

## DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NTCPM PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS E CELULAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

**Marcel Silva Marchesin** – mmarchesin@feq.unicamp.br  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química  
**Ricardo Cecci** – ricardocecci@hotmail.com  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química  
**Jessica Marcon Bressanin** – jessica.jmb@gmail.com  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química  
**Julio Roberto Bartoli** – bartoli@feq.unicamp.br  
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química  
**Igor Yamamoto Abe** - igor.abe@usp.br  
Universidade de São Paulo – Escola Politécnica  
**Marcelo Nelson Páez Carreño** – carreno@lme.usp.br  
Universidade de São Paulo – Escola Politécnica  
**Inés Pereyra** – ipereyra@lme.usp.br  
Universidade de São Paulo – Escola Politécnica

**Resumo.** Este trabalho explora uma rota simples e de custo reduzido de preparação em escala laboratorial de um nanocompósito polimérico composto por nanotubos de carbono de paredes múltiplas dispersos em matriz de polimetilmetacrilato. O método consiste em polimerização radicalar “in situ” assistida por agitação ultrassônica. A influência das nanopartículas na cinética reacional e de degradação foi estudada por meio de análises térmicas. Os materiais obtidos na forma de filmes sólidos foram caracterizados por FTIR, Espectroscopia UV-VIS, resistividade de folha. Baseado nos resultados obtidos é demonstrado o potencial tecnológico deste método para produção em larga escala de um material condutivo e transparente alternativo ao ITO como fotoanodo para Células solares.

**Palavras-chave:** Energia Solar, Nanotubos de Carbono, Nanocompósito.

### 1. INTRODUÇÃO

Desde que as primeiras células fotovoltaicas funcionais de silício pela Bell Labs em 1954 foram construídas, a busca pela aplicação de materiais orgânicos e inorgânicos no campo de energia solar tem se intensificado por todas as regiões do planeta. Entretanto, apesar de a luz solar ser a fonte de energia mais abundante do planeta, estima-se que menos de 0,05% do suprimento energético seja proveniente de tecnologia fotovoltaica. O principal obstáculo para a expansão do mercado fotovoltaico está relacionado ao alto custo associado à produção energética quando comparado aos custos dos combustíveis fósseis. As células solares podem ser classificadas em três gerações tecnológicas de acordo com o tipo de materiais e mecanismo de conversão.

A primeira geração de células solares são aquelas de alta eficiência e alto custo, baseadas em placas de silício monocristalino de altíssima pureza com eficiências de conversão energética que poderiam atingir, teoricamente, cerca de 31%. Estima-se que os dispositivos fotovoltaicos de primeira geração representem de cerca de 90% do mercado, apesar dos altos custos de fabricação (Moulé, 2010).

As células da segunda geração são compostas por materiais semicondutores na forma de filmes finos fabricados por *sputtering* e deposição física e química de vapor (PVD e CVD, respectivamente) com eficiências de conversão energética da ordem de 16%.

Existem diversas tecnologias de painéis solares de segunda geração que serão discutidas neste texto. Os materiais de maior relevância em termos de produção em massa ou em desenvolvimento são silício amorfo, policristalino e microcristalino, Telureto de Cádmio, cobre índio-gálio seleneto (CGIS). Além das vantagens em relação a custos, os painéis de segunda geração são leves e podem ser flexíveis.

A terceira e mais recente geração de células solares são construídas a partir de materiais orgânicos e nanomateriais. Apesar de apresentarem eficiências de conversão energética relativamente mais baixa, se mostram promissoras pelo fato de terem os custos de fabricação substancialmente mais baixos.

Existem duas tecnologias de terceira geração em desenvolvimento, as *dye-sensitized solar cells* (DSSCs) e os *organic photovoltaics* (OPVs) relativamente recentes e sob crescente interesse por centros de pesquisa ao redor do planeta.

O progresso das pesquisas durante os últimos 35 anos para as diferentes classes de materiais empregados em células solares são mostrados na Figura 1 (NREL, 2011).

Em maio de 2010, o pesquisador do Laboratório Nacional para Energias Renováveis da Dinamarca, Dr. Frederik C. Krebs e colaboradores (Nielsen, 2010) publicou uma extensa revisão sobre o mercado de patentes e dispositivos fotovoltaicos. Alguns pontos de extrema relevância para o tema são trazidos em discussão. O primeiro deles é a determinação de que as células com menor custo por Watt gerado são as de filmes finos de silício amorfo (Tab. 1). Entretanto não há perspectivas de melhorias significativas nos valores de eficiência de conversão (Fig. 1) e redução de

custo. As células com melhores perspectivas para um futuro próximo são as baseadas em CGIS mas dependentes da oferta de Índio e sem perspectivas de melhorias a médio e longo prazo ainda estão cerca de duas vezes acima do valor estabelecido para competir efetivamente com os combustíveis fósseis. Embora não haja dados bem estabelecidos sobre os valores para custos de fabricação, as células DSCC e os OPVs são consideradas como as mais promissoras em médio prazo por utilizarem materiais em quantidade reduzida que podem ser fabricados por técnicas de larga escala e baixíssimo custo (Krebs, 2009).

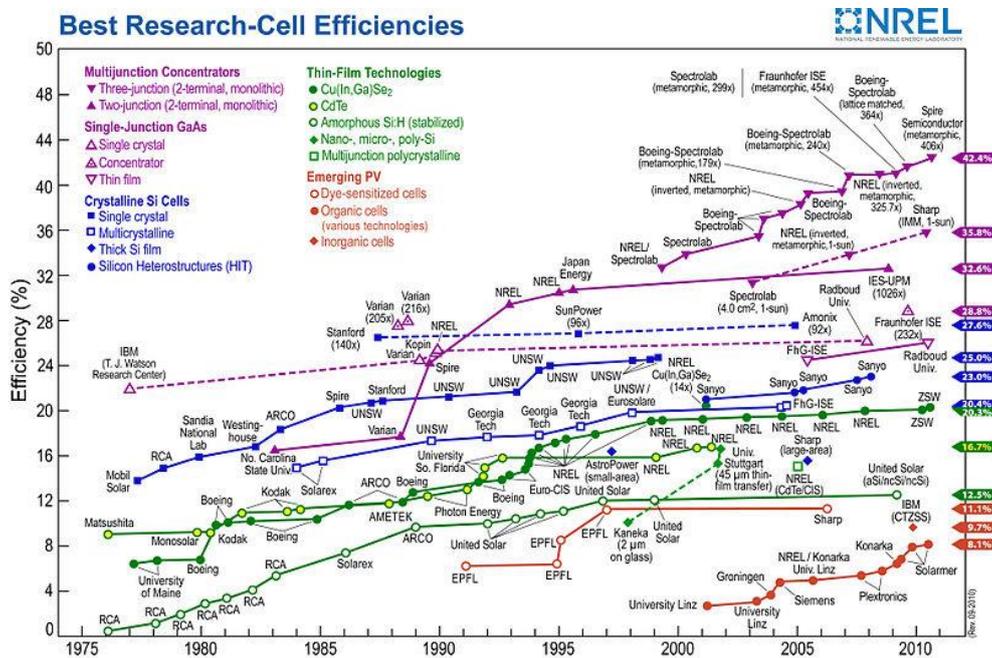


Figura 1- Linha temporal dos melhores PCEs para cada tipo de tecnologia em função do tempo (NREL, 2012).

Os OPVs, ainda levam certa vantagem sobre as DSSCs, pois segundo os dados da NREL (2012) mostrados na Fig. 1, estão em pleno avanço nos valores de PCEs. Neste mesmo trabalho os autores levantaram os custos materiais e de processo para cada um dos componentes de uma célula produzida em escala piloto e concluíram que apenas o fotoanodo de ITO (*Indium-tin Oxide*) representa cerca de 58% do custo total de fabricação.

Tabela 1. Comparação de custos das tecnologias de segunda e terceira geração mais bem estabelecidas ou promissoras no mercado

Tecnologia	PCE de painéis comerciais (%)	Custo por Watt (US\$.W <sup>-1</sup> )	Custo potencial Para 2014 (US\$.W <sup>-1</sup> )
CdTe	9.0 - 11.0	2.3 - 2.5	n/c
Sia	9.5	1.2 - 2	1.2 - 2
CIGS	12	2	1 - 1.3
DSSC	10.5	n/c	n/c
OPVs Konarka	5.0 - 8.0	11.0-12.0	n/c

Alguns grupos de pesquisa vêm propondo nanotubos de carbono como materiais alternativos para este tipo de aplicação.(Ulbricht, 2006; Wu, 2004; Pesquer, 2005; Rowell, 2006; Lagemaat, 2006; Small, 2007). Entretanto os autores esbarram em processos lentos ou custosos ou recorrem a procedimentos de funcionalização dos NTCs que comprometem seu desempenho.

A viabilidade da utilização destes materiais em determinadas aplicações tem sido limitada pela dificuldade na obtenção de nanotubos dispersos. Diferente das cargas convencionais, como partículas esféricas, fibras de carbono, e grafite, os NTCs possuem uma alta razão de aspecto (>1000) e grande área superficial, além de ligações de Van der Waals, responsáveis pela alta energia de interação entre os nanotubos. A dispersão dos NTCs deve ser considerada sob dois aspectos distintos: primeiro seria a quebra dos aglomerados que ocorre em escalas micro e nanométrica e segundo a distribuição uniforme dos nanotubos ao longo da matriz (Brabec, 2002).

Para agregar as propriedades dos NTC à matriz polimérica, é necessário que estes estejam dispersos uniformemente no material de modo a formar uma rede interconectada. Neste caso, um conceito fundamental a ser considerado é o limiar de percolação elétrica, que segundo Kilbride (2002) é definido como a concentração mínima de material necessária para que haja a formação desta rede e seja observado um aumento macroscópico de condutividade. NTCs se destacam como *fillers* na área de nanocompósitos, pois conforme demonstrado teórica e experimentalmente (Munson-McGee, 1991), quanto maior a razão de aspecto da partícula, menor o limiar de percolação elétrica. A importância tecnológica deste conceito está no fato que a aplicação de uma quantidade mínima de partículas (*fillers*) reduz os custos e mantém as propriedades intrínsecas do material hospedeiro. Para contornar a dificuldade na dispersão, os NTCs podem ser funcionalizados, ou seja, ser submetidos a um processo químico ou físico que modifique a sua superfície com a inserção covalente de grupos funcionais orgânicos como carboxilas e hidroxilas. Deste modo, os dipolos gerados passam a interagir com os dipolos de solventes e surfactantes. Em contrapartida, as etapas de funcionalização requerem condições reacionais extremas que como mostrado por Ago et al. (1999), geram desordens estruturais que podem comprometer a estrutura eletrônica, propriedades mecânicas e reduzir o comprimento médio dos NTCs. O emprego de surfactantes, por sua vez, encarece o processo pela adição de uma etapa adicional de separação, necessário principalmente para aplicações optoeletrônicas nas quais os resíduos de aditivos influenciam negativamente na cinética de degradação e propriedades ópticas.

No contexto global, é mostrado que 89% das patentes registradas estão relacionadas à inovações em estrutura do dispositivo (37%), material ativo (42%), e processo de fabricação (10%). Apenas 1% das patentes diz respeito às inovações em substrato (Nielsen, 2010).

Já que a base de comparação da viabilidade dos diferentes dispositivos fotovoltaicos considera a relação custo benefício em termos de US\$/W, aliado ao fato de que o alto custo do ITO como fotoanodo é um dos principais fatores limitantes desta relação, uma oportunidade estratégica no registro de patentes seria a busca de alternativas para os substratos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) (pureza >95%), proveniente da Chegou Orgânica Química Co. LTD., produzidos pelo método de deposição química de vapor (CVD) e caracterizados pelo fornecedor. Os diâmetros internos e externos variam de 3 a 5 nm e 8 a 15 nm, respectivamente, e os comprimentos se encontram na faixa de aproximadamente 50 µm. O monômero MMA (metacrilato de metila) (pureza >99,5%) da Fisher Scientific estabilizado com hidroquinona [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>] para inibição da autopolimerização. Os solventes utilizados foram o tolueno (pureza > 99,9%, Merck) ou clorofórmio (PA pureza >99% Synth). A polimerização ocorreu na presença do iniciador 2,2 azoisobutironitrila (AIBN) Vazo® 64 da DuPont.

### 2.1. Síntese dos nanocompósitos:

Os filmes de PMMA/NTCPM foram preparados em duas etapas.

**Polimerização radicalar *in situ* assistida por ultrassom.** O MMA comercial previamente tratado com a coluna removedora de hidroquinona (inibidor de polimerização) e o iniciador AIBN em proporção molar 200:1 foram adicionados a um frasco âmbar contendo o solvente (Clorofórmio ou tolueno) cujo volume corresponde a três vezes o volume do monômero e diferentes quantidades de NTCPM. As misturas foram deaeradas com nitrogênio ultrapuro e mantidas sob atmosfera inerte.

As polimerizações *in situ* tiveram início sob agitação ultrassônica (modelo UP400S, Hielscher Ultrasonics GmbH) com potência de 100W durante 20 min sob atmosfera inerte a 58 °C. Em seguida as misturas foram mantidas em banho termostático por 120 minutos para o progresso da polimerização a 58 °C para as amostras em clorofórmio e 80 °C para as amostras em Tolueno.

**Deposição da solução de PMMA/NTC em substrato.** Imediatamente após as etapas de polimerização foram preparados filmes por *casting* a partir das soluções obtidas em clorofórmio sobre substrato de alumínio passivado comercial e evaporados em temperatura ambiente até massa constante.

A partir das soluções obtidas em Tolueno, foram preparados filmes finos de PMMA/NTC por *spin coating* (Spincoater PWM32, da Headway Research Inc.) sobre substrato de PMMA comercial (transparência de 98%) de 0,5 cm de espessura e área de 4,0 cm<sup>2</sup>.

### 2.2. Caracterização dos filmes

As análises térmicas foram realizadas com um calorímetro exploratório diferencial DSC 2920 da TA Instruments, Aproximadamente 15 mg da mistura reacional com tolueno como solvente foi acondicionada em cadinho de alumínio hermeticamente selado. A análise foi conduzida sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min) e razão de aquecimento de 5°C/min. Até 80 °C e mantida nesta temperatura por 120 min.

As análises por espectrometria no infravermelho foram realizadas com espectrômetro FTIR-ATR Equinox 55 e IRscope II da Bruker®, calibrado antes das análises, com varredura na região do infravermelho médio 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>. Foi

utilizada a técnica de refletância total atenuada (ATR) que permitiu análise direta na amostra sem necessidade de preparação adicional. Os espectros de refletância obtidos foram convertidos em absorvância pelo software do equipamento. As espectroscopias no UV-Vis foram realizadas com Espectrofotômetro UV-Vis Varian - Cary 1G.

Nas análises termogravimétricas utilizou-se o equipamento TGA-DTA 2960 SDT da TA Instruments, obtidas com rampa de aquecimento de 10 °C/min e com ar sintético.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise cinética:

A conversão da polimerização em função do tempo foi calculada utilizando o método isotérmico ASTM E 2070, com temperatura de polimerização 80°C. Posteriormente, a análise dinâmica na faixa de temperatura de 20° a 150°C foi realizada com o sólido obtido, para determinação da  $T_g$  (temperatura de transição vítrea).

A Tabela 2. mostra os resultados obtidos para a síntese com 1% de NTCPMs e na ausência de NTCPMs.

Tabela 2. Entalpia de polimerização,  $\Delta H_{Total}$ , grau de conversão,  $\alpha$ , constante de velocidade cinética, k, e temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , para as amostras investigadas.

Amostras	$\Delta H_{Total}$ (J/g)	$\alpha$ (%)	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$T_g$ (°C)
PMMA 0% NTC	4,84	98,18	0,0247	102
PMMA 1% NTC	42,65	100	0,0337	113

É possível observar na Fig 2. que no híbrido PMMA/NTC, mesmo em concentrações baixas como 1%, o processo é mais exotérmico e a polimerização apresenta taxa de conversão mais alta que o PMMA, indicando que a presença de nanotubos nestas condições aumenta a taxa da reação. As curvas do grau de conversão,  $\alpha$ , em função do tempo de polimerização *in situ* para o PMMA e o híbrido são apresentadas na Figura 3.

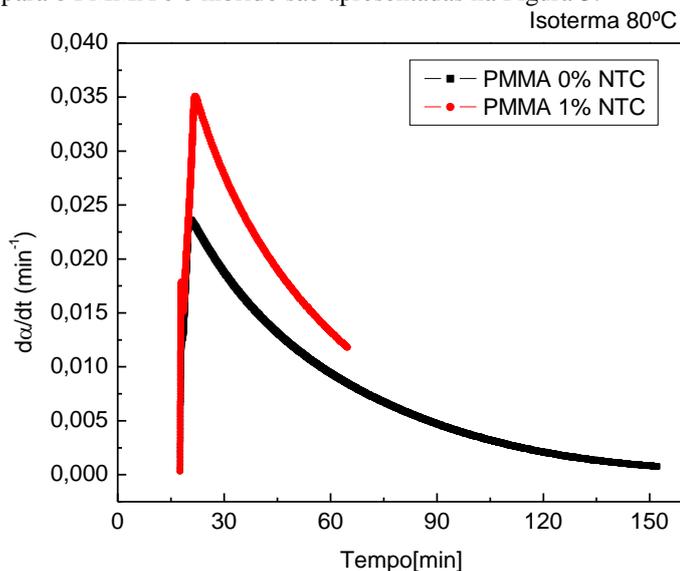


Figura 2- Efeito da presença dos NTCs na polimerização do MMA em função do tempo.

A presença de 1% de NTC no PMMA resultou em uma taxa de conversão mais alta. A reação de polimerização do híbrido PMMA/NTC é completada em 47 minutos, enquanto que o PMMA não atinge este nível de conversão mesmo com o dobro de tempo de reação, mas atinge uma conversão final de 98,17% em 117 minutos. Este fato pode ser explicado pelo fenômeno de difusão controlada na reação de propagação ou efeito vítreo, conhecido por reduzir a mobilidade do monômero para se ligar e reagir com um radical.

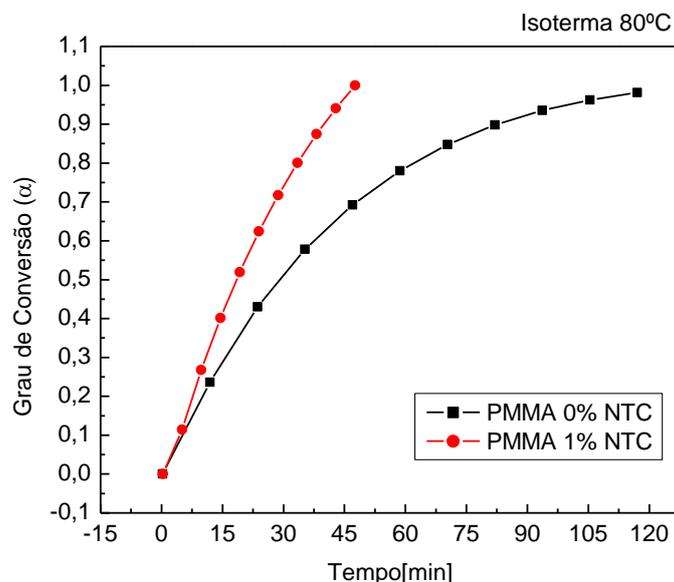


Figura 3- Efeito do teor de NTC na conversão versus tempo durante a polimerização *in situ* do MMA à 80°C.

### 3.2. Espectroscopia no Infravermelho

Filmes finos de PMMA/NTC foram obtidos depositando a solução PMMA/NTC polimerizada em tolueno sobre uma lâmina de PMMA de espessura 0,2 cm pela técnica de revestimento por rotação (*spin coating*), a uma velocidade de rotação de 4000 RPM. A Figura 4 apresenta as análises por espectrometria FTIR-ATR dos filmes produzidos.

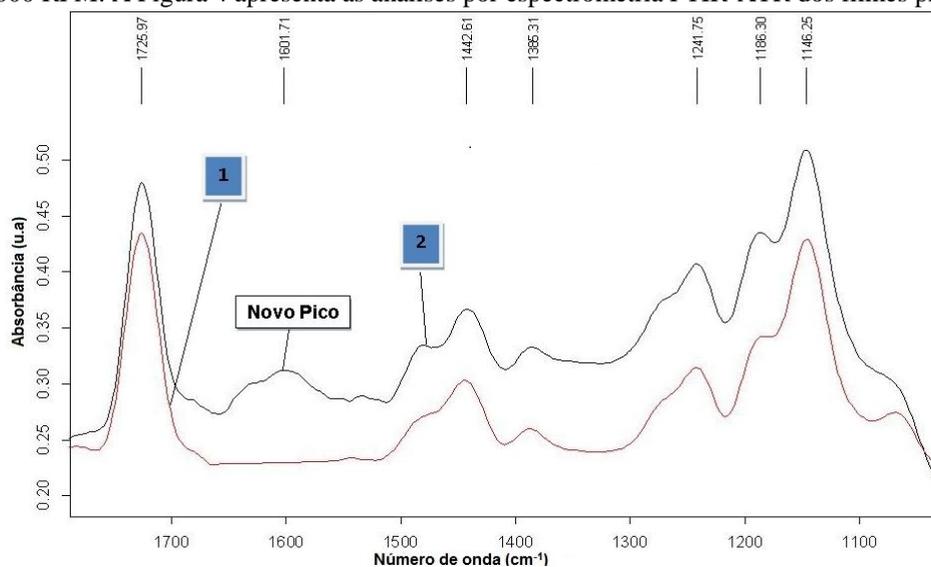


Figura 4- Espectros de absorção no infravermelho na faixa de 1800 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . 1 - filme de PMMA puro, 2 - filme de PMMA/NTC com 1% de NTC em peso.

Comparado com o espectro de PMMA (Nº 1 na Fig. 4), uma nova banda de absorção em 1601  $\text{cm}^{-1}$  é observada no espectro do filme com 1% de NTC (Nº 2). A formação dessa banda, característica de ligação C=C de alcenos, indica a existência da ligação C=C entre as interações NTC-NTC e PMMA-NTC durante a polimerização na presença de AIBN. O surgimento da ligação C=C está associada ao iniciador AIBN que abre as ligações  $\pi$  dos monômeros bem como as dos nanotubos, conforme observado por Jia (1999), Pak (2005) e Valesco-Santos (2003).

Os resultados de FT-IR demonstraram que os nanotubos participam da polimerização *in situ* do PMMA, possivelmente melhorias nas propriedades térmicas e elétricas do híbrido podem ser esperadas, já que a ligação C=C possui maior energia de ligação e é responsável pela condução dos elétrons nos nanotubos.

Os espectros do filme de PMMA puro (0% NTC) e do filme contendo 1% de NTC estão representados com ampliação na região entre 1800 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  na Fig. 3 visando observar a interação entre os nanotubos e o PMMA.

Os resultados de FT-IR demonstraram que os NTCPM não funcionalizados participam da etapa reacional.

### 3.3. Espectroscopia no UV-VIS

Para avaliar a qualidade óptica dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM, foram preparados filmes finos sobre substrato de PMMA comercial (98% de transparência óptica) pela técnica de *spin coating* a 3500 r.p.m. a partir das soluções obtidas com 0,2%, 0,5%, 1,0% e 1,5% de NTCPM e polimerizadas a 80 °C por 120 min em tolueno. Em seguida as amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-VIS. Os resultados mostrados na Tab. 3 demonstram que é possível preparar filmes finos de nanotubos de paredes múltiplas dispersos em uma matriz de PMMA com razoável transparência óptica. Entretanto, ao contrário dos filmes obtidos por *casting* estes filmes não apresentaram condutividade.

Tabela 3. Resultados de espectroscopia UV-VIS em 550 e 750 nm

Amostra	Transmitância em 550 nm	Transmitância em 750 nm	Espessura (m) x 10 <sup>-6</sup>
0,2 %	90%	90%	5,4
0,5 %	82%	82%	7,4
1,0 %	75%	75%	6,8
1,5 %	65%	75%	6,6

### 3.4. Análises termogravimétricas

Os filmes preparados por casting de soluções resultantes da polimerização *in situ* utilizando clorofórmio como solvente foram submetidos a análises termogravimétricas. A fig 5. mostra os termogramas e suas respectivas derivadas em função do tempo para as amostras de proporções mássicas de 0,5 e 1,5% de NTC em relação ao MMA calculados antes das polimerizações e para a amostra sem nanotubos ( 0%).

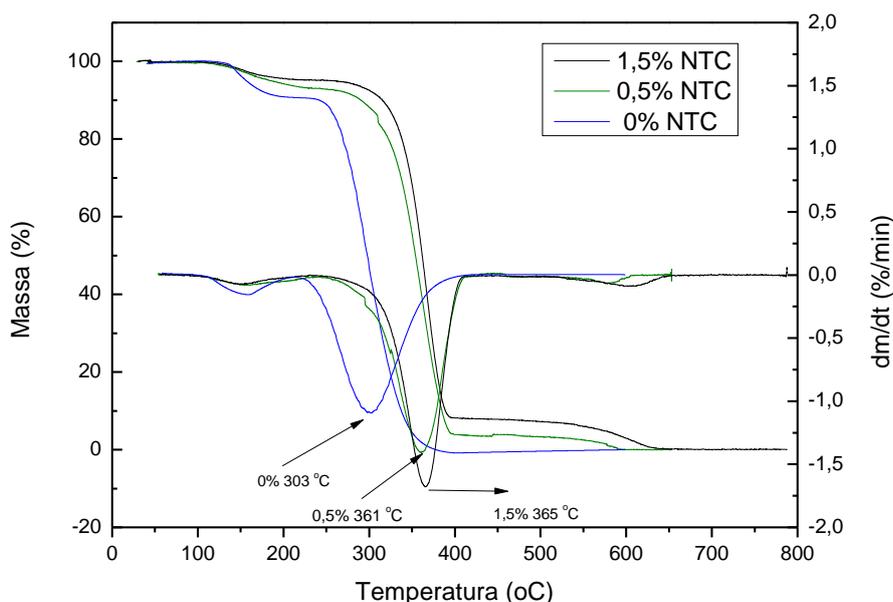


Figura 5- Termogravimetria dos filmes híbridos e PMMA.

Os resultados obtidos mostram que em todas as amostras há perda de massa durante o aquecimento de 115 °C a 190 °C a qual pode ser atribuída ao desprendimento de resíduos voláteis de solvente, monômero residual e oligômeros após a transição vítrea do material.

Os termogramas e suas respectivas derivadas temporais mostram um deslocamento significativo na faixa de temperatura correspondente à termo-oxidação da fase polimérica na presença de NTCs que estabilizam termicamente o PMMA. Através do ponto de mínimo das derivadas dos termogramas estima-se que estes deslocamentos foram de 62 °C e 58 °C respectivamente para a amostra com 1,5% e 0,5% de NTC em relação à amostra sem nanotubos. Os patamares mostrados de 400 a 500 °C revelam que as soluções preparadas com 0,5% e 1,5% de NTCPM em relação ao MMA rendem filmes com respectivamente 3,7% e 8,0% em massa de NTCPM mostrando que a 58 °C por 120 min, uma quantidade significativa de monômero não reage. O último processo degradativo que ocorre na faixa de 500 °C a 650 °C que corresponde à degradação dos NTCPMs.

### 3.5. Resistividade de folha

A resistividade de folha para amostras obtidas dos filmes de PMMA/NTCPM com 3,7% e 8% de nanotubos foram medidas pelo método das 4 pontas e os resultados são mostrados na Tab.4

Tabela 4 - Resultados de caracterização elétrica para os nanocompósitos PMMA/NTCPM polimerizados em clorofórmio.

Fração mássica de NTCPM (%)	Espessura (m) $\times 10^{-5}$	Resistividade de folha ( $\Omega/\text{sq}$ )	Resistividade específica ( $\Omega.\text{m}$ ) $\times 10^{-2}$	Condutividade específica ( $\text{S.m}^{-1}$ )
3,7	4,40	219,75	35,67	3,0
8,0	3,80	8016	0,84	119

Os resultados obtidos mostram valores resistividade relativamente baixos quando comparados a trabalhos semelhantes. Park *et al.* (2004) utilizou a polimerização *in situ* do MMA na presença de MWNTC funcionalizados e obteve condutividades específicas da ordem de 100 S/m com carga de aproximadamente 10% de NTCPM. Coleman *et al.* (1998) obteve valores de condutividades 0,1 S/m, dispersando 8% em massa de NTCPM funcionalizados em matriz de poli (p-phenilenovinileno-co-2,5-dioctoxi-m-phenilenovinilene) (PmPV).

#### 4. CONCLUSÕES

Uma característica da rota empregada que tem influência direta na qualidade da dispersão dos NTCPMs é o fato de a polimerização *in situ* permitir que a iniciação da polimerização tenha início tanto no seio da solução quanto na superfície das nanopartículas conforme reportado na literatura citada. Este efeito permite que algumas cadeias poliméricas permaneçam ligadas covalentemente aos NTCs, como demonstrado pelos resultados de FTIR-ATR, e consequentemente aumentem as forças de interação entre as nanopartículas e o restante da solução, favorecendo estados de dispersão de maiores entropias.

As termogravimetrias e medidas de condutividade elétrica mostraram que a rota proposta produz nanocompósitos de PMMA/NTCPM com baixo limiar de percolação elétrica em torno de 3,7% em massa de NTCPMs com valores de condutividade em torno de 110 S/m. Estes valores de proporção mássica e condutividade podem ser considerados baixos em relação a trabalhos semelhantes e representam um avanço nas técnicas de produção de nanocompósitos poliméricos, uma vez que a ausência de etapas de funcionalização oxidativa das nanopartículas garante sua qualidade eletrônica e tendem a não reduzir a razão de aspecto original dos NTCPM. Os filmes finos produzidos mostram transparências razoáveis e de aplicação potencial em dispositivos optoeletrônicos, embora deseja-se explorar uma técnica de deposição diferente de *spin coating* para se preservar o estado percolativo dos nanotubos.

Em relação ao potencial industrial, este método pode-se ser considerado como promissor uma vez que os custos materiais são reduzidos por necessitar de baixas quantidades de materiais. Além disso, não há necessidade de tratamento químico dos NTCPM, permitindo melhor desempenho condutivo e eliminando etapas e reagentes para funcionalização e purificação.

#### 5. REFERÊNCIAS

- Bansal, M., Srivastava, R., Lal ,C., Kamalasanan, M.N., Tanwar, L.S., 2009. Carbon nanotube-based organic light emitting diodes, *Nanoscale*, vol. 3, pp. 317–330.
- Brabec, C. J., Shaheen, S. E., Winder, C., Sariciftci, N. S., Denk, P., 2002. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 1288-1290.
- Dan, B., Irvin, G. C., Pasquali, M., 2009. Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films, *ACS Nano*, vol. 3, pp. 835–843.
- Krebs F. C. 2009 Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. vol. 93 pp. 394–412.
- Kymakis, E., Klapsis, G., Koudoumas, E., Stratakis, E., Kornilios, N., Vidakis, N., Franghiadakis Y., 2007. Carbon nanotube/PEDOT:PSS electrodes for organic photovoltaics, *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 36, pp. 257–259.
- JIA, Z. J., 1999. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering*, vol. 271, pp. 395-400.
- Lagemaat, J. V., Barnes, T. M., Rumbles, G., Shaheen, S. E., Coutts, T. J., Weeks, C., Levitsky, I., Peltola, J., Glatkowski, P., 2006. Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn as the transparent electrode, *Applied Physics Letters*, vol. 88, pp. 1–3.
- Moulé, A. J., 2004. Power from plastic, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. vol. 14. pp. 123-130.
- Munson-McGee, S. H., 1991. Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network, *Physical Review B*, vol. 43, pp. 3331–3336.
- Nielsen, D. T., Cruickshank, C. 2010. Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, pp. 1553-1571.
- NRLE, 2012 National Renewable Energy Laboratory, USA website.

- Park, S. J., 2005. Electrical properties of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite. *Current Applied Physics*, vol. 5, pp. 302-304.
- Pasquier, A. D., Unalan, H. E., Kanwal, A., Miller, S., Chhowalla, M., 2005. Conducting and transparent single-wall carbon nano-tube electrodes for polymer-fullerene solar cells, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, pp. 1–3.
- Rowell, M. W., Topinka, M. A. McGehee, M. D, Prall, H. J., Dennler, G., Sariciftci, S., Hu, L.B., Gruner, G., 2006. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes, *Applied Physics Letters*, vol. 88, pp. 1–3.
- Small, W. R., Panhuis, M., 2007. Inkjet printing of transparent, electrically conducting single-walled carbon-nanotube composites, *Small*, vol. 3, pp. 1500–1503.
- Ulbricht, R., Lee, S. B., Jiang, X., Inoue, K., Zhang, M., Fang, S., Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., 2007. Transparent carbon nanotube sheets as 3-D charge collectors in organic solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 9, pp. 416–419.
- Ulbricht, R., Jiang, X., 2006. Polymeric solar cells with oriented and strong transparent carbon nanotube anode, *Physica Status Solidi*, vol. 13, pp. 3528–3532.
- Valesco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A. L., Fisher, F. T., Ruoff, R., Castanõ, V. M., 2003. Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization. *Chemistry of Materials*, vol.15, pp. 4470-4475.
- Wu, Z., Chen, Z., 2004. Conductive Carbon Nanotube Films, *Science* vol. 305, pp. 1273-1276

#### DEVELOPMENT OF A PMMA/MWCNT NANOCOMPOSITE FOR APPLICATION IN OPTOELECTRONIC DEVICES AND PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS

**Abstract.** *This paper describes a simple, low-cost and lab-scale route to prepare of a polymer nanocomposite composed of multi-walled carbon nanotubes dispersed in a poly(methyl methacrylate) matrix. The method consists in "in situ" radical polymerization assisted by ultrasonic agitation. The influence of nanoparticles on the reaction kinetics and degradation was studied by means of thermal analysis. The materials obtained in the form of solid films were characterized by FTIR spectroscopy, UV-VIS and sheet resistivity. Based on the results it is demonstrated the technological potential of this method for large scale production of a conductive material as an alternative transparent photoanode in replacement to ITO for solar cells.*

**Key words:** Solar Energy, Carbon nanotubes, nanocomposite.