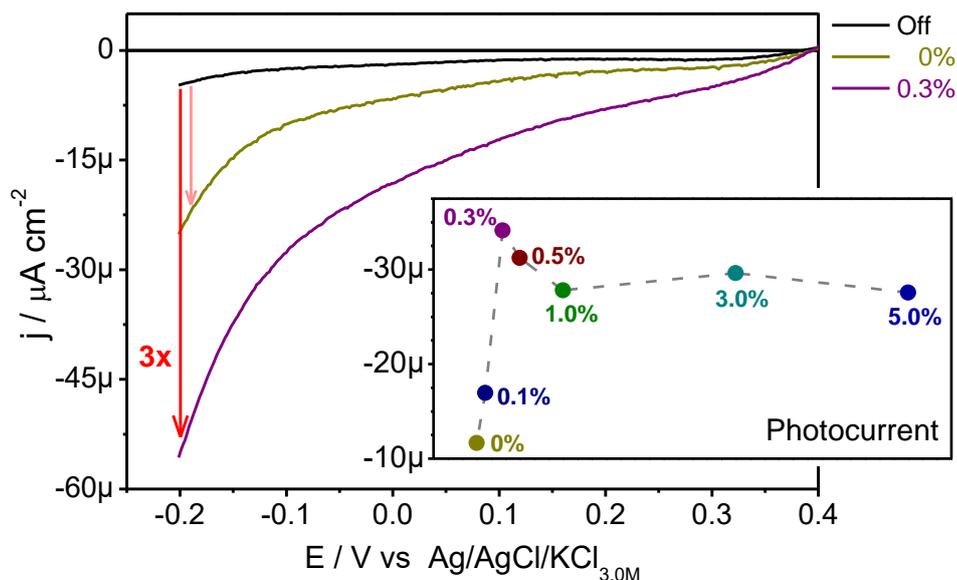


FIGURA 7.12 – Curvas de corrente *versus* potencial no claro e no escuro para o P3HT puro e o compósito P3HT+C3N4:0,3% e em inserção a fotocorrente de todos os compósitos.

Embora o valor de fotocorrente seja baixo, é devido à propriedade que do polímero puro que já apresentava um valor aquém do esperado, por outro lado, essa surpreendente melhora aplicando o nitreto de carbono como aceitador de elétrons é uma promessa em termos de novo materiais para conversão de energia. Diferentemente do rGO, o  $C_3N_4$ , além de uma melhora na propriedade eletrônica do polímero, induzido por uma nova conformação, possibilita também outras promoções eletrônicas de maior e menor energia, que melhoram a absorção desde do ultravioleta até o visível.

### 7.2.3 - Conclusões parciais

A cada dia, é necessário o aprimoramento dos materiais para conversão de energia, além de eficientes, esses materiais devem, devido as atuais preocupações globais, devem estar de acordo com os preceitos da química verde, ou seja, devem ser sustentáveis em todos os aspectos. Desta forma, o nitreto de carbono se mostrou mais eficiente como aceitador de elétrons num compósito com um derivado do politiofeno, devido a sua interação e compatibilidade com o material ativo. Embora simples, o estudo teórico-espectrométrico usando

informações dos espectros de UV-Vis permitiram inferir como se dava o comportamento do compósito, tais dados foram bem complementados pelos dados experimentais de foto impedância eletroquímica, levando a validação da proposta de modelo inicialmente proposta.



## Capítulo 8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

A respeito das técnicas usadas, algumas considerações relevantes podem ser feitas. A espectroscopia de impedância eletroquímica, de forma simples pode fornecer informações sobre processos de interface e, muitas vezes processos internos. Porém, com transformações matemáticas, é possível fazer análises mais profundas e adquirir informações a respeito da estrutura eletrônica do material ou as propriedades de quase-partículas criadas em estados excitados.

Por sua vez, a microscopia de tunelamento de elétrons eletroquímica (EC-STM) foi caracterizada como uma ferramenta versátil na obtenção de informações sobre a estrutura eletrônica da interface de um material semicondutor sem a necessidade de aplicar um modelo. No entanto, os dados obtidos a partir das imagens foram complementados pelos dados de impedância. Conseqüentemente, o STM *in situ* é uma técnica interessante para elucidar a diferença básica de propriedades eletrônicas que podem ser estendidas a outros sistemas similares.

Adicionalmente, a modelagem molecular usando métodos clássicos e quânticos permitiu o aprofundamento de informações e trouxe mais riqueza as discussões. Com observações feitas em outros sistemas, permitiu também a previsão de comportamentos e propriedades, como foi o caso do compósito do P3HT+C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os dados teóricos puderam satisfatoriamente serem suportados por dados experimentais e vice-versa. Este é um caminho importante, que caracteriza uma nova abordagem a ser usada cada vez mais no futuro.

Por outro lado, no que se refere aos resultados obtidos, os dois estudos, aqui chamados de fundamentais, foram importantes para compreender a estrutura eletrônica de um filme fino de polipirrol de uma forma mais palpável e precisa e compreender as mudanças morfológicas que ocorrem durante a eletrossíntese de um polímero condutor. A informação eletrônica adquirida, a qual, inclusive, pode ser obtida para diversos outros sistemas, permite que se haja

um melhor planejamento de compósitos, evitando, desta maneira, experimentos desnecessários e dispendiosos em tempo e recursos. Esse conhecimento acerca da estrutura eletrônica pode ser relacionado com mudanças importantes sofridas pelo polímero desde sua síntese. Assim, o estudo da área eletroativa feito em função do potencial de síntese permitiu entender os mecanismos envolvidos, além de obter a curva real de corrente normalizada e, conseqüentemente, verificar a cinética envolvida na eletropolimerização.

O nitreto de carbono, que já vinha sendo usado para a finalidade de obter compósitos para armazenamento de energia, foi caracterizado de forma bastante completa pois, ainda carecia de um estudo mais profundo. Desta forma, também foi estudado um compósito de PPy e  $C_3N_4$  que apresentou valores nunca vistos na literatura para dispositivos completamente orgânicos, mais de  $3000\text{ F g}^{-1}$  de polipirrol. O uso de modelagem molecular foi importante pois explicou os efeitos estruturais que levaram a esse resultado, devido a composição química igual dos dois materiais, há a formação de ligações de hidrogênio que mantêm a estrutura, agora 3D, rígida e mais permeável a intercalação de íons, aumento a capacidade de armazenamento de carga por intercalação.

Este mesmo material mostrou um desempenho muito melhor que o óxido de grafeno reduzido; até então, o compósito orgânico que detinha o recorde de maior fotocorrente era um compósito de P3HT e rGO. Portanto, partindo de modelos teóricos, os quais foram validados por espectroscopia UV-Vis, obteve-se uma explicação para esse desempenho, além de encontrar a quantidade ótima de nitreto de carbono para obter o compósito. Contudo, embora o resultado não seja tão alto quanto os encontrados na literatura, graças ao P3HT sintetizado, esses resultados são importantes para nortear as pesquisas futuras.

## REFERÊNCIAS

---

1. RAVVE , A. Principles Of Polymer Chemistry. New York, NY: Springer US; 2012.
2. BIKALES , M.; MENGES , O. Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering,. 1988; Vol. 11:187.
3. BRAND. Kevlar® Brand. 2017. <http://www.dupont.com/products-and-services/fabrics-fibers-nonwovens/fibers/brands/kevlar.html>. Acessado 10 de agosto de 2018.
4. Teflon®. 2017. [http://www2.dupont.com/Electrical\\_Solutions/pt\\_BR/segments\\_industry/needs\\_applications/wires\\_cables/teflon.html](http://www2.dupont.com/Electrical_Solutions/pt_BR/segments_industry/needs_applications/wires_cables/teflon.html). Acessado 10 de agosto de 2018.
5. HUANG , J.-C. Carbon Black Filled Conducting Polymers And Polymer Blends. Adv. Polym. Technol. 2002; 21(4):299–313. doi:10.1002/adv.10025.
6. SAHOO , B. P.; NASKAR , K.; TRIPATHY , D. K. Correlation Between Rheological And Dielectric Percolation Of Conductive Carbon Black-Filled Ethylene Acrylic Elastomer. J. Elastomers Plast. 2013; 46(8):675–694. doi:10.1177/0095244313489900.
7. SHIRAKAWA , H.; CHIANG , C.; JR , C. F.; et al. Electrical Conductivity In Doped Polyacetylene. Phys. Rev. Lett. 1977; 39:1098–1101.<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.39.1098>Acessado 6 de maio de 2013.
8. WARREN , M. R.; MADDEN , J. D. Electrochemical Switching Of Conducting Polymers: A Variable Resistance Transmission Line Model. J. Electroanal. Chem. 2006; 590(1):76–81. doi:10.1016/j.jelechem.2006.02.026.
9. BALINT , R.; CASSIDY , N. J.; CARTMELL , S. H. Conductive Polymers: Towards A Smart Biomaterial For Tissue Engineering. Acta Biomater. 2014; 10(6):2341–2353. doi:10.1016/j.actbio.2014.02.015.
10. SHIRAKAWA , H. The Discovery Of Polyacetylene Film. Synth. Met. 2001; 125(1):3–10. doi:10.1016/S0379-6779(01)00507-0.
11. SHIRAKAWA , H. Nobel Lecture: The Discovery Of Polyacetylene

- Film—the Dawning Of An Era Of Conducting Polymers. *Rev. Mod. Phys.* 2001; 73(3):713–718. doi:10.1103/RevModPhys.73.713.
12. FAEZ , R.; REIS , C.; FREITAS , P.; et al. Polímeros Condutores. *Química Nov. na Esc.* 2000; (11):13–18.
  13. LEE , J. D. *Química Inorgânica Não Tão Concisa.*; 1996.
  14. MEDEIROS , E. S.; OLIVEIRA , J. E.; PATERNO , L. G.; et al. Uso De Polímeros Condutores Em Sensores. Parte 1: Introdução Aos Polímeros Condutores. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 2012; 2(2):62–77. www.dema.ufcg.edu.br Acessado 7 de outubro de 2018.
  15. FLETCHER , S. Contribution To The Theory Of Conducting-Polymer Electrodes In Electrolyte Solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993; 89(2):311. doi:10.1039/ft9938900311.
  16. TOMA , H. E. Ligação Química: Abordagem Clássica Ou Quântica? *Química Nov. na Esc.* 1997; (6):8–12.
  17. DAS , T. K.; PRUSTY , S. Review On Conducting Polymers And Their Applications. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2012; 51(14):1487–1500. doi:10.1080/03602559.2012.710697.
  18. SU , Y.-W. W.; LAN , S.-C. C.; WEI , K.-H. H. Organic Photovoltaics. *Mater. Today* 2012; 15(12):554–562. doi:10.1016/S1369-7021(13)70013-0.
  19. XU , Y.; TAO , Y.; ZHENG , X.; et al. A Metal-Free Supercapacitor Electrode Material With A Record High Volumetric Capacitance Over 800 F Cm<sup>-3</sup>. *Adv. Mater.* 2015; 27(48):8082–8087. doi:10.1002/adma.201504151.
  20. TALLMAN , D. E.; SPINKS , G.; DOMINIS , A.; et al. Electroactive Conducting Polymers For Corrosion Control. *J. Solid State Electrochem.* 2002; 6(2):73–84. doi:10.1007/s100080100212.
  21. GERARD , M.; CHAUBEY , A.; MALHOTRA , B. D. Application Of Conducting Polymers To Biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 2002; 17(5):345–359. doi:10.1016/S0956-5663(01)00312-8.
  22. DE ROSSI<sup>o</sup> , D.; CARPI<sup>o</sup> , F.; LORUSSI<sup>o</sup> , F.; et al. ELECTROACTIVE FABRICS AND WEARABLE BIOMONITORING DEVICES.
  23. SKOTHEIM , T. A.; ELSENBAUMER , R. L.; REYNOLDS , J. R. *Handbook Of Conducting Polymers.* 2nd ed (Skotheim TA, Elsenbaumer

- RL, Reynolds JR, orgs). New York: M. Dekker; 1998.
24. SATO , N. Semiconductor Photoelectrodes. In: Elsevier; 1998:325–371.
  25. RONCALI , J. Synthetic Principles For Bandgap Control In Linear  $\pi$ -Conjugated Systems. Chem. Rev. 1997; 97(1):173–206. doi:10.1021/cr950257t.
  26. YANG , S.; OLISHEVSKI , P.; KERTESZ , M. Bandgap Calculations For Conjugated Polymers. Synth. Met. 2004; 141(1–2):171–177. doi:10.1016/j.synthmet.2003.08.019.
  27. KRISHNAN RAJESHWAR. Encyclopedia Of Electrochemistry. In: Bard AJ, org. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007.
  28. BISQUERT , J. Physical Electrochemistry Of Nanostructured Devices. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008; 10(1):49–72. doi:10.1039/b709316k.
  29. STENGER-SMITH , J. D. Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization, And Their Applications. Prog. Polym. Sci. 1998; 23(1):57–79. doi:10.1016/S0079-6700(97)00024-5.
  30. HOLZE , R.; WU , Y. P. Intrinsically Conducting Polymers In Electrochemical Energy Technology: Trends And Progress. Electrochim. Acta 2013. doi:10.1016/j.electacta.2013.08.100.
  31. BREDAS , J. L.; STREET , G. B. Polarons, Bipolarons, And Solitons In Conducting Polymers. Acc. Chem. Res. 1985; 18(10):309–315. doi:10.1021/ar00118a005.
  32. SERCHELI , M. S.; BULHO , L. O. S. Polarons , Bipolarons , And Crystallization In Conducting Polymers : An ESR Study. 2000; 631:631–634.
  33. BOTT , A. W.; PH , D. Electrochemistry Of Semiconductors. 1998; 3:87–91.
  34. SAKELLIS , I.; PAPATHANASSIOU , A. N.; GRAMMATIKAKIS , J. Transformation Of Polarons To Bipolarons In Disordered Matter. Appl. Phys. Lett. 2008; 92(22):222108. doi:10.1063/1.2938995.
  35. PAASCH , G.; SCHEINERT , S.; PETR , A.; et al. Bipolarons Or Polaron Pairs In Conducting Polymers: Equilibrium And Kinetics. Russ. J. Electrochem. 2006; 42(11):1161–1168. doi:10.1134/S1023193506110024.

36. KÄLLMAN , K.-M.; ÖSTERBACKA , R.; STUBB , H.; et al. Origin Of Photocurrent In Poly(3-Hexylthiophene). *Synth. Met.* 1999; 101(1–3):581–582. doi:10.1016/S0379-6779(98)01119-9.
37. CHEN , Y.-S.; MENG , H.-F. Intrachain Carrier Transport In Conjugated Polymer With Structural And Chemical Defects. *Phys. Rev. B* 2002; 66(3):035202. doi:10.1103/PhysRevB.66.035202.
38. BAUGHMAN , R. H.; SHACKLETTE , L. W. Conjugation Length Dependent Transport In Conducting Polymers From A Resistor Network Model. *J. Chem. Phys.* 1989; 90(12):7492–7504. doi:10.1063/1.456183.
39. RONCALI , J. Conjugated Poly(Thiophenes): Synthesis, Functionalization, And Applications. *Chem. Rev.* 1992; 92(4):711–738. doi:10.1021/cr00012a009.
40. EINSTEIN , A. Berichtigung Zu Meiner Arbeit: „Eine Neue Bestimmung Der Moleküldimensionen”. *Ann. Phys.* 1911; 339(3):591–592. doi:10.1002/andp.19113390313.
41. DALL’OLIO , A.; DASCOLA , G.; VARACCA , V. No Title. *C.R. Acad. Sci. Ser. C* 1968; (267):433.
42. GARDINI , G. P. The Oxidation Of Monocyclic Pyrroles. In: vol 15; 1973:67–98.
43. KANAZAWA , K. K.; DIAZ , A. F.; GEISS , R. H.; et al. ‘Organic Metals’: Polypyrrole, A Stable Synthetic ‘Metallic’ Polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979; (19):854–855. doi:10.1039/C39790000854.
44. FURQUIM NETO , J. Estudo De Propriedades Eletricas E Caracteristicas Fisico-Quimicas Do Polipirrol Obtido Por Sintese Fotoquimica. 2002.
45. ZHOU , M.; PAGELS , M.; GESCHKE , B.; et al. Electropolymerization Of Pyrrole And Electrochemical Study Of Polypyrrole. 5. Controlled Electrochemical Synthesis And Solid-State Transition Of Well-Defined Polypyrrole Variants. *J. Phys. Chem. B* 2002; 106(39):10065–10073. doi:10.1021/jp0210778.
46. WANG , Y.; CHEN , K. S.; MISHLER , J.; et al. A Review Of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications, And Needs On Fundamental Research. *Appl. Energy* 2011; 88(4):981–1007. doi:10.1016/j.apenergy.2010.09.030.
47. GEETHA , S.; RAO , C. R. K.; VIJAYAN , M.; et al. Biosensing And Drug Delivery By Polypyrrole. *Anal. Chim. Acta* 2006; 568(1–2):119–

125. doi:10.1016/j.aca.2005.10.011.
48. SINGH , M.; KATHUROJU , P. K.; JAMPANA , N. Polypyrrole Based Amperometric Glucose Biosensors. *Sensors Actuators B Chem.* 2009; 143(1):430–443. doi:10.1016/j.snb.2009.09.005.
49. KANETO , K.; YOSHINO , K.; INUIISHI , Y. Electrical And Optical Properties Of Polythiophene Prepared By Electrochemical Polymerization. *Solid State Commun.* 1983; 46(5):389–391. doi:10.1016/0038-1098(83)90454-4.
50. WALTMAN , R. J.; BARGON , J.; DIAZ , A. F. Electrochemical Studies Of Some Conducting Polythiophene Films. *J. Phys. Chem.* 1983; 87(8):1459–1463. doi:10.1021/j100231a035.
51. KANETO , K.; YOSHINO , K.; INUIISHI , Y. Characteristics Of Electro-Optic Device Using Conducting Polymers, Polythiophene And Polypyrrole Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1983; 22(Part 2, No. 7):L412–L414. doi:10.1143/JJAP.22.L412.
52. LECLERC , M.; FAID , K. Electrical And Optical Properties Of Processable Polythiophene Derivatives: Structure-Property Relationships. *Adv. Mater.* 1997; 9(14):1087–1094. doi:10.1002/adma.19970091404.
53. WANG , H.-J.; CHEN , C.-P.; JENG , R.-J. Polythiophenes Comprising Conjugated Pendants For Polymer Solar Cells: A Review. *Materials (Basel)*. 2014; 7(4):2411–2439. doi:10.3390/ma7042411.
54. KIM , Y.; COOK , S.; TULADHAR , S. M.; et al. A Strong Regioregularity Effect In Self-Organizing Conjugated Polymer Films And High-Efficiency Polythiophene:Fullerene Solar Cells. *Nat. Mater.* 2006; 5(3):197–203. doi:10.1038/nmat1574.
55. FACCHETTI , A. Polymer Donor–polymer Acceptor (All-Polymer) Solar Cells. *Mater. Today* 2013; 16(4):123–132. doi:10.1016/j.mattod.2013.04.005.
56. MARROCCHI , A.; LANARI , D.; FACCHETTI , A.; et al. Poly(3-Hexylthiophene): Synthetic Methodologies And Properties In Bulk Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* 2012; 5(9):8457. doi:10.1039/c2ee22129b.
57. NGUYEN , T.-P. Polymer-Based Nanocomposites For Organic Optoelectronic Devices. A Review. *Surf. Coatings Technol.* 2011; 206(4):742–752. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.07.010.

58. DAS , S.; CHATTERJEE , D. P.; GHOSH , R.; et al. Water Soluble Polythiophenes: Preparation And Applications. *RSC Adv.* 2015; 5(26):20160–20177. doi:10.1039/C4RA16496B.
59. BECK , F.; BARSCH , U. The Role Of Water In The Electrodeposition And Doping Of Polythiophene And Two Of Its Derivatives. *Die Makromol. Chemie* 1993; 194(10):2725–2739. doi:10.1002/macp.1993.021941008.
60. JEFFRIES-EL , M.; MCCULLOUGH , R. D. Dong, S Zhang, W. In: Skotheim TA, Reynolds JR, orgs. Third Edit. New York: CRC Press; 2006:348–396.
61. PANG , Y.; LI , X.; DING , H.; et al. Electropolymerization Of High Quality Electrochromic Poly(3-Alkyl-Thiophene)S Via A Room Temperature Ionic Liquid. *Electrochim. Acta* 2007; 52(20):6172–6177. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.015.
62. KEKUDA , D.; LIN , H.-S.; CHYI WU , M.; et al. The Effect Of Solvent Induced Crystallinity Of Polymer Layer On Poly(3-Hexylthiophene)/C70 Bilayer Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2011; 95(2):419–422. doi:10.1016/j.solmat.2010.05.055.
63. BKAKRI , R.; SAYARI , A.; SHALAN , E.; et al. Effects Of The Graphene Doping Level On The Optical And Electrical Properties Of ITO/P3HT:Graphene/Au Organic Solar Cells. *Superlattices Microstruct.* 2014; 76:461–471. doi:10.1016/j.spmi.2014.10.016.
64. KANG , C.; KIM , S.; HONG , Y.; et al. Frequency Analysis On Poly(3-Hexylthiophene) Rectifier Using Impedance Spectroscopy. *Thin Solid Films* 2009; 518(2):889–892. doi:10.1016/j.tsf.2009.07.110.
65. HARIMA , Y.; JIANG , X.; PATIL , R.; et al. Influence Of Film Structure On Mobilities Of Charge Carriers In Conducting Polymers. *Electrochim. Acta* 2007; 52(28):8088–8095. doi:10.1016/j.electacta.2007.07.007.
66. BOIX , P. P.; AJURIA , J.; ETXEBARRIA , I.; et al. Kinetics Of Occupancy Of Defect States In Poly(3-Hexylthiophene):Fullerene Solar Cells. *Thin Solid Films* 2012; 520(6):2265–2268. doi:10.1016/j.tsf.2011.09.044.
67. RONCALI , J. Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach To Organic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* 2009; 42(11):1719–1730. doi:10.1021/ar900041b.
68. LANZI , M.; SALATELLI , E.; BENELLI , T.; et al. A Regioregular

- Polythiophene-Fullerene For Polymeric Solar Cells. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015; 132(25):n/a-n/a. doi:10.1002/app.42121.
69. DENNLER , G.; SCHARBER , M. C.; BRABEC , C. J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* 2009; 21(13):1323–1338. doi:10.1002/adma.200801283.
  70. DANG , M. T.; HIRSCH , L.; WANTZ , G. P3HT:PCBM, Best Seller In Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* 2011; 23(31):3597–3602. doi:10.1002/adma.201100792.
  71. BRADY , M. A.; SU , G. M.; CHABINYC , M. L. Recent Progress In The Morphology Of Bulk Heterojunction Photovoltaics. *Soft Matter* 2011; 7(23):11065. doi:10.1039/c1sm06147j.
  72. NARDES , A. M.; FERGUSON , A. J.; WOLFER , P.; et al. Free Carrier Generation In Organic Photovoltaic Bulk Heterojunctions Of Conjugated Polymers With Molecular Acceptors: Planar Versus Spherical Acceptors. *ChemPhysChem* 2014; 15(8):1539–1549. doi:10.1002/cphc.201301022.
  73. LOBEZ , J. M.; ANDREW , T. L.; BULOVIĆ , V.; et al. Improving The Performance Of P3HT–Fullerene Solar Cells With Side-Chain-Functionalized Poly(Thiophene) Additives: A New Paradigm For Polymer Design. *ACS Nano* 2012; 6(4):3044–3056. doi:10.1021/nn204589u.
  74. MCCULLOUGH , R. D.; LOWE , R. D.; JAYARAMAN , M.; et al. Design, Synthesis, And Control Of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-Alkylthiophenes). *J. Org. Chem.* 1993; 58(4):904–912. doi:10.1021/jo00056a024.
  75. AMOU , S.; HABA , O.; SHIRATO , K.; et al. Head-To-Tail Regioregularity Of Poly(3-Hexylthiophene) In Oxidative Coupling Polymerization With FeCl<sub>3</sub>. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1999; 37(13):1943–1948. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<1943::AID-POLA7>3.0.CO;2-X.
  76. FEAST , W. J.; TSIBOUKLIS , J.; POWWER , K. L.; et al. Synthesis, Processing And Material Properties Of Conjugated Polymers. *Polymer (Guildf)*. 1996; 37(22):5017–5047. doi:10.1016/0032-3861(96)00439-9.
  77. OTERO , T. F. Biomimetic Conducting Polymers: Synthesis, Materials, Properties, Functions, And Devices. *Polym. Rev.* 2013; 53(3):311–351. doi:10.1080/15583724.2013.805772.
  78. GAUDOIN , R.; BURKE , K. Lack Of Hohenberg-Kohn Theorem For Excited States. *Phys. Rev. Lett.* 2004; 93(17):173001.

doi:10.1103/PhysRevLett.93.173001.

79. KABASAKALOGLU , M.; KIYAK , T.; TOPRAK , H.; et al. Electrochemical Properties Of Polythiophene Depending On Preparation Conditions. *Appl. Surf. Sci.* 1999; 152(1–2):115–125. doi:10.1016/S0169-4332(99)00307-4.
80. ALVES , M. R. de A.; CALADO , H. D. R.; MATENCIO , T.; et al. Oligômeros E Polímeros Derivados Do Tiofeno: Síntese E Aplicações. *Quim. Nova* 2010; 33(10):2165–2175. doi:10.1590/S0100-40422010001000029.
81. MAIA , D. J.; DE PAOLI , M.-A.; ALVES , O. L.; et al. Síntese De Polímeros Condutores Em Matrizes Sólidas Hospedeiras. *Quim. Nova* 2000; 23(2):204–215. doi:10.1590/S0100-40422000000200011.
82. YAO , Y.; HOU , J.; XU , Z.; et al. Effects Of Solvent Mixtures On The Nanoscale Phase Separation In Polymer Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2008; 18(12):1783–1789. doi:10.1002/adfm.200701459.
83. KAERIYAMA , K. Conductive Polymers: Synthesis And Electrical Properties. In: Nalwa HS, org. 2nd ed. Wiley; 1997:888.
84. BERKES , B. B.; BANDARENKA , A. S.; INZELT , G. Electropolymerization: Further Insight Into The Formation Of Conducting Polyindole Thin Films. *J. Phys. Chem. C* 2015; 119(4):1996–2003. doi:10.1021/jp512208s.
85. WALTMAN , R. J.; BARGON , J.; CHEMIE , P.; et al. Electrically Conducting Polymers: A Review Of The Electropolymerization Reaction, Of The Effects Of Chemical Structure On Polymer Film Properties, And Of Applications Towards Technology. *Can. J. Chem.* 1986; 64(1):76–95. doi:10.1139/v86-015.
86. ASAVAPIRIYANONT , S.; CHANDLER , G. K.; GUNAWARDENA , G. A.; et al. The Electrodeposition Of Polypyrrole Films From Aqueous Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1984; 177(1–2):229–244. doi:10.1016/0022-0728(84)80225-9.
87. CHAO , F.; COSTA , M.; TIAN , C. Different Steps In Electrodeposition Of Poly(3-Methylthiophene) Films On Platinum Electrodes Studied By Ellipsometry, SEM And AFM Techniques. *Synth. Met.* 1993; 53(2):127–147. doi:10.1016/0379-6779(93)90885-Z.
88. SABOURAUD , G.; SADKI , S.; BRODIE , N. The Mechanisms Of Pyrrole Electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* 2000; 29(5):283–293.

doi:10.1039/a807124a.

89. YANG , Y.; LI , S.; YANG , W.; et al. In Situ Polymerization Deposition Of Porous Conducting Polymer On Reduced Graphene Oxide For Gas Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014; 6(16):13807–13814. doi:10.1021/am5032456.
90. ZHENG , W.; RAZAL , J. M.; SPINKS , G. M.; et al. The Role Of Unbound Oligomers In The Nucleation And Growth Of Electrodeposited Polypyrrole And Method For Preparing High Strength, High Conductivity Films. *Langmuir* 2012; 28(29):10891–10897. doi:10.1021/la301701g.
91. SUAREZ-HERRERA , M. F.; FELIU , J. M. Polymerization Of Polypyrrole On Single Crystal Platinum Electrodes: A Surface Structure Sensitive Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008; 10(46):7022–7030. doi:10.1039/b812323c.
92. KIM , Y.-T.; COLLINS , R. W.; VEDAM , K.; et al. Real Time Spectroscopic Ellipsometry: In Situ Characterization Of Pyrrole Electropolymerization. *J. Electrochem. Soc.* 1991; 138(11):3266–3275. doi:10.1149/1.2085401.
93. GENIES , E. M.; BIDAN , G.; DIAZ , A. F. Spectroelectrochemical Study Of Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem.* 1983; 149(1–2):101–113. doi:10.1016/S0022-0728(83)80561-0.
94. DIAZ , A. F.; KANAZAWA , K. K.; GARDINI , G. P. Electrochemical Polymerization Of Pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979; (14):635–636. doi:10.1039/C39790000635.
95. K.J.KIM; SONG , H. S.; J.D.KIM. Mechanism Of Electropolymerization Of Pyrrole In Acidic Aqueous Solutions.Pdf. *Bull.Korean Chem* 1988; 9(4):248–251.
96. TAKAKUBO , M. Molecular Orbital Study Of The Initial Processes In The Electrochemical Polymerizations Of Pyrrole, Thiophene And Furan. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989; 258(2):303–311. doi:10.1016/0022-0728(89)85116-2.
97. CHEN , D.; ZHANG , H.; LIU , Y.; et al. Graphene And Its Derivatives For The Development Of Solar Cells, Photoelectrochemical, And Photocatalytic Applications. *Energy Environ. Sci.* 2013; 6(5):1362. doi:10.1039/c3ee23586f.
98. BONACCORSO , F.; SUN , Z.; HASAN , T.; et al. Graphene Photonics And Optoelectronics. 2010; 4(August):611–622.

doi:10.1038/nphoton.2010.186.

99. GRANDE , L.; CHUNDI , V. T.; WEI , D.; et al. Graphene For Energy Harvesting/Storage Devices And Printed Electronics. *Particuology* 2012; 10(1):1–8. doi:10.1016/j.partic.2011.12.001.
100. KRISHNAN , A.; DUJARDIN , E.; TREACY , M. M. J.; et al. Graphitic Cones And The Nucleation Of Curved Carbon Surfaces. 1997; 388(6641):451–454.
101. SINGH , V.; JOUNG , D.; ZHAI , L.; et al. Graphene Based Materials: Past, Present And Future. *Prog. Mater. Sci.* 2011; 56(8):1178–1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
102. ROY-MAYHEW , J. D.; BOZYM , D. J.; PUNCKT , C.; et al. Functionalized Graphene As A Catalytic Counter Electrode In Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* 2010; 4(10):6203–6211. doi:10.1021/nn1016428.
103. MORAES , F. C.; FREITAS , R. G.; PEREIRA , R.; et al. Coupled Electronic And Morphologic Changes In Graphene Oxide Upon Electrochemical Reduction. *Carbon N. Y.* 2015; 91:11–19. doi:10.1016/j.carbon.2015.04.038.
104. ZHANG , Y.; TANG , T.-T.; GIRIT , C.; et al. Direct Observation Of A Widely Tunable Bandgap In Bilayer Graphene. *Nature* 2009; 459(7248):820–3. doi:10.1038/nature08105.
105. WANG , Y.; WANG , X.; ANTONIETTI , M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride As A Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry To Multipurpose Catalysis To Sustainable Chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2012; 51(1):68–89. doi:10.1002/anie.201101182.
106. ONG , W.-J. J.; TAN , L.-L. L.; NG , Y. H.; et al. Graphitic Carbon Nitride (G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts For Artificial Photosynthesis And Environmental Remediation: Are We A Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem. Rev.* 2016; 116(12):7159–7329. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00075.
107. ZHANG , Y.; LIU , J.; WU , G.; et al. Porous Graphitic Carbon Nitride Synthesized Via Direct Polymerization Of Urea For Efficient Sunlight-Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *Nanoscale* 2012; 4(17):5300. doi:10.1039/c2nr30948c.
108. LIEBING , J. V. About Some Nitrogen Compounds. *Ann. Pharm.* 1834;

- 10(10):10.
109. MARTÍNEZ , P. H.; HULTZSCH , K. C.; HAMPEL , F. Base-Catalysed Asymmetric Hydroamination/Cyclisation Of Aminoalkenes Utilising A Dimeric Chiral Diamidobinaphthyl Dilithium Salt. *Chem. Commun.* 2006; (21):2221–2223. doi:10.1039/B518360J.
  110. DONG , X.; CHENG , F. Recent Development In Exfoliated Two-Dimensional G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets For Photocatalytic Applications. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 2015; 3(47):23642–23652. doi:10.1039/c5ta07374j.
  111. SUN , H.; ZHOU , X.; ZHANG , H.; et al. An Efficient Exfoliation Method To Obtain Graphitic Carbon Nitride Nanosheets With Superior Visible-Light Photocatalytic Activity. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017; 42(12):7930–7937. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.12.080.
  112. SHE , X.; XU , H.; XU , Y.; et al. Exfoliated Graphene-Like Carbon Nitride In Organic Solvents: Enhanced Photocatalytic Activity And Highly Selective And Sensitive Sensor For The Detection Of Trace Amounts Of Cu<sup>2+</sup>. *J. Mater. Chem. A* 2014; 2(8):2563. doi:10.1039/c3ta13768f.
  113. LIN , Z.; WANG , X. Nanostructure Engineering And Doping Of Conjugated Carbon Nitride Semiconductors For Hydrogen Photosynthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2013; 52(6):1735–1738. doi:10.1002/anie.201209017.
  114. COUTINHO , D. J. Estudo E Caracterização De Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPV) Baseados Em Heterojunção De Volume. 2011.
  115. NODARI , F. M. Propriedades Opto-Elétricas De Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos Em Bicamadas. 2005.
  116. KOOISTRA , F. B.; KNOL , J.; KASTENBERG , F.; et al. Increasing The Open Circuit Voltage Of Bulk-Heterojunction Solar Cells By Raising The LUMO Level Of The Acceptor. *Org. Lett.* 2007; 9(4):551–4. doi:10.1021/ol062666p.
  117. HALPER , M.; GROUP , J. E.-M. N.; 2006 , undefined. Supercapacitors: A Brief Overview. Virginia, USA: The Mitre Corporation; 2006.
  118. YU , Z.; TETARD , L.; ZHAI , L.; et al. Supercapacitor Electrode Materials: Nanostructures From 0 To 3 Dimensions. *Energy Environ. Sci.* 2014; 8(3):702–730. doi:10.1039/C4EE03229B.

119. SUN , Y.; WU , Q.; SHI , G. Supercapacitors Based On Self-Assembled Graphene Organogel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011; 13(38):17249–54. doi:10.1039/c1cp22409c.
120. WANG , G.; ZHANG , L.; ZHANG , J. A Review Of Electrode Materials For Electrochemical Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 2012; 41(2):797–828. doi:10.1039/c1cs15060j.
121. INZELT , G. Rise And Rise Of Conducting Polymers. *J. Solid State Electrochem.* 2011. doi:10.1007/s10008-011-1338-3.
122. RAMYA , R.; SIVASUBRAMANIAN , R.; SANGARANARAYANAN , M. V. Conducting Polymers-Based Electrochemical Supercapacitors-Progress And Prospects. *Electrochim. Acta* 2013; 101(SI):109–129. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.116.
123. HEINZE , J.; FRONTANA-URIBE , B. a; LUDWIGS , S. Electrochemistry Of Conducting Polymers--Persistent Models And New Concepts. *Chem. Rev.* 2010; 110(8):4724–71. doi:10.1021/cr900226k.
124. CHRISTINELLI , W. A.; GONÇALVES , R.; PEREIRA , E. C. Optimization Of Electrochemical Capacitor Stability Of Poly(O-Methoxyaniline)-Poly(3-Thiophene Acetic Acid) Self-Assembled Films. *Electrochim. Acta* 2016; 196:741–748. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.187.
125. CHRISTINELLI , W. A.; GONÇALVES , R.; PEREIRA , E. C. A New Generation Of Electrochemical Supercapacitors Based On Layer-By-Layer Polymer Films. *J. Power Sources* 2016; 303:73–80. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.077.
126. GONÇALVES , R.; CHRISTINELLI , W. A. A.; TRENCH , A. B. B.; et al. Properties Improvement Of Poly(O-Methoxyaniline) Based Supercapacitors: Experimental And Theoretical Behaviour Study Of Self-Doping Effect. *Electrochim. Acta* 2017; 228:57–65. doi:10.1016/j.electacta.2016.12.188.
127. ALVES , A. P. P.; KOIZUMI , R.; SAMANTA , A.; et al. One-Step Electrodeposited 3D-Ternary Composite Of Zirconia Nanoparticles, RGO And Polypyrrole With Enhanced Supercapacitor Performance. *Nano Energy* 2017; 31:225–232. doi:10.1016/j.nanoen.2016.11.018.
128. BAI , M.-H. H.; BIAN , L.-J. J.; SONG , Y.; et al. Electrochemical Codeposition Of Vanadium Oxide And Polypyrrole For High-Performance Supercapacitor With High Working Voltage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*

- 2014; 6(15):12656–12664. doi:10.1021/am502630g.
129. LEE , H.; KIM , H.; CHO , M. S.; et al. Fabrication Of Polypyrrole (PPy)/Carbon Nanotube (CNT) Composite Electrode On Ceramic Fabric For Supercapacitor Applications. *Electrochim. Acta* 2011; 56(22):7460–7466. doi:10.1016/j.electacta.2011.06.113.
  130. SONG , K. T.; LEE , J. Y.; KIM , H. D.; et al. Solvent Effects On The Characteristics Of Soluble Polypyrrole. *Synth. Met.* 2000; 110(1):57–63. doi:10.1016/S0379-6779(99)00267-2.
  131. LEE , G. J.; LEE , S. H.; AHN , K. S.; et al. Synthesis And Characterization Of Soluble Polypyrrole With Improved Electrical Conductivity. *Polymer (Guildf)*. 2002:2583–2590. doi:10.1002/app.10281.
  132. ZHANG , F.; XIAO , F.; DONG , Z. H.; et al. Synthesis Of Polypyrrole Wrapped Graphene Hydrogels Composites As Supercapacitor Electrodes. *Electrochim. Acta* 2013; 114:125–132. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.153.
  133. ZHOU , H.; HAN , G.; XIAO , Y.; et al. Facile Preparation Of Polypyrrole/Graphene Oxide Nanocomposites With Large Areal Capacitance Using Electrochemical Codeposition For Supercapacitors. *J. Power Sources* 2014; 263:259–267. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.039.
  134. ZHOU , H.; HAN , G. One-Step Fabrication Of Heterogeneous Conducting Polymers-Coated Graphene Oxide/Carbon Nanotubes Composite Films For High-Performance Supercapacitors. *Electrochim. Acta* 2016; 192:448–455. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.015.
  135. GUAN , B.; SHAN , Q. Y.; CHEN , H.; et al. Morphology Dependent Supercapacitance Of Nanostructured NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> On Graphitic Carbon Nitride. *Electrochim. Acta* 2016; 200:239–246. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.175.
  136. LI , Z.; WU , L.; WANG , L.; et al. Nickel Cobalt Sulfide Nanosheets Uniformly Anchored On Porous Graphitic Carbon Nitride For Supercapacitors With High Cycling Performance. *Electrochim. Acta* 2017; 231:617–625. doi:10.1016/j.electacta.2017.02.087.
  137. SHAN , Q. Y.; GUO , X. L.; DONG , F.; et al. Single Atom (K/Na) Doped Graphitic Carbon Nitride@MnO<sub>2</sub> As An Efficient Electrode Material For Supercapacitor. *Mater. Lett.* 2017; 202:103–106. doi:10.1016/j.matlet.2017.05.061.
  138. TAHIR , M.; CAO , C.; BUTT , F. K.; et al. Tubular Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A

- Prospective Material For Energy Storage And Green Photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* 2013; 1(44):13949. doi:10.1039/c3ta13291a.
139. TAHIR , M.; CAO , C.; MAHMOOD , N.; et al. Multifunctional G-C 3 N 4 Nanofibers: A Template-Free Fabrication And Enhanced Optical, Electrochemical, And Photocatalyst Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014; 6(2):1258–1265. doi:10.1021/am405076b.
  140. OLDHAM , K. B.; MYLAND , J. C. Electrochemistry With Periodic Signals. In: 2nd ed. United Kingdom: Wiley; 1994:357–393.
  141. ALOUI , W.; LTAIEF , A.; BOUAZIZI , A. Electrical Impedance Studies Of Optimized Standard P3HT:PC70BM Organic Bulk Heterojunctions Solar Cells. *Superlattices Microstruct.* 2014; 75:416–423. doi:10.1016/j.spmi.2014.07.051.
  142. RANGLES , J. E. B. Kinetics Of Rapid Electrode Reactions. *Discuss. Faraday Soc.* 1947; 1:11. doi:10.1039/df9470100011.
  143. MEYERS , J. P.; DOYLE , M.; DARLING , R. M.; et al. The Impedance Response Of A Porous Electrode Composed Of Intercalation Particles. *J. Electrochem. Soc.* 2000; 147(8):2930. doi:10.1149/1.1393627.
  144. SCHLESINGER , M. ORG. Modern Aspects Of Electrochemistry, Number 43. New York, NY: Springer New York; 2009.
  145. DE LEVIE , R. The Influence Of Surface Roughness Of Solid Electrodes On Electrochemical Measurements. *Electrochim. Acta* 1965; 10(2):113–130. doi:10.1016/0013-4686(65)87012-8.
  146. DE LEVIE , R. Fractals And Rough Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1990; 281(1–2):1–21. doi:10.1016/0022-0728(90)87025-F.
  147. SHOAR ABOUZARI , M. R.; BERKEMEIER , F.; SCHMITZ , G.; et al. On The Physical Interpretation Of Constant Phase Elements. *Solid State Ionics* 2009; 180(14–16):922–927. doi:10.1016/j.ssi.2009.04.002.
  148. SADKOWSKI , A. On The Ideal Polarisability Of Electrodes Displaying Cpe-Type Capacitance Dispersion. *J. Electroanal. Chem.* 2000; 481(2):222–226. doi:10.1016/S0022-0728(99)00480-5.
  149. LÁNG , G.; HEUSLER , K. ; SADKOWSKI , A. Comments On The Ideal Polarisability Of Electrodes Displaying Cpe-Type Capacitance Dispersion. *J. Electroanal. Chem.* 2000; 481(2):227–229. doi:10.1016/S0022-0728(99)00480-5.

150. ZOLTOWSKI , P. Comments On The Paper ‘On The Ideal Polarisability Of Electrodes Displaying Cpe-Type Capacitance Dispersion’ By A. Sadkowski. *J. Electroanal. Chem.* 2000; 481(2):230–231. doi:10.1016/S0022-0728(99)00482-9.
151. SADKOWSKI , A. Response To The ‘Comments On The Ideal Polarisability Of Electrodes Displaying Cpe-Type Capacitance Dispersion’ By G. Láng, K.E. Heusler. *J. Electroanal. Chem.* 2000; 481(2):232–236. doi:10.1016/S0022-0728(99)00483-0.
152. ZOLTOWSKI , P. On The Electrical Capacitance Of Interfaces Exhibiting Constant Phase Element Behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 1998; 443(1):149–154. doi:10.1016/S0022-0728(97)00490-7.
153. LÁNG , G.; HEUSLER , K. E. Remarks On The Energetics Of Interfaces Exhibiting Constant Phase Element Behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 1998; 457(1–2):257–260. doi:10.1016/S0022-0728(98)00301-5.
154. GONÇALVES , R. Estudo Do Envelhecimento Eletroquímico De Filmes De Poli(3-Hexiltiofeno). 2014.
155. BISQUERT , J.; GARCIA-BELMONTE , G.; FABREGAT-SANTIAGO , F.; et al. Theoretical Models For Ac Impedance Of Finite Diffusion Layers Exhibiting Low Frequency Dispersion. *J. Electroanal. Chem.* 1999; 475(2):152–163. doi:10.1016/S0022-0728(99)00346-0.
156. BISQUERT , J.; COMPTE , A. Theory Of The Electrochemical Impedance Of Anomalous Diffusion. *J. Electroanal. Chem.* 2001; 499(1):112–120. doi:10.1016/S0022-0728(00)00497-6.
157. BONDARENKO , A. S.; RAGOISHA , G. a. Variable Mott-Schottky Plots Acquisition By Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Solid State Electrochem.* 2005; 9(12):845–849. doi:10.1007/s10008-005-0025-7.
158. ALBERY , W. J.; O’SHEA , G. J.; SMITH , A. L. Interpretation And Use Of Mott-Schottky Plots At The Semiconductor/Electrolyte Interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996; 92(20):4083. doi:10.1039/ft9969204083.
159. GARCIA-BELMONTE , G.; MUNAR , A.; BAREA , E. M.; et al. Charge Carrier Mobility And Lifetime Of Organic Bulk Heterojunctions Analyzed By Impedance Spectroscopy. *Org. Electron.* 2008; 9(5):847–851. doi:10.1016/j.orgel.2008.06.007.
160. GARCIA-BELMONTE , G.; BOIX , P. P.; BISQUERT , J.; et al. Simultaneous Determination Of Carrier Lifetime And Electron Density-

- Of-States In P3HT:PCBM Organic Solar Cells Under Illumination By Impedance Spectroscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2010; 94(2):366–375. doi:10.1016/j.solmat.2009.10.015.
161. VARELA , H.; MALTA , M.; TORRESI , R. M. Técnicas In Situ De Baixo Custo Em Eletroquímica: A Microbalança A Cristal De Quartzzo. *Quim. Nova* 2000; 23(5):664–679. doi:10.1590/S0100-40422000000500016.
  162. FUKUI , M. Tecnicas De Microscopia De Tunelamento De Eletrons (MTE) E Microscopia De Força Atomica (MFA) Aplicadas Ao Estudo Desuperficies De Grafite E Diamante. 1992.
  163. STROSCIO , J. A.; KAISER , W. J. Scanning Tunneling Microscopy. In: Neddermeyer H, org. vol 6. Dordrecht: Springer Netherlands; 1993.
  164. WOMELSDORF , J. F.; SAWAMURA , M.; ERMLER , W. C. Scanning Tunneling Microscopy: A Critical View Of Tip Participation. *Surface Science Letters* 1991; **241**(1–2):L11–L15.
  165. VERDE , M.; PEITEADO , M.; CABALLERO , a C.; et al. Electrophoretic Deposition Of Transparent ZnO Thin Films From Highly Stabilized Colloidal Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 2011; (1). doi:10.1016/j.jcis.2011.09.039.
  166. FEENSTRA , R.; STROSCIO , J.; TERSOFF , J.; et al. Atom-Selective Imaging Of The GaAs(110) Surface. *Phys. Rev. Lett.* 1987; 58(12):1192–1195. doi:10.1103/PhysRevLett.58.1192.
  167. CHEN , S.; HWUANG , C.; TU , H.; et al. In Situ STM Study Of The Adsorption And Electropolymerization Of O-, M-, And P-Ethylaniline Molecules On Au(111) Electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010; 12(32):9276. doi:10.1039/b924035g.
  168. CHEN , S.; TU , H.; WU , C.; et al. In Situ STM Elucidation Of The Adsorption And Polymerization Of Alkyl Ring-Substituted Aniline On Au(111) Electrode. *J. Phys. Chem. C* 2010; 114(18):8493–8499. doi:10.1021/jp101313e.
  169. CHEN , C. J. Introduction To Scanning Tunneling Microscopy. Second Edi. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS; 2007.
  170. TSURUOKA , T.; TACHIKAWA , N.; USHIODA , S.; et al. Local Electronic Structures Of GaMnAs Observed By Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2002; 81(15):2800. doi:10.1063/1.1512953.

171. SILIEN , C.; PRADHAN , N. A.; HO , W.; et al. Influence Of Adsorbate-Substrate Interaction On The Local Electronic Structure Of C60 Studied By Low-Temperature STM. *Phys. Rev. B* 2004; 69(11):115434. doi:10.1103/PhysRevB.69.115434.
172. DÍAZ , R.; JOIRET , S.; CUESTA , Á.; et al. Electrochemically Grown Tin Oxide Thin Films: In Situ Characterization Of Electronic Properties And Growth Mechanism. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108(24):8173–8181. doi:10.1021/jp037530c.
173. YAKUSHI , K.; LAUCLAN , L. J.; CLARKE , T. C.; et al. Optical Study Of Polypyrrole Perchlorate. *J. Chem. Phys.* 1983; 79(10):4774–4778. doi:10.1063/1.445621.
174. SANTOS , M. J. L. J. L.; BROLO , A. G. G.; GIROTTO , E. M. M. Study Of Polaron And Bipolaron States In Polypyrrole By In Situ Raman Spectroelectrochemistry. *Electrochim. Acta* 2007; 52(20):6141–6145. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.070.
175. YANG , R.; SMYRL , W. H.; EVANS , D. F.; et al. Evolution Of Polypyrrole Band Structure: A Scanning Tunneling Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem.* 1992; 96(3):1428–1430. doi:10.1021/j100182a073.
176. LEVINE , I. *Quantum Chemistry*. 7 edition. Prentice Hall; 2013.
177. TSUNEDA , T. *Density Functional Theory In Quantum Chemistry*. In: First edit. Tokyo: Springer Japan; 2014:35–63.
178. FROESE FISCHER , C. General Hartree-Fock Program. *Comput. Phys. Commun.* 1987; 43(3):355–365. doi:10.1016/0010-4655(87)90053-1.
179. BORN , M.; OPPENHEIMER , R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* 1927; 389(20):457–484. doi:10.1002/andp.19273892002.
180. PERDEW , J. P.; JACKSON , K. A.; PEDERSON , M. R.; et al. Atoms, Molecules, Solids, And Surfaces: Applications Of The Generalized Gradient Approximation For Exchange And Correlation. *Phys. Rev. B* 1992; 46(11):6671–6687. doi:10.1103/PhysRevB.46.6671.
181. SCHMIDT , J. A.; KOEHN , R. E.; PAPPENFUS , T. M.; et al. PBC-DFT : An Efficient Method To Calculate Energy Band Gaps Of Conducting Polymers Used In Solar Cells. 2010.
182. SMITH , J.; COX , P.; RATCLIFFE , N. M.; et al. Conducting Polymers As Coatings: Electrochemical And Density Functional Theory Investigations Of The Polymerisation. *Transactions of the Institute of*

183. EHSANI , A.; BABAEI , F.; MOSTAANZADEH , H. Electrochemical And Optical Investigation Of Conductive Polymer And MWCNT Nanocomposite Film. *J. Braz. Chem. Soc.* 2014; 26(2):331–337. doi:10.5935/0103-5053.20140284.
184. SHIRANI IL BEIGI , H.; JAMEH-BOZORGH , S. Theoretical Study On The Electronic, Structural, Properties And Reactivity Of A Series Of Mono-, Di-, Tri- And Tetrachlorothiophenes As Well As Corresponding Radical Cation Forms As Monomers For Conducting Polymers. *Chem. Cent. J.* 2011; 5:13. doi:10.1186/1752-153X-5-13.
185. RUNGE , E.; GROSS , E. K. U. Density-Functional Theory For Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* 1984; 52(12):997–1000. doi:10.1103/PhysRevLett.52.997.
186. BRUNAUER , S.; EMMETT , P. H.; TELLER , E. Adsorption Of Gases In Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938; 60(2):309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
187. DE FREITAS , J. N.; MAMO , M. A.; MAUBANE , M.; et al. Nanocomposites Of Gold And Poly(3-Hexylthiophene) Containing Fullerene Moieties: Synthesis, Characterization And Application In Solar Cells. *J. Power Sources* 2012; 215:99–108. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.066.
188. KARIM , M. R. Synthesis And Characterizations Of Poly(3-Hexylthiophene) And Modified Carbon Nanotube Composites. *J. Nanomater.* 2012; 2012:1–8. doi:10.1155/2012/174353.
189. HUMMERS , W. S.; OFFEMAN , R. E. Preparation Of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958; 80(6):1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017.
190. HWANG , B.-J.; SANTHANAM , R.; LIN , Y.-L. Evaluation Of Structure, Nucleation And Growth Mechanism Of Electropolymerized Polypyrrole On Highly Oriented Pyrolytic Graphite Electrode. *Electroanalysis* 2003; 15(2):115–120. doi:10.1002/elan.200390011.
191. JENKINS , S. J. Aromatic Adsorption On Metals Via First-Principles Density Functional Theory. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2009; 465(2110):2949–2976. doi:10.1098/rspa.2009.0119.
192. FAN , F.-R. F. In Situ Scanning Tunneling Microscopy Of Polycrystalline Platinum Electrodes Under Potential Control. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136(11):3216. doi:10.1149/1.2096428.

193. GARCÍA , R. Dynamic Atomic Force Microscopy Methods. *Surf. Sci. Rep.* 2002; 47(6–8):197–301. doi:10.1016/S0167-5729(02)00077-8.
194. YU , Z. Q.; WANG , C. M.; DU , Y.; et al. Reproducible Tip Fabrication And Cleaning For UHV STM. *Ultramicroscopy* 2008; 108(9):873–7. doi:10.1016/j.ultramic.2008.02.010.
195. ZAMBORINI , F. P.; CROOKS , R. M. In-Situ Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (ECSTM) Study Of Cyanide-Induced Corrosion Of Naked And Hexadecyl Mercaptan-Passivated Au(111). *Langmuir* 1997; 13(2):122–126. doi:10.1021/la960945n.
196. BASF. Electrophoretically Overcoatable Coatings Applied By Electrocoating. 1989:8.
197. SINNECKER , S.; RAJENDRAN , A.; KLAMT , A.; et al. Calculation Of Solvent Shifts On Electronic G-Tensors With The Conductor-Like Screening Model (COSMO) And Its Self-Consistent Generalization To Real Solvents (Direct COSMO-RS). *J. Phys. Chem. A* 2006; 110(6):2235–45. doi:10.1021/jp056016z.
198. ZHAO , J.; WU , L.; ZHAN , C.; et al. Overview Of Polymer Nanocomposites: Computer Simulation Understanding Of Physical Properties. *Polym. (United Kingdom)* 2017; 133:272–287. doi:10.1016/j.polymer.2017.10.035.
199. ALLOUCHE , A.-R. Gabedit--A Graphical User Interface For Computational Chemistry Softwares. *J. Comput. Chem.* 2011; 32(1):174–182. doi:10.1002/jcc.21600.
200. JAMES STEWART , S. C. C. MOPAC2016. 2016.
201. BONDI , A. Van Der Waals Volumes And Radii. *J. Phys. Chem.* 1964; 68(3):441–451. doi:10.1021/j100785a001.
202. WHITLEY , D. C. Van Der Waals Surface Graphs And Molecular Shape. *J. Math. Chem.* 1998; 23(3–4):377–397. doi:10.1023/A:1019137712057.
203. VAN DER SPOEL , D.; LINDAHL , E.; HESS , B.; et al. GROMACS: Fast, Flexible, And Free. *J. Comput. Chem.* 2005; 26(16):1701–1718. doi:10.1002/jcc.20291.
204. HUMPHREY , W.; DALKE , A.; SCHULTEN , K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph.* 1996; 14(1):33–38. doi:10.1016/0263-7855(96)00018-5.

205. TANGE , O. GNU Parallel 2018. First edit. Ole Tange; 2018.
206. KOHN , W.; SHAM , L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange And Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965; 140(4A):A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
207. TIRADO-RIVES , J.; JORGENSEN , W. L. Performance Of B3LYP Density Functional Methods For A Large Set Of Organic Molecules. *J. Chem. Theory Comput.* 2008; 4(2):297–306. doi:10.1021/ct700248k.
208. GORDON , M. S.; BINKLEY , J. S.; POPLE , J. A.; et al. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets For Second-Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* 1982; 104(10):2797–2803. doi:10.1021/ja00374a017.
209. NEESE , F. The ORCA Program System. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012; 2(1):73–78. doi:10.1002/wcms.81.
210. ZHOU , E.; CONG , J.; HASHIMOTO , K.; et al. Introduction Of A Conjugated Side Chain As An Effective Approach To Improving Donor–acceptor Photovoltaic Polymers. *Energy Environ. Sci.* 2012; 5(12):9756. doi:10.1039/c2ee23383e.
211. ZHUANG , L.; ZHOU , Q.; LU , J. Simultaneous Electrochemical–ESR–conductivity Measurements Of Polyaniline. *J. Electroanal. Chem.* 2000; 493(1–2):135–140. doi:10.1016/S0022-0728(00)00320-X.
212. FERNÁNDEZ , I.; TRUEBA , M.; NÚÑEZ , C. A.; et al. Some Features Of The Overoxidation Of Polypyrrole Synthesized On Austenitic Stainless Steel Electrodes In Aqueous Nitrate Solutions. *Surf. Coatings Technol.* 2005; 191(1):134–139. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.03.024.
213. DEBIEMME-CHOUVY , C.; TRAN , T. T. M. An Insight Into The Overoxidation Of Polypyrrole Materials. *Electrochem. commun.* 2008; 10(6):947–950. doi:10.1016/j.elecom.2008.04.024.
214. LEWIS , T. W.; WALLACE , G. G.; KIM , C. Y.; et al. Studies Of The Overoxidation Of Polypyrrole. *Synth. Met.* 1997; 84(1–3):403–404. doi:10.1016/S0379-6779(97)80803-X.
215. GONÇALVES , R.; CORREA , A. A. A.; PEREIRA , R.; et al. INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL AGING OF POLY(3-HEXILTIOPHENE) USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY. *Electrochim. Acta* 2016; 190:329–336. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.198.

216. GONÇALVES , R.; PEREIRA , E. C.; MARCHESI , L. F. The Overoxidation Of Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT) Thin Film: CV And EIS Measurements. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017;1983–1991. doi:10.20964/2017.03.44.
217. OMASTOVÁ , M.; PAVLINEC , J.; PIONTECK , J.; et al. Synthesis, Electrical Properties And Stability Of Polypyrrole-Containing Conducting Polymer Composites. *Polym. Int.* 1997; 43(2):109–116. doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199706)43:2<109::AID-PI707>3.0.CO;2-T.
218. LIM , J. Y.; PAIK , W.; YEO , I. A Study On Ion Transports And Growth Of Conducting Polypyrrole With Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Synth. Met.* 1995; 69:451–454.
219. HALLIDAY , D.; RESNICK , R. *Fundamentos De Física - Volume 3 - Eletromagnetismo*. 10<sup>a</sup> edição. São Paulo: LTC; 2009.
220. CORREA , A. A.; GONÇALVES , R.; PEREIRA , R.; et al. The Electropolymerization Of Several Poly(3-Methylthiophene) Films In The Same Used Solution And Its Consequence In Their Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017; 134(2). doi:10.1002/app.44368.
221. REFAEY , S. A. M.; SCHWITZGEBEL , G.; SCHNEIDER , O. Electrochemical Impedance Studies On Oxidative Degradation, Overoxidative Degradation, Deactivation And Reactivation Of Conducting Polymers. *Synth. Met.* 1999; 98(3):183–192. doi:10.1016/S0379-6779(98)00176-3.
222. GARCIA-BELMONTE , G.; BISQUERT , J. Impedance Analysis Of Galvanostatically Synthesized Polypyrrole Films. Correlation Of Ionic Diffusion And Capacitance Parameters With The Electrode Morphology. *Electrochim. Acta* 2002; 47(26):4263–4272. doi:10.1016/S0013-4686(02)00510-8.
223. BISQUERT , J.; BELMONTE , G. G.; SANTIAGO , F. F.; et al. Application Of A Distributed Impedance Model In The Analysis Of Conducting Polymer Films. *Electrochem. commun.* 2000; 2(8):601–605. doi:10.1016/S1388-2481(00)00089-8.
224. PAASCH , G. Complete Electrochemical Transmission Line Model For Conducting Polymers. *Synth. Met.* 2001; 119(1–3):233–234. doi:10.1016/S0379-6779(00)00865-1.
225. PAASCH , G. Transmission Line Description For Doped Conjugated Polymers With Polarons, Bipolarons And Counterions As Charged

- Species. *Electrochim. Acta* 2002; 47(13–14):2049–2053.  
doi:10.1016/S0013-4686(02)00072-5.
226. GMUCOVÁ , K.; NÁDAŽDY , V.; SCHAUER , F.; et al. Electrochemical Spectroscopic Methods For The Fine Band Gap Electronic Structure Mapping In Organic Semiconductors. *J. Phys. Chem. C* 2015; 119(28):15926–15934. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04378.
227. NÁDAŽDY , V.; SCHAUER , F.; GMUCOVÁ , K. Energy Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy For Electronic Structure Mapping In Organic Semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* 2014; 105(14):142109. doi:10.1063/1.4898068.
228. GREEN , M. A. Intrinsic Concentration, Effective Densities Of States, And Effective Mass In Silicon. *J. Appl. Phys.* 1990; 67(6):2944–2954. doi:10.1063/1.345414.
229. MIKALO , R. P.; APPEL , G.; HOFFMANN , P.; et al. Band Bending In Doped Conducting Polypyrrole: Interaction With Silver. *Synth. Met.* 2001; 122(2):249–261. doi:10.1016/S0379-6779(00)00331-3.
230. RAMMELT , U.; BISCHOFF , S.; SCHULZE , R.; et al. Semiconducting Properties Of Polypyrrole Films In Aqueous Solution. *J. Solid State Electrochem.* 1999; 3(7–8):406–411. doi:10.1007/s100080050174.
231. SCHWITZGEBEL , G.; MERL , N. An Ac Impedance Analysis Of Conducting Polymers. *Synth. Met.* 1991; 43(1–2):2975–2978. doi:10.1016/0379-6779(91)91219-Z.
232. SMYRL , W. H.; LIEN , M. Electrical And Electrochemical Properties Of Electronically Conducting Polymers. In: Dordrecht: Springer Netherlands; 1993:29–74.
233. GONÇALVES , R.; LIMA , T. M.; PAIXÃO , M. W.; et al. Pristine Carbon Nitride As Active Material For High-Performance Metal-Free Supercapacitors: Simple, Easy And Cheap. *RSC Adv.* 2018; 8(61):35327–35336. doi:10.1039/C8RA06656F.
234. PRASAD , P. B. V.; RAO , G. S. Powder XRD Study On Urea - Biuret (Habit Modifer) System. *Cryst. Res. Technol.* 1992; 27(7):K105–K107. doi:10.1002/crat.2170270725.
235. KEULEERS , R.; DESSEYN , H. O.; ROUSSEAU , B.; et al. Vibrational Analysis Of Urea. *J. Phys. Chem. A* 1999; 103(24):4621–4630. doi:10.1021/jp984180z.

236. PIASEK , Z.; URBANSKI , T. The Infra-Red Absorption Spectrum And Structure Of Urea. *Bull. L'Academie Pol. Des Sci.* 1962; X(3):113–120.
237. LIU , J.; ZHANG , T.; WANG , Z.; et al. Simple Pyrolysis Of Urea Into Graphitic Carbon Nitride With Recyclable Adsorption And Photocatalytic Activity. *J. Mater. Chem.* 2011; 21(38):14398. doi:10.1039/c1jm12620b.
238. ZHENG , Y.; ZHANG , Z.; LI , C. A Comparison Of Graphitic Carbon Nitrides Synthesized From Different Precursors Through Pyrolysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2017; 332:32–44. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.08.005.
239. KIM , M.; HWANG , S.; YU , J.-S. Novel Ordered Nanoporous Graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> As A Support For Pt–Ru Anode Catalyst In Direct Methanol Fuel Cell. *J. Mater. Chem.* 2007; 17(17):1656–1659. doi:10.1039/B702213A.
240. CHEMAT , F.; POUX , M. Microwave Assisted Pyrolysis Of Urea Supported On Graphite Under Solvent-Free Conditions. *Tetrahedron Lett.* 2001; 42(22):3693–3695. doi:10.1016/S0040-4039(01)00545-7.
241. WYNNE , A. M. The Thermal Decomposition Of Urea: An Undergraduate Thermal Analysis Experiment. *J. Chem. Educ.* 1987; 64(2):180. doi:10.1021/ed064p180.
242. ZHU , J.; XIAO , P.; LI , H.; et al. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, And Applications In Catalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014; 6(19):16449–16465. doi:10.1021/am502925j.
243. ROUQUEROL , F.; ROUQUEROL , J.; SING , K. Interpretation Of Physisorption Isotherms At The Gas–Solid Interface. In: Elsevier; 1999:93–115.
244. THOMMES , M.; KANEKO , K.; NEIMARK , A. V.; et al. Physisorption Of Gases, With Special Reference To The Evaluation Of Surface Area And Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015; 87(9–10). doi:10.1515/pac-2014-1117.
245. RAMYA , R.; SIVASUBRAMANIAN , R.; SANGARANARAYANAN , M. V. Conducting Polymers-Based Electrochemical Supercapacitors—Progress And Prospects. *Electrochim. Acta* 2013; 101:109–129. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.116.
246. TRASATTI , S.; KURZWEIL , P. Electrochemical Supercapacitors As Versatile Energy Stores. *Platin. Met. Rev.* 1994; 38(2):46–56.
247. KURZWEIL , P. Ac Impedance Spectroscopy – A Powerful Tool For The

- Characterization Of Materials And Electrochemical Power Sources. 14th Int. Semin. double layer Capacit. hybrid energy storage devices 2004:1–15.[http://www.hawaw.de/fileadmin/user\\_upload/Professoren/Kurzweil/PK\\_Florida2004.pdf](http://www.hawaw.de/fileadmin/user_upload/Professoren/Kurzweil/PK_Florida2004.pdf) Accessed.
248. TORREGROSSA , D.; TOGHILL , K. E.; AMSTUTZ , V.; et al. Macroscopic Indicators Of Fault Diagnosis And Ageing In Electrochemical Double Layer Capacitors. *J. Energy Storage* 2015; 2:8–24. doi:10.1016/j.est.2015.05.001.
  249. POPE , M. A.; KORKUT , S.; PUNCKT , C.; et al. Supercapacitor Electrodes Produced Through Evaporative Consolidation Of Graphene Oxide-Water-Ionic Liquid Gels. *J. Electrochem. Soc.* 2013; 160(10):A1653–A1660. doi:10.1149/2.017310jes.
  250. JAIDEV; JAFRI , R. I.; MISHRA , A. K.; et al. Polyaniline–MnO<sub>2</sub> Nanotube Hybrid Nanocomposite As Supercapacitor Electrode Material In Acidic Electrolyte. *J. Mater. Chem.* 2011; 21(44):17601. doi:10.1039/c1jm13191e.
  251. MAHESWARI , N.; MURALIDHARAN , G. Controlled Synthesis Of Nanostructured Molybdenum Oxide Electrodes For High Performance Supercapacitor Devices. *Appl. Surf. Sci.* 2017; 416:461–469. doi:10.1016/j.apsusc.2017.04.094.
  252. HUANG , C.; ZHANG , J.; YOUNG , N. P.; et al. Solid-State Supercapacitors With Rationally Designed Heterogeneous Electrodes Fabricated By Large Area Spray Processing For Wearable Energy Storage Applications. *Sci. Rep.* 2016; 6(1):25684. doi:10.1038/srep25684.
  253. SIMON , P.; GOGOTSI , Y. Materials For Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* 2008; 7(11):845–854. doi:10.1038/nmat2297.
  254. CHENG , M.; SUN , L.; BUJA , G.; et al. Advanced Electrical Machines And Machine-Based Systems For Electric And Hybrid Vehicles. *Energies* 2015; 8(12):9541–9564. doi:10.3390/en8099541.
  255. JEWELL , G. Permanent Magnet Machines And Actuators. In: Birmingham; 2009:11–18.
  256. ZHANG , L.; OU , M.; YAO , H.; et al. Enhanced Supercapacitive Performance Of Graphite-Like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Assembled With NiAl-Layered Double Hydroxide. *Electrochim. Acta* 2015; 186:292–301. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.192.

257. CHEN , Q.; ZHAO , Y.; HUANG , X.; et al. Three-Dimensional Graphitic Carbon Nitride Functionalized Graphene-Based High-Performance Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 2015; 3(13):6761–6766. doi:10.1039/c5ta00734h.
258. M SUBRAMANIYAM , C.; DESHMUKH , K. A.; TAI , Z.; et al. 2D Layered Graphitic Carbon Nitride Sandwiched With Reduced Graphene Oxide As Nanoarchitected Anode For Highly Stable Lithium-Ion Battery. *Electrochim. Acta* 2017; 237:69–77. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.194.
259. XIONG , G.; MENG , C.; REIFENBERGER , R. G.; et al. A Review Of Graphene-Based Electrochemical Microsupercapacitors. *Electroanalysis* 2014; 26(1):30–51. doi:10.1002/elan.201300238.
260. JIANG , D.; XU , Q.; MENG , S.; et al. Construction Of Cobalt Sulfide/Graphitic Carbon Nitride Hybrid Nanosheet Composites For High Performance Supercapacitor Electrodes. *J. Alloys Compd.* 2017; 706:41–47. doi:10.1016/j.jallcom.2017.02.204.
261. ZHOU , S. X.; TAO , X. Y.; MA , J.; et al. Synthesis Of Flower-Like PANI/G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>nanocomposite As Supercapacitor Electrode. *Vacuum* 2018; 149:175–179. doi:10.1016/j.vacuum.2017.12.019.
262. CHEN , X.; ZHU , X.; XIAO , Y.; et al. PEDOT/G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>binary Electrode Material For Supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.* 2015; 743:99–104. doi:10.1016/j.jelechem.2015.02.004.
263. CHANG , X.; ZHAI , X.; SUN , S.; et al. MnO<sub>2</sub>/G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite With Highly Enhanced Supercapacitor Performance. *Nanotechnology* 2017; 28(13):135705. doi:10.1088/1361-6528/aa6107.
264. TURCU , R.; BRIE , M.; LEISING , G.; et al. FTIR Reflectance Studies Of Electrochemically Prepared Polypyrrole Films. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 1998; 67(3):283–287. doi:10.1007/s003390050772.
265. RODRÍGUEZ , I.; SCHARIFKER , B. R. R.; MOSTANY , J. In Situ FTIR Study Of Redox And Overoxidation Processes In Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem.* 2000; 491(1–2):117–125. doi:10.1016/s0022-0728(00)00194-7.
266. WEI , J.; HING , P.; MO , Z. Q. TEM, XPS And FTIR Characterization Of Sputtered Carbon Nitride Films. *Surf. Interface Anal.* 1999; 28(1):208–211. doi:10.1002/(SICI)1096-9918(199908)28:1<208::AID-SIA578>3.0.CO;2-8.

267. LIU , X.; ZHANG , J.; DI , J.; et al. Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheet As A Novel Sensing Platform For Electrochemical Determination Of Tryptophan. *J. Colloid Interface Sci.* 2017; 505:964–972. doi:10.1016/j.jcis.2017.05.119.
268. RODIL , S. E.; FERRARI , A. C.; ROBERTSON , J.; et al. Raman And Infrared Modes Of Hydrogenated Amorphous Carbon Nitride. *J. Appl. Phys.* 2001; 89(10):5425–5430. doi:10.1063/1.1365076.
269. MAZEIKIENE , R.; MALINAUSKAS , A. Kinetics Of The Electrochemical Degradation Of Polypyrrole. *Polym. Degrad. Stab.* 2002; 75(2):255–258. doi:10.1016/S0141-3910(01)00226-9.
270. GONÇALVES , R.; MORAES , F. C. C.; PEREIRA , E. C. C. Reduced Graphene Oxide Enhancing The Photoelectrochemical Properties Of Poly(3-Hexylthiophene). *Carbon N. Y.* 2016; 109:57–64. doi:10.1016/j.carbon.2016.07.041.
271. GUPTA , V.; MIURA , N. Electrochemically Deposited Polyaniline Nanowire's Network. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005; 8(12):A630. doi:10.1149/1.2087207.
272. OSAKA , T.; LIU , X.; NOJIMA , M.; et al. An Electrochemical Double Layer Capacitor Using An Activated Carbon Electrode With Gel Electrolyte Binder. *J. Electrochem. Soc.* 1999; 146(5):1724. doi:10.1149/1.1391833.
273. YU , L.; HU , L.; ANASORI , B.; et al. MXene-Bonded Activated Carbon As A Flexible Electrode For High-Performance Supercapacitors. *ACS Energy Lett.* 2018; 3(7):1597–1603. doi:10.1021/acsenergylett.8b00718.
274. HORNG , Y.-Y.; HSU , Y.-K.; GANGULY , A.; et al. Direct-Growth Of Polyaniline Nanowires For Enzyme-Immobilization And Glucose Detection. *Electrochem. commun.* 2009; 11(4):850–853. doi:10.1016/j.elecom.2009.02.010.
275. HORNG , Y.-Y.; LU , Y.-C.; HSU , Y.-K.; et al. Flexible Supercapacitor Based On Polyaniline Nanowires/Carbon Cloth With Both High Gravimetric And Area-Normalized Capacitance. *J. Power Sources* 2010; 195(13):4418–4422. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.046.
276. FAN , L.-Z. L.-Z.; HU , Y.-S. Y.-S.; MAIER , J.; et al. High Electroactivity Of Polyaniline In Supercapacitors By Using A Hierarchically Porous Carbon Monolith As A Support. *Adv. Funct. Mater.* 2007; 17(16):3083–3087. doi:10.1002/adfm.200700518.

277. GARCIA-BELMONTE , G.; BISQUERT , J.; PEREIRA , E. C.; et al. Anomalous Transport On Polymeric Porous Film Electrodes In The Dopant-Induced Insulator-To-Conductor Transition Analyzed By Electrochemical Impedance. *Appl. Phys. Lett.* 2001; 78(13):1885. doi:10.1063/1.1354671.
278. BISQUERT , J.; FABREGAT-SANTIAGO , F.; FERRIOLS , S.; et al. Doubling Exponent Models For The Analysis Of Porous Film Electrodes By Impedance . Relaxation Of TiO<sub>2</sub> Nanoporous In Aqueous Solution. 2000:2287–2298.
279. WANG , K.; HUANG , J.; WEI , Z. Conducting Polyaniline Nanowire Arrays For High Performance Supercapacitors. *J. Phys. Chem. C* 2010; 114(17):8062–8067. doi:10.1021/jp9113255.
280. LI , G.-R.; FENG , Z.-P.; ZHONG , J.-H.; et al. Electrochemical Synthesis Of Polyaniline Nanobelts With Predominant Electrochemical Performances. *Macromolecules* 2010; 43(5):2178–2183. doi:10.1021/ma902317k.
281. XUE , M.; LI , F.; ZHU , J.; et al. Structure-Based Enhanced Capacitance: In Situ Growth Of Highly Ordered Polyaniline Nanorods On Reduced Graphene Oxide Patterns. *Adv. Funct. Mater.* 2012; 22(6):1284–1290. doi:10.1002/adfm.201101989.
282. TREMEL , K.; LUDWIGS , S. Morphology Of P3HT In Thin Films In Relation To Optical And Electrical Properties. In: 2014:39–82.
283. PLIEGO JR , J. R. Modelos Contínuos Do Solvente: Fundamentos. *Quim. Nova* 2006; 29(3):535–542. doi:10.1590/S0100-40422006000300023.
284. CLARK , T.; CHANDRASEKHAR , J.; SPITZNAGEL , G. W.; et al. Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets For Anion Calculations. III. The 3-21+G Basis Set For First-Row Elements, Li-F. *J. Comput. Chem.* 1983; 4(3):294–301. doi:10.1002/jcc.540040303.



## APÊNDICE A

---

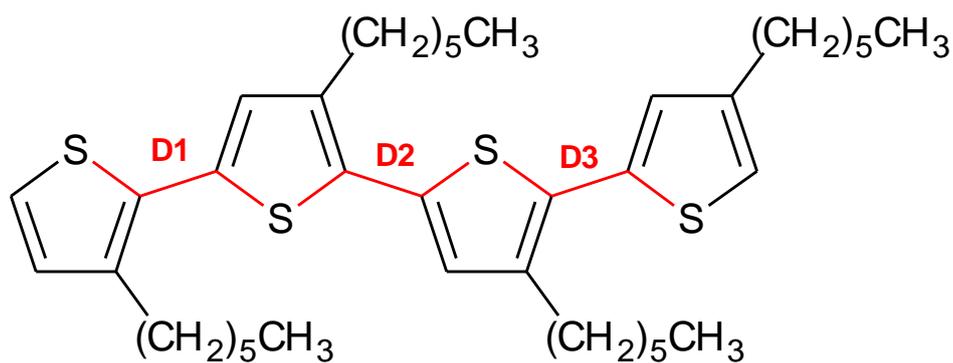


FIGURA AP.1 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HT-HT.

TABELA AP.1 – Ângulos diedro possíveis para acoplamento HT-HT-HT.

N°	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
1	HT	62	HT	62	HT	62
2	HT	62	HT	62	HT	304
3	HT	62	HT	304	HT	62
4	HT	62	HT	304	HT	304

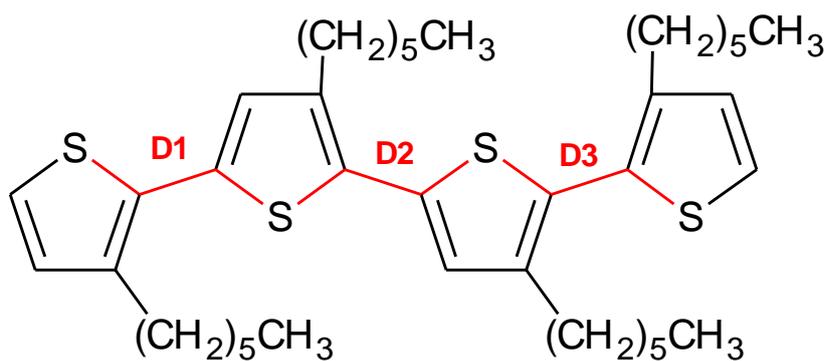


FIGURA AP.2 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HT-HH.

TABELA AP.2 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-HT-HH.

N°	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
5	HT	62	HT	62	HH	70
6	HT	62	HT	62	HH	282
7	HT	62	HT	304	HH	70
8	HT	62	HT	304	HH	282

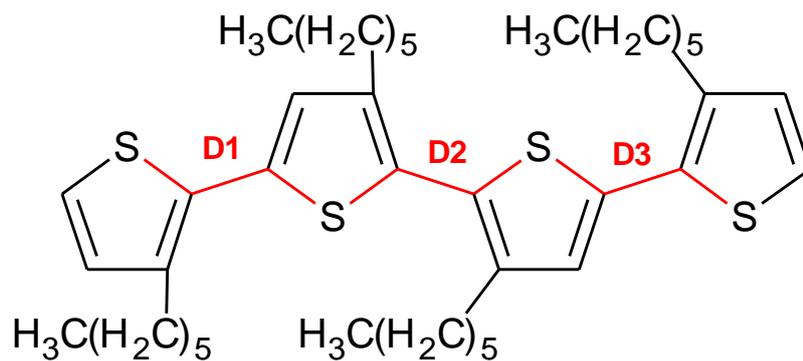


FIGURA AP.3 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HH-HT.

TABELA AP.3 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-HH-HT.

N°	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
9	HT	62	HH	70	HT	62
10	HT	62	HH	70	HT	304
11	HT	62	HH	282	HT	62
12	HT	62	HH	282	HT	304

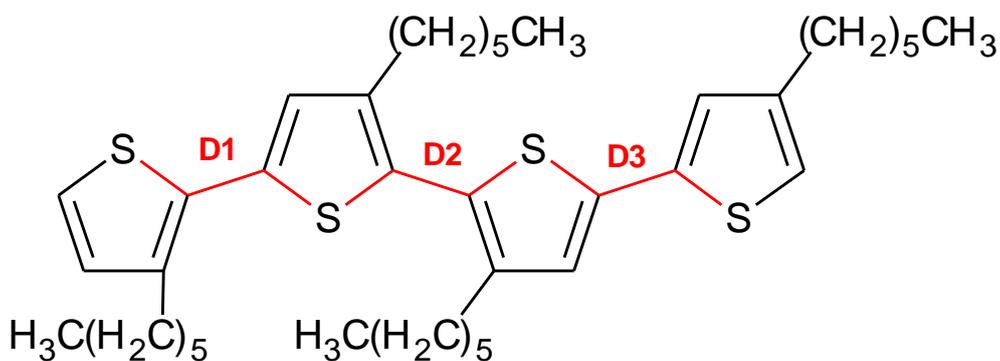


FIGURA AP.4 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-HH-TT.

TABELA AP.4 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-HH-TT.

N°	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
13	HT	62	HH	70	TT	45
14	HT	62	HH	70	TT	129
15	HT	62	HH	70	TT	230
16	HT	62	HH	70	TT	314
17	HT	62	HH	282	TT	45
18	HT	62	HH	282	TT	129
19	HT	62	HH	282	TT	230
20	HT	62	HH	282	TT	314

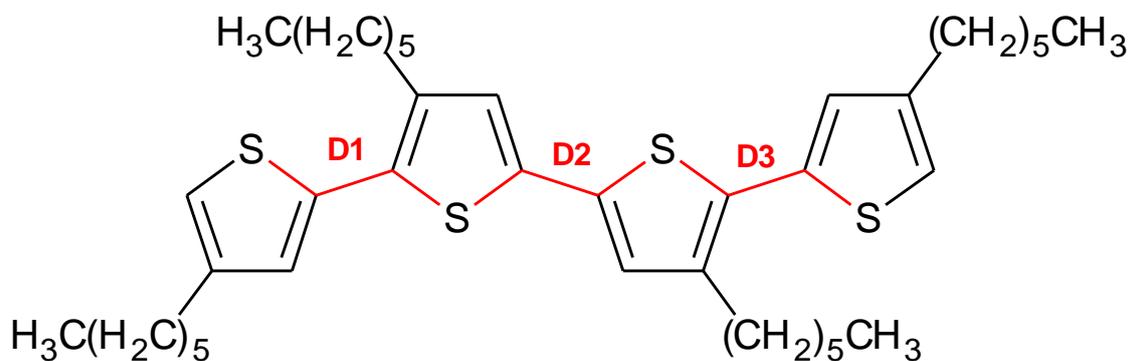


FIGURA AP.5 – Fragmento de P3HT com acoplamento HT-TT-HT.

TABELA AP.5 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HT-TT-HT.

N°	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
21	HT	62	TT	45	HT	62
22	HT	62	TT	45	HT	304
23	HT	62	TT	129	HT	62
24	HT	62	TT	129	HT	304
25	HT	62	TT	230	HT	62
26	HT	62	TT	230	HT	304
27	HT	62	TT	314	HT	62
28	HT	62	TT	314	HT	304

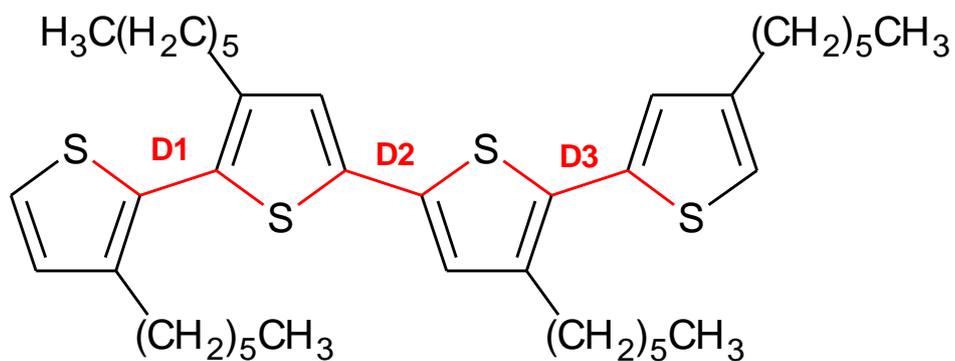


FIGURA AP.6 – Fragmento de P3HT com acoplamento HH-TT-HT.

TABELA AP.6 – Ângulos diedro possíveis para acoplamento HH-TT-HT.

n#	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
29	HH	70	TT	45	HT	62
30	HH	70	TT	45	HT	304
31	HH	70	TT	129	HT	62
32	HH	70	TT	129	HT	304
33	HH	70	TT	230	HT	62
34	HH	70	TT	230	HT	304
35	HH	70	TT	314	HT	62
36	HH	70	TT	314	HT	304

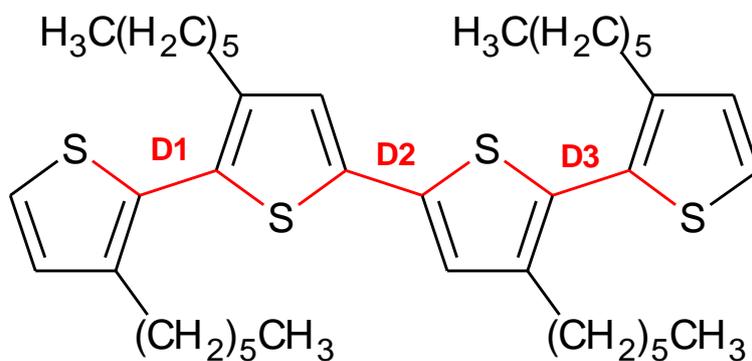


FIGURA AP.7 – Fragmento de P3HT com acoplamento HH-TT-HH.

TABELA AP.7 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HH-TT-HH.

n#	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
37	HH	70	TT	45	HH	70
38	HH	70	TT	45	HH	282
39	HH	70	TT	129	HH	70
40	HH	70	TT	129	HH	282
41	HH	70	TT	230	HH	70
42	HH	70	TT	230	HH	282
43	HH	70	TT	314	HH	70
44	HH	70	TT	314	HH	282

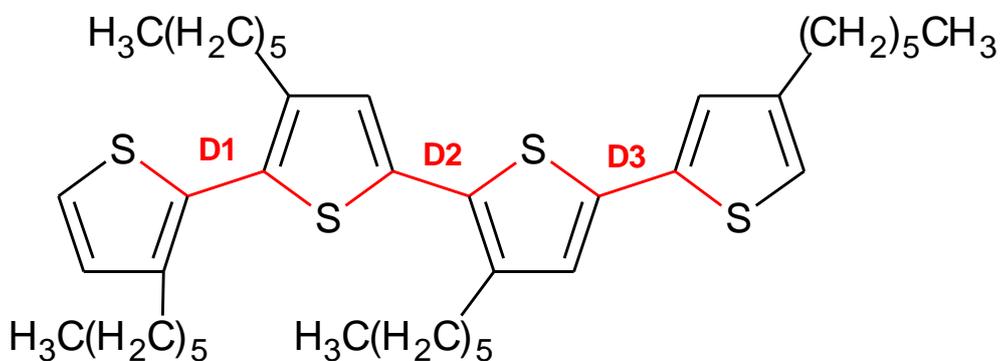


FIGURA AP.8 – Fragmento de P3HT com acoplamento HH-HT-TT.

TABELA AP.8 – Angulos diedro possíveis para acoplamento HH-HT-TT.

n#	Diedro 1		Diedro 2		Diedro 3	
	Acopl1	Ang1	Acopl2	Ang2	Acopl3	Ang3
45	HH	70	HT	62	TT	45
46	HH	70	HT	62	TT	129
47	HH	70	HT	62	TT	230
48	HH	70	HT	62	TT	314
49	HH	70	HT	304	TT	45
50	HH	70	HT	304	TT	129
51	HH	70	HT	304	TT	230
52	HH	70	HT	304	TT	314

## ANEXO A

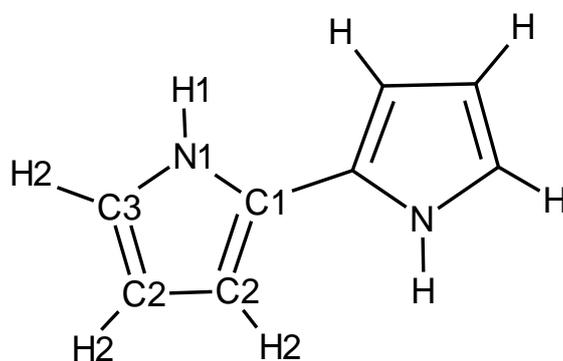


FIGURA AN.1 - Dímero de pirrol com os tipos atômicos representados.

TABELA AN.1 – parâmetros e tipos atômicos dos átomos que compõe o Ppy.

Tipo atômico	Massa atômica / u.a.	Carga / e <sup>-</sup>	$\sigma$ / Å	$\epsilon$ / kcal mol <sup>-1</sup>
N1	14,007	-0,386	3,250	0,170
C1	12,011	0,107	3,550	0,2929
C2	12,011	-0,215	3,550	0,2929
C3	12,011	-0,392	3,550	0,2929
H1	1,008	0,141	2,420	0,1255
H2	1,008	0,320	0,000	0,1255

TABELA AN.2 – Parâmetros de ligações químicas no Ppy.

Ligações	Distância de ligação / Å	k <sub>L</sub> / kJ mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>
N1–H1	0,9937	1.816
N1–C2 / N1–C3	1,3657	1.786
C1–C1	1,4567	1.962
C1–C2 / C2–C3	1,3644	2.284
C2–C2	1,4223	1.962
C2–H2	1,0715	1.536
C3–H2	1,0698	1.536

TABELA AN.3 – Parâmetros de ângulos de ligação no Ppy.

Ângulos	$\theta / ^\circ$	$k_\theta / \text{kJ mol}^{-1} \text{rad}^{-2}$
H1–N1–C1	124,42	146,44
N1–C1–C1	121,34	292,88
N1–C1–C2	107,49	292,88
N1–C1–H2	121,04	146,44
C1–N1–C3	110,12	292,88
C1–C1–C2	131,17	292,88
C1–C2–C2 / C2–C2–C3	107,44	292,88
C1–C2–H2 / C3–C2–H2	125,93	146,44
C2–C3–H2	130,85	146,44
C2–C2–H2	126,54	146,44

TABELA AN.4 – Parâmetros da função de Ryckaert-Bellemans para torção de diedro no PPy.

Diedro	Parâmetros de Ryckaert-Bellemans / $\text{kJ mol}^{-1}$				
	C0	C1	C2	C3	C4
N1–C1–C1–N1	11,703	-3,004	-19,066	0,954	9,414

## ANEXO B

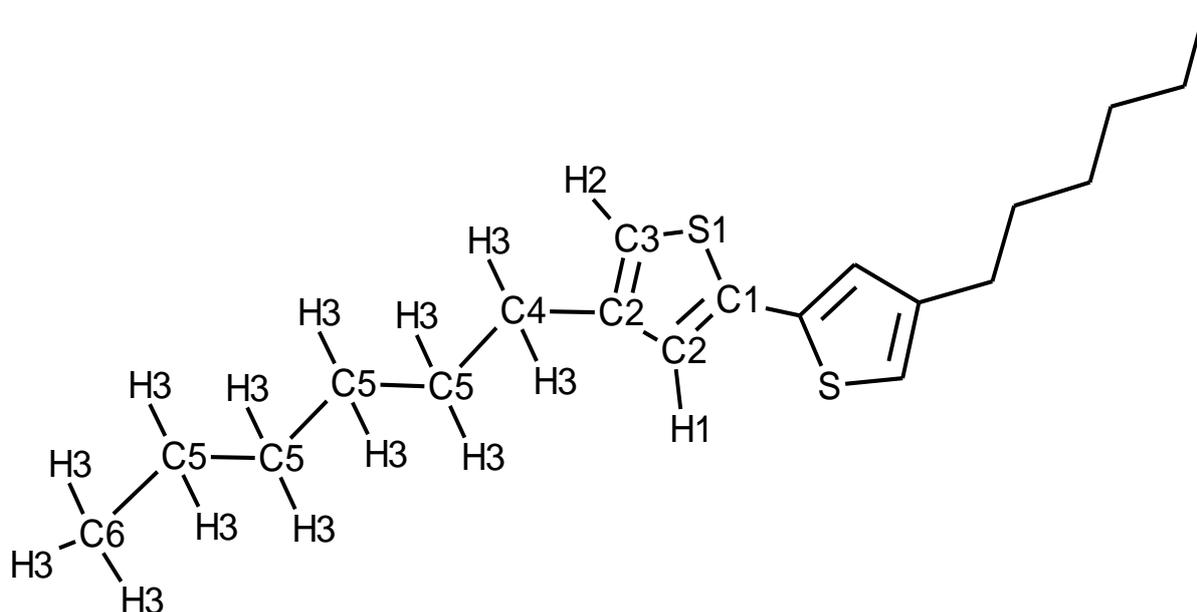


FIGURA AN.2 - Dímero de 3-hexiltiofeno com os tipos atômicos representados.

TABELA AN.5 – Parâmetros e tipos atômicos dos átomos que compõe o P3HT.

Tipo atômico	Massa atômica / u.a.	Carga / e <sup>-</sup>	$\sigma$ / Å	$\epsilon$ / kJ mol <sup>-1</sup>
<b>S1</b>	32,060	-0,1496	3,550	1,0460
<b>C1</b>	12,011	0,0748	3,550	0,2929
<b>C2</b>	12,011	-0,1817	3,550	0,2929
<b>C3</b>	12,011	-0,1412	3,550	0,2929
<b>C4</b>	12,011	0,0617	3,550	0,2929
<b>C5</b>	12,011	-0,1200	3,550	0,2929
<b>C6</b>	12,011	-0,1800	3,550	0,2929
<b>H1</b>	1,008	0,1817	2,420	0,1255
<b>H2</b>	1,008	0,2160	2,420	0,1255
<b>H3</b>	1,008	0,0600	2,500	0,1255

TABELA AN.6 – Parâmetros de ligações químicas no P3HT.

Ligações	Distância de ligação / Å	$k_L / \text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$
S1–C1 / S1–C3	1,7320	1.218
C1–C2 / C2–C3	1,3640	2.152
C2–C2	1,4275	1.896
C3–H2 / C2–H1	1,0800	1.551
C1–C1	1,4299	1.641
C2–C4	1,5100	1.326
C4–C5 / C5–C6	1,5290	1.121
C4–H3 / C5–H3 / C6–H3	1,0900	1.422

TABELA AN.7 – Parâmetros de ângulos de ligação no P3HT.

Ângulos	$\theta / ^\circ$	$k_\theta / \text{kJ mol}^{-1} \text{rad}^{-2}$
C1–S1–C3	92,77	361,33
S1–C1–C2 / S1–C1–C3	110,29	361,33
C2–C2–H1	123,70	147,54
C2–C1–C1	130,14	228,84
C1–C2–H1	125,10	147,54
C2–C3–H2	122,98	147,54
S1–C1–C1	119,57	174,64
S1–C3–H2	124,61	120,44
C2–C2–C3 / C2–C2–C1	113,32	165,61
C2–C2–C4	123,70	292,88
C1–C2–C4 / C3–C2–C4	122,98	292,88
C2–C4–C5	114,00	263,59
C4–C5–C5 / C5–C5–C5 / C5–C5–C6	112,70	244,14
C4–C5–H3 / C5–C5–H3 / C5–C6–H3	110,70	156,90
H3–C4–H3 / H3–C5–H3 / H3–C6–H3	107,80	138,07
C2–C4–H3	109,50	146,77
<b>Diedros impróprios para os átomos no anel tiofênico</b>	0,00	83,68

TABELA AN.8 – Parâmetros da função de Ryckaert-Bellemans para torção de diedros no P3HT.

Diedro	Parâmetros de Ryckaert-Bellemans / kJ mol <sup>-1</sup>				
	C0	C1	C2	C3	C4
S1-C1-C1-S1	23,0627	-0,0843	-27,6190	4,8724	7,5275
C2-C4-C5-C5	2,9288	1,4644	0,2092	1,6736	0,0000
C4-C5-C5-C5 / C5-C5-C5-C5 / C5-C5-C5-C6	2,9288	1,4644	0,2092	1,6736	0,0000
C2-C4-C5-H3	0,9665	-2,8995	0,0000	3,8667	0,0000
C4-C5-C5-H3 / C5-C5-C5-H3 / C5-C5-C6-H3	0,6276	-1,8828	0,0000	2,5104	0,0000
H3-C4-C5-H3 / H3-C5-C5-H3 / H3-C5-C6-H3 /	0,6276	-1,8828	0,0000	2,5104	0,0000