

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEDOT:PSS
ESTUDO DO GRAU DE SULFONAÇÃO

Guilherme Cauet Faria Sobrinho

Prof. Dr. Florian Steffen Günther

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Guilherme Cauet Faria Sobrinho

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEDOT:PSS – ESTUDO DO
GRAU DE SULFONAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP
2024

S677s

Faria Sobrinho, Guilherme Cauet

Síntese e caracterização de PEDOT:PSS : estudo do grau de sulfonação / Guilherme Cauet Faria Sobrinho. -- Rio Claro, 2024

44 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Florian Steffen Günther

1. PEDOT:PSS. 2. PSS. 3. grau de sulfonação. 4. polimerização oxidativa. 5. condutividade. I. Título.

Guilherme Cauet Faria Sobrinho

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEDOT:PSS – ESTUDO DO GRAU DE SULFONAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Dr. Florian Steffen Günther (orientador)

Dr. Rafael Jesus Gonçalves Rubira

Dr. Antonio Carlos Roveda Júnior

Rio Claro, 29 de outubro de 2024.


Assinatura do(a) aluno(a)

Documento assinado digitalmente
 FLORIAN STEFFEN GUNTHER
Data: 11/11/2024 08:44:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Florian por ter me dado a oportunidade, incentivado e confiado a mim, a realização desse trabalho e também por continuar comigo para trabalhos futuros.

Agradeço a todas as pessoas do grupo PONTES. Prof. Dr. Florian, Gabriel Santos, Gustavo Reis (Irmão), Luigi Ichitani, Rafaela Cristina (Rafa), Matheus Calil, Rafael Salandin e Gustavo Lobo (Lobo).

Agradeço ao Dr. Antonio Carlos Roveda Jr., por ter me ajudado a realizar o experimento de termogravimetria, de espectroscopia Raman e no laboratório, que foram de importância para os resultados obtidos neste trabalho.

Agradeço as pessoas do laboratório do departamento de física da UNESP de Rio Claro por ter me auxiliado na utilização dos equipamentos. Em especial, Danilo Santos, João Paulo Braga (JP), André, João Mendes e ao Gabriel.

Agradeço a todos os meus professores que me deram o conhecimento para que eu estivesse onde estou hoje.

Agradeço aos meus amigos que dividem casa comigo, por fazer meus dias mais alegres e divertidos, me possibilitando novas experiências. Em especial ao Hugo de Souza (tranca), Mateus Orrico (Bonitinho; Bestie; TOP 3), Theo Campiotti (Theodore; Divo), Gustavo Neias (Sonic), Guilherme Terron, Vitor Takeo (Takaka) e o Eduardo Chang (Japonês).

Agradeço aos meus amigos da faculdade, por terem me ajudado com as matérias e transformado a minha vida acadêmica mais tranquila e divertida. Em especial ao Pedro Nanzer, Eduardo Lacerda, Antony, Luis Antonio (Barreirinho), Pedro Murari, Thiago, Victor Hugo e a minha querida melhor amiga Karine Victoria (KV; Vic; Karina).

Agradeço a minha família, por todo amor e carinho que me deram, e que me possibilitou meus estudos na faculdade.

Agradeço a FAPESP por ter me concedido uma bolsa de iniciação científica:
O presente trabalho foi realizado com apoio do processo nº 2023/14918-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

A eletrônica orgânica é uma área da ciência dos materiais que se concentra na síntese, no design, na caracterização e aplicação de pequenas moléculas ou polímeros orgânicos que apresentam propriedades eletricamente condutora. Dentro da grande variedade de materiais, o PEDOT:PSS emergiu como o material mais popular nesse campo devido à sua notável estabilidade em condições ambiente, alta condutividade e transparência na faixa visível do espectro, sendo amplamente adotado tanto na pesquisa acadêmica quanto na indústria. Apesar de ser comum o uso do processo sintético do PEDOT:PSS, ainda levanta questões sobre a formação via polimerização oxidativa, indicando que o mecanismo por trás desse processo não está completamente compreendido. Portanto, uma compreensão mais aprofundada do processo químico e físico envolvido durante a reação pode levar a melhorias nas propriedades do material por meio de ajustes específicos no método de síntese. Desse modo, estudos sistemáticos sobre as variações do protocolo de síntese padrão precisa ser conduzidos. Neste trabalho, o foco foi o estudo do grau de sulfonação do PSS e seu impacto na condutividade do PEDOT:PSS, logo foi verificado por meio de atividades em que é possível (i) determinar o grau de sulfonação em diferentes PSSs, como a titulação, (ii) sintetizar com sucesso PEDOT:PSS e confirmar a síntese pela espectroscopia Raman, por fim (iii) avaliar o impacto na condutividade pelo método de quatro pontas. Para isso, foram utilizados dois PSS para a síntese de PEDOT:PSS, um PSS “velho” (solução de dois anos) e um “novo” (comercial). A titulação indicou um baixo grau de sulfonação em ambos e os dois semelhantes, contrariando a expectativa de que o PSS “novo” apresentasse um grau mais elevado. Os espectros de Raman de PEDOT:PSS obtidos a partir dos dois PSS utilizados, mostram-se semelhantes entre si e com espectros de PEDOT:PSS, indicando o sucesso na síntese. A análise pelo método quatro pontas revelou um comportamento ôhmico e uma baixa condutividade em comparação ao PH 1000, além de confirmar a similaridade entre o PEDOT:PSS “velho” e “novo”, corroborando com os dados da titulação e Raman. Este trabalho constituiu um passo importante para estudos futuros no processo sintético do PEDOT:PSS, à medida que estabeleceu uma rotina de síntese para próximos trabalhos no laboratório e resultados obtidos que abrem possíveis novos estudos para um maior entendimento e aperfeiçoamento da síntese de PEDOT:PSS e da sua condutividade.

Palavra-Chave: PEDOT:PSS, PSS, titulação, condutividade, grau de sulfonação, espectroscopia Raman, método quatro pontas, polimerização oxidativa.

ABSTRACT

Organic electronics is a field of materials science that focuses on the synthesis, design, characterization, and application of small molecules or organic polymers that exhibit electrically conductive properties. Among a wide variety of materials, PEDOT:PSS has emerged as the most popular material in this field due to its remarkable stability in ambient conditions, high conductivity, and transparency in the visible range of the spectrum, making it widely adopted in both academic research and industry. Despite the common use of the synthetic process for PEDOT:PSS, questions remain about its formation via oxidative polymerization, indicating that the mechanism behind this process is not fully understood. Therefore, a deeper understanding of the chemical and physical processes involved during the reaction could lead to improvements in the material's properties through specific adjustments to the synthesis method. Thus, systematic studies on variations of the standard synthesis protocol need to be conducted. In this work, the focus was the study of the degree of sulfonation of PSS and its impact on the conductivity of PEDOT:PSS, so it was verified through activities in which it is possible (i) to determine the degree of sulfonation in different PSSs, such as titration, (ii) to successfully synthesize PEDOT:PSS and confirm the synthesis by Raman spectroscopy, and finally (iii) to evaluate the impact on conductivity by the four-point probe method. For this, two PSSs were used for the synthesis of PEDOT:PSS, an "old" PSS (two-year-old solution) and a "new" one (commercial). The titration indicated a low degree of sulfonation in both and both similar, contrary to the expectation that the "new" PSS would show a higher degree. The Raman spectra of PEDOT:PSS obtained from the two PSSs used are similar to each other and with PEDOT:PSS spectra, indicating the success of the synthesis. The analysis by the four-point probe method revealed an ohmic behavior and low conductivity compared to PH 1000, in addition to confirming the similarity between the "old" and "new" PEDOT:PSS, corroborating the titration and Raman data. This work constituted an important step for future studies in the synthetic process of PEDOT:PSS, as it established a synthesis routine for future laboratory work and obtained results that open up possible new studies for a greater understanding and improvement of the synthesis of PEDOT:PSS and its conductivity.

Keywords: PEDOT:PSS, PSS, titration, conductivity, degree of sulfonation, Raman spectroscopy, four-point method, oxidative polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do PEDOT dopado (PEDOT ⁺) e do PSS, e a formação de coloides aquosos, núcleo rico em PEDOT dopado incorporada em uma matriz rica em PSS isolante.....	17
Figura 2 – Esquema do mecanismo convencional da síntese de PEDOT:PSS.	18
Figura 3 – Esquema do TGA a esquerda ^[20] e aparelho utilizado para realização do TGA a direita	20
Figura 4 – Representação esquemática da titulação do PSS	21
Figura 5 – Mudança de cor da fenoltaleína e da estrutura molecular	22
Figura 6 – Via sintética para obter PEDOT:PSS separado em reação, purificação e concentração	25
Figura 7 – Método para fabricação do filme, separado em drop-casting, evaporação da água e filme contendo somente o material	26
Figura 8 – Deformações axiais divididas em estiramento ou alongamento, simétrico ou assimétrico.	27
Figura 9 – a) Ilustração de amostras retangulares que possuem comprimento finito "a", largura limitada "d" e espessura "w", as quais são depositadas sobre substratos não-condutores. b) Fotografia do equipamento disponível.	29
Figura 10 – TGA do PSS novo e velho, com as respectivas concentrações (esquerda) e TGA do PSS encontrado na literatura (direita).....	31
Figura 11 – a) Dessecagem do NaOH e do biftalato de potássio, onde os pontos verdes (na estufa à 110 °C) e roxo (na estufa à 110 °C, após absorver a água por 17h) são o NaOH com seus respectivos ajustes e os pontos pretos (na estufa à 110 °C), vermelhos (na estufa à 110 °C, após absorver água por 17h) e azuis (sem interferência do hidróxido de sódio) são o biftalato de potássio. b) Dessecagem do biftalato de potássio, ampliado da figura a.....	32
Figura 12 – PSS “velho” (solução de dois anos) a esquerda e PSS “novo” (comercial) a direita.	33
Figura 13 – Fotografia do processo sintético realizado experimentalmente, de modo que, na reação o frasco da esquerda é o PEDOT:PSS com a solução de PSS “novo” e o frasco da direita é o PEDOT:PSS com a solução de PEDOT:PSS “velho”.....	35
Figura 14 – Espectros de PEDOT:PSS realizado com laser 633nm em filmes produzido pelo método drop-casting.	37

Figura 15 – Registro de dados I-V e ajuste linear para o filme depositado de Clevious™ PH 1000 (esquerda), PEDOT:PSS “novo” (direita) e PEDOT:PSS sintetizado com o PSS “velho” (meio-baixo).....	39
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
PEDOT	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PSS	poliestireno sulfônico
GS	Grau de Sulfonação
MC	Mecanismo Convencional
AO	Agente Oxidante
TGA	Análise Termogravimétrica
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
Mili-Q	Água deionizada
ICPs	Polímeros inerentemente condutores

LISTA DE SÍMBOLOS

Na₂S₂O₈	Persulfato de sódio
SO₃⁻	Trióxido de enxofre (grupo sulfônico)
SO₄²⁻	Ânion sulfato
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
S₂O₈²⁻	Íon peroxidissulfato
Fe₂(SO₄)₃.5H₂O	Sulfato de Ferro (III) pentahidratado
NaOH	Hidróxido de sódio
C	Concentração nova do PSS+PS
C_{PSS}	Concentração original de PSS+PS em H ₂ O
V_{sol}	Volume pego da solução original
ρ_{sol}	Densidade da solução de PSS+PS
V_{H₂O}	Volume de água usado para diluir
ρ_{H₂O}	Densidade da água
m	Massa de PSS+PS em água
M_{PSS+PS}	Massa total de PSS+PS
V_{SC}	Volume pego da nova concentração da solução PSS+PS
ρ_{SC}	Densidade da solução da nova concentração de PSS+PS
n_{PS}	Número de mols de PS
n_{PSS}	Número de mols de PSS
MM_{PSS}	Massa molar do PSS
MM_{PS}	Massa molar do PS
n_{OH}	Número de mols de OH ⁻
GS	Grau de sulfonação
M_{NaOH}	Molaridade do NaOH
m_{bift}	Massa do biftalato de potássio
MM_{bift}	Massa molar do biftalato de potássio
V_{gNaOH}	Volume gasto de NaOH
σ	Condutividade
F	Fator de correção

V	Tensão
i	Corrente elétrica
a	Comprimento
d	Largura
w	Espessura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Motivação	14
1.2	Objetivos.....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1	Polímeros Conjugados.....	16
2.2	Mecanismo de reação da síntese de PEDOT:PSS.....	17
3	MATERIAL E METODOLOGIA.....	20
3.1	Análise Termogravimétrica.....	20
3.2	Titulação.....	21
3.2.1	Dessecagem	22
3.2.2	Grau de Sulfonação (GS)	23
3.3	Síntese de PEDOT:PSS	24
3.4	Fabricação do filme	25
3.5	Espectroscopia de Raman.....	26
3.6	Medidas de Perfilômetria.....	27
3.7	Medida de quatro pontas	28
3.8	Material	30
4	RESULTADOS.....	31
4.1	Concentração do PSS utilizado	31
4.2	Avaliação do grau de sulfonação.....	32
4.2.1	Dessecagem do NaOH e do bftalo de potássio	32
4.2.2	Titulação do PSS	33
4.3	Síntese	35

4.4	Raman.....	36
4.5	Condutividade.....	38
5	CONCLUSÃO.....	40
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Em 2020, o mercado de eletrônicos orgânicos foi avaliado em US\$ 37,16 bilhões e a previsão é que alcance US\$ 137,95 bilhões até 2026.^[1] A eletrônica orgânica é um campo da ciência dos materiais focado na criação, síntese, análise e aplicação de moléculas pequenas ou polímeros orgânicos que possuem propriedades de condução elétrica.

Os pesquisadores H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger, abordaram a descoberta do poliacetileno com alta condutividade eletrônica, alcançada após a dopagem com átomos de halogênio em seu trabalho publicado em 1977, de maneira, que também foi apresentado a transição de isolante-condutor do polímero em função do nível de dopagem do material.^[2,3] A versão inicial dos polímeros inerentemente condutores (ICPs – do inglês *inherently conductive polymers*) apareceu com a descoberta do poliacetileno dopado. No entanto, a sua baixa estabilidade e difícil processabilidade representaram barreiras para sua aplicação, surgindo a necessidade de estudos, para a obtenção de materiais com melhores características. O progresso nos estudos revelou que polímeros que utilizavam grupos tiofenos em vez de grupos portadores de oxigênio mostravam maior estabilidade, o que foi ligado aos efeitos ressoantes na estrutura da macromolécula.^[4]

Após essa descoberta, pesquisadores da Bayer desenvolveram o 3,4-etilenodiotiofeno (EDOT), um tiofeno bi-cíclico que possui dois átomos de oxigênio. Um dos materiais semicondutores orgânicos mais amplamente utilizados é o PEDOT:PSS, que é uma mistura polimérica composta pelo polímero conjugado poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e pelo polieletrólito poliestireno sulfônico (PSS). Desde sua primeira utilização como camada antiestática em filmes fotográficos, foram coletadas diversas informações sobre suas propriedades elétricas, morfológicas e ópticas, de forma que foi possibilitando a criação de diversas aplicações inovadoras.^[5]

Devido à sua alta condutividade, excelente estabilidade ambiente e transparência na faixa visível,^[6,7] o PEDOT:PSS se tornou o material mais utilizado na eletrônica orgânica, tanto em pesquisa acadêmica quanto na indústria. Apesar do processo sintético do PEDOT:PSS ser amplamente utilizado, algumas dúvidas persistem quanto ao mecanismo envolvido na reação, conforme relatado recentemente ^[8,9]. Isso indica que o mecanismo real ainda não é completamente

compreendido. Portanto, uma compreensão mais detalhada dos aspectos físicos e químicos do processo reacional pode melhorar as propriedades do material através de ajustes específicos no processo sintético.

As cargas negativas do PSS, SO_3^- , servem de contra-íon para as cargas positivas do PEDOT dopado e proporcionam estabilidade, por meio de formação de coloides aquosos estáveis, onde são compostas por um núcleo rico em PEDOT dopado (semicondutor), incorporada em uma matriz rica em PSS isolante. O excesso de PSS ao redor das partículas coloidais intensifica a repulsão eletrostática entre elas, proporcionando estabilidade em água.^[10] Por esse motivo surge a necessidade do estudo do grau de sulfonação (GS) do PSS, pois caso apresente um baixo GS, a cadeia do PSS não apresentará o grupo sulfônico para estabilizarem as cargas positivas do PEDOT e por consequência os portadores de carga no PEDOT dopado será depletado e voltando para o seu estado neutro que é uma configuração isolante.

Neste trabalho foram utilizados dois PSS comerciais teoricamente diferentes, um chamado de “velho” que é uma solução de 2 anos atrás que já tinha suspeitas de um baixo grau de sulfonação e outro que foi adquirido, PSS comercial, chamado de “novo”. Logo, o trabalho propôs averiguar o grau de sulfonação do PSS através da titulação, sintetizar PEDOT:PSS, avaliar as propriedades do material obtido, por meio de espectroscopia óptica, como Raman, e caracterização elétrica como o método de quatro pontas e por fim, avaliar se há necessidade da realização da síntese de PSS, para obtenção de sínteses com condutividade mais elevadas.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é realizar a síntese de PEDOT:PSS no laboratório do Departamento de Física da Unesp, campus de Rio Claro, utilizando dois lotes de PSS, um “velho” e um “novo”, com intuito de avaliar o grau de sulfonação do PSS e o impacto que exerce na qualidade final do dispositivo. Em caso de sucesso na síntese, o objetivo inclui a obtenção de uma tinta com caráter condutivo, pois é um material utilizado em materiais eletrônicos, por exemplo transistores. Além disso, o trabalho visa contribuir para o contínuo avanço do conhecimento no campo da ciência dos materiais e estabelecer uma rotina para futuros pesquisadores interessados em sintetizar PEDOT:PSS no laboratório.

Os objetivos específicos são: certificar-se o grau de sulfonação do ácido PSS utilizado na síntese do PEDOT:PSS, realizar a síntese de PEDOT:PSS utilizando PSS diferentes, caracterização

dos PSSs e dos PEDOT:PSS pelos métodos que serão discutidos nesse trabalho e por final a avaliação do impacto do grau de sulfonação, já que está relacionado diretamente com a condutividade do material.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

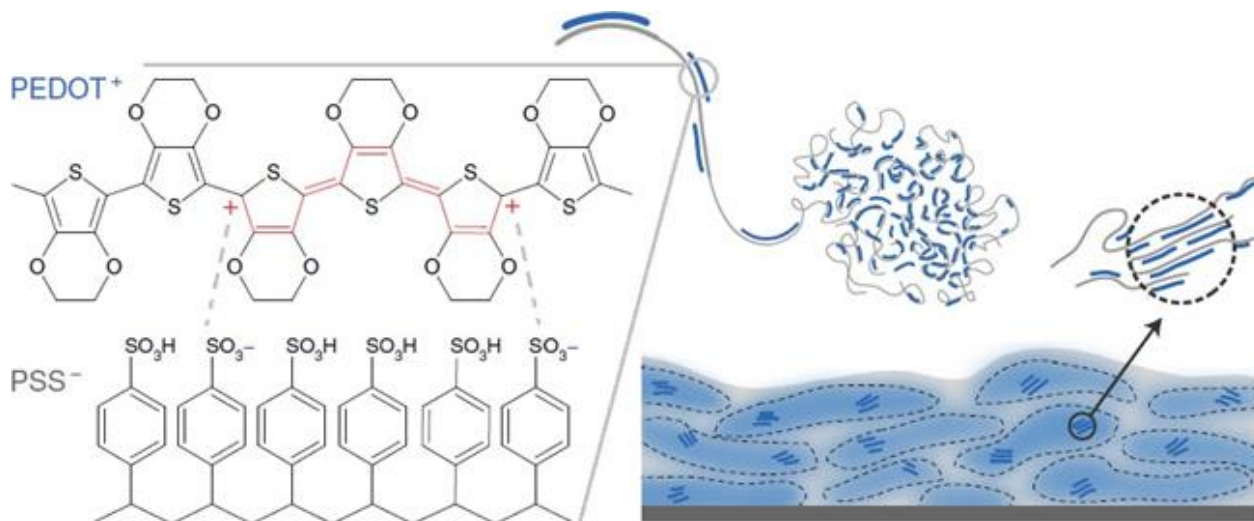
2.1 Polímeros Conjugados

Polímeros são moléculas parecidas com longas cadeias compostas por unidades repetitivas bem definidas. Diferente dos cristais inorgânicos, essas cadeias não possuem uma ordem estrutural ampla, mas formam redes complexas que se assemelham a fibras. Enquanto polímeros comuns, como polietileno ou cloreto de polivinila, são isolantes elétricos,^[11] os chamados polímeros conjugados possuem propriedades semicondutoras.^[2,3,12,13] Nesse caso, a alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica cria um sistema π deslocalizado, que possibilita o transporte de carga eletrônica de maneira equivalente às bandas de valência e condução encontradas em semicondutores inorgânicos.^[14,15]

A concentração de portadores de carga em polímeros conjugados pode ser ajustada ao misturá-los com compostos removedores ou doadores de elétrons fortes. Esse efeito, é conhecido como dopagem eletroquímica, no qual possibilita alcançar condutividades comparáveis às dos metais. Em 2000, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa e A. J. Heeger receberam o Prêmio Nobel de Química por descobrirem esse fenômeno, de maneira que inaugurou a crescente do campo dos polímeros semicondutores.^[16]

Entre todos os materiais utilizados na eletrônica orgânica, a mistura polimérica PEDOT:PSS é um dos materiais mais comuns, sendo aplicado em quase todos os tipos de dispositivos orgânicos.^[5] Isso se deve às suas boas propriedades ópticas e eletrônicas simultaneamente, como a transparência na faixa visível e alta condutividade, além de sua excelente estabilidade em condições ambientais.^[6,7] Nessa mistura, o polímero conjugado PEDOT compõe como o material condutor, enquanto o polieletrólito PSS estabiliza as cargas positivas (pólarons e bipólarons) do PEDOT criados na dopagem, por meio dos grupos SO_3^- carregados negativamente, conforme ilustrado na Figura 1.^[17]

Figura 1 – Estrutura do PEDOT dopado (PEDOT^+) e do PSS, e a formação de coloides aquosos, núcleo rico em PEDOT dopado incorporada em uma matriz rica em PSS isolante.



Fonte: Figura adaptada da referência [17].

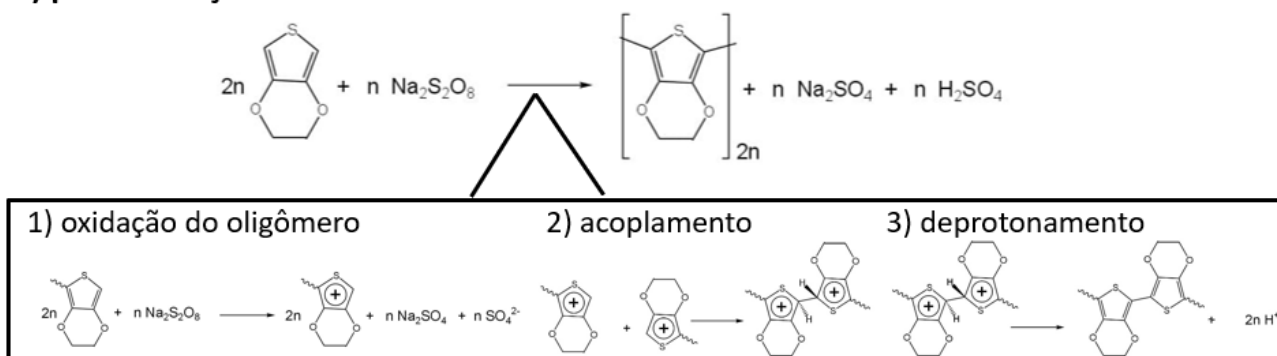
2.2 Mecanismo de reação da síntese de PEDOT:PSS

O mecanismo normalmente apresentado para a polimerização oxidativa do PEDOT é dividido em duas partes, conforme mostra na Figura 2. A primeira parte segue uma sequência de três etapas, oxidação de um oligômero de EDOT (1), acoplamento das duas moléculas catiônicas (2) e a deprotonação (3).^[8,9] Note que essas três etapas mantêm o equilíbrio de carga e átomos, pois a redução do agente oxidante (persulfato de sódio – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) devido às transferências de elétrons na etapa (1) contrabalança os prótons liberados na etapa 3, onde o AO na presença do catalisador, nesse caso sulfato de Ferro (III) pentahidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissocia em dois radicais $\text{SO}_4^{\cdot -}$ que retira um elétron do EDOT, ficando EDOT^+ e SO_4^{2-} , que reage com Na^+ , formando Na_2SO_4 e no final reage com os dois H^+ liberados, formando H_2SO_4 (ácido sulfúrico).

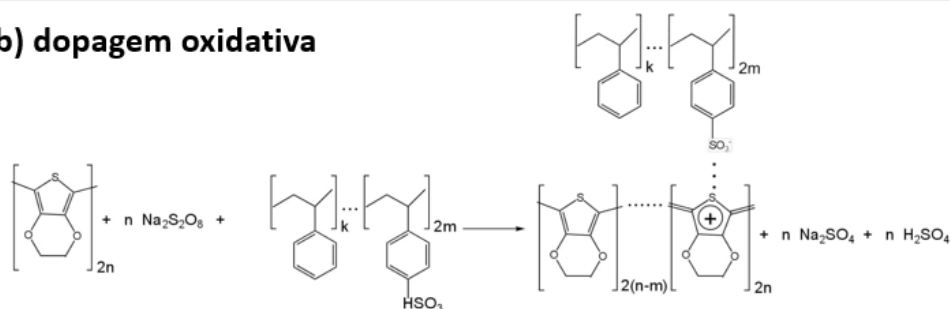
A segunda parte da reação, que envolve a dopagem e formação do polycation (PEDOT dopado), é semelhante ao passo (1) da primeira parte, mas forma-se um complexo com um grupo carregado negativamente (grupo sulfônico do PSS – SO_3^-) que estabiliza o polycation. Como na polimerização oxidativa ocorre também na dopagem oxidativa, o persulfato de sódio se dissocia em dois radicais $\text{SO}_4^{\cdot -}$, que retira um elétron do PEDOT, formando o PEDOT dopado e SO_4^{2-} reagindo com o Na^+ e formando o Na_2SO_4 e também reagindo com H^+ que foi liberado na etapa da

Figura 2 – Esquema do mecanismo convencional da síntese de PEDOT:PSS.

a) polimerização oxidativa



b) dopagem oxidativa



Fonte: Elaborado pelo autor.

deprotonação, de maneira que ocorre a formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Como também pode ser visto na Figura 2 caso o PSS não seja 100% sulfonado, terá a presença de PS na cadeia que não estabilizará o PEDOT dopado e o PEDOT voltará para seu estado neutro não condutor.

A separação entre (a) polimerização e (b) dopagem foi refinada por I. Zozoulenko e colaboradores,^[8] que proporcionaram os primeiros resultados utilizando cálculos químicos quânticos para avaliar o mecanismo convencional (MC). Ao fazer isso, eles expandiram o caminho da reação, mostrando que a polimerização oxidativa pode continuar mesmo com polímeros já dopados, uma vez que o polímero atinge um certo comprimento. Este mecanismo convencional estendido pode ser entendido pela localização da dopagem em uma parte da cadeia, enquanto a parte restante se comporta como uma cadeia neutra. Porém, o mecanismo convencional estendido ainda divide a reação em duas partes distintas: (a) crescimento da cadeia sem alteração do estágio de dopagem e (b) dopagem sem alteração do comprimento do polímero.

Recentemente foi reportado que adição de uma maior quantidade de agente oxidante, mais unidades de EDOT permanecem nas tintas PEDOT:PSS, em que quando realizada a diálise não apenas monômeros, mas também oligômeros são removidos. Também com o aumento de AO, faz com que ocorra a formação de mais cadeias de PEDOT, mas não resulta em cadeias com maior

comprimento de conjugação.^[18] A partir do UV-Vis, os valores de absorbância na região dos bipólarons diminuem à medida que a quantidade de AO aumenta. Pelo Raman PEDOT:PSS polimerizados com uma maior concentração de agente oxidante, apresenta um deslocamento para maiores números de ondas, em que sugere a transformação dos segmentos de PEDOT de uma estrutura quinóide (dopada) para uma estrutura benzenóide (neutra), no qual resulta em menores níveis de dopagem do conjunto.^[18,19]

As tintas polimerizadas com alta concentração de AO tem velocidades de reação mais elevadas. A adição rápida do agente oxidante resulta na formação de muitos sítios ativos, o que, por sua vez, reduz o comprimento das cadeias. Em contraste, o gotejamento favorece a formação de cadeias mais longas. Antes da diálise, síntese de PEDOT:PSS contendo uma maior concentração de AO, aponta um maior nível de dopagem e de transportadores de carga. Após a diálise, o número de pólarons e bipólarons decai, isso pode estar associado que os ânions SO_4^{2-} ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, também sirva como contra-íons para o PEDOT dopado. Com a diálise esses subprodutos são removidos, com isso os segmentos de PEDOT dopado são expelidos.^[18,19]

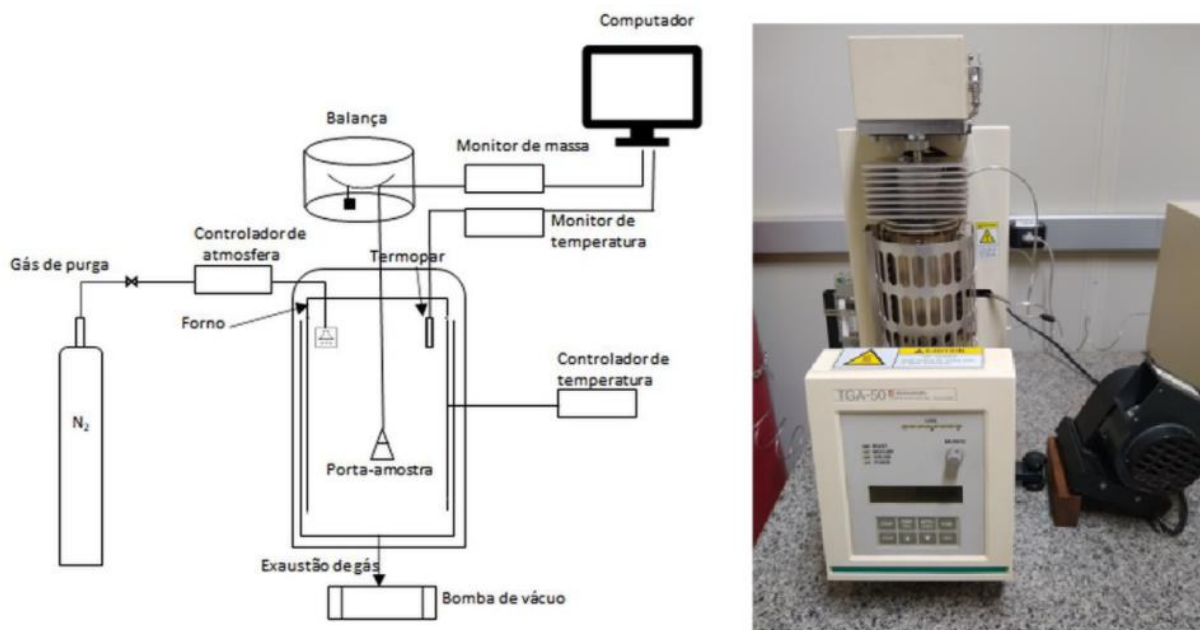
Esses resultados ajudam a explicar parcialmente a redução da condutividade das tintas condutoras polimerizadas com maior quantidade de oxidante, já que os pólarons e, principalmente, os bipólarons são os principais portadores de carga responsáveis pelo transporte eletrônico do material.

3 MATERIAL E METODOLOGIA

3.1 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria ou Análise Termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*, TGA) é amplamente utilizada em ensaios térmicos para caracterização de materiais. O TGA mede a variação da massa de uma amostra, em outras palavras, a perda e/ou ganho de massa em função da variação da temperatura, permitindo determinar a temperatura de degradação da amostra. O aparelho (Figura 3) inclui uma microbalança que registra a massa da amostra do início ao fim do teste. As propriedades termogravimétricas são exclusivas para cada tipo de composto químico e material, porque cada material possui suas próprias sequências de reações físico-químicas, com características específicas para diferentes taxas de aquecimento (diferentes temperaturas).

Figura 3 – Esquema do TGA a esquerda ^[20] e aparelho utilizado para realização do TGA a direita

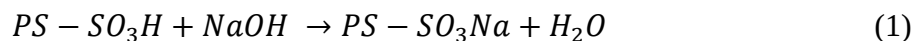


Fonte: Figura a esquerda retirada da referência.^[20] Figura a direita elaborado pelo autor.

3.2 Titulação

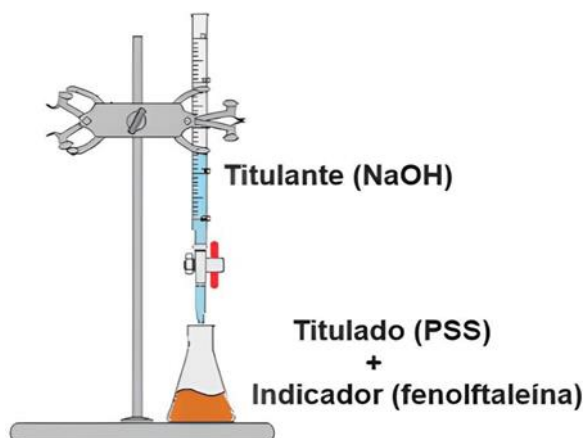
A titulação (Figura 4), é empregada para determinar a concentração de uma substância em uma solução. Esse método, envolve a adição controlada de um reagente de concentração conhecida, que é conhecido como titulante, a uma solução contendo a substância que está sendo analisada, ou seja, uma solução com concentração desconhecida, também chamada de titulado.^[21]

O ponto em que a reação entre o titulante e o titulado atinge seu equilíbrio é denominado ponto de equivalência, e é usado para calcular a concentração da substância alvo, geralmente pode-se observar esse ponto com um indicador. Na ocasião em que o volume de solução é observado durante uma titulação, normalmente utilizando uma bureta, o procedimento é conhecido como volumetria. Portanto para determinar o grau de sulfonação do PSS será utilizado a titulação. A reação que ocorre pode ser vista abaixo:



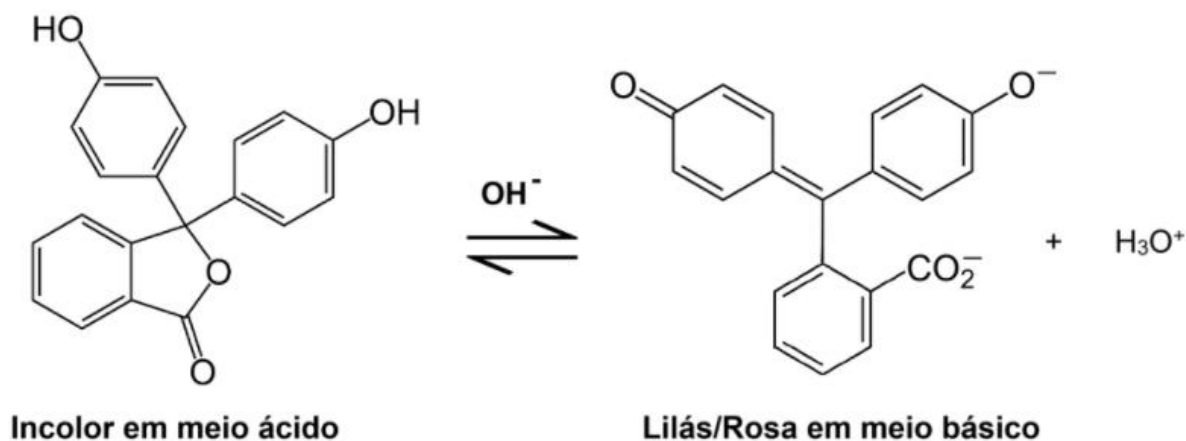
Muitas substâncias apresentam cores que dependem do pH da solução onde estão dissolvidas. Essas substâncias são utilizadas como indicador em titulações ácido-base, como é o caso da fenolftaleína. O indicador é uma base ou um ácido orgânico fraco, de forma que na sua forma não dissociada apresenta diferença de cor da sua base ou ácido conjugado. No caso de alterações estruturais internas do indicador é acompanhada com a dissociação e acarretam a mudança de cor (Figura 5). A concentração do íon hidrônio define uma proporção entre a forma ácida e a forma básica conjugada do indicador, o que, conseqüentemente, influencia a cor da solução.^[21]

Figura 4 – Representação esquemática da titulação do PSS



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 – Mudança de cor da fenolftaleína e da estrutura molecular



Fonte: Adaptada da referência [21].

A escolha do indicador é importante, pois o pH no qual o indicador muda de cor pode ser diferente do pH do ponto de equivalência. A incerteza visual para um indicador desse tipo se encontra na faixa de $\pm 0,5$ a ± 1 unidade de pH, de maneira que essa incerteza pode ser minimizada para $\pm 0,1$ unidade de pH comparando a cor da solução que está sendo titulada com a de um padrão de referência que contém especificidades semelhantes ao do indicador em pH seguro.^[21]

O intervalo em que o indicador mostra a variação de cor sobre o intervalo de pH pode ser influenciado pela força iônica, pela temperatura e pela presença de solventes orgânicos e partículas coloidais. Dessa maneira foi escolhida a fenolftaleína, pois ela abrange o ponto de equivalência em que a titulação será realizada e apresenta uma mudança de cor de incolor para rosa/lilás.

3.2.1 Dessecagem

Devido ao fato de o NaOH (hidróxido de sódio) ser uma substância higroscópica, ou seja, absorve a umidade do ar, o que faz com que ocorra alteração na sua concentração e massa ao longo do tempo, comprometendo a sua pureza, de maneira que na hora da realização da preparação da solução de NaOH o valor teórico seja diferente do esperado, de forma que pode afetar a precisão dos resultados em experimentos ou nas titulações, sendo assim, surge a necessidade da padronização, por meio da dessecagem (seção 4.2.1), para garantir precisão nos dados obtidos. O biftalato de potássio é utilizado como padrão primário na padronização do NaOH, pois é uma substância estável, ou seja, encontrar a concentração real da solução de hidróxido de sódio preparada, no entanto, ele pode absorver pequenas quantidades de umidade se expostas ao ambiente por longos períodos.

A dessecação elimina a água absorvida pelos materiais, garantindo que a massa pesada seja correta e que o composto mantenha suas características ideais para a padronização, especialmente pelo método utilizado neste trabalho, onde o valor real da concentração da solução de hidróxido de sódio é importante para o cálculo do grau de sulfonação do PSS utilizado na síntese de PEDOT:PSS, sendo de grande importância para padronização desses dois materiais.

3.2.2 Grau de Sulfonação (GS)

Para visualizar a mudança de cor, no caso desse trabalho do transparente para rosa, foi necessário diluir a solução de PSS até que ficasse transparente (volume utilizado para a diluição apresentado na seção 4.2.2). Assim, é preciso calcular a nova concentração de PSS+PS (obtida pelo TGA). Esta nomenclatura será utilizada, porque a quantidade exata de PSS e PS não é conhecida. O cálculo pode ser feito usando a Eq. 2:

$$C = \frac{C_{PSS} V_{sol} \rho_{sol}}{\rho_{sol} V_{sol} + V_{H_2O} \rho_{H_2O}}, \quad (2)$$

onde C é a concentração nova do PSS+PS, C_{PSS} é a concentração original/inicial de PSS+PS em H_2O , V_{sol} é o volume pego da solução original, ρ_{sol} é a densidade da solução de PSS+PS, V_{H_2O} é o volume de água usado para diluir e ρ_{H_2O} é a densidade da água.

A partir da nova concentração da solução de PSS+PS, um volume é tomado, onde a massa de PSS+PS em água é dada por $m = V_{SC} * \rho_{SC}$. Assim, é possível calcular massa total do PSS+PS. Isso pode ser obtido por:

$$M_{PSS+PS} = C * V_{SC} * \rho_{SC}, \quad (3)$$

onde M_{PSS+PS} é a massa total de PSS+PS na concentração nova, V_{SC} é o volume pego da nova concentração da solução e ρ_{SC} é a densidade da solução da nova concentração.

Para determinar o grau de sulfonação, é necessário conhecer o número de mols de OH^- , que é calculado pela multiplicação da concentração molar de NaOH pelo volume de hidróxido de sódio gasto na titulação ($C_{NaOH} * V_{NaOH}$). Também é importante saber o número de mols de PS, pois espera-se que os mols de OH^- reajam com o próton do grupo sulfônico (HSO_3) do PSS dissociado, portanto o $n_{OH} = n_{PSS}$. Caso a sulfonação não seja 100%, não haverá o próton do grupo sulfônico presente e OH^- não reagirá. Portanto, o número de mols de PS (n_{PS}) é dado por:

$$n_{PS} = \frac{(M_{PSS} - n_{PSS} * MM_{PSS})}{MM_{PS}} \quad (4)$$

onde n_{PSS} é o número de mols de PSS, MM_{PSS} é a massa molar do PSS (184 g/mol) e MM_{PS} é a massa molar do PS (104 g/mol). Finalmente, o grau de sulfonação é possível ser calculado dividindo o número de mols de PSS pelo número total de mols, conforme mostrado na Eq. 5:

$$GS\% = \frac{n_{PSS}}{n_{PSS} + n_{PS}} * 100 \quad (5)$$

É necessário a realização da padronização do NaOH, por meio do biftalato de potássio, pois a concentração real do NaOH é próxima, mas diferente da teórica. Logo, a concentração do hidróxido de sódio pode ser obtida pela equação 6:

$$M_{NaOH} = \frac{m_{sbift}}{MM_{bift}} * \frac{1}{V_{gNaOH}} \quad (6)$$

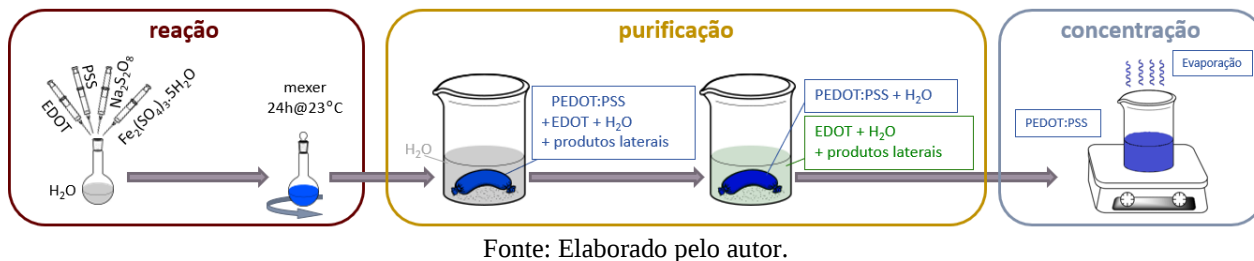
de modo que, M_{NaOH} é a molaridade (mol/L), m_{sbift} a massa do biftalato, MM_{bift} , a massa molar do biftalato de potássio (204,22 g/mol) e V_{gNaOH} o volume gasto de NaOH para a neutralização do biftalato.

3.3 Síntese de PEDOT:PSS

A mistura polimérica PEDOT:PSS é normalmente sintetizada por polimerização oxidativa de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) na presença de PSS, um agente oxidante (AO) e de um catalisador, tipicamente sais de persulfatos ($S_2O_8^{2-}$) e Fe(III) respectivamente. Essa rota sintética foi relatada pela primeira vez por Louwet et al.,^[22] da qual as etapas individuais estão esboçadas na Figura 6. Para a síntese de PEDOT:PSS, é sintetizado de acordo com a razão molar pré-sintética entre AO e o monômero, EDOT, são referidas como 0,5P, 1P, 3P, 5P.^[18] Por exemplo, para 1P a razão AO/EDOT = 0,52/0,52.

O EDOT e PSS, juntamente com o AO, são adicionados à água deionizada e agitados à temperatura ambiente. A dispersão resultante contém o produto de reação desejado, PEDOT:PSS, além de resíduos de edutos e subprodutos (produtos laterais), especialmente do agente oxidante, que precisam ser purificados. A diálise é uma técnica comum para separar o PEDOT:PSS dos outros componentes. A dispersão é colocada em um tubo de diálise com poros dimensionados seletivamente que impedem a passagem do PSS e seus componentes associados. Mantendo o tubo fechado em água deionizada, os componentes menores ou indesejados, como os íons do AO, são extraídos por osmose. Por causa da pressão osmótica, levando mais água para o tubo e reduzindo a concentração de PEDOT:PSS. Assim, é necessário concentrar a solução por evaporação da água

Figura 6 – Via sintética para obter PEDOT:PSS separado em reação, purificação e concentração



para obter uma concentração mais elevada. Após isso é necessário a adição de 5% de etilenoglicol para atingir um maior ordenamento estrutural, no qual resulta em uma maior condutividade.

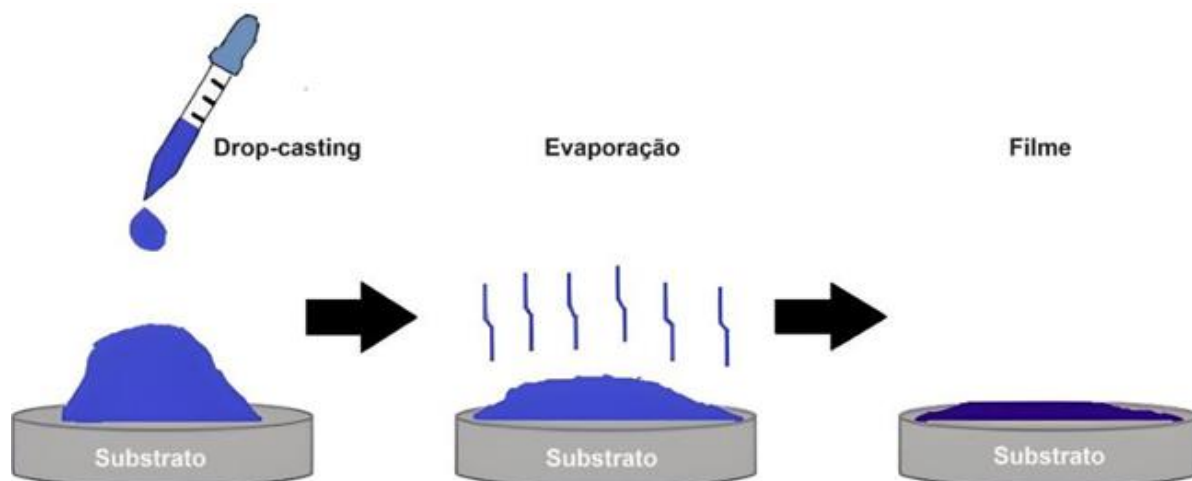
Na literatura a quantidade de materiais utilizados para síntese de tinta 1P é de 72,8 mg de EDOT, 182 mg de PSS, 1,4 mg de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 139,8 mg de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e 30 mL de água deionizada.^[18] Na seção 4.3, são descritas as quantidades utilizadas para a realização da síntese de PEDOT:PSS, bem como o tempo de diálise e temperatura empregados. Em vez de preparar uma solução de 30 mL, foi preparada uma de 10 mL, e o agente oxidante foi substituído, pelo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Por fim, as quantidades de material utilizadas para a síntese foram calculadas seguindo as proporções relatadas na literatura^[18].

3.4 Fabricação do filme

A técnica de “*drop-casting*”, como mostra na Figura 7, é um método utilizado para fabricar filmes ou revestimentos, geralmente em pesquisas e desenvolvimento de materiais. Este método é relativamente simples, de baixo custo e é frequentemente empregado em eletrônica, sensores, revestimentos e em pesquisa científica em geral.^[23] Ele permite um controle razoável sobre a espessura do revestimento e pode ser adaptado para diversos materiais e aplicações.

Conforme mostra na Figura 7, o processo envolve os seguintes passos: a solução líquida contendo o material é “gotejada” sobre a superfície do substrato, daí o nome “*drop-casting*”. Em seguida, o solvente presente solução evapora ao longo do tempo, deixando o material sólido depositado na superfície do substrato na forma de um revestimento fino. Esse processo geralmente é acelerado pela aplicação de temperatura e/ou vácuo para promover a evaporação do solvente. A aplicação de temperatura serve a outro propósito chamado recozimento. A energia induzida durante o recozimento causa uma transição de fase estrutural, resultando em melhorias na morfologia do

Figura 7 – Método para fabricação do filme, separado em drop-casting, evaporação da água e filme contendo somente o material



Fonte: Adaptado da referência [23].

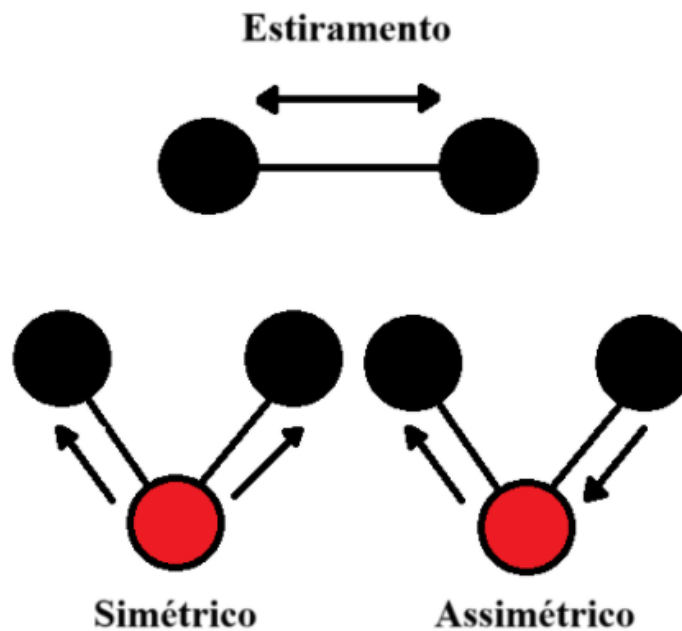
material. É bem conhecido que as propriedades finais do filme dependem crucialmente das condições de recozimento.

3.5 Espectroscopia de Raman

A reflexão, absorção e transmissão da radiação eletromagnética na faixa do visível podem ser atribuídas a transições eletrônicas, a radiação de outras partes do espectro interage de maneira diferente com o material, possibilitando a caracterização de propriedades adicionais, como estados vibracionais, por meio da espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) ou espectroscopia Raman. Quando um fóton é absorvido durante sua interação com a matéria, é crucial que sua energia corresponda à dos níveis do sistema em análise.^[18]

Para que ocorra o efeito Raman, é necessário que o fóton incidente experimente variações na polarização durante a interação com os modos vibracionais e rotacionais da amostra (Figura 8). Se isso acontecer, a amostra é considerada como adequada para análise por espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman é utilizada para analisar a estrutura molecular da amostra e assim que a molécula espalha a luz, ela sofre uma mudança em sua energia vibracional. Se a molécula passa por um estado virtual, ocorre uma alteração em sua polarizabilidade e, como resultado, é considerada Raman ativa, podendo assim espalhar a luz.^[18]

Figura 8 – Deformações axiais divididas em estiramento ou alongamento, simétrico ou assimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses modos vibracionais podem ser deformações axiais simétricos e assimétricos (Figura 8), de modo que na espectroscopia Raman cada banda está relacionado ao modo vibracional do material, por esse motivo é utilizado para adquirir informações da composição química e informação vibracional específica do material (impressão digital),^[24] pois cada tipo de ligação (simples, dupla ou tripla) ou átomo ligado interfere na energia/frequência necessária para ativar os modos vibracionais do material, ou seja, cada banda na espectroscopia Raman está relacionado a um tipo de ligação e que pode estar mais para à direita ou à esquerda no deslocamento Raman dependendo da sua ligação e do átomo ligado.^[19]

3.6 Medidas de Perfilometria

Um perfilômetro é um instrumento de medição utilizado para avaliar a topografia de uma superfície, medindo e registrando características como rugosidade, profundidade, relevos, depressões, espessura, entre outras irregularidades. Essa medição é realizada pelo contato e deslizamento de uma ponta de diamante sobre a superfície da amostra. Portanto, esse método

determinará a espessura do filme criado pela técnica *drop-casting*, que será utilizada para calcular a condutividade no método de quatro pontas (seção a seguir).

3.7 Medida de quatro pontas

O método de quatro pontas foi inicialmente sugerido por F. Wenner em 1915, para medir a resistividade da Terra, entre os geofísicos é conhecido como o método de Wenner.^[25] No entanto, em 1954, L.B. Valdes considerou a técnica para a realização de medidas de resistividade elétrica em wafers de materiais semicondutores. Por essa razão, a técnica é reconhecida até hoje como um método analítico para medições de resistividade elétrica em sólidos, especialmente em semicondutores.^[25]

Esse método é valioso para realizar medições rotineiras, garantindo precisão e celeridade dos resultados, sendo indicado pela norma padrão ASTM (F43-99) para medições de resistividade em materiais semicondutores. Este método é amplamente utilizado na caracterização de filmes monocamadas, filmes supercondutores, filmes ultrafinos e na determinação da resistividade elétrica de semicondutores e condutores metálicos, em diversas formas (tais como amostras circulares, cilíndricas, quadradas etc.) ou configurações de substrato/amostra (por exemplo, filmes finos aplicados em substratos condutores ou isolantes).

Nesta técnica, quatro contatos pontiagudos igualmente espaçados são colocados em linha na superfície da amostra a ser investigada. A corrente contínua (DC) é aplicada através dos dois contatos mais externos, enquanto a diferença de potencial resultante é medida nos dois contatos internos, conforme a Figura 9a. O uso de quatro pontas ajuda a eliminar os efeitos das resistências de contato e das resistências dos fios de ligação, que podem distorcer as leituras da resistência em medições de baixa resistência. Em medições de resistência muito baixas, até mesmo a resistência das conexões e dos fios podem se tornar significativa e afetar a precisão da medição. A Figura 9b mostra uma fotografia da configuração disponível, com um zoom no suporte da amostra.

No momento que uma segunda ponta está em contato com a superfície e a mesma amplitude de corrente flui em direção oposta, o potencial em um ponto dado é a superposição das duas contribuições. Assim, a diferença de potencial medida entre os dois pontos internos de uma configuração de quatro contatos igualmente espaçados (s) em linha permite expressar a condutividade como uma função da razão entre corrente e diferença de potencial, bem como a

Figura 9 – a) Ilustração de amostras retangulares que possuem comprimento finito "a", largura limitada "d" e espessura "w", as quais são depositadas sobre substratos não-condutores. b) Fotografia do equipamento disponível.



Fonte: Elaborado pelo autor.

espessura da amostra.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi s} \frac{i}{V} \quad (7)$$

onde V é a diferença de potencial, s o espaçamento entre as pontas, i a corrente e σ a condutividade.

Contudo, para amostras reais, a expressão obtida deve ser corrigida por fatores de forma devido às dimensões finitas. Esses fatores, são conhecidos como “fatores de correção” que estão relacionados com o formato e o arranjo das amostras, onde são obtidos por meio de séries geométricas e de aplicações de técnicas matemáticas. Dessa forma, a condutividade do filme depositado para filmes finos, quando ($w < 0,4s$) pode ser determinada como:^[25]

$$\sigma = \frac{1}{w} \frac{i}{V} \frac{1}{F} \quad (8)$$

A distância s é a distância entre as pontas vizinhas, onde é definida pelo arranjo experimental da medição de quatro pontas, enquanto a razão $\frac{i}{V}$ deve ser obtida a partir de um ajuste linear das curvas I-V medidos. O fator de forma F depende da geometria do dispositivo e pode ser calculado com base em princípios eletrostáticos. Para filmes finos ($w < 0,4s$), esse fator pode ser encontrado na referência.^[25]

Os valores mais comuns para os fatores de correções, são encontrados na Tabela 1:

Tabela 1- Valores de fator de correção.

$\frac{d}{s}$	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} \geq 4$
1			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362

Fonte: Adaptado da referência [25]

3.8 Material

Para a realização da reação demonstrada na Figura 2, foram utilizados os seguintes materiais: Poli(estireno sulfônico) (PSS “Novo”, fornecido por Aldrich, Mw = 75kDa, 18,2 wt% em H₂O e o PSS “velho”, solução de dois anos atrás doada para realização da síntese, 4,45 wt%), 3,4 – etilenodioxítiofeno (EDOT, fornecido pela Aldrich, pureza 97%), persulfato de sódio (Na₂S₂O₈, fornecido por Aldrich, pureza 98%) como agente oxidante (AO, ingl. *oxidant agent*, OA), água deionizada e sulfato de Ferro (III) pentahidratado (Fe₂(SO₄)₃.5H₂O, fornecido pela Aldrich, com pureza 97%). Além desses materiais, também foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) e fenolftaleína (0,5 wt % em etanol:água, fornecido pela Aldrich), que é o indicador de viragem utilizado para a titulação do PSS. Para configurar e realizar a reação, foi necessário vidrarias apropriadas, forno, pipetas, tubos de diálise (ThermoFisher, MWCO = 3,5 kDa), balança e outros utensílios comuns de um laboratório de química.

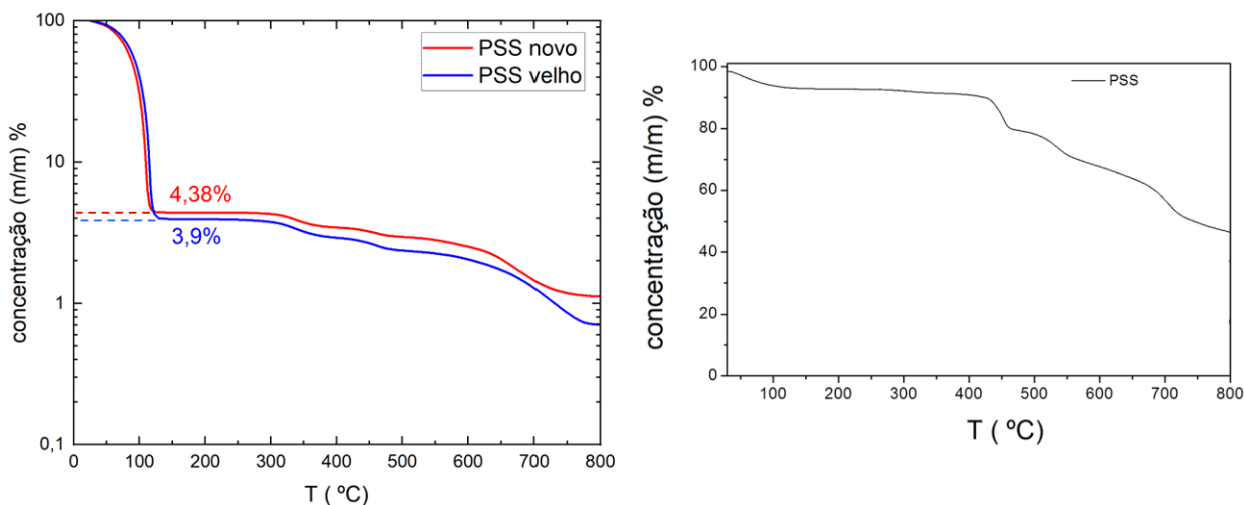
Para a realização do TGA foi utilizado o TGA-50 thermogravimetric Analyzer da Shimadzu. Para a espectroscopia Raman foi empregado o Spectrometers modelo SP-2-500i com laser 633nm, lente 100x aumento, grade 300 gr/mm, 32% potência total durante 5 segundos e um detector Pixis. Já o perfilômetria foi usado perfilômetro Dektak 150, enquanto para o método de quatro pontas foi um multímetro da Keithley.

4 RESULTADOS

4.1 Concentração do PSS utilizado

Para avaliar o grau de sulfonação é necessário ter o conhecimento da concentração do PSS, onde pode ser obtido pelo TGA. Portanto, foram utilizados 13,26 mg da solução de PSS “novo” (18 wt%) e 14,85 mg da solução de PSS antigo (4,45 wt%). As amostras foram submetidas a uma variação de temperatura 25 °C a 800 °C. No gráfico da Figura 10, que apresenta variação de massa em função da temperatura, de modo que já está normalizada, observa-se que, entre 25 °C e 130 °C, ocorre a evaporação da água. Entre 130 °C e 300 °C, a massa se mantém constante, permitindo a determinação da concentração. Já entre 300 °C e 600 °C, ocorre a decomposição térmica do PSS, e de 600 °C a 800 °C, ocorre outra degradação, de modo que as quedas de degradação indicam a decomposição do material orgânico. [26-28] Assim, as duas curvas indicam que ambas as soluções são de PSS, pois seus perfis se assemelham aos resultados de TGA encontrados na literatura, [27] de

Figura 10 – TGA do PSS novo e velho, com as respectivas concentrações (esquerda) e TGA do PSS encontrado na literatura (direita).



Fonte: Figura a esquerda elaborado pelo autor e a figura a direita retirada da referência. [26]

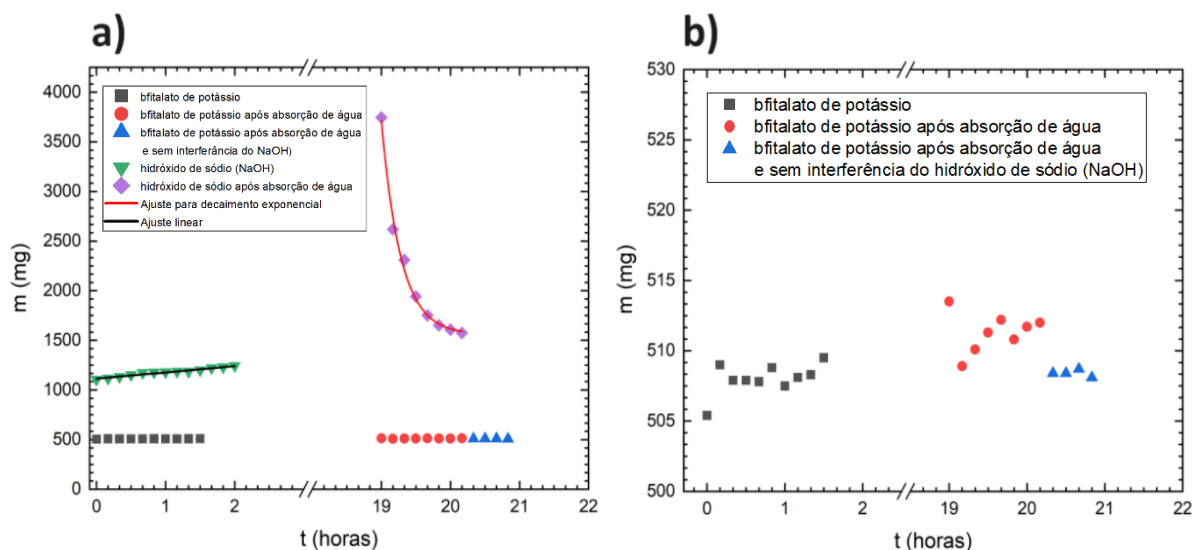
modo, que ela mostra a degradação do PSS em duas etapas entre 400 e 600 °C. A concentração real do PSS “novo” foi de 4,38 m/m % (wt%), próximo do valor teórico calculado, enquanto o PSS “velho” apresentou uma concentração de 3,9 m/m % (wt%).

4.2 Avaliação do grau de sulfonação

4.2.1 Dessecagem do NaOH e do bftalato de potássio

Como mencionado na seção 3.2 a titulação precisa da padronização do hidróxido de sódio e bftalato de potássio, realizando dessecagem dos materiais, como a pérola de NaOH e o sólido bftalato de potássio, com fins de retirar a água dos materiais e estudar a perda de água dos mesmos. De modo que foram colocados os dois materiais em uma estufa primeiramente a 110 °C por uma hora, pela Figura 11, é possível perceber que a massa de bftalato continuou constante e a variação pode-se ter dado por conta de a massa estar quente no momento da pesagem. Já o hidróxido de sódio permaneceu absorvendo água, mesmo na estufa a 110 °C, devido a se tratar um material higroscópico.

Figura 11 – a) Dessecagem do NaOH e do bftalato de potássio, onde os pontos verdes (na estufa à 110 °C) e roxo (na estufa à 110 °C, após absorver a água por 17h) são o NaOH com seus respectivos ajustes e os pontos pretos (na estufa à 110 °C), vermelhos (na estufa à 110 °C, após absorver água por 17h) e azuis (sem interferência do hidróxido de sódio) são o bftalato de potássio. b) Dessecagem do bftalato de potássio, ampliado da figura a



Fonte: Elaborado pelo autor.

Deixou-se os materiais expostos ao ambiente por 17 horas para que absorvessem água. Observou-se que ambos absorveram água, porém o NaOH apresentou uma absorção maior e de maneira linear. Desta vez, também foi colocado um pote com bolinhas de sílica para ajudar a absorver a umidade. Notou-se que o hidróxido de sódio perdeu água, exibindo um padrão de biftalto continua absorvendo água do hidróxido. Após a dessecagem realizada apenas no biftalato, sem a influência do NaOH, o biftalato de potássio retornou à sua massa original, como ilustrado na Figura 11, evidenciando a pureza do material. Isso também confirma a propensão do NaOH em absorver água do ambiente. Além da absorção de água, o NaOH reage com o CO_2 do ambiente.

4.2.2 Titulação do PSS

Inicialmente, ao realizar a titulação do PSS, não foi possível observar a mudança de cor de transparente para rosa devido à alta diluição da fenolftaleína. Assim, para facilitar a observação do ponto de viragem, o PSS foi diluído, já que, como mostrado na Figura 12, ambas as soluções apresentaram uma coloração alaranjada, dificultando a percepção da mudança. Foram acrescentados 4,45 mL de água deionizada a 0,1 mL de PSS de maneira que atingisse transparência.

Realizando a titulação e utilizando as equações da Seção 3.2.2 foi possível calcular o grau de sulfonação do PSS “novo” (4,38%) e “velho” (3,9%), de modo que os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Figura 12 – PSS “velho” (solução de dois anos) a esquerda e PSS “novo” (comercial) a direita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Passo a passo para chegar no grau de sulfonação

Padronização NaOH	
$C_{\text{teórica de NaOH}}$ (mmol/L)	100,00
$m_{\text{biftalato de potássio}}$ (mg)	203,00
$V_{\text{diluído}}$ (ml)	9,92
V_{pego} (ml)	1,00
m_{Sbfit} (mg)	20,40
MM_{bift} (g/mol)	204,22
$V_{\text{gasto de NaOH}}$ (ml)	1,10
M_{NaOH} (mmol/L)	91,00

Diluição do PSS	PSS Novo	PSS Velho
C_{PSS} (wt%)	18	3,9
V_{sol} (ml)	0,1	0,1
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ml)	4,45	4,45
ρ_{sol} (kg/L ou g/ml)	1,1	1,1
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/ml)	0,997	0,997
C (wt%)	0,436	0,094



NaOH (titulação)	PSS Novo	PSS Velho
V_{NaOH} (ml)	0,18	0,04
n_{OH} (μmol)	16,40	3,64

PSS	PSS Novo	PSS Velho
C (wt%)	0,436	0,094
V_{SC} (ml)	1,00	1,00
ρ_{SC} (g/ml)	1,1	1,1
MM_{PS} (g/mol)	104	104
MM_{PSS} (g/mol)	184	184
m (g)	1,1	1,1
$M_{\text{PSS+PS}}$ (mg)	4,79	1,04



Grau de Sulfonação	PSS Novo	PSS Velho
n_{PS} (μmol)	17,10	3,55
Porcentagem de PSS (GS) %	48,91%	50,65%
Porcentagem de PS %	51,09%	49,35%

Fonte: Elaborado pelo autor

A concentração teórica do PSS era de 4,45%, mas utilizando o TGA, foi descoberto que a concentração era de 4,38% para PSS “novo” e 3,9% para o PSS “velho”, na seção anterior. Como é possível perceber pelo resultado obtido pela titulação, que o GS do PSS “novo” e “velho” são semelhantes, mas apresentaram um baixo grau de sulfonação, aproximadamente 50%. Portanto, tem-se dois PSS praticamente iguais.

4.3 Síntese

A síntese de PEDOT:PSS foi conduzida conforme descrito na Seção 3.3, tanto para o PSS “velho” quanto para o “novo”. Para a síntese em um volume de 10 mL, primeiramente, os materiais foram lavados para evitar qualquer interferência na síntese. Em seguida, pesou-se 7,8 mg de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que foram diluídos em 7 mL de água deionizada (Milli-Q) em um béquer. Paralelamente, 382,3 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foram diluídos em 5 mL de água Milli-Q em outro béquer. Dessas misturas, foram retirados 0,96 mL e 1,239 mL, respectivamente, para a realização da síntese. Essas soluções foram adicionadas a um frasco, junto com 3,144 mL de PSS (concentração de 4,38% para o “novo” e 3,9% para o “velho”), e mais 4,657 mL de água Milli-Q, e 42 μL de EDOT, resultando em um volume total de 10 mL. A adição do EDOT foi realizada na capela devido à sua volatilidade. Após misturar todos os componentes no frasco, ele foi deixado em agitação contínua à temperatura ambiente por 24 horas, conforme a Figura 13, e protegido da luz ambiente com papel alumínio. É possível perceber pela Figura 13 que ocorre a mudança de cor de amarelo/alaranjado para azul, até atingir um azul mais escuro, indicando a formação do PEDOT:PSS.

Figura 13 – Fotografia do processo sintético realizado experimentalmente, de modo que, na reação o frasco da esquerda é o PEDOT:PSS com a solução de PSS “novo” e o frasco da direita é o PEDOT:PSS com a solução de PEDOT:PSS “velho”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A solução resultante foi colocada em um tubo de diálise para purificação, a fim de remover o AO residual, EDOT não reagido e outros produtos secundários. O tubo foi imerso em um béquer com 800 ml de água deionizada, que foi substituída a cada 12 horas. Antes da diálise, a solução no tubo foi pesada para calcular a quantidade de água absorvida. Após o processo, observou-se um aumento de volume de 10 ml (inicial) para 18 ml, sendo necessária a concentração da solução final de PEDOT:PSS (Figura 13). A solução final de tinta de PEDOT:PSS foi concentrada por aquecimento a 75 °C na capela até se obter uma concentração de 1,3 wt%. Para medir a concentração, 200 µl da solução foram retirados e gotejados em substratos de vidro com pesos conhecidos. Então, os substratos foram colocados até a evaporação total da água em uma placa quente (T=75 °C) e, em seguida, pesados novamente. A determinação da concentração foi feita através da pesagem dos sólidos resultantes da secagem. No final, foram adicionados 50 µl de etilenoglicol para melhorar o ordenamento estrutural e, conseqüentemente, a condutividade.

4.4 Raman

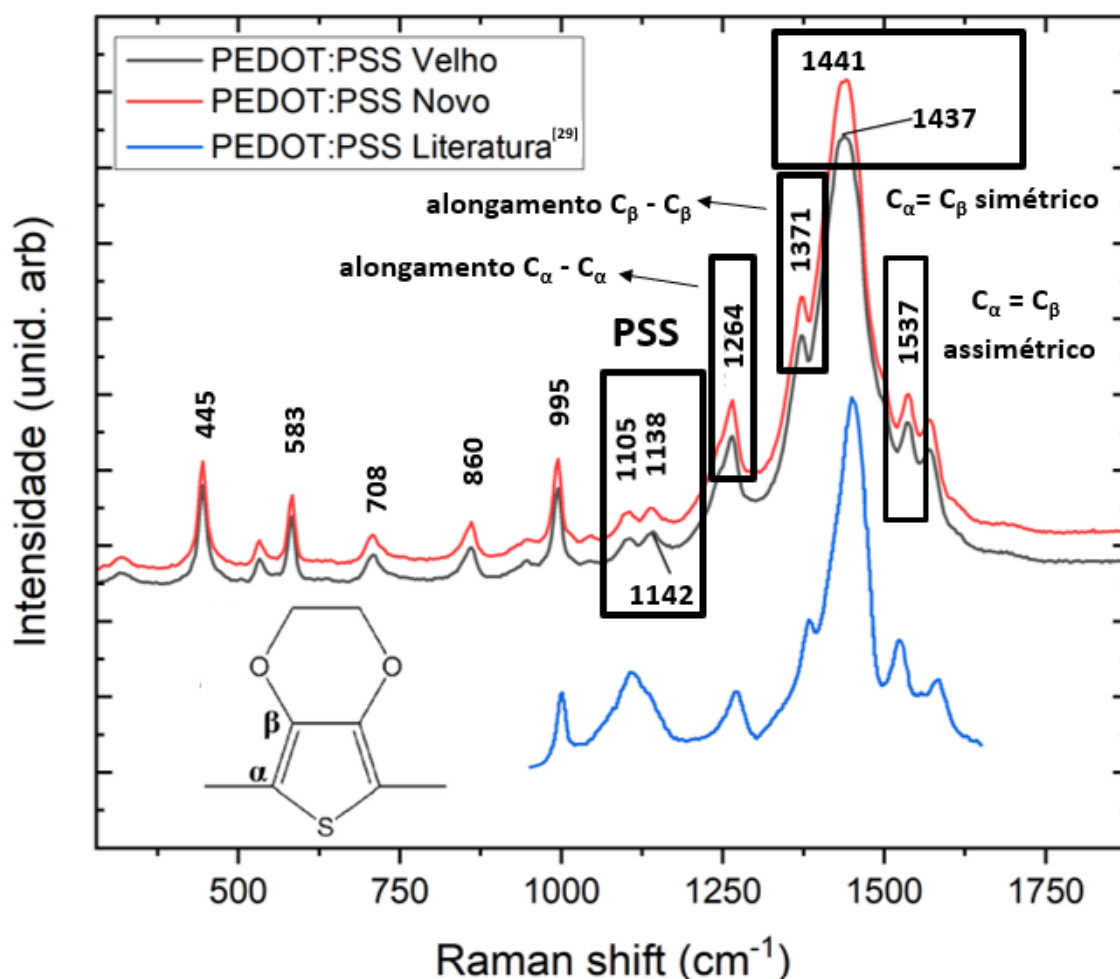
A espectroscopia Raman realizada da mesma forma como descrito na seção 3.5, com fins de observar se a síntese ocorreu com sucesso. Conforme a Figura 14, os espectros do PEDOT:PSS “novo” e do PEDOT:PSS “velho” são semelhantes, resultado já esperado devido ao fato de terem grau de sulfonação próximos e os espectros do “novo” e “velho” são condizentes com a literatura,^[29,30] podendo concluir-se que ocorreu com sucesso a síntese de PEDOT:PSS.

Cada banda na figura está relacionada aos modos vibracionais do PEDOT e do PSS. As bandas 1537, 1441 e 1437, 1371 e 1264 cm⁻¹ são os modos vibracionais do PEDOT atribuídos às vibrações C_α=C_β assimétricos, C_α=C_β simétricas, de alongamento C_β-C_β e de alongamento entre anéis C_α-C_α respectivamente. Enquanto as bandas entre 1000 à 1142 cm⁻¹ está associado aos modos vibracionais do PSS. As bandas 995, 860 e 583 cm⁻¹ configuram vibrações de deformações do anel oxietileno, já a banda centrada em 708 cm⁻¹ e a banda 445 cm⁻¹ correspondem à deformação simétrica CSC e à dopagem do PEDOT pelo íon SO₃⁻ do PSS.^[29,30]

O deslocamento das bandas do PEDOT:PSS “novo” de 21 cm⁻¹ e “velho” de 25 cm⁻¹ em torno de 1462 cm⁻¹ (literatura) corresponde aos modos de estiramento simétrico dos componentes benzenóides C_α=C_β, sugere a predominância de estruturas quinóides. Isso ocorre devido à transformação conformacional das cadeias de PEDOT, que mudam de uma configuração enrolada

para uma forma linear ou expandida.^[29,30] Pela Figura 14 que o deslocamento da banda para a direita de 4 cm^{-1} no PEDOT:PSS “novo”, em comparação com o “velho” e 21 cm^{-1} para esquerda em comparação com o da literatura, sugere uma diferença na concentração de portadores de carga. A posição intermediária da banda em relação aos dois outros materiais indica que, apesar de o PEDOT:PSS “novo” ter mais portadores de carga que o da literatura, ainda apresenta uma pequena quantidade inferior em relação ao PEDOT:PSS “velho”. Portanto, o PEDOT:PSS “velho” apresenta mais geometria quinóide (condutor) que o PEDOT:PSS “novo”, que apresenta ligeiramente maior quantidade de geometria benzenóide (isolante),^[19] mas essa diferença é muito pequena e não influencia na diferença da condutividade final entre as duas tintas sintetizadas.

Figura 14 – Espectros de PEDOT:PSS realizado com laser 633nm em filmes produzido pelo método drop-casting.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 Condutividade

A condutividade das tintas sintetizadas foi avaliada utilizando o método de quatro pontas, conforme descrito na seção 3.7. A tinta foi sintetizada conforme descrito anteriormente, empregando tanto o PSS “novo” quanto “velho”. Como ambos os graus de sulfonação entre os dois PSSs eram semelhantes, era de se esperar condutividades próximas.

O filme foi fabricado pelo método de “*drop-casting*” em um dispositivo com dimensões de 2,49 cm de comprimento e 1,25 cm de largura. A tabela de fator de correção com os valores mais comuns foi consultada. A Figura 15 mostra as curvas IV obtidas, acompanhadas dos ajustes lineares e das espessuras de cada filme produzido, obtidas por meio do perfilômetro.

Os gráficos indicam que todos os filmes exibiram comportamento ôhmico, confirmando o sucesso na criação de uma tinta condutora. Além disso, a Figura 15 também revela uma diferença de condutividade entre a tinta comercial PH 1000 e as tintas sintetizadas. As tintas feitas com o PSS “novo” e o PSS “velho” apresentaram condutividades semelhantes (Tabela 3), de forma que foi calculado utilizando a equação 8, o que já era esperado devido à proximidade entre seus graus de sulfonação e pela espectroscopia Raman, evidenciando a necessidade da realização da síntese de PSS.

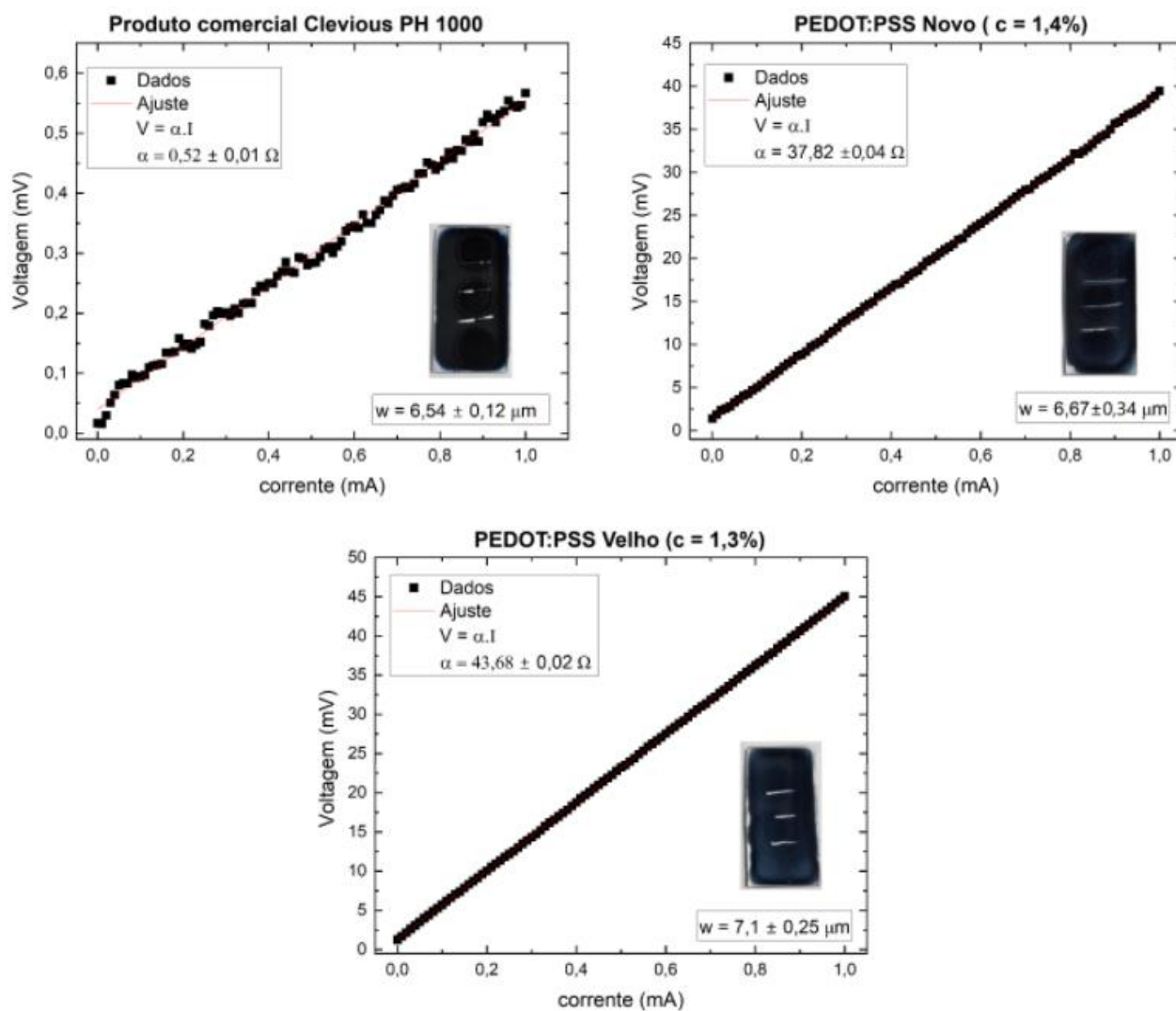
A discrepância nos valores entre o PH 1000 e as tintas sintetizadas está relacionada principalmente pelo baixo grau de sulfonação, de maneira que faz com que os portadores de carga sejam depletados no processo da diálise. Como foram as primeiras tintas sintetizadas no laboratório, é necessário ter um padrão de qualidade, para obter uma maior qualidade na síntese do PEDOT:PSS, de forma que seja possível uma melhora na condutividade. Outra possível diferença na condutividade pode estar associada a utilização de água Mili-Q 9 M.cm⁻¹ e não ao convencional 18 M.cm⁻¹.

Tabela 3 – Valores de condutividade

PEDOT:PSS	Condutividade (S cm ⁻¹)
PH 100	822,54 ± 30,91
Novo	11,09 ± 0,58
Velho	9,02 ± 0,32

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 – Registro de dados I-V e ajuste linear para o filme depositado de Clevious™ PH 1000 (esquerda), PEDOT:PSS “novo” (direita) e PEDOT:PSS sintetizado com o PSS “velho” (meio-baixo).



Fonte: Elabora pelo autor

5 CONCLUSÃO

No trabalho apresentado aqui, foi exposto brevemente o mecanismo de reação de PEDOT:PSS e o foco foi discutir o grau de sulfonação do PSS, seus impactos e métodos para determinar o grau de sulfonação, a condutividade e a confirmação da síntese. O objetivo de realizar as primeiras sínteses de PEDOT:PSS foi realizado com sucesso, mas apresentou uma condutividade diferente do esperado, sendo assim, a possibilidade de realização de sínteses futuras por outros pesquisadores e variando também parâmetros da rota sintética, de forma que busque o aperfeiçoamento da síntese de PEDOT:PSS no laboratório, para buscar tintas com diferentes condutividades. Em relação ao grau de sulfonação do PSS, foi confirmada a hipótese levantada sobre o PSS “velho”, mas uma surpresa em relação ao PSS “novo”, que será concluída a seguir.

Por meio do TGA, foi possível constatar que a concentração do PSS “novo” era de 4,38%, e ao comparar com a literatura, foi possível identificar que o PSS “velho” realmente se tratava de PSS, com uma concentração de 3,9%. Na padronização do NaOH e do biftalato de potássio, foi analisado o caráter higroscópico do hidróxido de sódio, de maneira que interferia na dessecação do biftalato de potássio, que se tratavam de materiais puros para serem utilizados na titulação, método esse que foi possível extrair que os dois PSSs utilizados apresentaram um baixo grau de sulfonação e para surpresa, mostraram graus semelhantes, aproximadamente 50%, de forma que era esperado que os métodos de espectroscopia Raman fossem parecidos e a condutividade sejam próxima e baixa, devido que o grupo sulfônico estabiliza o PEDOT dopado, portanto com baixo grau de sulfonação os portadores de carga são depletados no momento de realizar a diálise, pois eles estão ligados ao agente oxidante e são extraídos na diálise, fazendo com que o PEDOT dopado volte para sua forma neutra isolante. Logo, o PSS “velho” e “novo” praticamente são os mesmos PSS.

Por meio da espectroscopia Raman, foi possível analisar as bandas que apresentam os modos vibracionais do PEDOT e do PSS, sendo as bandas 1537, 1441 e 1437, 1371 e 1264 cm^{-1} são os modos vibracionais do PEDOT atribuídos às vibrações $C_{\alpha}=C_{\beta}$ assimétricos, $C_{\alpha}=C_{\beta}$ simétricas, de alongamento $C_{\beta}-C_{\beta}$ e de alongamento entre anéis $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ respectivamente. Enquanto as bandas entre 1000 à 1142 cm^{-1} está associado aos modos vibracionais do PSS, de modo ao comparar com a literatura, os espectros são condizentes e dessa forma confirmando que a síntese

de PEDOT:PSS ocorreu com sucesso, comprovando a hipótese de que as duas sínteses deveriam ser semelhantes devido aos graus de sulfonação parecidos.

Para o método de quatro pontas foi possível observar o comportamento ôhmico das tintas sintetizadas, o que confirma seu caráter condutivo e, como esperado e discutido anteriormente, as tintas sintetizadas apresentaram uma baixa condutividade, de $11,09 \text{ S cm}^{-1}$ para o PEDOT PSS “novo” e $9,02 \text{ S cm}^{-1}$ para o PEDOT:PSS “velho”, comparados com o PH 1000, portanto não sendo possível observar o impacto de diferentes PSSs. A partir dessa baixa condutividade, surge a necessidade de realizar a síntese de PSS para trabalhos futuros, a fim de obter um maior grau de sulfonação e, por consequência, obter tintas com maior condutividade.

REFERÊNCIAS

- [1] MARKT für organische Polymerelektronik – Wachstum, Trends und Prognosen (2023 – 2028).[online] Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/de/industry-reports/organic-polymer-electronics-market--growth-trends-and-forecast-2019---2024>.
- [2] Chiang, C.K., Fincher Jr, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., and MacDiarmid, A.G. (1977) **Electrical conductivity in doped polyacetylene**. *Phys. Rev. Lett.*, **39** (17), 1098. DOI: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [3] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., and Heeger, A.J. (1977) **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene**, (CH) x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (16), 578, DOI: 10.1039/c39770000578.
- [4] M. Feldhues, G. Kämpf, H. Litterer, T. Mecklenburg, and P. Wegener. **Polyalxykothiophenes soluble electrically conducting polymers**. *Synth Met*, vol. 28, no. 1–2, pp. 487–493, Jan. 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90563-8.
- [5] J. R. Reynolds, B. C. Thompson, and T. A. Skotheim. **Conjugated Polymers**. Boca Raton. FL 33487-2742: CRC Press, 2019. doi: 10.1201/9780429190520.
- [6] F. Jonas, W. Krafft, and B. Muys. **Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties**. *Macromol Symp*, vol. 100, no. 1, pp. 169–173, Oct. 1995, doi: 10.1002/masy.19951000128.
- [7] F. Jonas. **Polythiophene dispersions, their production and their use**. 5, 300, 575, 1994
- [8] Kim, D., and Zozoulenko, I. (2019) **Why Is Pristine PEDOT Oxidized to 33%? A Density Functional Theory Study of Oxidative Polymerization Mechanism**. *J. Phys. Chem. B*, **123** (24), 5160–5167, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01745.
- [9] Zozoulenko, I., Franco-Gonzalez, J.F., Gueskine, V., Mehandzhiyski, A., Modarresi, M., Rolland, N., and Tybrandt, K. (2021) **Electronic, Optical, Morphological, Transport, and Electrochemical Properties of PEDOT: A Theoretical Perspective**. *Macromolecules*, **54** (13), 5915–5934, DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00444.
- [10] S. Kirchmeyer and K. Reuter. **Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)**. *J Mater Chem*, vol. 15, no. 21, p. 2077, 2005, doi: 10.1039/b417803n.
- [11] Kaiser, W. (2015) **Kunststoffchemie für Ingenieure: von der Synthese bis zur Anwendung**, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

- [12] Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., and MacDiarmid, A.G. (1978) **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**. *Phys. Rev. Lett.*, **40** (22), 1472–1472, DOI: 10.1103/PhysRevLett.40.1472.
- [13] Shirakawa, H. (2001) **The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture)**. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **40** (14), 2574–2580.
- [14] A. Moliton and R. C. Hiorns. **Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics**. *Polym Int*, vol. 53, no. 10, pp. 1397–1412, Oct. 2004, doi: 10.1002/pi.1587.
- [15] C. L. Chochos and S. A. Choulis. **How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance**. *Prog Polym Sci*, vol. 36, no. 10, pp. 1326–1414, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.04.003.
- [16] Shirakawa, H. (2001) **Nobel Lecture: The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers**. *Rev. Mod. Phys.*, **73** (3), 713–718, DOI: 10.1103/RevModPhys.73.713.
- [17] Rivnay, J., Inal, S., Collins, B.A., Sessolo, M., Stavrinidou, E., Strakosas, X., Tassone, C., Delongchamp, D.M., and Malliaras, G.G. (2016) **Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers**. *Nat. Commun.*, **7** (1), 11287, DOI: 10.1038/ncomms11287.
- [18] Barbosa, H.F.P., Higuaita, G.D.G., Günther, F., and Faria, G.C. (2022) **Tunable Charge-Density PEDOT:PSS for Application in Post-Synaptic Organic Neuromorphic Electrodes**. *Adv. Electron. Mater.*, **8** (2), 2100864, DOI: 10.1002/aelm.202100864.
- [19] Gomez Higuaita, Germán D.; Günther, Florian; Schroeder, Bob C.; Faria, Gregorio C. (2024) **Synthesis and polymerization of polyelectrolyte-based conductive inks: the protagonism of the coadjutant oxidizing salt**. *Polymer Chemistry*, **15** (31), 3195- 3203, DOI: 10.1039/d4py00574k.
- [20] Da Costa, Mardoqueu M.; Torres, Bruno B. M. et al. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*. p. 497 -590. São Paulo: Blucher, 2022. ISBN: 9786555502527, DOI 10.5151/9786555502527-15
- [21] Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; West, Donald M.; Crouch, Stanley R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª edição. THOMSON, 2006.
- [22] Louwet, F., Groenendaal, L., Dhaen, J., Manca, J., Van Luppen, J., Verdonck, E., and Leenders, L. (2003) **PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications**. *Synth. Met.*, **135–136**, 115–117, DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00518-0.
- [23] Bormashenko, E., Bormashenko, Y., and Frenkel, M. (2019) **Formation of Hierarchical Porous Films with Breath-Figures Self-Assembly Performed on Oil-Lubricated Substrates**. *Materials (Basel)*, **12**(18), 3051, DOI: 10.3390/ma12183051.

- [24] Santos, Adriele R.; Menezes, Denise B.; et al. (2019) **APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS PERTENCENTES A UMA GEOCOLEÇÃO.** *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 5, 489-496, DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170358>
- [25] Girotto, E.M., and Santos, I.A. (2002) **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente.** *Quim. Nova*, **25** (4), 1373–1395, DOI: 10.1590/S0100- 40422002000400019.
- [26] Govindaiah, P., Kim, Y.S., Hong, J.K., Kim, J.H., and Cheong, I.W. (2015) **One-pot synthesis of grafted brush copolymers via a chain-growth radical/oxidative dual polymerization system.** *RSC Adv.*, **5** (114), 93717–93723, DOI: 10.1039/C5RA15145G.
- [27] Jurago, A.A., Viers, R.A., Nguyen, A.T., Ribeiro, E.L., Espera, A.H., Caldoná, E.B., and Advincula, R.C. (2023) **On the 3D printing of polyelectrolyte complexes: A novel approach to overcome rheology constraints.** *MRS Commun.*, **13** (5), 862–870, DOI: 10.1557/s43579-023-00415-5.
- [28] Kim, B.J., Oh, S.G., Han, M.G., and Im, S.S. (2002) **Preparation of PANI-coated poly(styrene-co-styrene sulfonate) nanoparticles.** *Polymer (Guildf.)*, **43** (1), 111–116, DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00614-0.
- [29] Sheng Hsiung Chang, Chien-Hung Chiang, Feng-Sheng Kao, Chuen-Lin Tien, and Chun-Guey Wu (2014) **Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics.** *IEEE Photonics J.*, **6** (4), 1–7, DOI: 10.1109/JPHOT.2014.2331254.
- [30] Jucius, D., Lazauskas, A., Grigaliūnas, V., Gudaitis, R., Guobienė, A., Prosyčėvas, I., Abakevičienė, B., and Andrulevičius, M. (2019) **Structure and Properties of Dual-doped PEDOT:PSS Multilayer Films.** *Mater. Res.*, **22** (6), DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2019-0134.