

# Eletropolimerização Pulsada para Confeção de Camadas Transportadoras de Cargas Foto-Geradas em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Nathália Akemi Yoshioka, Hugo Leonardo Ramos Rocha, Thiago Cazati, Taíse Matte Manhabosco  
*Departamento de Física, UFOP*

Iduvirges Lourdes Müller  
*Departamento de Metalurgia, UFRGS*

**Resumo:** Neste trabalho, filmes de polianilina (PAni) depositados por eletropolimerização potenciostática pulsada foram utilizados como camada transportadora em dispositivo orgânico fotovoltaico de heterojunção. Os filmes de PAni foram depositados sobre eletrodo de óxido de índio e estanho (ITO) utilizando-se potenciais pulsados de 1,0 V e 1,5 V em solução ácida contendo 0,1 M de monômero anilina. Os filmes apresentaram coloração esverdeada, uniforme e sem descontinuidades. A morfologia dos filmes de PAni foi analisada por imagens de microscópio de força atômica (AFM) e sua estabilidade foi verificada através de curvas de voltametria cíclica. Análise de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) evidenciou a obtenção de filmes poliméricos no estado condutor (base esmeraldina). Os filmes de PAni depositada por eletropolimerização potenciostática pulsada sob diferentes tensões foram utilizados como camada transportadora de cargas em dispositivos fotovoltaicos de heterojunção à base de polímeros conjugados. As eficiências de conversão de energia ( $\eta$ ) dos dispositivos com estrutura ITO/PAni/MDMO-PPV\_PCBM/Al foram determinadas através da curva densidade de corrente-tensão ( $J$ - $V$ ) e comparadas com os dispositivos construídos sem a camada de PAni com estrutura ITO/MDMO-PPV\_PCBM/Al, e observou-se que os dispositivos contendo filmes de PAni apresentaram eficiência cerca de 4 vezes maior.

**Palavras-chave:** Polianilina, eletroquímica de polímeros conjugados, camada transportadora, fotovoltaicos orgânicos.

## Pulsed Electrodeposition of Polyaniline Films Used as Photogenerated Charge Transporting Layers in Organic Photovoltaic Devices

**Abstract:** Polyaniline (PAni) films obtained by means of pulsed potentiostatic electropolymerization were used as hole-transporting layer in organic photovoltaic devices. PAni films were deposited onto Indium Tin Oxide (ITO) from an acid solution containing 0.1 M aniline monomer at pulsed potentials of 1 V and 1.5V. The PAni films were characterized by Atomic Force Microscopy (AFM), Cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. The active layer of poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) and phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) was spin coated onto PAni films to obtain the ITO/PAni/MDMO-PPV\_PCBM/Al photovoltaic device structures. The power conversion efficiency ( $\eta$ ) of multilayered devices was evaluated by current density-voltage ( $J$ - $V$ ) curves. The results indicate that devices obtained with PAni films exhibit a 4-fold increase in conversion efficiency compared to devices without PAni films.

**Keywords:** Polyaniline, pulsed potentiostatic electropolymerization, conductive layer, organic photovoltaics.

### Introdução

Atualmente, os dispositivos capazes de converter energia luminosa em energia elétrica (dispositivos fotovoltaicos ou células solares) apresentam elevado custo de produção, pois são construídos principalmente com silício (Si) de elevada pureza. Os materiais semicondutores orgânicos, como os polímeros, são candidatos potencialmente promissores para aplicações no campo de dispositivos fotovoltaicos, em particular, as células solares por apresentarem extensos intervalos de absorção luminosa, podem ser fabricadas tanto em substratos rígidos quanto em substratos flexíveis e a custo competitivo e inferior aos tradicionais fotovoltaicos à base de materiais inorgânicos (Si)<sup>[1,2]</sup>. Entretanto, a

eficiência de conversão de radiação em energia pelas células solares orgânicas é limitada pela baixa taxa de dissociação dos éxcitons em cargas livres e pelo pobre transporte de cargas foto-geradas até o eletrodo coletor devido, em partes, às altas taxas de recombinação e à baixa mobilidade dos portadores de cargas.

Polímeros orgânicos como o poli(3,4-etileno dioxifenol):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) e a polianilina (PAni) tem sido utilizados como camadas transportadoras de cargas em dispositivos optoeletrônicos orgânicos por serem condutores elétricos e pela facilidade de processamento<sup>[3-5]</sup>. Em solução aquosa, a PAni pode ser depositada em substratos através

de diferentes métodos, como auto suportado (*casting*)<sup>[6,7]</sup>, automontagem (*layer by layer*)<sup>[8]</sup> e *in situ*<sup>[9-11]</sup>. Entretanto, as propriedades elétricas dos filmes de PANi dependem do seu processamento e podem sofrer alterações quando em contato com eletrodos metálicos<sup>[12]</sup>. A eletropolimerização é um método simples de preparação de filmes e garante controle das propriedades elétricas<sup>[13]</sup>, da espessura<sup>[14]</sup> e boa adesão a substratos<sup>[15,16]</sup>. Este método consiste na simultaneidade entre a síntese a partir do precursor, a anilina, e a deposição do polímero PANi sobre eletrodos e também tem sido utilizado para a confecção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)<sup>[17,18]</sup>. Neste trabalho, filmes de polianilina (PANi) obtidos eletroquimicamente, através da eletropolimerização potenciostática pulsada foram caracterizados e utilizados como camadas condutoras de portadores de cargas foto-geradas em células fotovoltaicas à base de polímeros conjugados. Mostrou-se que a camada de PANi auxilia no transporte das cargas foto-geradas no interior do dispositivo e verificou-se uma relação entre o rendimento do dispositivo com a quantidade de PANi depositada pela técnica de eletropolimerização.

## Materiais e Métodos

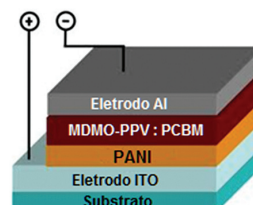
Para a deposição dos filmes de polianilina foram utilizados como substrato lâminas de vidro recobertas com óxido de índio e estanho (ITO) semitransparente com resistividade de  $25 \Omega/\square$ , obtidas comercialmente. As lâminas foram pré-limpas em solução Extran (10% v/v) a  $40^\circ\text{C}$  por 10 minutos e enxaguadas em água destilada. Posteriormente as lâminas foram colocadas em solução de etanolamina (20% v/v) a  $80^\circ\text{C}$  por 20 minutos e secas com gás nitrogênio. Filmes de PANi foram eletropolimerizados através de deposição potenciostática pulsada utilizando-se uma função de onda quadrada, oscilando entre 0 V e a tensão desejada, a qual foi gerada através de um gerador de função (Fredericksen). A tensão pulsada foi aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. 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. O monômero anilina foi destilado e armazenado a temperaturas entre  $3\text{-}5^\circ\text{C}$ , e utilizado dentro do prazo de três dias. Foram variadas a tensão de deposição (1,0 V e 1,5 V) e o tempo de deposição dos filmes (5 e 10 minutos), enquanto que a frequência de 0,1 Hz foi mantida constante em todas as deposições. Imagens dos filmes de PANi eletropolimerizados foram obtidas através do microscópio óptico (Leica DM LP) e do Microscópio de Força Atômica (Shimadzu, modelo SPM-9500J3) operando no modo de contato intermitente. O comportamento eletroquímico dos filmes foi avaliado através de curvas de voltametria cíclica em solução ácida (0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) isenta do monômero. Como eletrodo de referência utilizou-se o de calomelano saturado e, como contra-eletrodo, um fio de platina em espiral. Para a realização das curvas utilizou-se um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 273A controlado computacionalmente.

Na fabricação do dispositivo, a camada fotoativa foi preparada a partir da solução de poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-p-fenilenovinileno] (MDMO-PPV) e éster metílico fenil-C<sub>61</sub>-ácido butírico (PCBM) na proporção de 1:1 em peso, na concentração de 30 mg/ml em clorofórmio. A solução foi depositada pelo método de rotação (*spin-coating*) sobre o filme de PANi eletrodepositado. Este procedimento foi realizado dentro de uma *glove box* sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  (99,9 %) utilizando o *spinner* Laurell WS-400B-6NPP/Lite, com rotação 2500 rpm. Buscando a eliminação do solvente, os filmes foram secos em estufa por 12 horas a uma temperatura de  $160^\circ\text{C}$  e pressão interna de 7,1 in de Hg. Os eletrodos metálicos de alumínio foram depositados por evaporação térmica em alto vácuo ( $<10^{-6}$  mbar) sobre os filmes e a geometria do eletrodo foi obtida utilizando máscaras mecânicas. A Figura 1 ilustra a estrutura do dispositivo ITO/PAni/MDMO-PPV\_PCBM/Al. Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) foram obtidos utilizando-se o espectrômetro Hitachi modelo U-2001 em condições ambientes de pressão e temperatura. 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 fotovoltaico 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. A incidência da luz ocorreu pelo lado do eletrodo de ITO sob as condições padrões (A.M. 1.5 do espectro solar) e com irradiância de  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ <sup>[19,20]</sup>.

## Resultados e Discussões

### Microscopia ótica e microscopia de força atômica

Filmes obtidos por eletropolimerização potenciostática pulsada apresentam, visualmente, coloração uniforme e esverdeada, e sem descontinuidades que pudessem decorrer da formação e/ou adsorção de bolhas de oxigênio durante a reação de polimerização. A ausência de descontinuidades possivelmente está relacionada a não nucleação de bolhas de oxigênio e/ou adsorção destas no filme polimérico, já que com a deposição pulsada o oxigênio tem a possibilidade de se disseminar no período em que não há passagem de carga. Os filmes de polianilina foram depositados com



**Figura 1.** Ilustração da estrutura do dispositivo fotovoltaico de multicamadas. Os eletrodos metálicos foram compostos pelo ITO e Al, a camada fotoativa pela blenda dos polímeros MDMO-PPV e PCBM (proporção 1:1 em peso) e a camada transportadora de cargas pelo filme de PANi obtido por eletropolimerização potenciostática pulsada.

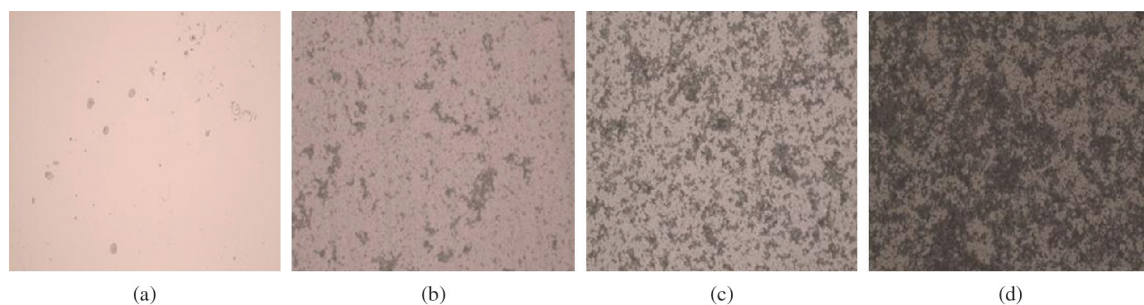
repetitividade e reproduziram-se com características morfológicas, eletroquímicas e elétricas semelhantes. Alguns estudos na literatura mostram que filmes produzidos pela técnica pulsada, seja ela potenciostática ou galvanostática, permitem a obtenção de melhores depósitos já que a corrente descontínua elimina a polarização de concentração na interface eletrodo/solução, possibilita a aplicação instantânea de potencial/corrente e ainda permite o controle da frequência de aplicação do potencial/corrente<sup>[21,22]</sup>.

Na Figura 2 podem ser observadas imagens ao microscópio ótico dos filmes de PANi obtidos com potencial pulsado de 1,0 V durante tempo de imersão de 5 minutos (Figura 2a) e 10 minutos (Figura 2b) e a potencial de 1,5 V durante imersão de 5 minutos (Figura 2c) e 10 minutos (Figura 2d). Verifica-se que os filmes obtidos apresentam regiões de concentração de material e que os depósitos obtidos a um potencial anódico de 1,5 V apresentam uma maior quantidade de polímero depositado em relação aos filmes depositados a potencial de 1,0 V para os mesmos tempos de imersão.

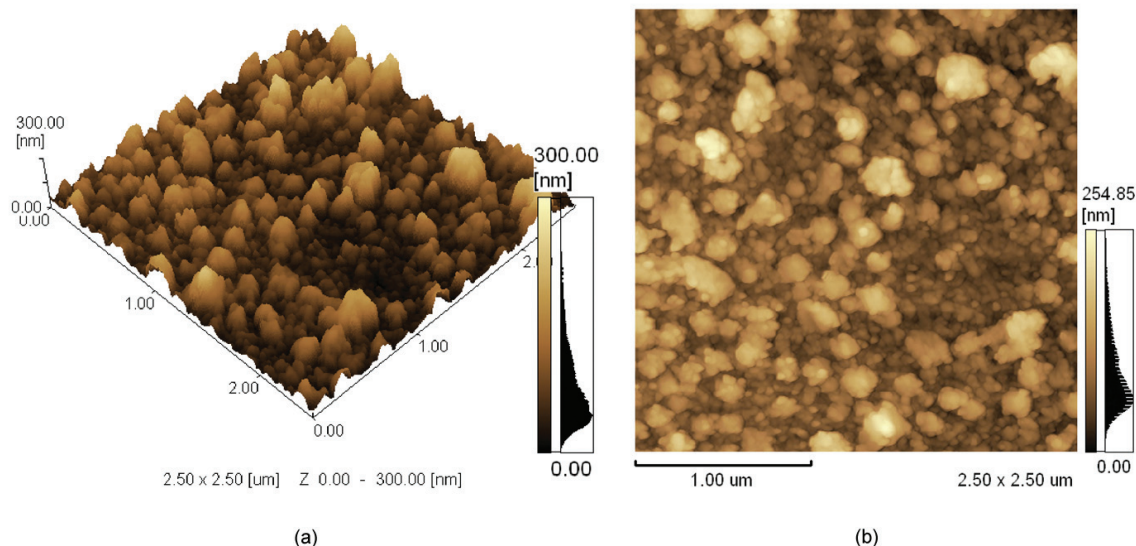
Imagens ao microscópio de força atômica (AFM) foram obtidas a fim de analisar a morfologia na escala micro e nanométrica, como apresentado nas Figuras 3a e b.

Observa-se que os filmes produzidos pela técnica pulsada são compostos por pequenos núcleos, os quais crescem preferencialmente na direção perpendicular ao substrato, como observado para filmes de PANi obtido pelo método *in-situ*<sup>[9]</sup>. Segundo análise superficial da imagem apresentada na Figura 3a a rugosidade média quadrática está em torno de 40 nm. A rugosidade média quadrática do substrato de ITO, obtida por AFM, está em torno de 3,4 nm. Neste caso, o substrato possui pouca influência sobre a rugosidade e morfologia do filme, sendo estas determinadas predominantemente pelo próprio filme depositado.

A estabilidade dos filmes de polianilina depositados sobre ITO foi verificada através de curvas de voltametria cíclica em solução ácida (0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), isenta do monômero anilina, como pode ser verificado na Figura 4. 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, localizado em aproximadamente 240 mV<sub>ecs</sub> (P1). Na varredura subsequente observa-se que este pico sofre um deslocamento para 260 mV<sub>ecs</sub> a 260 mV<sub>ecs</sub> com um aumento substancial da corrente anódica. Já a transição



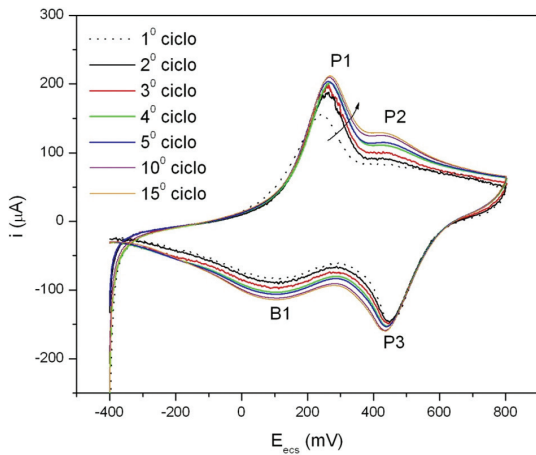
**Figura 2.** Imagens com aumento de 200x obtida por microscópio ótico dos filmes de PANi depositados a potencial pulsado de (a) 1,0 V durante 5 minutos e (b) 10 minutos e a potencial de 1,5 V durante (c) 5 minutos e (d) 10 minutos.



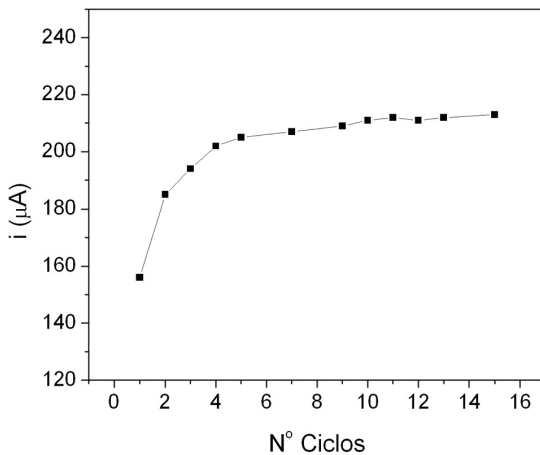
**Figura 3.** Imagens ao AFM de filmes de polianilina depositados a 1,5 V durante 10 minutos. (a) Imagem tridimensional de área 2,5 x 2,5 μm, (b) Imagem bidimensional de área 2,5 x 2,5 μm. Imagens obtidas com o microscópio operando no modo intermitente.

redox da forma esmeraldina para pernigranilina apresenta é evidenciada como um pico menos pronunciado (P2). O pico de redução da forma pernigranilina para esmeraldina é verificado em 450 mV<sub>ecs</sub> (P3) enquanto que a transição da esmeraldina para leucoesmeraldina é verificado ao longo de uma banda (200 a 0 mV) (B1), na varredura catódica. Durante a execução do experimento é possível verificar a mudança na coloração do filme de azul para verde e verde para púrpura, durante a varredura anódica, o que é indicativo das formas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, respectivamente<sup>[23]</sup>. É possível observar que o perfil das curvas de voltametria pouco se altera após 15 ciclos, indicando a reversibilidade do processo.

O aumento da corrente anódica, observada no pico P1 em função do número de ciclos, pode ser observado na Figura 5. Verifica-se que nos primeiros ciclos ocorre um importante aumento da densidade de corrente anódica, a qual praticamente estabiliza nos ciclos posteriores.



**Figura 4.** 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 a uma velocidade de varredura de 10 mV/s. A seta indica o aumento do número de ciclos.

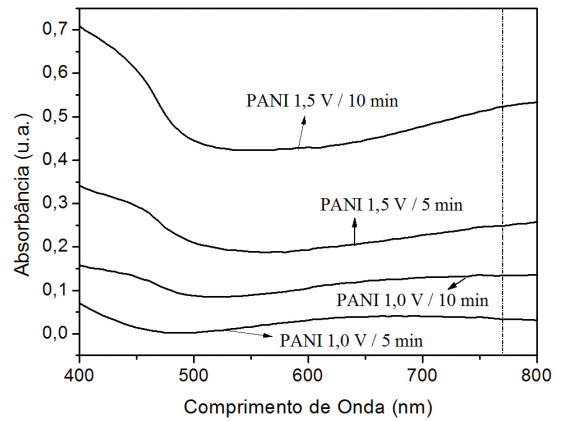


**Figura 5.** Dependência da densidade de corrente do pico P1 com o número de ciclos obtido a partir de curva de voltametria cíclica realizada em solução de ácido sulfúrico 0,1 M.

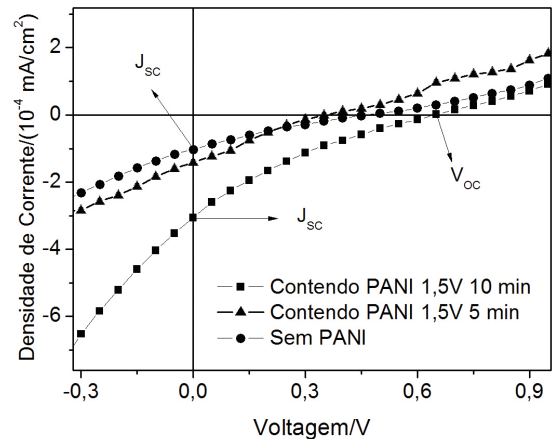
Bonaste e Bartlett<sup>[24]</sup> realizaram um estudo a respeito da desprotonação de filmes de PANI em meio básico onde observaram uma diminuição da densidade de corrente com o número de ciclos, fato que foi atribuído à desprotonação dos filmes de PANI. No presente caso, como a solução na qual foi realizada a voltametria cíclica continha apenas ácido sulfúrico, o aumento da densidade de corrente observado pode ser devido à protonação dos filmes.

### Caracterização ótica dos filmes de PANi

Os espectros de absorção dos filmes de PANi sobre substrato de ITO são mostrados na Figura 6. O espectro apresentado para os diferentes filmes obtidos é característico de PANi no estado dopado e claramente apresenta duas bandas polarônicas localizadas em torno de 425 nm e 770 nm. A banda bastante alargada em torno de 770 nm é atribuída à absorção de cargas livres na banda



**Figura 6.** Espectros de absorção dos filmes PANi depositados com diferentes tensões e tempos de deposição sobre substrato de ITO. A linha tracejada é referência a absorção da PANi em 770 nm.



**Figura 7.** Comparação entre as curvas J-V dos dispositivos sob iluminação de luz branca com irradiância de 100 mW/cm<sup>2</sup> contendo a camada de PANi obtida sob tensão de 1,5 V e tempo de imersão de 5 (triângulo) e 10 min (quadrado) com os dispositivos sem o filme de PANi (círculo). O V<sub>oc</sub> é a tensão de circuito aberto e J<sub>sc</sub> é a corrente de curto-circuito dos dispositivos.

**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 depositado em potencial de 1,5 V.

Dispositivos	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$\eta$ (%)
ITO/PAni 10 min/MDMO-PPV_PCBM/Al	$3,64 \times 10^{-4}$	0,65	$4,69 \times 10^{-5}$
ITO/PAni 5 min/MDMO-PPV_PCBM/Al	$1,46 \times 10^{-4}$	0,50	$1,72 \times 10^{-5}$
ITO/Sem PAni/MDMO-PPV_PCBM/Al	$1,01 \times 10^{-4}$	0,40	$0,95 \times 10^{-5}$

de condução polarônica<sup>[25,26]</sup>. Tomando como referência a absorção da PANi em 770 nm (linha tracejada) 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 intensidade da absorbância, indicando maior quantidade de material depositado. Da mesma maneira, observa-se a dependência da tensão aplicada com a quantidade de PANi depositada e, conseqüentemente, na absorção das mesmas. Para a tensão de 1,0V obtém-se uma menor absorção quando comparada aos filmes depositados com tensão de 1,5V, como observado nas microscopias.

### Caracterizações elétrica dos dispositivos

Com o objetivo de verificar a influência dos filmes de PANi depositados por diferentes tempos na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, realizou-se a medida de condutividade em corrente contínua (dc) dos dispositivos sob iluminação através das curvas densidade de corrente-tensão ( $J$ - $V$ ). 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 e 10 min e do dispositivo sem filmes de PANi está mostrado na Figura 7.

No gráfico da Figura 7 observa-se que o dispositivo com filme de PANi depositado com 1,5 V durante 10 min 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 1,5V durante 5 min apresentando, portanto, maiores rendimentos (Tabela 1). Os rendimentos de conversão dos dispositivos ( $\eta$ ) foram calculados através da Equação 1, 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<sup>[21]</sup>.

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{I_0} \quad (1)$$

De acordo com os valores de rendimentos de conversão dos dispositivos ( $\eta$ ) obtidos a partir dos resultados experimentais, observa-se que 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 contendo camadas de PANi possuíram valores de  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  maiores quando comparados ao dispositivo sem PANi, como mostrado na Tabela 1. O rendimento de conversão do dispositivo contendo filme de PANi eletrodepositada com tempo de imersão 10 min foi 2,7 vezes maior comparado com o rendimento do dispositivo PANi obtido com tempo de imersão 5 min e 4 vezes maior que o obtido para o dispositivo sem PANi.

### Conclusões

Através da deposição potenciostática pulsada foi possível obter filmes de PANi com ótima qualidade, os quais apresentaram coloração homogênea e esverdeada, e sem descontinuidades. Análise de espectroscopia UV-Vis confirmaram a obtenção de filmes de PANi na forma dopada, sal de esmeraldina. Os filmes apresentaram um crescimento colunar, no qual os núcleos crescem preferencialmente na direção perpendicular ao substrato. Os depósitos, quando submetidos à varredura de potencial cíclica em solução ácida, apresentaram comportamento praticamente idêntico durante diversos ciclos, o que os faz de interesse para aplicações que exijam reversibilidade. A caracterização elétrica dos dispositivos mostraram que a PANi auxilia no transporte das cargas foto-geradas no dispositivo fotovoltaico e influencia na performance do dispositivo. O aumento da quantidade de PANi depositada acarreta o aumento dos valores de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ), da tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), conseqüentemente ocasionando o melhoramento dos rendimentos de conversão dos dispositivos.

### Agradecimentos

À FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro. Às redes de pesquisa NBIoNEt e INEO. Ao Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" do Instituto de Física de São Carlos/USP. Ao prof. Dr. Antonio Claret Sabioni pelas instalações concedidas em seu laboratório de Difusão/UFOP.

### Referências Bibliográficas

- Coakley, K. M. & McGehee, M. D. - Chem. Mater., **16**, p.4533 (2004). <http://dx.doi.org/10.1021/cm049654n>
- Brabec, C. J. - Sol. Energ. Mat. Sol. C., **83**, p.273 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.030>
- Cao, Y.; Yu, G.; Zhang, C.; Menon, R. & Heeger, A. J. - Synth. Met., **87**, p.171 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)03823-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(97)03823-X)
- Tengstedt, C.; Crispin, A.; Hsu, C.H.; Zhang, C.; Parker, I. D.; Salaneck, W. R. & Fahman, M. - Organics Elect., **6**, p.21 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2005.02.001>
- Boubaya, M.; Belhadj, M. A.; Zangar, H. & Blaise, G. - J. Phys. D, Appl. Phys. **40**, p.4297 (2007).
- Muller, F.; Ferreira, C. A.; Amado, F. D. R. & Rodrigues, M. A. S. - Polímeros, **21**, p.259 (2011).
- Silva, R. S.; Cardozo, H. M.; Ferreira, J. Z.; Ferreira, C. A. & Meneguzzi, A. - Polímeros, **22**, p.288 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000039>

8. Santos, J. C.; Paterno, L. G.; Dirani, E. A. T.; Fonseca, F. J. & De Andrade, A. M. - *Thin Solid Films*, **516**, p.3184 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.140>
9. Sapurina, I.; Riede, A. & Stejskal, J. - *Synth. Met.*, **123**, p.503 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00349-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00349-6)
10. Travain, S. A.; Bianchi, R. F.; Colella, E. M. L.; De Andrade, A. M. & Giacometti, J. A. - *Polímeros*, **17**, p.334 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000400014>
11. Leyva, M. E.; Barra, G. O.; Soares, B. G. & Khastgir, D. - *Polímeros*, **12**, p.197 (2002). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000300013>
12. Cazati, T.; Maciel, A. C.; Eiras, C.; Constantino, C. J. L.; Da Cunha H. N. & Bianchi, R. F. - *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, p.165301 (2011). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/16/165301>
13. Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P. & Amalnerkar, D. P. - *Mater. Chem. Phys.*, **61**, p.173 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00081-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00081-4)
14. Stilwell, D. E. & Park, S. M. - *J. Electrochem. Soc.*, **135**, p.2491 (1988). <http://dx.doi.org/10.1149/1.2095364>
15. Mello, R. M. Q. & Hümmelgen, I. A. - *J. Solid State Electrochem.*, **5**, p.546 (2001). <http://dx.doi.org/10.1007/s100080000178>
16. Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A.; Pham M. C.; Delamar, M. & Lacaze, P. C. - *Electrochim. Acta*, **44**, p.2149 (1999).
17. Roman, L. S.; Mello Roman, R. M. Q.; Cunha, F. & Hümmelgen, I. A. - *J. Solid State Electrochem.*, **8**, p.118 (2004). <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-003-0393-9>
18. Alonso, J. L.; Ferrer, J. C.; Cotarelo, M. A.; Montilla, F. & Fernández De Ávila, S. - *Thin Solid Films*, **517**, p.2729 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.145>
19. Minnaert, B. & Burgelman, M. - *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, **38**, p.111 (2007). <http://dx.doi.org/10.1051/epjap:2007062>
20. Ryan, J. W.; Anaya-Plaza, E.; De La Escosura, A.; Torres, T. & Palomares, E. - *Chem. Commun.*, **48**, p.6094 (2012). <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc30676j>
21. Zhou, H. H.; Jiao, S. Q.; Chen, J. H.; Wei, W. Z. & Kuang Y. F. - *Thin Solid Films*, **450**, p.233 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.017>
22. Natter, H. & Hempelmann, R. - *J. Phys. Chem.*, **100**, p.19525 (1996). <http://dx.doi.org/10.1021/jp9617837>
23. Jamadade, V. S.; Dhawale, D. S. & Lokhande, C. D. - *Synth. Met.*, **160**, p.955 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.02.007>
24. Bonastre, A. M. & Bartlett, P. N. - *Anal. Chim. Acta*, **676**, p.1 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2010.07.003>
25. Zuo, F.; Mccall, R. P.; Ginder, J. M.; Roe, M. G.; Leng, J. M.; Epstein, A. J.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A. & Macdiarmid, A. G. - *Synth. Met.*, **29**, p.445 (1989). [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90331-7](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(89)90331-7)
26. Moulton, S. E.; Innis, P. C.; Kane-Maguire, L. A. P.; Ngamna, O. & Wallace, G.G. - *Current Appl. Phys.*, **4**, p.402 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2003.11.059>

Enviado: 29/06/12  
Reenviado: 13/12/12  
Aceito: 25/02/13