

# ELETROPOLIMERIZAÇÃO PULSADA DE POLIANILINA (PANI) PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS<sup>1</sup>

Hugo Leonardo Ramos Rocha<sup>2</sup>  
Nathália Akemi Yoshioka<sup>2</sup>  
Thiago Cazati<sup>3</sup>  
Taise Matte Manhabetosco<sup>4</sup>

## Resumo

Filmes de Polianilina (PANI) foram obtidos por eletropolimerização pulsada a potenciais de 1 V e 1,5 V a partir de solução ácida contendo 0,1 M de anilina e 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os filmes foram obtidos por microscopia ótica e de força atômica. As propriedades eletroquímicas e ópticas dos filmes de PANi foram avaliadas por curvas de voltametria cíclica em solução isenta de monômero e através da espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis), respectivamente. Os filmes apresentam coloração esverdeada e são compostos de pequenos núcleos. A caracterização eletroquímica dos filmes mostrou a possibilidade de ciclagem dos filmes sem alteração em suas características. Dispositivos com camada PANi foram caracterizados eletricamente através da curva densidade de corrente em função da tensão aplicada sob a incidência da luz branca. As eficiências de conversão de energia ( $\eta$ ) foram comparadas com os dispositivos sem a camada e observou-se que tinham eficiência 4 vezes maior os filmes de PANi.

**Palavras-chave:** Polianilina (PANI); Eletropolimerização; Células solares.

## POLYANILINE (PANI) FILMS OBTAINED BY ELECTROPOLYMERIZATION FOR ORGANIC PHOTOVOLTAIC DEVICES

### Abstract

Polyaniline films (PANI) were obtained by pulsed electropolymerization at 1 and 1.5 V from an acid solution composed by 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.1 M aniline. The films were acquired by optical and atomic force microscopy. Electrochemistry and optical properties of the PANi films were analyzed by voltammetry curves and optically characterized using UV-Vis absorption, respectively. The obtained films are green colored and composed of small nuclei. Bulk heterojunction photovoltaic devices using PANi films obtained by electropolymerization technique were fabricated and characterized by dc conductivity (J-V curves). The results of energy conversion ( $\eta$ ) of the photovoltaic devices with PANi were related with the thickness of PANi films obtained by electropolymerization technique.

**Keywords:** Polyaniline; Electropolymerization; Organic photovoltaic.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Aluno - Universidade Federal de Ouro Preto

<sup>3</sup> Físico. Professor Doutor - Universidade Federal de Ouro Preto

<sup>4</sup> Engenheira de Materiais. Professora Doutora - Universidade Federal de Ouro Preto

## 1 INTRODUÇÃO

Com a descoberta, nos anos 60, dos polímeros condutores intrínsecos, iniciou-se uma importante e emergente área de pesquisa, a dos polímeros condutores que além de possibilitarem o transporte de cargas, possuem todas as vantagens que um material polimérico possibilita, tais como o baixo custo do material e do processo de fabricação, flexibilidade, baixa densidade e ampla gama de aplicações. Alguns destes polímeros condutores já vem sendo utilizados em aplicações (áreas) multidisciplinares tais como elétrica, eletromagnética, membranas, sensores e células fotovoltaicas, baterias etc.<sup>(1)</sup>

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PAni) é o polímero mais promissor devido à facilidade de síntese, baixo custo do monômero anilina, propriedades ajustáveis e melhor estabilidade comparado aos outros polímeros.

A literatura apresenta os mais variados métodos de síntese para obtenção deste polímero os quais incluem os métodos químico, eletroquímico, enzimático, a plasma, fotoinduzido, dentre outros.<sup>(2)</sup> A síntese eletroquímica é um método de obtenção de filmes bastante versátil e que também pode ser utilizada para obtenção dos mais variados tipos de filmes tais como os metálicos, diamond-like carbon (DLC), cermetos, poliméricos e compósitos.<sup>(3-5)</sup> No caso da polimerização eletroquímica, eletropolimerização, existe um interesse duplo, sendo um deles o fato de a reação eletroquímica constituir um método de obtenção com fino controle desde o início até o final do processo de obtenção. A outra vantagem da técnica é que as reações são muito limpas e o polímero obtido apresenta superior grau de pureza comparado à polimerização química. Além destes, o uso limitado de reagentes químicos reduz o problema da poluição e contribui para com o meio ambiente.<sup>(2)</sup>

Considerando o desenvolvimento de produtos voltados à produção e armazenamento de energia renovável, baixo custo e facilidade de síntese, o presente trabalho apresenta um estudo e caracterização de filmes de polianilina (PAni) obtidos eletroquimicamente através de deposição pulsada para fabricação de células solares orgânicas. Nestes dispositivos, os filmes de PAni obtidos neste trabalho foram depositados sobre lâminas contendo eletrodo semitransparente de Óxido de Estanho Índio (ITO) com o objetivo de contribuir com a condução dos portadores de cargas fotogerados até o eletrodo, aumentando assim o rendimento de conversão do dispositivo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes de polianilina foram depositados sobre lâminas ITO (óxido de índio e estanho). As lâminas foram pré-limpas em solução Extran (10% v/v) a 40°C por 10 minutos e enxaguadas. Posteriormente as lâminas foram colocadas em solução de etanolamina (20% v/v) a 80°C por 20 minutos e secas.

Filmes de PANI foram eletropolimerizados através de deposição potencioestática pulsada utilizando-se uma função de onda quadrada, a qual foi gerada através de um gerador de função. O processo de eletrodeposição ocorreu em uma célula eletroquímica composta por um anodo (ITO) e um catodo (platina) imersos em uma solução composta de 0,1 M do monômero anilina e 0,1 M de ácido sulfúrico. Foram variadas a tensão de deposição (1 V e 1,5 V) e o tempo de deposição dos filmes (5 minutos e 10 minutos), enquanto que a frequência de 0,1 Hz foi mantida constante em todas as deposições.

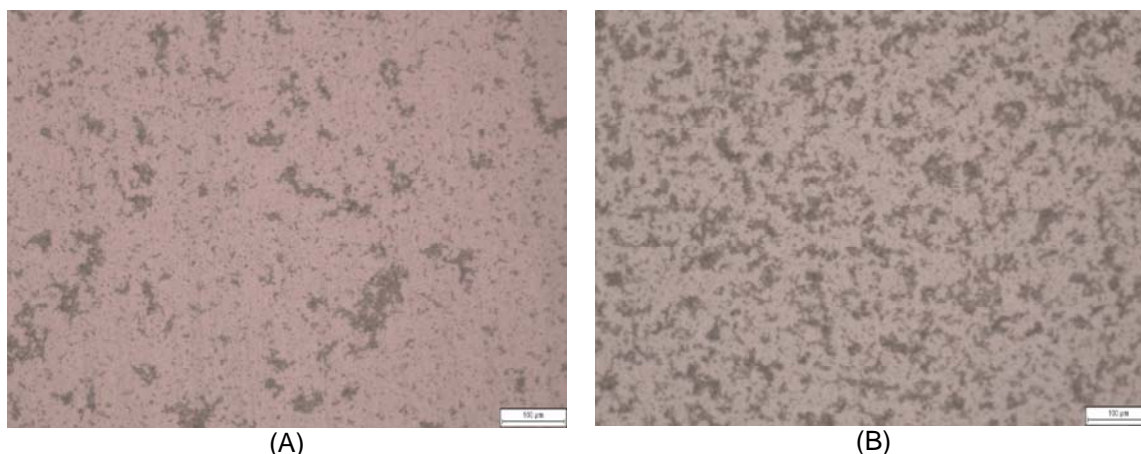
Os filmes eletropolimerizados foram observados ao microscópio ótico (Leica DM LP) e ao Microscópio de Força Atômica (Shimadzu, modelo SPM-9500J3). Foram realizadas curvas de voltametria cíclica em solução ácida (0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) isenta do monômero. Como eletrodo de referencia utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado e como contra-eletrodo, um fio de platina.

Dispositivos foram produzidos depositando-se sobre a camada de PANI previamente depositada sobre ITO a solução de Poli [2-metoxi-5-(3',7'-dimetil-octiloxi)]-p-fenilenovinileno (MDMO-PPV) e Éster metílico Fenil-C61-ácido butírico (PCBM) na proporção de 1:1 em peso em clorofórmio pelo método de rotação (spin-coating). Este procedimento foi realizado dentro de uma glove box em uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (99,9 %). Realizou-se a secagem dos filmes para eliminação de resíduos do solvente, a uma temperatura de 160°C, com pressão interna de 7,1 in de Hg por 12 horas. Os eletrodos metálicos de Alumínio foram depositados por evaporação térmica em alto vácuo (<10<sup>-6</sup> mbar) sobre os filmes e a geometria do eletrodo foi obtida utilizando máscaras mecânicas obtendo a estrutura final ITO/PANI/MDMO-PPV\_PCMB/Al. Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) e emissão dos filmes foram realizados utilizando-se o espectrômetro Hitachi modelo U-2001. Nas medidas de densidade de corrente-tensão (J-V) dos dispositivos em regime de corrente contínua (dc) utilizou-se o eletrômetro Keithley (modelos 2400). O estudo do comportamento fotocondutivo dos dispositivos foi realizado medindo-se as curvas características J-V do dispositivo sob a incidência da luz branca proveniente de uma lâmpada de Xenônio de 550 W de potência. Neste trabalho, a incidência da luz ocorreu pelo lado do eletrodo de ITO com irradiância de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

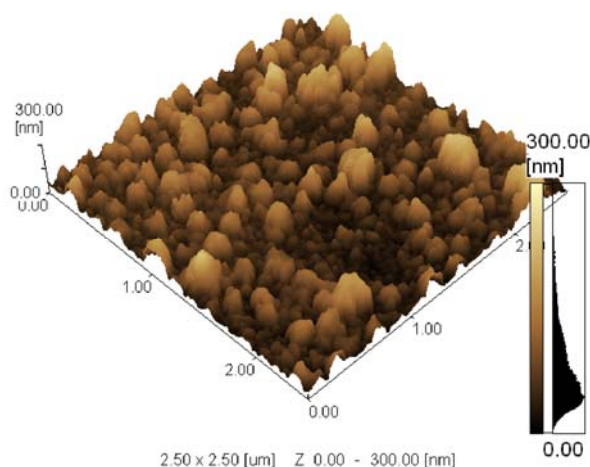
Filmes obtidos por eletropolimerização potenciostática pulsada apresentam, visualmente, coloração esverdeada, uniforme e sem descontinuidades decorrentes da evolução e adsorção bolhas de oxigênio durante a reação de polimerização. Os filmes de polianilina foram depositados com repetibilidade e obtiveram ótima reprodutibilidade.

Na Figura 1 podem ser observadas imagens ao microscópio ótico de depósitos obtidos a potencial pulsado de 1,0 V (A) e 1,5 V (B) durante 5 minutos. Verifica-se que os filmes obtidos apresentam regiões de concentração de material e depósitos obtidos a um potencial anódico de 1,5 V apresentam uma maior quantidade de material depositado.



**Figura 1:** Imagens ao microscópio óptico de filmes depositados a potencial pulsado de 1,0 V (a) e 1,5 V (b) durante 5 minutos. Imagens com aumento de 200 x.

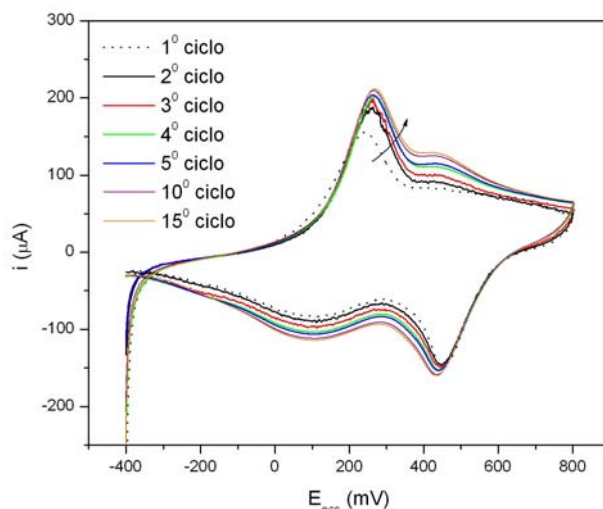
Imagens ao microscópio de força atômica (AFM) foram obtidas a fim de analisar a morfologia a nível micrométrico, como apresentado na Figura 2. Observa-se que os filmes produzidos pela técnica pulsada são compostos por pequenos núcleos, os quais crescem preferencialmente na direção perpendicular ao substrato do que na direção radial. Segundo análise superficial, a rugosidade média quadrática está em torno de 42 nm.



**Figura 2:** Imagens ao AFM de filmes de polianilina depositados a 1,5 V durante 10 minutos.

A estabilidade dos filmes de polianilina depositados sobre ITO foi verificada através de curvas de voltametria cíclica em solução ácida (0,1 M  $H_2SO_4$ ), isenta do monômero anilina, como pode ser verificado na Figura 3. Na primeira varredura, a transição redox da forma reduzida (leucoesmeraldina) para a forma condutora (esmeraldina) é observada durante a varredura anódica, com um pico de oxidação pronunciado. Já a transição redox da forma esmeraldina para pernigranilina apresenta é evidenciada como um pico menos pronunciado. A redução da forma pernigranilina para esmeraldina é verificado por um pico, enquanto que a transição da esmeraldina para leucoesmeraldina é verificado ao longo de uma banda, na varredura catódica. Durante a execução do experimento é possível verificar a mudança na coloração do filme de azul para verde e verde para púrpuro, durante a varredura anódica, o que é indicativo das formas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, respectivamente.<sup>(6)</sup> Além disso, é possível observar que o perfil das

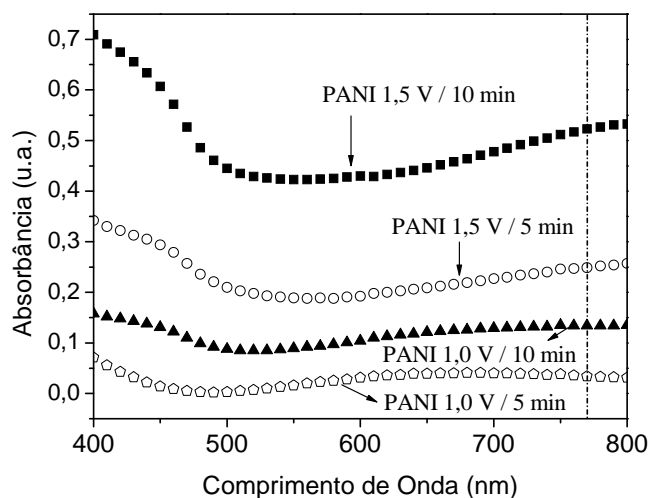
curvas de voltametria pouco se altera após 15 ciclos, indicando a reversibilidade do processo e a possibilidade de os filmes serem utilizados em aplicações que exijam tal necessidade como, por exemplo, baterias recarregáveis.



**Figura 3.** Curvas de voltametria cíclica para filme de polianilina depositado a 1,5 V durante 10 minutos. Curvas foram realizadas em solução 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> isenta do monômero anilina uma velocidade de varredura de 10 mV/s A seta indica o aumento do numero de ciclos.

### 3.2 Caracterização Ótica dos Filmes de Pani

Os espectros de absorção dos filmes de PANi sobre substrato de ITO são mostrados na Figura 4. Tomando como referência a absorção da PANi em torno de 770 nm é possível observar a dependência do espectro de absorção com o tempo de deposição pela técnica de eletrodeposição. Quanto maior o tempo de deposição, maior a absorbância, ou seja, maior a quantidade de material depositado. Da mesma maneira, observa-se a dependência da tensão aplicada na espessura dos filmes depositados e, conseqüentemente, na absorção dos mesmos. Para a tensão de 1,0 V obtém-se uma menor absorção quando comparada aos filmes depositados com tensão de 1,5 V, como observado nas microscopias.

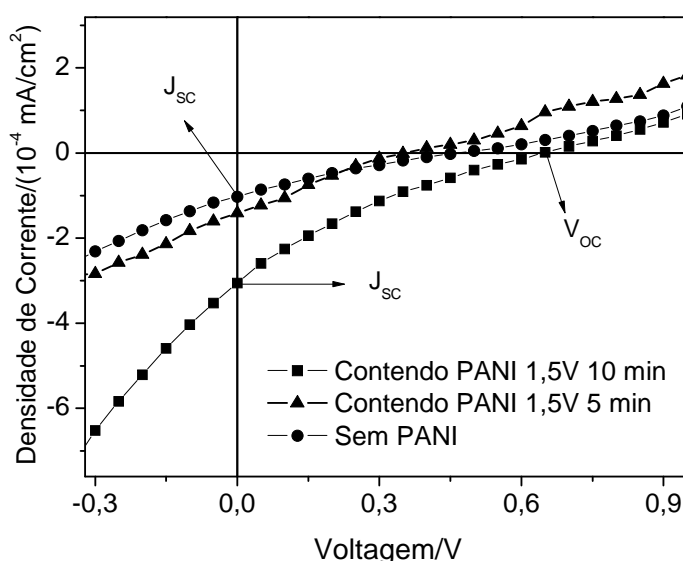


**Figura 4:** Espectros de absorção dos filmes PANi depositadas com diferentes tensões e tempos de deposição sobre substrato de ITO.

### 3.3 Caracterização Elétrica dos Dispositivos

Com o objetivo de verificar a influência dos filmes de PAni depositadas sob diferentes tempos de imersão na eficiência de conversão dos dispositivos fotovoltaicos realizou-se a medida de condutividade contínua (dc) dos dispositivo sob iluminação

Os detalhes das curvas  $J$ - $V$  dos dispositivos com estruturas ITO/PAni/MDMO-PPV\_PCBM/Al, sendo a PAni depositada com 1,5 V com tempo de imersão de 5 min e 10 min e da parte do dispositivo sem a camada de PAni está mostrado na Figura 5.



**Figura 5:** Comparação entre as curvas  $J$ - $V$  dos dispositivos sob iluminação com luz branca de irradiância de  $100 \text{ mW/cm}^2$  contendo a camada de PAni obtida sob tensão de 1,5 V e tempo de imersão de 5 min (triângulo) e 10 min (quadrado) com os dispositivos sem o filme de PAni (círculo).

No gráfico da Figura 5 observa-se que o dispositivo com filme de PAni depositado com 1,5 V durante 10min possui maiores valores de tensão de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) e corrente de curto-circuito ( $J_{SC}$ ) que os dispositivos com filmes de PAni depositados com 1,5 V durante 5 min apresentando, portanto, maiores rendimentos (Tabela 1). Os rendimentos de conversão dos dispositivos ( $\eta$ ) foram calculados utilizando a equação  $\eta = FF \cdot J_{SC} \cdot V_{OC} / I_0$ , onde  $FF$  é o fator de preenchimento,  $J_{SC}$  é a corrente de curto circuito,  $V_{OC}$  é a tensão de circuito aberto e  $I_0$  é a irradiância da lâmpada utilizada na caracterização. A incorporação a camada de PAni melhora a performance do dispositivo principalmente por auxiliar no transporte das cargas foto-geradas no interior do dispositivo, uma vez que ambos os dispositivos com camadas adicionais de PAni possuem valores de  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$  maiores quando comparados ao dispositivo sem PAni.

**Tabela 1:** Valores das correntes de curto circuito, das tensões de circuito aberto e dos rendimentos para os dispositivos sem e com a camada de PANI

Dispositivos	$J_{sc}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$\eta$ (%)
ITO/PAni 10min/MDMO-PPV_PCBM/AI	$3,64 \times 10^{-7}$	0,65	$4,69 \times 10^{-5}$
ITO/PAni 5min/MDMO-PPV_PCBM/AI	$1,46 \times 10^{-7}$	0,50	$1,72 \times 10^{-5}$
ITO/Sem PAni/MDMO-PPV_PCBM/AI	$1,01 \times 10^{-7}$	0,45	$0,95 \times 10^{-5}$

#### 4 CONCLUSÃO

Através da técnica eletroquímica pulsada foram obtidos filmes homogêneos (sem descontinuidades) e no estado dopado. Através da caracterização pelo microscópio de força atômica pôde-se verificar a tendência a um crescimento colunar dos filmes.

Através das medidas elétricas ( $J$ - $V$ ) dos dispositivos foi possível observar que a camada de PANi auxilia no transporte das cargas foto-geradas no interior do dispositivo e verificar uma relação entre o rendimento do dispositivo com a espessura da camada de PANi depositada pela técnica de eletropolimerização. Notou-se que, quanto maior o tempo de imersão do substrato na solução, mais espesso será o filme eletrodepositado, como observado no espectro de absorção dos filmes de PANi e maior rendimento de conversão do dispositivo

#### Agradecimentos

À Fapemig e ao CNPq pelo apoio financeiro. Às redes de pesquisa NBIoNet e INEO.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Zoppi, R.A.; De Paoli, M.A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, v. 16, p. 560-569, 1993.
- 2 Feast, W.J., Tsiouklis, J.; Pouwer, K.L.; Groenendaal, L.; Meijer, E.W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. **Polymer** v.37, p. 5017-5047, 1996.
- 3 Manhabosco, T.M.; Muller, I.L. Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti, **Applied Surface Science**, v. 255, p. 4082-4086, 2009.
- 4 Manhabosco, T.M.; Muller, I.L. Influence of saccharin on morphology and properties of cobalt thin films electrodeposited over n-Si(100). **Surface and Coatings Technology**, v.2002, p. 3585-3590, 2008.
- 5 Zhitomirsky, I.; Petric, A. Cathodic electrodeposition of polymer films and organoceramics films. **Materials Science and Engineering B**, v. 78, p. 125-130, 2000.
- 6 V.S. Jamadade, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior, **Synthetic Metals**, v. 160, p. 955-960, 2010.