

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE DOUTORADO EM QUÍMICA

FÁBIO SANTANA DOS SANTOS

*“Preparação e Caracterização de Compósitos Formados por Polímeros Conjugados e
Nanopartículas de Óxidos Metálicos”.*

PONTA GROSSA

2013

FÁBIO SANTANA DOS SANTOS

“Preparação e Caracterização de Compósitos Formados por Polímeros Conjugados e Nanopartículas de Óxidos Metálicos”.

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor.

Área de concentração: Físico-Química

Programa Associado de Pós-Graduação em Química - Doutorado

UEL/UEPG/UNICENTRO.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

PONTA GROSSA

2013

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S237 Santos, Fábio Santana dos
Preparação e caracterização de compósitos formados por
polímeros conjugados e nanopartículas de óxidos metálicos / Fábio
Santana dos Santos. Ponta Grossa, 2013.
169 f.

Tese (Doutorado em Química – área de concentração : Físico -
Química) , Universidade Estadual de Ponta Grossa, Universidade
Estadual de Londrina e Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

1. Polímeros conjugados. 2. Dispositivo fotovoltaico.
3. Eletropolimerização. I. Garcia, Jarem Raul. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Universidade Estadual de Londrina.
Universidade Estadual do Centro-Oeste. Doutorado em Química.
III. T.

CDD : 541.37

TERMO DE APROVAÇÃO

FABIO SANTANA DOS SANTOS

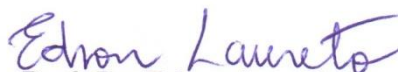
“Preparação e Caracterização de compostos formados por polímeros conjugados e nanopartículas de óxidos metálicos”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG/PR


Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
UEL/PR


Profa. Dra. Laura Oliveira Péres Philadelphi
UNIFESP/SP


Prof. Dr. Edson Laureto
UEL/PR


Prof. Dr. Henrique de Santana
UEL/PR


Prof. Dr. Luiz Fernando Quintino Pereira Marchesi
UTFPR/PR

Ponta Grossa. 25 de outubro de 2013.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Jarem R. Garcia, pelas oportunidades, orientação, amizade, confiança e pelo exemplo de profissionalismo.
- A Patrícia, pelo seu carinho, amor, apoio e muita paciência em todos os sentidos.
- A minha Família, em especial a minha mãe Tânia, meu irmão Luiz Felipe, e ao Luiz C. Alberti (Tote).
- Aos amigos, pessoal do L-10 (Borracharia) por toda a ajuda e amizade, Rodolfo, Diego, Alex, Karine, Alan Ben-Hur(Ben10), Gustavo(Boneco), Tiago Branco, Leandro(Porco), Rodolfo(Quatiguá), Elvis(IC-Jr), Filipy, Heron, Tadashi.
- Aos amigos de toda a UEPG.
- Ao pessoal do C-LabMu, por todas as análises realizadas em especial ao Nilson.
- A coordenação do Programa de Pós-Graduação.
- A todos que indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.
- A CAPES pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

*"O espaço e o tempo estão interligados.
Não podemos olhar para o espaço à frente
sem olhar para trás no tempo"*

Carl Sagan

Resumo

Neste trabalho, buscou-se desenvolver uma metodologia para preparação de compósitos polímeros conjugados/óxidos metálicos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. O objetivo foi a preparação *in-situ* dos polímeros e deposição dos óxido de TiO_2 , através da síntese eletroquímica sobre os substratos com arquitetura especialmente preparadas para isso. O trabalho foi dividido em três etapas, inicialmente preparou-se moléculas que possam dar origem a monômeros precursores de polímeros conjugados, derivados do poli-*p*-fenilenovinileno PPV e do politiofeno com os grupos ligados ao anel aromático da cadeia polimérica, do tipo $(-\text{O}-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3, X=9 \text{ ou } 4)$, e o grupo CN. Foram feitos estudos teóricos baseados em DFT (teoria do funcional de densidade), e experimentais de reações de bromação por diferentes rotas, utilizando como solvente o CCl_4 , AcOMe e solução aquosa de HBr/KBr. As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas pela rota hidrotermal. Em uma segunda etapa foi realizada a preparação de um copolímero (DCN-PPV/PPV) para avaliar o efeito do grupo CN na estrutura. Estudos de síntese eletroquímica de polímeros, copolímeros e compósitos polímero/nanopartículas de óxido de TiO_2 e ZnO, também foram realizados, com o intuito de criar uma forma de aplicação destes na construção de um protótipo de dispositivo fotovoltaico. Foram testados dois sistemas eletroquímicos, um composto por acetonitrila (ACN) e tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄), para síntese do polifluoreno (PF) e o polibenzofluoreno (PBF), e testou-se para este meio a adição de nanopartículas de óxido de titânio TiO_2 e de zinco ZnO. Avaliou-se também a síntese eletroquímica dos polímeros poli-*p*-fenileno (PPP), politiofeno (PT) e o copolímero entre eles (PPP/PT) em meio de trifluoreto de boro dietil eterato (BFEE). Por fim, foi feito um estudo preliminar sobre a aplicação dos compósitos PF/ TiO_2 e MB-PPV/ TiO_2 , sintetizados eletroquimicamente em dispositivos fotovoltaicos confeccionados de acordo com a estrutura (ânodo/polímero puro ou compósito/Cátodo); sendo também investigada a influência da inserção de nanocamadas metálicas de ouro (NCM), na estrutura do dispositivo (ânodo/NCM/polímero ou compósito/cátodo).

Palavras Chave: polímeros conjugados, dispositivo fotovoltaico, eletropolimerização.

Abstract

In this work, we sought to develop a methodology for the preparation of composite conductive polymer metal oxides for application in photovoltaic devices. The goal is the preparation of *in-situ* deposition of polymer and TiO₂ oxide, in a single step by Electrochemical Synthesis of the substrates with architecture specially prepared for this. This study was divided into three stages, initially prepared molecules that give may give rise to monomers precursors of conjugated polymers derived from poly-*p*-phenylenevinylene PPV and polythiophene, groups attached to the aromatic ring of the polymer chain, the type (-O-(CH₂)_xCH₃, X = 9 or 4), and the CN group. We conducted theoretical based on the DFT method (Density Functional Theory) and experimental studies of bromination reactions by different routes, using CCl₄ as a solvent, AcOMe and aqueous HBr/KBr. We carried out the preparation of ZnO nanoparticles by hydrothermal route. In a second step was conducted in the preparation of a copolymer (DCN-PPV/PPV) to evaluate the effect of the CN group in the structure. Studies electrochemical synthesis of polymers and copolymers composite polymer/nanoparticulate (TiO₂) and (ZnO) oxide in order to create a form of application and the construction of a prototype of a photovoltaic device. We tested two electrochemical systems a compound of acetonitrile (ACN) tetrafluoroborate tetrabutylammonium (TBABF₄) for synthesis of polyfluorene (PF) and polybenzofluorene (PBF), we tested for this through the addition of (TiO₂) and (ZnO). We also evaluated the electrochemical synthesis of polymer poly-*p*-phenylene (PPP), polythiophene (PT) and between them copolymer (PPP/PT) in the middle of boron trifluoride diethyl etherate (BFEE), this system is realized The addition of 1% distilled water. Finally, we performed a preliminary study on the application of composites PF and TiO₂, MB-PPV and TiO₂, synthesized electrochemically in photovoltaic devices made in accordance with the structure (anode/polymer pure or composite/cathode); also being investigated nanolayers influence of the metal insert (NCM) nanolayers in the case of gold, the structure of the device (anode/NCM/ polymer pure or composite/cathode).

keywords: conjugated polymers, photovoltaic devices, electropolymerization.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Espectro de radiação solar.	28
Figura 1.2: Poli(acetileno) – estrutura trans.	30
Figura 1.3: Formação de orbitais em polímero conjugado.....	31
Figura 1.4: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2	32
Figura 1.5: Distribuição de estados eletrônicos em uma molécula de benzeno.	32
Figura 1.6: Formação de bandas de energia em uma cadeia polimérica de PPV.	33
Figura 1.7: Representação das classes dos sólidos segundo ao seu <i>gap</i> energético. a) Metal Condutores ($E_g < 1\text{eV}$); b) Semicondutores ($1 < E_g < 5\text{eV}$); c) Material isolantes ($E_g > 5\text{eV}$).	33
Figura 1.8: Seção transversal de um dispositivo ITO/Polímero/Metal,	35
Figura 1.9: As quatro etapas básicas simplificados de geração de fotocorrente em células solares orgânicas. Tomando que ps excitons são gerados no polímero.	36
Figura 1.10: Estrutura esquemática de uma célula de heterojunção.	38
Figura 1.11: Representação do efeito fotocatalítico do TiO_2	38
Figura 1.12: Etapas do processo de nucleação em (A) instantânea e (B) progressiva; i) nucleação; ii,iii e iv) crescimento.	40
Figura 1.13 : Gráfico adimensional das variáveis normalizadas para nucleação; a) instantânea e b) progressiva.	41
Figura 1.14: Curva I-V no escuro e sob iluminação	42
Figura 1.15: Curva I-V e potência gerada.	44
Figura 2.1: Esquema de síntese do 1-bromodecano.....	51
Figura 2.2: Esquema de síntese do 1-bromopentano.	52
Figura 2.3: Esquema da síntese do 3-decilóxitiofeno.	52
Figura 2.4: Esquema da síntese do 3-cianotiofeno.	53
Figura 2.5: Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol.	54
Figura 2.6: Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol.	55

Figura 2.7: Esquema de síntese do [1] 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno e [2] 4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila.	56
Figura 2.8: Esquema de síntese do [1] 1,4-dimetil-2-(pentiloxi)benzeno e [2] 2,5-dimetil-4-(pentiloxi)benzonitrila.	57
Figura 2.9: Esquema de síntese do [1] 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter, [2] 1,4-bis(dibromometil)benzeno.	57
Figura 2.10: Esquema de síntese do [1] 1,4-bis(dibromometil)benzeno, [2] 1,4-bis(dibromometil)-2-(pentilóxi)benzeno, [3] 2,5-bis(dibromometil)tereftalonitrila, [4] 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila.	59
Figura 2.11: Esquema de síntese do [1] 1,4-bis(dibromometil)benzeno, [2] 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila.	59
Figura 2.12: Síntese do óxido de zinco nanoparticulado método hidrotermal.	60
Figura 2.13: Espectro FTIR do 1-decanol comparado ao 1-bromodecano.	62
Figura 2.14: Espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano.	62
Figura 2.15: Espectro FTIR do 1-pentanol comparado ao 1-bromopentano.	64
Figura 2.16: Espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.	64
Figura 2.17: Espectros de FTIR do 3-bromotiofeno, 3-cianotiofeno e 3-deciloxtiofeno.	65
Figura 2.18: Espectro FTIR do 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.	66
Figura 2.19: Espectro de RMN H^1 do 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno.	67
Figura 2.20: Espectro FTIR do 4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila.	68
Figura 2.21: Espectro de RMN H^1 do 4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila.	69
Figura 2.22: Espectro FTIR do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.	70
Figura 2.23: Espectro de RMN H^1 do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.	71
Figura 2.24: Espectro FTIR do 4-pentilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.	71
Figura 2.25: Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.	72
Figura 2.26: Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)benzeno em meio de CCl_4	73
Figura 2.27: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter em meio de CCl_4	74

Figura 2.28 - Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)benzeno em meio de AcOMe..	75
Figura 2.29: Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)-2-(pentilóxi)benzeno em meio de AcOMe	75
Figura 2.30: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)tereftalonitrila em meio de AcOMe	76
Figura 2.31: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila em meio de AcOMe.....	77
Figura 2.32: Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)benzeno em meio Eletroquímico	77
Figura 2.33: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila em meio Eletroquímico.....	78
Figura 2.34: 2,5-dimetiltereftalonitrila, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.....	79
Figura 2.35: 2-(bromometil)-5-metiltereftalonitrila, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.	80
Figura 2.36: 2-(dibromometil)-5-metiltereftalonitrila, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.	81
Figura 2.37: 2,5-bis(bromometil)tereftalonitrila, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.	81
Figura 2.38: 1,4-dimetilbenzeno, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.....	82
Figura 2.39: 1-(bromometil)-4-metilbenzeno, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.....	83
Figura 2.40: 1,4-bis(bromometil)benzeno, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.....	84
Figura 2.41: 1-(dibromometil)-4-metilbenzeno, otimizada com o método <i>DFT B3LYP/6-31G</i> ,e sua superfície de potencial eletrostático.	84
Figura 2.42: Difratoogramas do ZnO (Óxido de Zinco) sem tratamento térmico e quando submetido ao tratamento térmico em diferentes temperaturas (200, 500 e 800°C) por 2 horas.	85

Figura 3.1: Esquema Representativo da síntese do copolímero (DCN-PPV/PPV) Precursor Solúvel.....	93
Figura 3.2: Esquema representativo da síntese do copolímero através da eliminação térmica.	94
Figura 3.3: Representação do sistema utilizado para as sínteses eletroquímicas.	95
Figura 3.4: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PF.....	95
Figura 3.5: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PBF.	96
Figura 3.6: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PCNT.	97
Figura 3.7: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PPP.	97
Figura 3.8: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PT.	97
Figura 3.9: Esquema representativo da síntese eletroquímica do copolímero PPP/PT.	98
Figura 3.10: Esquema representativo da síntese eletroquímica do copolímero DCN-PPP.....	98
Figura 3.11: Espectros de FTIR obtidos dos copolímeros submetidos ao tratamento térmico em atmosfera não controlada a diferentes temperaturas (150, 250 e 300°C) e também do copolímero precursor.	99
Figura 3.12: Espectros UV-Vís do filme do copolímero submetido a uma rampa de aquecimento sob vácuo (150°C, 200°C, 250°C e 300°C)	101
Figura 3.13: Termogramas do polímero precursor do PPV a 2 °C/min, em atmosfera de N ₂ e ao ar.....	102
Figura 3.14: Esquema representativo de eliminação do grupo tiolano para a formação do PPV.	103
Figura 3.15: Termogramas do copolímero precursor solúvel do DCN-PPV/PPV precursor a 2 °C/min, em atmosfera de N ₂ e ao ar.	103
Figura 3.16: Esquema representativo de eliminação do grupo tiolano para a formação do DCN-PPV/PPV.....	103
Figura 3.17: Voltamograma de redução do copolímero DCN-PPV/PPV sobre substrato de ITO, em solução de ACN/TBABF ₄ 0,1mol.L ⁻¹ a uma velocidade de varredura 5 mV.s ⁻¹	105
Figura 3.18: Voltamograma de oxidação do copolímero DCN-PPV/PPV sobre substrato de ITO, em solução de ACN/TBABF ₄ 0,1mol.L ⁻¹ a uma velocidade de varredura 5 mV.s ⁻¹	106

Figura 3.19: Voltamogramas cíclicos da formação do PF sobre eletrodo de Au a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN, (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de TiO ₂	108
Figura 3.20: Voltamogramas cíclicos da formação do PF sobre eletrodo de Au a 30 mV.s^{-1} , em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO.	109
Figura 3.21: Voltamogramas cíclicos da formação do PF sobre eletrodo de ITO a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN, (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de TiO ₂ , (c) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO,...	110
Figura 3.22: Voltamogramas cíclicos da formação do PBF sobre eletrodo de Au a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN, (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO.	111
Figura 3.23: Voltamogramas cíclicos da formação do PBF sobre eletrodo de ITO a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN, (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de TiO ₂ , (c) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO,...	112
Figura 3.24: Difratoograma de Raios X dos materiais: (---) ITO, (—) TiO ₂ , (—) PF, (—) PF/TiO ₂	113
Figura 3.25: Voltamogramas cíclicos da formação do PCNT sobre eletrodo de ITO, Au e Pt a 30 mV.s^{-1} , utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF ₄ em ACN.	114
Figura 3.26: Estruturas de Ressonância para o 3-cianotiofeno.	114
Figura 3.27: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP sobre eletrodo de Au a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de BFEE, (b) BFEE com 1% de água.....	115
Figura 3.28: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP sobre eletrodo de Pt a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de BFEE, (b) BFEE com 1% de água.....	116
Figura 3.29: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP sobre eletrodo de ITO a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de BFEE, (b) BFEE com 1% de água.....	116
Figura 3.30: Voltamogramas cíclicos da formação do PT a 30 mV.s^{-1} (a) sobre eletrodo de Au utilizando solução de BFEE, (b) Au, BFEE com 1% de água, (c) sobre eletrodo de Pt em solução de BFEE, (d) Pt, BFEE com 1% de água, (e) sobre eletrodo de ITO em solução de BFEE, (f) ITO, BFEE com 1% de água.	117
Figura 3.31: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP/PT a 30 mV.s^{-1} (a) sobre eletrodo de Au utilizando solução de BFEE, (b) Au, BFEE com 1% de água, (c) sobre eletrodo de Pt	

em solução de BFEE, (d) Pt, BFEE com 1% de água, (e) sobre eletrodo de ITO em solução de BFEE, (f) ITO, BFEE com 1% de água.	119
Figura 3.32: Voltamogramas cíclicos da formação do DCN-PPP sobre eletrodo de ITO, Au e Pt a 30 mV.s^{-1} , utilizando solução de BFEE.	120
Figura 3.33: Estruturas de Ressonância para o 1,4-dicianobenzeno.....	120
Figura 3.34: Espectroscopia Raman dos polímeros PPP, PT e do copolímero PPP/PT.	121
Figura 4.1: Esquema de corrosão, sendo em (a) a lâmina cortada nas dimensões desejadas; (b) a máscara de esmalte colocada sobre as regiões com ITO a serem protegidas; e em (c) a geometria do substrato após corrosão, permanecendo o ITO nas regiões definidas.	132
Figura 4.2: Esquema de deposição de nanocamada de ouro, sendo em (a) a lâmina preparada com ITO; (b) máscara com fita adesiva colocada sobre as regiões sem ITO a serem protegidas; e em (c) a deposição do ouro sobre o ITO.	132
Figura 4.3: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PF.....	134
Figura 4.4: Representação do substrato após formação do polímero condutor sintetizado eletroquimicamente, sendo em (a) a lâmina preparada com ITO; (b) Deposição do filme de PF no substrato.....	134
Figura 4.5: Esquema representativo da síntese eletroquímica do MB-PPV.	135
Figura 4.6: Representação do substrato ITO/Au após formação do polímero condutor sintetizado eletroquimicamente, sendo em (a) a lâmina preparada com ITO/Au; (b) Deposição do filme de MB-PPV no substrato.....	135
Figura 4.7: Representação da confecção do substrato ITO/Polímero/Au, sendo em (a) depósito do polímero sobre cátodo; b) máscara com fita adesiva para delimitação de área (b) Deposição do ânodo (camada de ouro) para finalização do dispositivo.	136
Figura 4.8: Representação vista de cima do dispositivo fotovoltaico confeccionado.	136
Figura 4.9: Representação vista lateral dos dispositivos fotovoltaicos confeccionados. Em (a) o dispositivo com nanocamada de ouro , resultando na interface ITO/Au/Polímero/Au. Em (b) o dispositivo ITO/Polímero/Au	137
Figura 4.10: Comparação dos difratogramas de raios X do substrato ITO e do mesmo com depósito de nanopartículas de ouro.....	139
Figura 4.11: Imagem em AFM de nanocamada de ouro depositada sobre ITO.....	139

Figura 4.12: Voltamogramas cíclicos de (a) : eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do PF puro; e (b): formação de PF com nanopartículas de TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1}	140
Figura 4.13: Segundos ciclos gerados pela voltametria de um eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do PF, com inserção e ausência de nanopartículas de TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1}	141
Figura 4.14: Curvas amperométricas para a formação do PF puro (a) e com nanopartículas de TiO_2 , sobre um eletrodo de ITO, sob diferentes valores de potencial aplicado, em 600 segundos.	142
Figura 4.15: Curvas amperométricas comparativas para a formação do PF sobre um eletrodo de ITO, com inserção e na ausência de nanopartículas de TiO_2 , sob potencial de +1.6V, em 600 segundos.	142
Figura 4.16: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do MB-PPV– velocidade de varredura 50mV.s^{-1}	143
Figura 4.17: Comparativo entre os segundos ciclos gerados pela voltametria de um eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do MB-PPV, com inserção e ausência de nanopartículas de TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1}	144
Figura 4.18: Curvas amperométricas para a formação do (a): MB-PPV puro; e (b): MB-PPV com TiO_2 , sobre um eletrodo de ITO, sob diferentes valores de potencial aplicado, em 600 segundos.	144
Figura 4.19: Curvas amperométricas comparativas para a formação do MB-PPV sobre um eletrodo de ITO, com inserção e na ausência de nanopartículas de TiO_2 , sob potencial de - 1.9V, em 600 segundos.	145
Figura 4.20: Voltamogramas cíclicos do substrato ITO/Au na presença dos compostos de partida para formação do (a): MB-PPV puro; e (b): MB-PPV com TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1}	146
Figura 4.21: Comparativo entre os segundos ciclos gerados pela voltametria do substrato ITO/Au na presença dos compostos de partida para formação do MB-PPV, tanto com inserção e ausência de nanopartículas de TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1}	146

Figura 4.22: Curvas amperométricas para a formação do (a): MB-PPV puro; e (b) MB-PPV com TiO_2 , sobre um eletrodo de ITO/Au, sob diferentes valores de potencial aplicado, em 600 segundos.	147
Figura 4.23: Curvas cronoamperométricas comparativas para a formação do MB-PPV sobre substrato ITO/Au, com inserção e na ausência de nanopartículas de TiO_2 , sob potencial de -1.6V, em 600 segundos.	148
Figura 4.24: Transientes de corrente normalizados para investigação do comportamento da nucleação do PF puro e com TiO_2 nos diferentes potenciais aplicados para síntese eletroquímica.	148
Figura 4.25: Transientes de corrente normalizados para investigação do comportamento da nucleação do MB-PPV puro e com TiO_2 , sobre ITO, nos diferentes potenciais aplicados para síntese eletroquímica.	150
Figura 4.26: Transientes de corrente normalizados para investigação do comportamento da nucleação do MB-PPV puro e com TiO_2 , sobre ITO/Au, nos diferentes potenciais aplicados para síntese eletroquímica.	151
Figura 4.27: Representação da nucleação do MB-PPV (puro e/ou com TiO_2) na ausência e na presença de nanocamada de ouro sobre ITO. Sendo em (a) nucleação progressiva e (b) nucleação instantânea.	152
Figura 4.28: Imagens obtidas por AFM em 3D de filmes de PF sintetizados eletroquimicamente sendo em (a) e (b) PF puro; (c) e (d) PF sintetizado com nanopartículas de TiO_2	153
Figura 4.29: Imagem obtida por AFM em 3D do depósito final (cátodo) de ouro sobre filme de MB-PPV/ TiO_2 sintetizado eletroquimicamente por voltametria, correspondendo ao dispositivo fotovoltaico finalizado.	154
Figura 4.30: Difratogramas de raios X do PF puro e com TiO_2 , comparados com os resultados de DRX para o substrato ITO e as nanopartículas de TiO_2 em pó. Sendo em (a) DRX completos; (b) e (c) detalhes dos picos.	155
Figura 4.31: Resultados de DRX do MB-PPV puro e com TiO_2 , sintetizados por voltametria cíclica, comparados com nanopartículas de TiO_2 , sendo (a) e (b) substrato ITO ; (c) e (d) substrato ITO/Au.	156

Figura 4.32: Espectros na região do infravermelho obtidos para os filmes de PF puro e PF/TiO ₂ , sintetizados por voltametria cíclica sobre ITO.	157
Figura 4.33: Espectros na região do infravermelho obtidos para os filmes de MB-PPV puro e MB-PPV/TiO ₂ , sintetizados por voltametria cíclica sobre ITO.	158
Figura 4.34: Curvas IxV para os dispositivos fotovoltaicos com (a) PF _{PURO} e (b) PF _{TiO₂}	159
Figura 4.35: Diagrama de impedância para os dispositivos fotovoltaicos com (a) PF _{PURO} e (b) PF _{TiO₂}	161
Figura 4.36: Curvas IxV para os dispositivos fotovoltaicos (a) MB-PPV _{PURO} e substrato ITO; (b) MB-PPV/TiO ₂ e substrato ITO; (c) MB-PPV _{PURO} e substrato ITO/Au e (d) MB-PPV/TiO ₂ e substrato ITO/Au.....	161
Figura 4.37: Diagrama de impedância para os dispositivos fotovoltaicos com (a) MB-PPV _{PURO} e substrato ITO; (b) MB-PPV/TiO ₂ e substrato ITO; (c) MB-PPV _{PURO} e substrato ITO/Au e (d) MB-PPV/TiO ₂ e substrato ITO/Au.	163

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Estrutura e sua energia E_g de alguns polímeros semicondutores.....	34
Tabela 2.1: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano.	63
Tabela 2.2: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.	65
Tabela 2.3: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.....	67
Tabela 2.4: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.	69
Tabela 2.5: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1,4-dimetil-2-pentilóxi benzeno.	70
Tabela 2.6: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.....	72
Tabela 2.7: Dimensões médias dos cristalitos.	86
Tabela 3.1: Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR ^[7] do copolímero precursor solúvel sem tratamento térmico e posterior ao tratamento térmico a temperaturas de 150, 250 °C.....	100
Tabela 4.1: Atribuições para as principais bandas observadas nos espectros de infravermelho da Figura 4.32, para o PF puro e PF/TiO ₂	157
Tabela 4.2: Atribuições para as principais bandas observados nos espectros de infravermelho da Figura 4.33, para o MB-PPV puro e MB-PPV/TiO ₂	158
Tabela 4.3: Resumo dos resultados obtidos a partir dos gráficos apresentados na Figura 4.34, sob iluminação.	160
Tabela 4.4: Resumo dos resultados obtidos a partir dos gráficos apresentados na Figura 4.36, sob iluminação.	162

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

$A_{\text{cél}}$	área da célula
ACN	acetonitrila
AcOMe	acetato de Metila
AE	afinidade eletrônica
AFM	análise de microscopia por força atômica
A_{fonte}	área da fonte de luz
Al	alumínio
ATR	reflectância total atenuada
Au	ouro
BFEE	trifluoreto de boro dietil eterato
Br_2	bromo molecular
CCl_4	tetracloreto de carbono
CHCl_2	diclorometano
CHCl_3	clorofórmio
Cl_2	cloro molecular
cm^{-1}	número de onda – unidade de medida
CN	grupo nitrila ou ciano
CuCN	cianeto de cobre
DCN-PPP	poli- <i>p</i> -dicianofenileno
DCN-PPV	poli- <i>p</i> -dicianofenilenovinileno
DFT	teoria do funcional de densidade - <i>Density Functional Theory</i>
DMF	N-N-dimetilformamida
DRX	difratometria de Raios X
EDTA	etilenodiamino tetra-acético
<i>E_g</i>	lacuna energética - <i>band gap</i>
EL	eletroluminêscência
E_{pa}	potencial de pico anódico
eV	elétron-volt
FF	fator de preenchimento
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier
FTO	óxido de estanho dopado flúor
GaAs	arseneto de gálio
<i>gap (E_g)</i>	zona proibida entre as bandas de valência e condução

H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HBr	ácido bromídrico
HOMO	orbital molecular de maior energia ocupado - <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
hν	radiação eletromagnética
I ₀	corrente de saturação
I ₂	iodo molecular
I _{pa}	corrente de pico anódico
I _{sc}	corrente de curto-circuito
ITO	óxido de índio estanho
I-V	corrente x tensão
J _{sc}	densidade de corrente de curto-circuito
KBr	brometo de potássio
KOH	hidróxido de potássio
LUMO	orbital molecular de menor energia desocupado - <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
mA	miliampéres
MB-PPV	poli(2-metóxi-5-bromo- <i>p</i> -fenilenovinileno)
MeOH	metanol
MEP	mapas de potencial eletrostático - <i>Maps of Electrostatic Potential</i>
MgSO ₄	sulfato de magnésio
mL	mililitros
N ₂	nitrogênio molecular
NaCl	cloreto de sódio
NaI	iodeto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
NBS	N-bromosuccinimida
NCM	nanocamada metálica
nm	nanômetro
OLEDs	diodo orgânico emissor de luz - <i>Organic Light Emitting Diodes</i>
P	potência elétrica
P ₂ O ₅	pentóxido de fósforo
PBF	polibenzofluoreno
PBZ	peróxido de benzoíla
PCNT	policianotiofeno

PES	superfícies de energia potencial - <i>Potential energy surface</i>
PF	polifluoreno
P_{fonte}	potencia da fonte de luz
PI	potencial de ionização
P_{ideal}	potencia ideal
P_{inc}	potencia da Iluminação incidida
$P_{\text{máx}}$	potencia máxima
PPP	poli- <i>p</i> -fenileno
PPV	Poli- <i>p</i> -fenilenovinileno
Pt	platina
PT	politiofeno
RMN H1	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
R_p	resistências em paralelo
R_s	resistência em série
SCE	eletrodo de calomelano saturado
SDS	dodecil sulfonato de sódio
Si	silício
sp^2 e sp	hibridização dos orbitais s e p
TBAB	brometo de tetrabutilamonio
TBABF ₄	tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
TiO ₂	óxido de titânio
TO	óxido de estanho
UV-Vis	ultravioleta-visível
V_{oc}	tensão em circuito aberto
ZnO	óxido de Zinco
δppm	deslocamento químico
η	eficiência
λ	comprimento de onda
π	orbital pi
π^*	orbital pi anti-ligante
σ	orbital sigma
σ^*	orbital sigma anti-ligante

SUMÁRIO

<i>CAPITULO 1 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	27
1. Capitulo 1 - Revisão Bibliográfica	28
1.1. Energia Solar.....	28
1.2. Eletrônica Orgânica.....	29
1.3. Polímeros Conjugados.....	30
1.3.1. Estrutura Eletrônica	31
1.4. Dispositivos Fotovoltaicos	34
1.4.1. Princípio de Operação de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos e Geração de Corrente.	35
1.4.2. Principais Arquiteturas de Dispositivos Fotovoltaicos	37
1.4.3. Bicamada - Estrutura Heterojunção	37
1.5. Nanopartículas de TiO ₂	38
1.6. Mecanismos de Nucleação Aplicados a Síntese Eletroquímica	39
1.7. Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos	41
1.7.1. Curvas I x V	41
1.7.2. Curva I x V Sob Iluminação	42
1.7.3. Curva I x V No Escuro	44
2. Referencias Bibliográfica - Capitulo 1.....	45
<i>CAPITULO 2 - PREPARAÇÃO DE MONÔMEROS.....</i>	48
1. Capitulo 2 - Apresentação	49
2. Objetivos.....	50
2.1. Objetivos Específicos	50
3. Materiais e Métodos.....	51
3.1. Preparação dos Precursores dos Polímeros	51
3.1.1. Preparação do 1-bromodecano.....	51
3.1.2. Preparação do 1-bromopentano	52

3.1.3. Preparação do 3-decilóxitiofeno	52
3.1.4. Preparação do 3-cianotiofeno	53
3.1.5. Preparação do 2,5-dimetil-4-iodofenol.....	54
3.1.6. Preparação do 2,5-dimetil-4-cianofenol	55
3.1.7. Preparação do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno e 4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila	56
3.1.8. Preparação do 1,4-dimetil-2-(pentilóxi)benzeno e 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila	57
3.1.9. Preparação dos Compostos Bromados	57
3.1.10. Rota de Bromação 1 - Preparação dos Compostos Bromados em Tetracloreto de Carbono (CCl ₄)	57
3.1.11. Rota de Bromação 2 - Preparação dos Compostos em Acetato de Metila (AcOMe) ..	59
3.1.12. Rota de Bromação 3 - Preparação dos Compostos pela rota Eletroquímica	59
3.2. Preparação Dos Óxidos.	60
3.2.1. Preparação das Nanopartículas dos Óxidos (ZnO)	60
3.2.2. Nanopartículas de Óxido de Titânio (TiO ₂).....	61
4. Resultados e Discussão	61
4.1. Caracterização do 1-bromodecano.....	61
4.2. Caracterização do 1-bromopentano.....	63
4.3. Caracterização dos Precursores Derivados do Tiofeno	65
4.4. Caracterização do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno	66
4.5. Caracterização do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.....	67
4.6. Caracterização do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno	69
4.7. Caracterização do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila	71
4.8. Caracterizações dos Compostos Bromados Pelas Rotas de Bromação 1,2 e 3.	73
4.8.1. Caracterização das reações de Bromação pela Rota 1, em meio de CCl ₄	73
4.8.2. Caracterização das reações de Bromação em meio de AcOMe.....	74
4.8.3. Caracterização das reações de Bromação Eletroquímicas.....	77
5. Simulação Computacional.....	78

5.1. Estudos para o Composto 2,5-dimetiltereftalonitrila	79
5.2. Estudo para o Composto 2-(bromometil)-5-metiltereftalonitrila.....	80
5.3. Estudo para os Compostos 2-(dibromometil)-5-metiltereftalonitrila e 2,5-bis(bromometil)tereftalonitrila	80
5.4. Estudo para o Composto 1,4-dimetilbenzeno	82
5.5. Estudo para o Composto 1-(bromometil)-4-metilbenzeno	82
5.6. Estudo para o Composto 1-(dibromometil)-4-metilbenzeno e 1,4-bis(bromometil)benzeno	83
6. Caracterização por DRX das amostras de ZnO.	85
7. Conclusões Parciais do Capítulo 2.....	86
8. Referências Bibliográficas - Capítulo 2	87
<i>CAPITULO 3 - SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS</i>	89
1. Capítulo 3 - Apresentação	90
2. Objetivos.....	92
2.1. Objetivos Específicos	92
3. Materiais e Métodos	93
3.1. Síntese Química do Copolímero (DCN-PPV/PPV) Precursor Solúvel.....	93
3.1.1. Processamento dos Filmes Poliméricos.....	94
3.2. Sínteses Eletroquímicas	94
3.2.1. Sistema Utilizado para Sínteses Eletroquímicas	94
3.2.2. Síntese do Polifluoreno (PF).....	95
3.2.3. Síntese do Polibenzofluoreno (PBF)	96
3.2.4. Síntese do Policianotiofeno	96
3.2.5. Síntese Eletroquímica em Solvente Trifluoreto de Boro Dietil Eterato (BFEE)	97
3.2.6. Síntese do Poli- <i>p</i> -dicianofenileno DCN-PPP	98
4. Resultados e Discussão	98
4.1. Síntese Química do Copolímero (DCN-PPV/PPV) Precursor Solúvel.....	98

4.1.1. Caracterização por FTIR dos Filmes Copoliméricos Convertidos Termicamente Sob Diferentes Condições	98
4.1.2. Caracterização Por Espectroscopia de Absorção no UV-Vís.	100
4.1.3. Análise Termogravimétrica do Copolímero DCN-PPV/PPV.....	102
4.1.4. Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica	104
4.2. Estudo Voltamétrico dos Processos de Eletropolimerização	107
4.2.1. Estudos de Síntese Eletroquímica do Polifluoreno (PF)	108
4.2.2. Síntese do Polibenzofluoreno (PBF)	110
4.2.3. Caracterização por Difração de Raios X (DRX) DO PF E PBF.....	112
4.2.4. Caracterização Voltamétrica da Síntese do Policianotiofeno	113
4.2.5. Sínteses Eletroquímicas em BFEE	115
4.2.6. Síntese do Poli- <i>p</i> -fenileno PPP	115
4.2.7. Síntese do Politiofeno PT	116
4.2.8. Síntese do Copolímero (PPP/PT).....	118
4.2.9. Caracterização Voltamétrica da Síntese do Poli- <i>p</i> -dicianofenileno (DCN-PPP)	120
4.2.10. Caracterização dos Polímeros PPP, PT e do Copolímero (PPP/PT) por Espectroscopia Raman	121
5. Conclusões Parciais - Capítulo 3	122
6. Referencias Bibliográficas - Capítulo 3	124
<i>CAPITULO 4 - CONFECÇÃO DE DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO</i>	127
1. Capítulo 4 - Apresentação	128
2. Objetivos.....	129
2.1. Objetivos Específicos.....	129
3. Materiais e Métodos	130
3.1. Preparação dos Substratos Condutores Transparentes para Confecção dos Dispositivos Fotovoltaicos.	130
3.1.1. Corte e Proteção	130
3.1.2. Corrosão dos Substratos	131

3.1.3. Limpeza	131
3.1.4. Deposição da Nanocamada Metálica	132
3.2. Síntese Eletroquímica dos Polímeros Conjugados.....	133
3.2.1. Síntese Eletroquímica do PF.....	133
3.2.2. Síntese Eletroquímica do MB-PPV.....	135
3.3. Depósito de Camada de Ouro	136
3.4. Caracterização Eletroquímica	137
3.5. Caracterização Estrutural.....	137
3.6. Caracterização Espectroscópica dos Polímeros Sintetizados.	138
3.7. Medidas Fotoelétricas.....	138
4. Resultados e Discussão	138
4.1. Nanocamadas de Ouro.....	138
4.2. Estudo Voltamétrico do Processo de Transferência de Carga Durante a Polimerização Eletroquímica.....	140
4.2.1. Sistema Polifluoreno / ITO.....	140
4.2.2. Sistema MB-PPV / ITO.....	143
4.2.3. Sistema ITO / Au / MB-PPV	145
4.3. Mecanismos de Nucleação	148
4.4. Caracterização Morfológica dos Polímeros Sintetizados	152
4.5. Caracterização Estrutural dos Polímeros Sintetizados	154
4.6. Caracterização Espectroscópica por FTIR.	157
4.7. Medidas Elétricas dos Dispositivos Fotovoltaicos Montados	159
5. Conclusões Parciais - Capítulo 4	164
6. Referencias Bibliográficas - Capítulo 4	166
Conclusões Finais	167
Perspectivas Futuras.....	169

Apresentação

Esta tese desenvolvida na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), foi dividido em 4 capítulos. **Capítulo 1** descreve uma introdução geral sobre energia solar, eletrônica orgânica e polímeros conjugados e seu uso em células fotovoltaicas orgânicas. Os processos de caracterização também são apresentados e dão a base para a confecção de células feitas com diferentes materiais.

Capítulo 2 descreve rotas de síntese para moléculas que deem origem a monômeros precursores de polímeros conjugados, derivados do poli-*p*-fenilenovinileno PPV e do politiofeno (PT) com os grupos ligados ao anel aromático da cadeia polimérica, do tipo $(-O-(CH_2)_xCH_3)$, $x=9$ ou 4), e o grupo CN. Esse capítulo também descreve a preparação de nanopartículas de óxido de zinco pelo método de precipitação hidrotermal. Neste capítulo ainda foi realizado um estudo teórico através da Química computacional, baseado na teoria do funcional de densidade DFT (do inglês “*Density Functional Theory*”), cujo objetivo foi determinar o efeito dos substituintes no anel aromático durante a inserção dos átomos de bromo na estrutura dos compostos passo a passo nas reações de bromação.

Capítulo 3 descreve uma abordagem de metodologias para obtenção de polímeros conjugados, copolímeros e compósitos polímero/nanopartículas de óxido de TiO_2 e ZnO , com o intuito de criar uma forma de aplicação destes na construção de um protótipo de dispositivo fotovoltaico. Para avaliar as propriedades do grupo (CN) como o comportamento térmico e eletrônico na estrutura polimérica, recorreu-se a sínteses químicas pela rota de *Wessling*, para preparação de um copolímero conjugado o (DCN-PPV/PPV). Foram realizadas também sínteses eletroquímicas para obtenção de polímeros conjugados a partir da oxidação dos monômeros, e deposição direta sob os eletrodos, utilizou-se dois sistemas, um deles composto por acetonitrila (ACN) e tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ($TBABF_4$), para síntese do polifluoreno (PF) e o polibenzofluoreno (PBF), e também para este sistema adicionou-se nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) e de zinco (ZnO). O intuito da adição destes óxidos deve-se as suas propriedades fotoelétricas e catalíticas, bem como a tentativa de preparação *in situ* do compósito polímero/óxido metálico. Também foi realizada a eletrossíntese dos polímeros poli-*p*-fenileno (PPP), politiofeno (PT) e o copolímero entre eles (PPP/PT) em meio de Trifluoreto de Boro Dietil Eterato (BFEE), e com a adição de 1% de água neste sistema.

Capítulo 4 está centrado no desenvolvimento de uma metodologia para a preparação de dispositivos fotovoltaicos, para isso realizou-se um estudo preliminar sobre a aplicação

destes compósitos, sintetizados eletroquimicamente, em dispositivos fotovoltaicos confeccionados no próprio laboratório de acordo com a arquitetura (ânodo/polímero puro ou compósito/Cátodo); sendo também investigada a influência da inserção de nanocamadas metálicas de ouro (NCM), na estrutura do dispositivo (ânodo/NCM/polímero ou compósito/cátodo). Consequentemente podemos dividir este capítulo em duas etapas, sendo a primeira: síntese eletroquímica dos polímeros PF, e MB-PPV, na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 no meio reacional; e segunda etapa: confecção dos dispositivos fotovoltaicos com os polímeros sintetizados, além das caracterizações optoeletrônicas e estruturais dos polímeros obtidos e dos dispositivos montados.

CAPITULO 1 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

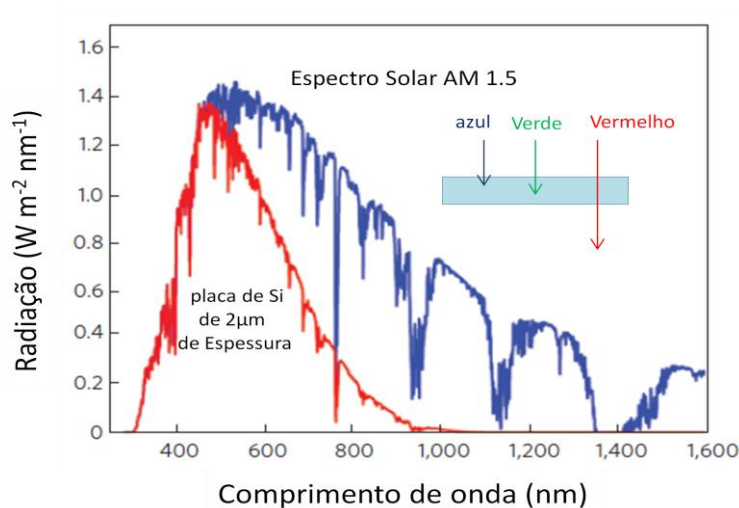
1. Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica

1.1. Energia Solar

A energia solar é mais abundante fontes de energia renováveis, e com menor impacto sobre o meio ambiente. O Sol emite energia a uma taxa de 3.8×10^{23} kW, dos quais, cerca de 1.8×10^{14} kW é interceptada pela Terra. Cerca de 60% desta quantidade ou 1.08×10^{14} atinge a superfície da Terra. O resto é refletida de volta para o espaço e absorvida pela atmosfera. Cerca de 0,1% dessa energia, quando convertido em uma eficiência de 10% geraria quatro vezes a capacidade de geração total mundial de cerca de 3.000 GW. Também é interessante notar que a radiação solar total anual que incide sobre a Terra é mais de 7500 vezes o consumo mundial de energia primária anual^[1].

Com grande potencial futuro a energia solar é um tipo de energia que atualmente, abrange apenas uma pequena parte da demanda de energia global, 0,05% da oferta total de energia primária.

Figura 1.1: Espectro de radiação solar.



Fonte: Adaptado de Atwater H. A. e Polman A. 2010^[2]

A energia fotoelétrica é obtida a partir de dispositivos fotovoltaicos que realizam a conversão direta da energia solar em energia elétrica. Estes dispositivos são constituídos por um sistema semiconductor, podendo eles serem inorgânicos os mais conhecidos baseados em silício, e os constituídos por compostos orgânicos. Esta nova geração de dispositivos fotovoltaicos baseados em semicondutores orgânicos como polímeros condutores, apresentam

vantagens em relação aos inorgânicos, isto é, uma redução de custos e uma fabricação mais simples, uma vez que os materiais orgânicos podem ser processados sob forma líquida, isto implica que seja possível obter dispositivos extremamente leves e finos (<1mm) podendo também ser construídas sob substratos flexíveis. Porém, alguns problemas ainda tem de ser resolvidos tal como a estabilidade dos dispositivos, a eficiência, e sua durabilidade.

1.2. Eletrônica Orgânica

Os primeiros estudos voltados às propriedades condutoras de moléculas orgânicas datam de 1962 com a descoberta de eletroluminescência em cristais de antraceno^[3]. Contudo, devido à necessidade de altas tensões de operação e baixa eficiência quântica, esse material acabou não despertando grandes interesses na época.

Porém, nos anos 70, pesquisas relacionadas à propriedade de condução elétrica em polímeros entraram em foco quando Heeger, Shirakawa e MacDiarmid verificaram que dopando quimicamente poliacetileno com I₂, Cl₂ e/ou Br₂ eram produzidos filmes dourados com valores de condutividade elevados a cerca de doze ordens de magnitude, chegando a valores superiores a 10³ (S cm⁻¹) quando comparado ao material não dopado^{[4][5]}. Decorrente dessa descoberta e o crescimento exponencial de pesquisas relacionadas a essa área, os pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa foram laureados no ano 2000 com o Prêmio Nobel de Química.

Assim, com o surgimento dessa nova classe de materiais baseados no polímeros conjugados, novas pesquisas relataram, pela primeira vez no final da década de 80, o fenômeno de eletroluminescência (EL)^[6], fenômeno bem conhecido para os materiais inorgânicos como Silício (Si) e o Arseneto de Gálio (GaAs) desde a década de 30.

A utilização de polímeros conjugados na fabricação de dispositivos emissores de luz ou OLEDs (*“Organic Light Emitting Diodes”*), foi iniciada em 1989 no Laboratório Cavendish, na Universidade de Cambridge, com a observação da emissão amarelo-esverdeada do poli-*p*-fenilenovinileno (PPV), quando este foi depositado entre um par de eletrodos^[7]. A partir de então, novos materiais e dispositivos baseados em polímeros semicondutores passaram a ser intensamente pesquisados.

Aplicações destes polímeros em áreas de absorção ou emissão de luz requerem o conhecimento das propriedades eletrônicas desses materiais, bem como das relações entre

estrutura química e propriedades de estado excitado. Nos polímeros conjugados a excitação, seja óptica ou elétrica, origina uma espécie excitada neutra, denominada exciton. O exciton uma vez formado pode, durante seu tempo de vida, migrar ao longo da cadeia conjugada, fazendo com que a desativação, radiativa ou não, ocorra em regiões distintas da cadeia polimérica. Esse processo tem grande influência no desempenho dos dispositivos optoeletrônicos poliméricos; a mobilidade do exciton pode aumentar ou diminuir a eficiência do dispositivo, dependendo da aplicação. No caso das células fotovoltaicas é necessário o uso de materiais que propiciem altas taxas de separação de cargas; uma elevada mobilidade do exciton é então necessária para aumentar a probabilidade de que ele encontre um sítio de dissociação de cargas^[8].

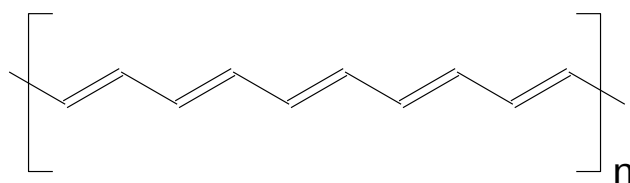
Portanto, a viabilidade de aplicação dos polímeros conjugados em eletrônica molecular requer o conhecimento da dinâmica e dos mecanismos de relaxação do estado excitado desses materiais.

1.3. Polímeros Conjugados

Os polímeros por definição são macromoléculas que apresentam uma sequência de unidades repetitivas denominadas meros. Polímeros conjugados são aqueles que apresentam em suas cadeias intercalação de ligações simples (σ) e duplas (σ e π), sendo a alternância dessas ligações ao longo das cadeias responsáveis pelas propriedades semicondutoras particulares desse tipo de material^[9]. As ligações π são responsáveis pelas propriedades elétricas e as ligações σ responsáveis principalmente pelas propriedades mecânicas das moléculas.

A estrutura polimérica conjugada mais simples é a do poli(acetileno) Figura 1.2.

Figura 1.2: Poli(acetileno) – estrutura trans.



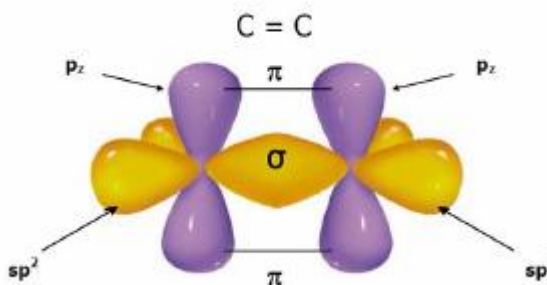
Fonte: O Autor

1.3.1. Estrutura Eletrônica

Os materiais poliméricos são normalmente formados por longas cadeias de carbonos e esses átomos de carbono em seu estado fundamental possuem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, onde os elétrons de valência são referentes aos orbitais mais externos 2s e 2p, que participam das ligações químicas. Esses elétrons de valência em seu estado excitado podem sofrer hibridizações do tipo sp^3 , sp^2 ou sp . A mais comum é a sp^3 onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta configuração, o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos e as ligações são denominadas ligações “ σ ”.

Em sistemas conjugados a configuração eletrônica de menor energia é aquela em que o átomo de carbono apresenta três orbitais sp^2 (que acomoda três elétrons – ligação σ) e um orbital remanescente p_z , que se localiza perpendicularmente ao plano que contém os três orbitais híbridos sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z de átomos de carbono adjacentes leva a criação de uma ligação π ^[10]. A Figura 1.3 mostra de forma esquemática a sobreposição desses orbitais.

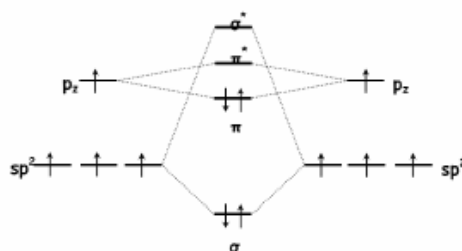
Figura 1.3: Formação de orbitais em polímero conjugado



Fonte: adaptado Correia, F.C.2009^[10]

A superposição das funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação pode ser construtiva ou destrutiva e o resultado então é a formação de um orbital ligante ou antiligante, esta denotada através do símbolo (*). O orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio^[11], como pode ser observado na Figura 1.4. As propriedades ópticas e elétricas dos polímeros são essencialmente governadas pelos orbitais π e π^* visto que a diferença energética entre os orbitais σ e σ^* é muito maior do que as dos orbitais π e π^* .

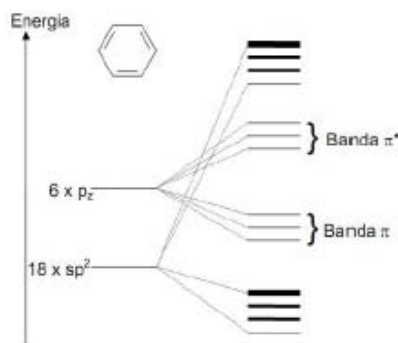
Figura 1.4: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2 .



Fonte: adaptado GLOGAUER, A. 2008^[11]

Os orbitais dos elétrons π de cada átomo de carbono presente na molécula de benzeno interagem e produzem uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas, Figura 1.5.

Figura 1.5: Distribuição de estados eletrônicos em uma molécula de benzeno.

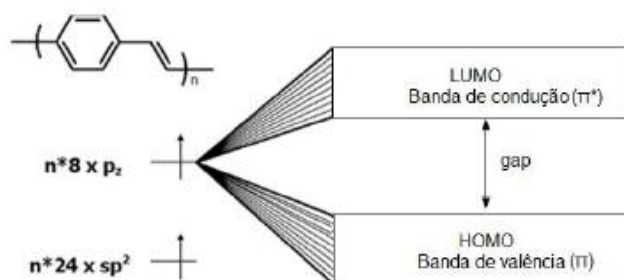


Fonte: adaptado GLOGAUER, A. 2008^[11]

A interação entre orbitais π ligantes (ocupados) produzirá uma banda denominada de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e a interação entre orbitais π^* antiligantes (desocupados) irá produzir a banda LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

Em uma cadeia polimérica infinita, a interação coulombiana entre os orbitais π irá fazer com que os elétrons fiquem totalmente delocalizados na cadeia, ou seja, a probabilidade de encontrar os elétrons é igual em qualquer ponto da cadeia, surgindo uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos, ficando assim, em analogia aos semicondutores inorgânicos a banda HOMO sendo representada pela banda de valência e a banda LUMO pela banda de condução. A Figura 1.6 apresenta um sistema idealizado para uma cadeia infinita do Poli-*p*-fenilenovinileno (PPV).

Figura 1.6: Formação de bandas de energia em uma cadeia polimérica de PPV.

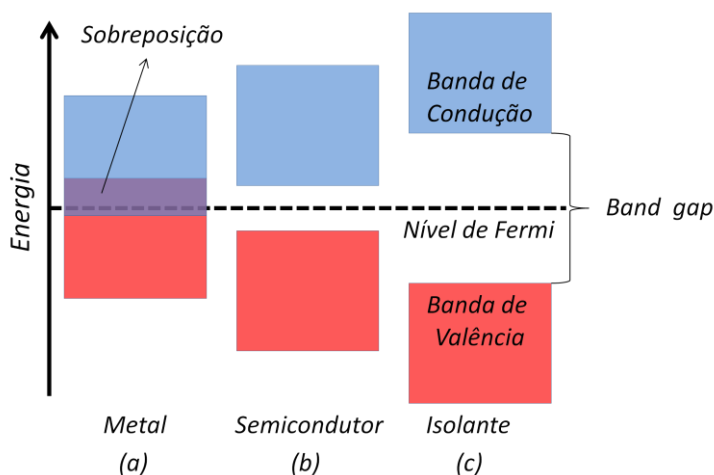


Fonte: adaptado GLOGAUER, A. 2008^[11]

A diferença entre os valores de energia do topo da banda de valência (HOMO) e o fundo da banda de condução (LUMO) irá fornecer o valor de energia proibida do material E_g (*band gap*), indicando também a natureza elétrica do sólido Figura 1.7. Essa diferença energética entre os estados π^* e π para o carbono normalmente encontra-se mais favorável para a absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético (400 – 700 nm).

A maior parte dos polímeros conjugados possui essa diferença de energia (E_g) entre 1,5eV e 3,5eV, (376 a 886 nm), valores cujos comprimentos de onda correspondem ao espectro visível. Este valor pode ser alterado variando a estrutura polimérica^[9].

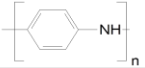
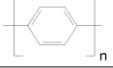
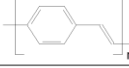
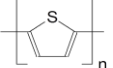
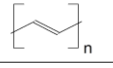
Figura 1.7: Representação das classes dos sólidos segundo ao seu *gap* energético. a) Metal Condutores ($E_g < 1\text{eV}$); b) Semicondutores ($1 < E_g < 5\text{eV}$); c) Material isolantes ($E_g > 5\text{eV}$).



Fonte: adaptado Correia, F.C.2009^[10]

A Tabela 1.1, exemplifica alguns polímeros conjugados, bem como suas energias de *gap*, E_g .

Tabela 1.1: Estrutura e sua energia E_g de alguns polímeros semicondutores.

Polímero	Estrutura	E_g (eV)
Polianilina (PANI)		3,2
Poli- <i>p</i> -fenileno (PPP)		3,0
Poli- <i>p</i> -fenileno vinileno (PPV)		2,4
Politiofeno (PT)		2,0
<i>Trans</i> -poliacetileno		1,5

Fonte: adaptado GLOGAUER, A. 2008^[11]

O intervalo de energia (*band gap*) (E_g) desses semicondutores orgânicos é resultante da estrutura da unidade monomérica do polímero, sendo portanto, as propriedades eletrônicas dependentes da estrutura obtida através da rota de síntese química escolhida. Desta maneira, pode-se modificar o espectro de emissão e/ou absorção, promovendo alterações na molécula como adição de grupos laterais.

Uma característica fundamental destes semicondutores orgânicos do ponto de vista físico-químico é a facilidade que apresentam em transferir energia absorvida, como: luminescência, reações fotoquímicas, transporte de portadores e outros^[8].

1.4. Dispositivos Fotovoltaicos

Basicamente, um dispositivo fotovoltaico converte luz em sinal elétrico. Os dispositivos fotovoltaicos são divididos em duas classes dependendo da aplicação tecnológica, os detectores de luz (fotodiodos e fotocondutores) e os conversores de energia luminosa em energia elétrica (células solares)^[12].

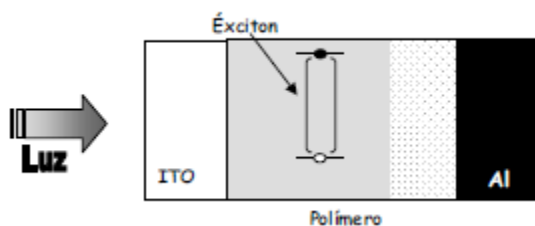
Existem vários fenômenos que possibilitam a fabricação de um fotovoltaico. O primeiro a ter importância tecnológica foi o *efeito fotoelétrico*, descoberto no final do século XIX. Ele é a base da operação das tradicionais células fotoelétricas, feitas de um bulbo a vácuo contendo um fotocatodo e um ânodo, aos quais é aplicada uma tensão externa (positivo no ânodo). Assim como ocorreu na eletrônica, o desenvolvimento dos fotodetectores e dos fotoemissores de semicondutor possibilitou a substituição das válvulas e das lâmpadas a vácuo e deu um enorme impulso à opto-eletrônica^[13].

A principal diferença entre um dispositivo fotovoltaico convencional e um dispositivo fotovoltaico orgânico é o material da camada fotossensível. Nos orgânicos, geralmente são utilizados polímeros conjugados ao invés de semicondutores inorgânicos. Algumas vantagens dos materiais orgânicos em relação aos inorgânicos são: baixo custo, fácil processabilidade, produção de grandes áreas ativas, e propriedades mecânicas, que permitem construir dispositivos flexíveis. Dessa forma, o interesse científico, assim como a possibilidade de comercialização, levou ao aumento das pesquisas em fotocondutividade.

1.4.1. Princípio de Operação de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos e Geração de Corrente.

O dispositivo fotovoltaico mais simples é composto por uma única camada semicondutora orgânica disposta entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho (dispositivo monocamada), como mostrado na Figura 1.8. Um desses eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada de luz nos dispositivos, os mais utilizados são FTO (óxido de estanho dopado flúor), ITO (óxido de índio estanho) e TO (óxido de estanho). O segundo eletrodo geralmente é de alumínio (metais como cálcio, ouro e magnésio também podem ser utilizados)^[14].

Figura 1.8: Seção transversal de um dispositivo ITO/Polímero/Metal,



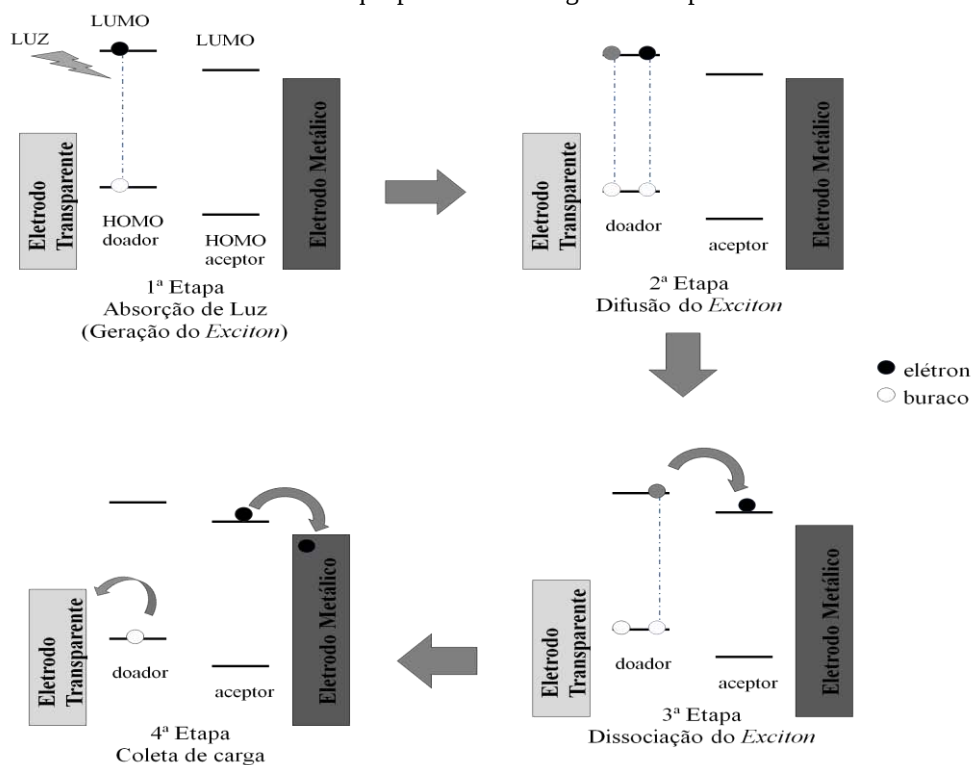
Fonte: Adaptado de Roman, L.S. 2000^[12]

A absorção de radiação eletromagnética pela camada ativa de um dispositivo fotovoltaico orgânico gera *excitons* livres que têm uma energia de ligação de alguns décimos de elétron-volts, por outro lado, o comprimento de difusão de um *exciton* na maioria dos filmes de polímeros conjugados é muito baixa (5 a 10 nm). Este fato torna-se um limitante para geração de carga, uma vez que conduz a uma enorme quantidade de recombinação dentro da camada ativa polimérica^[15,16].

Para conseguir um efeito fotovoltaico substancial, pares de carga gerados precisam ser dissociada em portadores de carga livres através da assistência de campo elétrico, ou sítios que funcionem como armadilha, também na interface de materiais com diferentes afinidades eletrônicas. O campo elétrico em uma célula solar, na sua faixa de trabalho é bastante baixo e não se dissociar *excitons* de forma eficaz. Outras propostas têm um sido adotadas para conseguir camadas eficientes nesta dissociação, que consistem em compósitos de polímeros doadores de elétrons e moléculas/materiais inorgânicos aceitadores de elétrons^[15,16].

Compósitos doadores/aceptores (D/A) compõe heterofases nanométricas que são adequados para a eficiente dissociação do *exciton*. Na interface D/A, a força motriz para a dissociação *exciton* é gerada pela diferença de potencial eletroquímico entre LUMO do doador e do LUMO do acceptor. Os eletrodos recolher os portadores de carga livres foto gerados, o ânodo (um trabalho de alta função metal) coleta os buracos e o cátodo (um trabalho de baixa função metal) coleta os elétrons. As quatro etapas básicas, fundamentais para a operação de um dispositivo fotovoltaico, ou seja, a geração do *exciton*, migração do *exciton*, dissociação do *exciton* e transporte dos portadores de carga livre estão representados na Figura . A Figura 1.9 é uma ilustração simplificada que não inclui outros estados, como polarônicos e de relaxação^[15,16].

Figura 1.9: As quatro etapas básicas simplificados de geração de fotocorrente em células solares orgânicas. Tomando que ps excitons são gerados no polímero.



Fonte: Adaptado de Bisquert J. Garcia-Belmonte G. 2011^[15]

1.4.2. Principais Arquiteturas de Dispositivos Fotovoltaicos

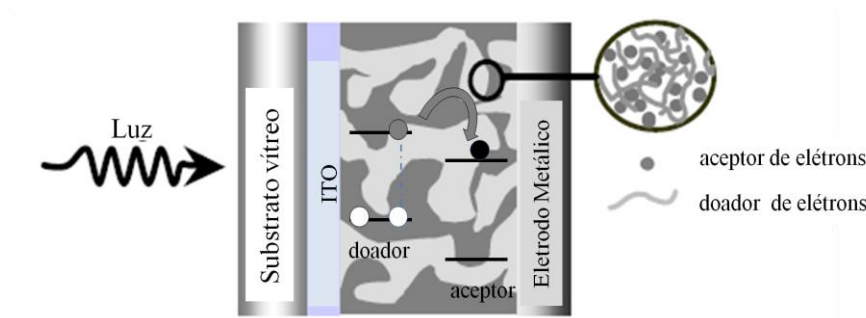
Entre as diferentes estruturas utilizadas na construção de células fotovoltaicas, destacam-se dois tipos principais, que podem ser divididos em: Monocamada, com estrutura homojunção mais aplicadas em células baseadas em silício, e Bicamada, estrutura heterojunção mais aplicada a células baseadas em materiais orgânicos.

1.4.3. Bicamada - Estrutura Heterojunção

Dispositivos monocamada não são muito eficientes devido à dissociação dos *éxcitons* não ocorrer muito facilmente. Um conceito muito utilizado em dispositivos fotovoltaicos para contornar os problemas das baixas eficiências é o da *heterojunção*, onde utilizam-se dois materiais com diferentes valores de afinidade eletrônica e potencial de ionização como camada fotossensível. Isso favorece a dissociação do *éxciton*: o elétron será aceito pelo material com maior eletroafinidade e o buraco pelo material com menor potencial de ionização. Assim, esse modelo de célula é formado pela união de dois materiais semicondutores diferentes. Estruturas deste tipo estão presentes nas células de filmes finos oferecendo a vantagem de produzir grande absorção de energia luminosa, pois a camada superficial (confeccionada com material de *band gap* elevado) permite que uma parcela da luz incidente alcance a camada *bulk* (feita de material com *band gap* de baixo valor) absorvendo desta forma a energia luminosa incidente. Essa absorção de energia luminosa permite a geração de elétrons e buracos na junção *p-n* ^[17].

Na Figura 1.10, é ilustrado o conceito da *heterojunção*. A molécula doadora é excitada e o elétron é promovido do HOMO para o LUMO deixando um buraco para trás. O elétron e o buraco podem recombinar produzindo luminescência ou eles podem se dissociar. Se o LUMO do aceitador é suficientemente menor que o LUMO do doador, o elétron excitado decai para o LUMO do aceitador e neste caminho separa-se do buraco. De fato, a separação de cargas é muito mais eficiente na interface doador/aceitador do que na interface com o eletrodo dos dispositivos monocamada.

Figura 1.10: Estrutura esquemática de uma célula de heterojunção.



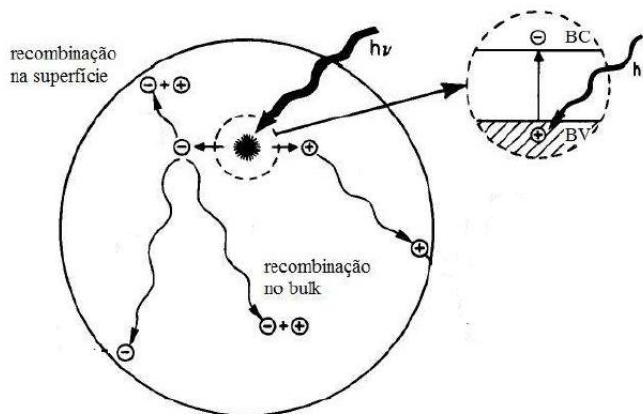
Fonte: Gadisa A. 2006 ^[17]

1.5. Nanopartículas de TiO_2

O dióxido de titânio (TiO_2) tem atraído grande interesse por parte da comunidade científica, principalmente pela aplicação do material nas áreas de dispositivos eletrônicos, fotocatalise e energia solar. O TiO_2 é considerado um material não estequiométrico, com alta deficiência em oxigênio, que confere propriedades tipo *n* ao material. Defeitos de superfície também são facilmente gerados e estão intimamente ligados à aplicação em fotocatalise ^[18].

A maioria das aplicações do TiO_2 envolve reações assistidas por luz solar, a qual é capaz de promover a criação de pares elétron-buraco que são separados e transportados para a superfície, onde participam de reações de transferência de carga. Este processo é limitado pela recombinação dos portadores de carga em sítios na superfície ou no *bulk* da nanopartícula diminuindo os centros de recombinação, a eficiência do processo aumenta ^[18]. O efeito fotocatalítico do TiO_2 é representado na Figura 1.11 a seguir:

Figura 1.11: Representação do efeito fotocatalítico do TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Bisquert J. Garcia-Belmonte G. 2011 ^[15]

Materiais nanoestruturados estão no centro do desenvolvimento tecnológico atual. Com a redução do tamanho das partículas é possível alterar as propriedades macroscópicas do material de forma a aprimorar e criar novas aplicações.

Assim, no âmbito dos processos que envolvem a absorção de luz, tal como na fotocatalise e em células fotovoltaicas, o tamanho de partícula é um parâmetro de extrema importância. Reduzindo o tamanho das partículas a área superficial de um volume fixo de material aumenta enormemente, o que acarreta na melhoria dos processos de transferência de cargas pela superfície e na minimização da recombinação dos portadores de carga no *bulk*. Além disso, parâmetros de grande importância para as características óticas, elétricas e magnéticas são alterados^[19,20].

Com base nos fatores gerais vistos anteriormente, as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados podem ser moduladas de muitas maneiras, como a adição de substituintes laterais, doadores e/ou receptores de elétrons, à cadeia polimérica. Quando se tem como objetivo a aplicação desses materiais em dispositivos fotovoltaicos, deve-se ter como uma das metas o aumento da capacidade de absorção de radiação. A interação que ocorre entre o polímero conjugado e as nanopartículas dos semicondutores, seja por transferência de energia ou transferência de carga, realça as propriedades de absorção de luz, produção de *éxcitons* e, conseqüentemente, fotoelétricas dos materiais compósitos^[19,20].

Desta maneira, buscou-se através da incorporação de nanopartículas de TiO₂ nos polímeros estudados, formando-se portanto, um híbrido polímero/ TiO₂, verificar se este método teria influência sobre a eficiência de geração de fotocorrente quando estes polímeros fossem aplicados em dispositivos fotovoltaicos.

1.6. Mecanismos de Nucleação Aplicados a Síntese Eletroquímica

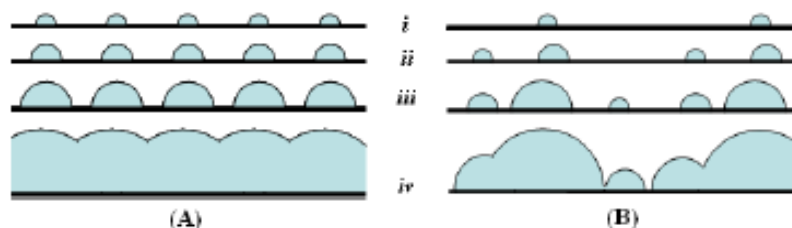
A cronoamperometria é uma técnica eletroquímica que registra um transiente de corrente em função do tempo quando o eletrodo de trabalho é submetido a um pulso, ou a uma sequência de potenciais elétricos, em que o potencial inicial e final são previamente definidos. Quando associada a modelagem matemática, permite identificar o mecanismo de nucleação que ocorre durante a síntese eletroquímica de determinado composto.

Há uma diversidade de modelos matemáticos sobre o tema, todos substancialmente iguais. Em todos os modelos de nucleação propostos, dois mecanismos de nucleação são descritos: a nucleação instantânea e a nucleação progressiva.

O mecanismo de nucleação instantânea corresponde ao crescimento lento e sem superposição dos núcleos sobre um pequeno número de sítios ativos, todos ativados ao mesmo tempo; sendo que o número e a taxa de crescimento dos núcleos durante o experimento são constantes, o que possibilita a formação de eletrodepósitos com aspecto regular e de tamanho uniforme.

Por sua vez, o mecanismo de nucleação progressiva corresponde ao rápido crescimento dos núcleos sobre diversos sítios ativos que se superpõem durante o curso da síntese. Ao contrário da nucleação instantânea, o número de núcleos durante o experimento não é constante, ou seja, novos núcleos continuam a ser formados no decorrer do pulso de potencial e isto possibilita a formação de eletrodepósitos de tamanho não uniforme.

Figura 1.12: Etapas do processo de nucleação em (A) instantânea e (B) progressiva; i) nucleação; ii,iii e iv) crescimento.



Fonte: adaptado Scharifker e Hills, 1984 ^[21]

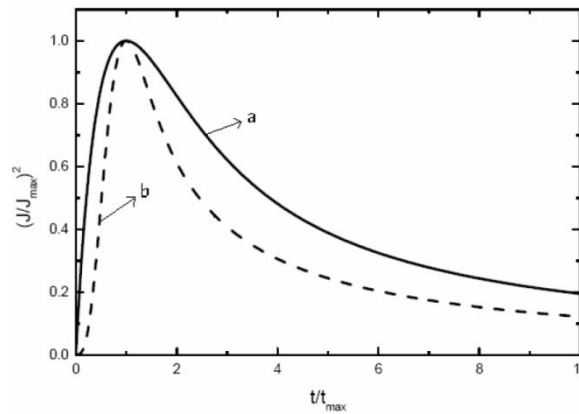
Um dos modelos mais empregados na descrição dos mecanismos de nucleação é o proposto por Scharifker e Hills ^[21,22], onde assume-se a existência de sítios ativos (locais onde pode ocorrer a formação de núcleos), cuja densidade de núcleos formados N pode ser descrita por:

$$N(t) = N_{\infty} [1 - \exp(-At)] \quad (1)$$

Onde N_{∞} é a densidade de sítios, t é o tempo de eletropolimerização e A é a taxa de nucleação.

A partir da equação anterior, o modelo Scharifker e Hills ^[21,22] traça uma série de cálculos matemáticos que possibilitam definir curvas teóricas que correspondem aos dois mecanismos de nucleação (instantânea e progressiva) a partir dos dados de corrente e tempo obtidos por cronoamperometria, como por exemplo, o da Figura 1.13 a seguir:

Figura 1.13 : Gráfico adimensional das variáveis normalizadas para nucleação; a) instantânea e b) progressiva.



Fonte: adaptado Scharifker e Hills, 1984^[21]

Para comparar os resultados teóricos com os dados experimentais, determina-se a densidade de corrente máxima $J_{\text{máx}}$ e o tempo máximo $t_{\text{máx}}$ através da primeira derivada de J em relação a t igualando a zero; dessa forma obtém-se o gráfico teórico mostrado anteriormente e a curva experimental. Assim, após modelagem matemática, as equações normalizadas utilizadas para traçar os gráficos para posterior comparação, são:

$$J'^2 = 1,9542(t')^{-1} [1 - \exp(-1,2564t')]^2 \rightarrow \text{Nucleação instantânea (2)}$$

$$J'^2 = 1,2254(t')^{-1} [1 - \exp(-2,3367t'^2)]^2 \rightarrow \text{Nucleação progressiva (3)}$$

Onde:

$$J' = \frac{J}{J_{\text{máx}}} \quad \text{e} \quad t' = \frac{t}{t_{\text{máx}}} \quad (4)$$

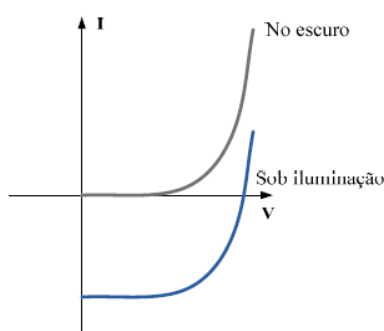
1.7. Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos

1.7.1. Curvas I x V

Através das curvas I-V pode-se analisar a corrente gerada quando se aplica uma determinada tensão (V) à célula. Estas curvas são determinadas tanto sob condição de iluminação com luz branca, quanto no escuro, pois obtém-se uma curva semelhante à curva característica de um diodo.

Na Figura 1.14 pode-se observar o comportamento típico das curvas I-V sob condições de ausência de luz e em iluminação. Verifica-se que a curva I-V em iluminação é a soma da curva I-V da célula obtida no escuro com a corrente gerada quando se ilumina a célula. Em termos gráficos isto traduz-se em dizer que a incidência da luz tem o efeito de deslocar a curva I-V que é obtida no escuro, para baixo, para o quarto quadrante. No escuro, o circuito correspondente à célula é equivalente ao de um diodo; assim, em iluminação, basta acrescentar a este circuito uma fonte de corrente constante, que está associada à geração de portadores através da absorção de *fótons* da radiação incidente na célula^[23].

Figura 1.14: Curva I-V no escuro e sob iluminação



Fonte: POORTMANS, J.;ARKHIPOV, V.; 2007^[23].

1.7.2. Curva I x V Sob Iluminação

Os parâmetros mais importantes para definir o funcionamento de uma célula fotovoltaica são a corrente de curto-circuito, a tensão em circuito aberto, a potência máxima, o fator de preenchimento e a eficiência. No entanto, para a definição destes parâmetros é necessária a determinação de outros, como a potência incidente na célula e a área da célula.

Corrente de curto-circuito (I_{sc}): é a intensidade máxima obtida em condições de curto circuito, ou seja, quando a tensão aos terminais da célula é nula. Esta corrente depende da iluminação (P_{inc} na célula) e, mais especificamente, do número de *fótons* que interagem com ela. Assim, I_{sc} dependerá das propriedades ópticas do material semiconductor (coeficientes de absorção e reflexão), pois nem todos os *fótons* incidentes são absorvidos. Dependerá também de outros parâmetros relacionados com o material utilizado, onde terá uma corrente elevada se os tempos de vida médios e o comprimento de difusão forem elevados, e a velocidade de recombinação baixa. Outro fator importante é a área da célula

($A_{cél}$), pelo que é usual normalizar-se I_{sc} a esta área e utilizar a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc})^[23].

Tensão em circuito aberto (V_{oc}): O V_{oc} de uma célula solar sob luz é definido como uma tensão em que a corrente total na célula é igual a zero. Em um dispositivo em perfeitas condições de funcionamento, a corrente medida no escuro e sob iluminação coincide com potenciais aplicados que excedem ao V_{oc} . Isto implica que, aproximadamente, o V_{oc} corresponde ao campo elétrico total interno do dispositivo, o que dá a condição de banda plana.^[15,16]

Potência máxima ($P_{máx}$): Uma célula fotovoltaica pode fornecer potência elétrica (P), que é traduzida a partir do produto de I por V (equação 5). Por conseguinte, a potência máxima fornecida por uma célula fotovoltaica é dada pela equação 6, onde máximo potencial (V_{mp}) e máxima corrente (I_{mp}) representam o par I-V.

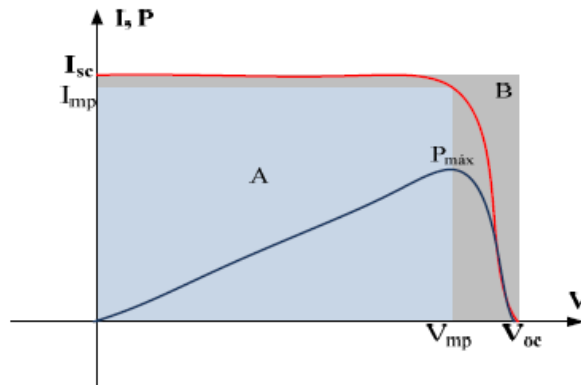
$$P = I V \quad (5)$$

$$P_{max} = I_{mp} V_{mp} \quad (6)$$

Fator de preenchimento (FF): Também conhecido por fator de forma, é o parâmetro que está relacionado com a forma da curva I-V, ou seja, com a qualidade da célula. Este fator expressa o quanto a curva I-V se aproxima (ou se afasta) da ideal. A curva I-V pode ser representada pela potência ideal (P_{ideal}) que é o produto de I_{sc} por V_{oc} . Assim o FF pode ser expresso mediante a equação 7^[23], que está de acordo com a Figura 1.15, aparecendo normalmente em percentagem.

$$FF = \frac{P_{máx}}{P_{ideal}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{áreaA}{áreaB} \quad (7)$$

Figura 1.15: Curva I-V e potência gerada.



Fonte: POORTMANS, J.;ARKHIPOV, V.; 2007^[21].

Quanto mais a área *A* se aproximar da área *B*, mais próxima a potência máxima estará da potência ideal, e portanto, melhor será a qualidade da célula. O FF depende do material semiconductor utilizado na célula fotovoltaica e de V_{oc} , ou seja, quanto maior for a recombinação, menor será V_{oc} , e maior será a degradação do FF. Portanto, o comportamento da célula será melhor quanto maior for o FF^[23].

Eficiência (η): A eficiência é a relação entre a potência máxima que a célula consegue gerar ($P_{máx}$) e a potência da radiação incidente (P_{inc}). Trata-se da fração de potência incidente que se converte em eletricidade. Este é o parâmetro mais utilizado para comparar o comportamento de células fotovoltaicas. Por sua vez, a P_{inc} numa célula deve levar em consideração a potência da fonte de luz (P_{fonte}), a área de iluminação da fonte de luz (A_{fonte}) e a área da célula ($A_{cél}$), conforme equação 8.

$$\eta = \frac{P_{máx}}{P_{inc}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{\left(\frac{P_{fonte}}{A_{fonte}} \right) A_{cél}} \quad (8)$$

1.7.3. Curva I x V No Escuro

A curva I-V de um diodo, medida no escuro, tem várias características que correspondem a diferentes tipos de transporte de carga no interior do dispositivo. Em condições de polarização direta o gráfico I-V de um polímero sobre um diodo base com

eletrodos de materiais diferentes, revela tipicamente três principais características de transporte:

a) Regime de Baixa polarização: Esta condição é caracterizada por um fluxo de cargas ohmicas. A injeção de portadores de carga dos elétrodos no material semiconductor é bastante reduzida devido à baixa tensão de polarização, o que não pode compensar o domínio interno. O fluxo de corrente se origina principalmente de efeitos extrínsecos que levam a correntes de fuga.^[17]

b) Regime de Polarização Intermediário: O aumento da tensão de polarização diminui ainda mais, um campo elétrico interno aumenta assim a injeção de portadores de carga dos eletrodos para o interior do semiconductor. Caracterizada pela região de limiar de injeção, onde ocorre o aumento exponencialmente da corrente com tensão de polarização. Em geral, a região de limiar de injeção é governada pelos fatores relacionado com a interface dos semicondutores/metal. A barreira de injeção, que é frequentemente controlada pelos dipolos na interface, alinhamentos e defeitos do nível de Fermi, também são os principais fatores que controlam o processo de injeção. Por outro lado, em certos casos a morfologia também desempenha um papel que dá origem à corrente inversa. O distúrbio energético introduzido pela rugosidade na interface semiconductor orgânico/metal, também podem contribuir a alteração das barreiras de injeção.^[17]

c) Regime de Alta Polarização: Após a tensão de polarização se igualar ao potencial do diodo (condição de banda plana), a injeção de corrente torna-se muito grande. No entanto, devido à mobilidade dos portadores de carga ser baixa, devido a presença de armadilhas, a taxa de injeção de carga é reduzida e ocorre o acúmulo de carga no interior do semiconductor orgânico. O transportadores fica controlado pela distancia espacial resultando na corrente de saturação.^[17]

2. Referencias Bibliográfica - Capítulo 1

[1] Athayde, P.L. **Alteração Controlada de Interfaces entre Óxidos Condutores Transparentes e Polímeros Conjugados em Dispositivos Fotovoltaicos por meio da Deposição de Nanocamadas.** Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciências dos materiais; Universidade Federal do Paraná, 2010.

[2] Atwater H. A.; Polman A. **Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices.** Nature, 9, 205-213,2010.

- [3] Pope M.; Kallmann H.P.; Magnante P. **Electroluminescence in organic crystals**. Journal of Chemical Physical, 38, 2042-2043, 1963.
- [4] Fincher C.R.; Peebles D. L; Heeger A.J; Druy M. A.; Matsumura Y.; Shirakawa H.; Ikeda S. **Anisotropic optical properties of pure and doped polyacetylene**. Solid State Communications, 27, 489-494, 1978.
- [5] Chiang C.K.; Ficher C.R.; Park Y.W; Heeger A.J; Shirakawa H.; Louis, E.J; Gau S.C; MacDiarmid A.G. **Electrical Conductivity in doped Polyacetylene**. Physical Review Letters, 39, 1098, 1977.
- [6] Partridge R.H. **Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: Electroluminescent devices**. Polymer, 24, 748, 1983.
- [7] Burroughes J.H.; Jones C. A.; Friend R. H. **Polymeric semiconductor devices**. Synthetic Metals, 28, 735-745, 1989.
- [8] Menke S.M.; Holmes R.J. **Exciton Diffusion in Organic Photovoltaic Cells**. Energy & Environmental Science, 7, 499-512, 2014.
- [9] Friend, R.H. **Semiconductor device physics of conjugated polymers**. Journal of Solid State Physics, 49, 01, 1995.
- [10] Correia, F.C. **Copolímeros emissores de luz contendo grupos fluoreno e quinolina: preparação, caracterização e montagem de LEDs**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [11] Glogauer, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes; um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromófora o fluoreno-vinileno-fenileno**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2008.
- [12] Roman, L.S. **Organic Photodiodes**, Linkoping Studies in Science and Technology, Dissertation 619, 2000.
- [13] Nodari, F. M. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. Dissertação de mestrado em engenharia. Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2005.
- [14] Tokito,.S.; Suzuki, M.; Sato, F.; Kamachi, M.; Shirane, K. Organic Electronics Journal, 4, 105, 2003.
- [15] Bisquert J.; Garcia-Belmonte G. **On Voltage, Photovoltage, and Photocurrent in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells**. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2, 1950-1964, 2011.
- [16] Bisquert J.; Fabregat-Santiago F.; Garcia-Belmonte G.; Mora-Seró I. **Characterization of nanostructure hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy**. Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 9083-9118, 2011.

- [17] Gadisa A. **Studies of charge transport and energy level in solar cells based on polymer/fullerene bulk heterojunction.** Tese de doutorado. Linkoping University Institute of Technology, Linkoping, Suíça, 2006.
- [18] Mills, A.; Hill, G.; Bhopal, S.; Parkin, I. P.; O'neil S. A., *Photochemical & Photobiological Sciences*. 160, 2003.
- [19] Brabec, C.J. ***Sol. Energy***. *Solar Energy Materials and Solar Sells Journal*, 83, 273, 2004.
- [20] Hamakawa Y.; **Thin – films solar Cells - next generation photovoltaics and its applications**; Ed. Springer, 2004.
- [21] Scharifker, B., Hills, G., **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**, *Electrochimica Acta*, 28, 879-889, 1983.
- [22] Scharifker, B. R., Mostany, J., **Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site**, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* vol. 177, 13-23, 1984.
- [23] Poortmans J., Arkhipov V.; **Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications**; Ed. John Wiley & Sons, Ltd; Cap. 6., 2007.

CAPITULO 2 - PREPARAÇÃO DE MONÔMEROS

1. Capítulo 2 - Apresentação

A busca por polímeros conjugados com propriedades otimizadas se destacou muito nas últimas décadas, e ainda assim este campo de pesquisa possui oportunidades em aberto, pois dentro da química orgânica o número de moléculas que podem ser modificadas a partir de sínteses para geração de polímeros desta classe é muito grande. Alterando-se grupos em uma molécula, podemos ativar ou desativar propriedades destes compostos, como condução elétrica, condução de portadores de carga, propriedades ópticas, propriedades térmicas e de processabilidade, obtendo-se compostos para aplicações cada vez mais específicas. Ainda dentro dessa área podemos mesclar propriedades dos polímeros com compostos inorgânicos, como os óxidos metálicos, gerando compósitos que podem apresentar propriedades inovadoras.

O foco deste capítulo 2 está centrado em desenvolver moléculas que deem origem a monômeros precursores de polímeros conjugados. Foram repetidas e aprimoradas sínteses desenvolvidas no trabalho de mestrado vinculado a esta tese, onde buscava-se obter derivados do poli-*p*-fenilenovinileno PPV com os grupos ligados ao anel aromático da cadeia polimérica, do tipo $(-O-(CH_2)_xCH_3, X=9 \text{ ou } 4)$, e o grupo CN. Com o objetivo de obter os polímeros derivados do PPV a partir de síntese eletroquímica, é necessário que os monômeros possuam quatro átomos de bromo ligados estrategicamente a sua estrutura, para que ao decorrer da eletrossíntese catódica eles sejam removidos da estrutura para dar origem à formação da cadeia polimérica e também gerar a extensão de conjugação de ligações insaturadas. Foram estudadas três rotas de síntese para a adição dos átomos de bromo aos monômeros propostos. Estas sínteses tiveram um estudo teórico a partir de simulação computacional para tentar elucidar os efeitos eletrônicos do grupo CN durante a reação.

Foram sintetizados monômeros precursores do politiofeno (PT) para eletrossíntese anódica, uma alternativa à eletrossíntese catódica do PPV. Buscou-se também a inserção do grupo CN a este monômero.

Por fim realizou-se a preparação de nanopartículas de óxido de zinco, para utilização durante as sínteses eletroquímicas dos polímeros do capítulo 3 por varredura anódica.

2. Objetivos

O objetivo deste capítulo 2 é o desenvolvimento de uma metodologia para a preparação de monômeros modificados para que possam ser aplicados na síntese eletroquímica de polímeros condutores, através de varredura catódica e anódica, polímeros estes da classe do poli-*p*-fenilenovinileno (PPV) e do politiofeno (PT), e a preparação de nanopartículas de óxido de zinco.

2.1. Objetivos Específicos

- i. Desenvolvimento de uma metodologia de Preparação do monômeros precursores do PPV, com a adição de grupos laterais, contendo uma cadeia polimérica longa do tipo $(-O-(CH_2)_XCH_3, X=9 \text{ ou } 4)$, e o grupo CN;
- ii. Bromação destes monômeros por três diferente rotas:
 - a. Em meio de tetracloreto de carbono (CCl_4);
 - b. Em meio de acetato de etila (AcOMe);
 - c. Em meio de solução aquosa de ácido bromídrico e brometo de potássio;
- iii. Estudo por Simulação Computacional do efeito do grupo CN nas estruturas intermediárias geradas durante a bromação dos monômeros precursores do PPV;
- iv. Desenvolvimento de uma metodologia de Preparação de dois diferentes monômeros precursores do Politiofeno, contendo cadeia lateral longa e contendo o grupo CN ;
- v. Preparação de nanopartículas de óxido de zinco pela rota hidrotermal.

3. Materiais e Métodos

As Caracterizações estruturais baseados nos dados de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier **FTIR** e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio **RMN- H^1** , foram fundamentadas através dos valores encontrados nas seguintes referências: PAVIA *et al.*^[6] e Silverstein *et al.*^[7].

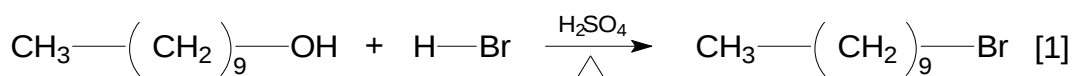
Os espectros de RMN de H^1 foram adquiridos em um espectrômetro Bruker AVANCE III operando a 600,13 MHz e espectrômetro Bruker AVANCE operando a 400,13 MHz para o núcleo de H^1 alocados na Universidade Estadual de Maringá e na Universidade Estadual de Ponta Grossa, respectivamente. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos por parte por milhão (ppm) tendo como referência interna o clorofórmio deuterado.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , com pastilhas de KBr, utilizando-se um espectrômetro SHIMATZU FT-IR- Prestige-21, localizado no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para interpretação dos dados de FTIR foram analisados número de onda (em cm^{-1}), o tipo de vibração e o grupo funcional das principais bandas de absorção apresentadas nos espectros.

3.1. Preparação dos Precursores dos Polímeros

3.1.1. Preparação do 1-bromodecano

Figura 2.1: Esquema de síntese do 1-bromodecano.



Fonte: O Autor

Para esta síntese adaptou-se o método do ácido bromídrico descrito por SOARES B. G. *et al* [1], onde é aplicado o procedimento para a preparação do 1-bromobutano à partir do 1-butanol.

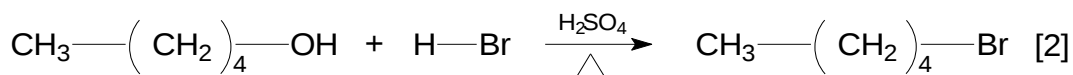
Neste método utilizou-se o 1-decanol para a síntese do 1-bromodecano. Trabalhando sempre na capela, seguiu-se o seguinte procedimento: em um balão de 250 mL dissolveu-se lentamente 7,2 mL de ácido sulfúrico concentrado em 11,3 mL (0,1 mol) de ácido bromídrico

48% com agitação e resfriamento externo com gelo. Adicionou-se 19,1 mL (0,1 mol) de 1-decanol, em seguida em pequenas porções adicionou-se mais 5,6 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixou-se o sistema sob refluxo por 2 horas. Durante o aquecimento formaram-se duas fases.

Transferiu-se a mistura reacional resfriada para um funil de separação, separou-se a fase orgânica, lavando-a com 50 mL de água destilada, 30 mL de ácido clorídrico concentrado, 50 mL de água destilada, 50 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 5%, e por fim novamente lavou-se com 50 mL de água destilada. Secou-se a fase orgânica extraída com sulfato de magnésio anidro pelo tempo de 24 horas. Filtrou-se o produto seco diretamente para um balão de 125 mL e realizou-se uma destilação fracionada a pressão reduzida. O rendimento reacional foi de 85%, e o ponto de ebulição de 238°C, valor idêntico ao comercial sigma-aldrich.

3.1.2. Preparação do 1-bromopentano

Figura 2.2: Esquema de síntese do 1-bromopentano.

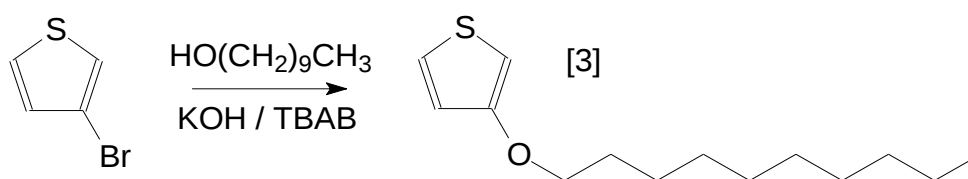


Fonte: O Autor

Para a síntese do 1-bromopentano seguiu-se o mesmo método de síntese e purificação descrita para o 1-bromodecano, alterando-se apenas o reagente de partida. Este método utilizou-se de uma mistura reacional de 0,1 mol (10,9mL) de 1-pentanol para 0,1 mol (11,3mL) de ácido bromídrico. O rendimento obtido foi de 80%, e o ponto de ebulição de 130 °C, valor idêntico ao comercial sigma-aldrich.

3.1.3. Preparação do 3-decilóxitiofeno

Figura 2.3: Esquema da síntese do 3-decilóxitiofeno.

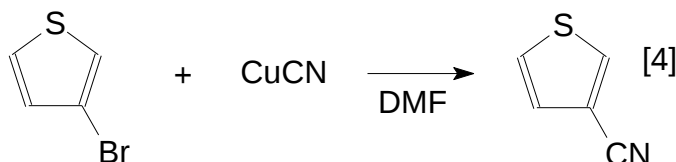


Fonte: O Autor

Uma solução de 0,01 mol de 3-bromotiofeno, 0,015 mol de hidróxido de potássio e 0,00105 mol de brometo de tetrabutilamônio (TBAB) em 20 mL de água destilada foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente adicionou-se 0,01 mol de 1-decanol. A reação procedeu-se com agitação e refluxo por 22 horas^[2]. Após completar a reação o produto foi extraído com 30 mL de dietil éter. Esta fase orgânica foi lavada com uma solução de hidróxido de sódio a 10% (2x50mL), e água destilada (2x100mL) sucessivamente. Secou-se esta fase orgânica resultante com MgSO₄ anidro por 24 horas, filtrou-se e evaporou-se o solvente, obtendo-se um líquido incolor.

3.1.4. Preparação do 3-cianotiofeno

Figura 2.4: Esquema da síntese do 3-cianotiofeno.



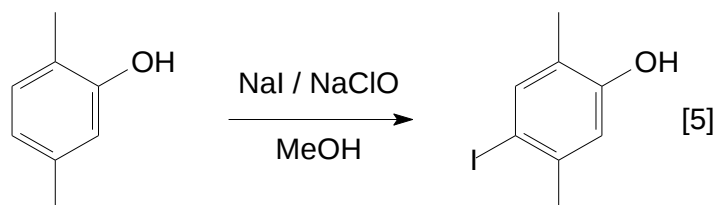
Fonte: O Autor

Para a síntese do 3-cianotiofeno, dissolveu-se 0,02 mols de 3-bromotiofeno em 20 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) e colocou-se a mistura em um funil de adição, 0,022 mols de cianeto de cobre foram também dissolvidos em 20 mL de DMF e adicionado a um balão de três vias. Com auxílio de um aquecedor e agitador magnético, iniciou-se o aquecimento. Com o início do refluxo gotejou-se lentamente toda a solução contida no funil de adição. Após a adição completa da solução prolongou-se o refluxo por mais 6 horas. Passado o tempo em refluxo, deixou-se a mistura reacional atingir temperatura ambiente e adicionou-se 40 mL de uma solução saturada de etilenodiamino tetra-acético (EDTA), manteve-se os sistemas em agitação por 2 horas^[3].

Para a purificação do produto obtido realizou-se uma extração com solventes quimicamente ativos. Extraíu-se primeiramente com clorofórmio e transferiu-se todo o conteúdo a um funil de separação, o qual sofreu lavagens (5 x 20 mL) com uma solução de hidróxido de sódio 5%. O extrato orgânico foi seco com o agente secante carbonato de cálcio anidro, filtrado e evaporado a pressão reduzida. Obteve-se um óleo amarelo claro com 60% de rendimento.

3.1.5. Preparação do 2,5-dimetil-4-iodofenol

Figura 2.5: Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol.



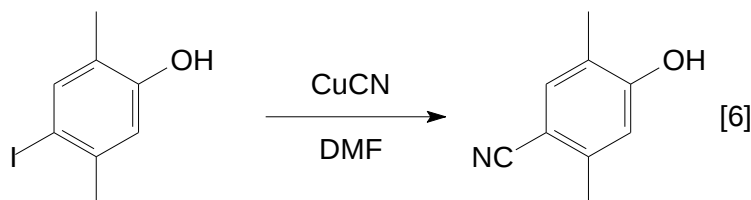
Fonte: O Autor

Para a síntese do 2,5-dimetil-4-iodofenol, utilizou-se 0,02 mol (3,4 g) de 2,5-dimetilfenol e quantidades equivalentes de NaI e NaOH que foram dissolvidos em 50 mL de metanol presentes em um balão de três bocas. Resfriou-se a solução em um banho de gelo, álcool e solução de cloreto de sódio até que a temperatura atingisse 0°C. Para o controle da temperatura acoplou-se um termômetro em uma das bocas do balão. Em outra boca adaptou-se um funil de adição contendo 37,5 mL de uma solução de hipoclorito de sódio a 4%. Esta solução foi vagarosamente gotejada na solução contida no balão de forma que a temperatura não ultrapassasse 4°C. A mistura foi agitada com auxílio de agitação magnética. Após a adição de toda a solução contida no funil, deixou-se a mistura sob agitação por mais uma hora mantendo a temperatura entre 0 e 2°C.

Para a purificação do produto, tratou-se a solução obtida com 20 mL de uma solução aquosa de tiosulfato de sódio a 10% e em seguida o pH foi ajustado para 7,0 usando uma solução de ácido clorídrico 10%. Em muitos casos o produto se cristaliza nesse ponto podendo assim ser filtrado. Algumas vezes, por não ter ocorrido a cristalização adicionou-se 75 mL de éter e as fases foram separadas por um funil de separação. Adicionou-se agente secante MgSO_4 anidro, após 24 horas a solução foi então filtrada e seu solvente extraído com evaporador rotatório. Obteve-se um sólido branco com ponto de fusão de 95°C.

3.1.6. Preparação do 2,5-dimetil-4-cianofenol

Figura 2.6: Esquema da síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol.



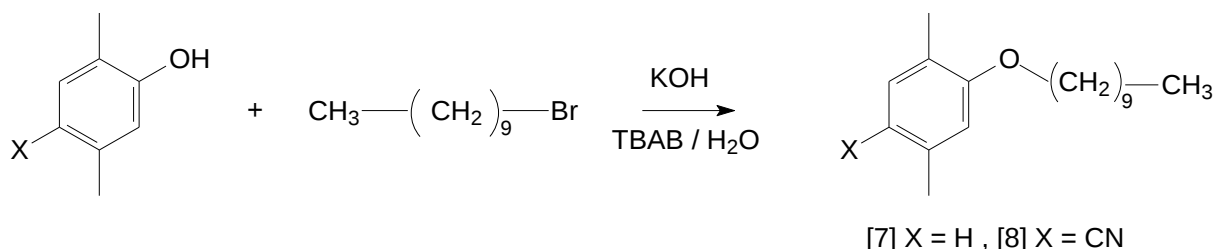
Fonte: O Autor

Para a síntese do 2,5-dimetil-4-cianofenol, dissolveu-se 0,02 mols (4,84 g) de 2,5-dimetil-4-iodofenol obtido anteriormente em 20 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) e adicionou-se a um funil de adição, 0,022 mols de cianeto de cobre foram também dissolvidos em 20 mL de DMF e adicionado a um balão de três bocas. Montou-se o sistema no qual uma das vias do balão recebe o funil de adição, a outra é conectada a um condensador e a terceira via é fechada. Com auxílio de um agitador e aquecedor magnético, iniciou-se o aquecimento. Com o início do refluxo goteja-se lentamente toda a solução contida no funil de adição. Após a adição completa da solução prolonga-se o refluxo por mais 6 horas. Passado o tempo em refluxo, deixou-se a mistura reacional atingir temperatura ambiente e adicionou-se 40 mL de uma solução saturada de etilenodiamino tetra-acético (EDTA), a agitação foi mantida por 24 horas. Decorrido este tempo resfriou-se a mistura para a obtenção dos cristais, os quais foram filtrados.

Para a purificação do produto obtido realizou-se uma extração com solventes quimicamente ativos. Extraiu-se primeiramente com clorofórmio e transferiu-se todo o conteúdo a um funil de separação, o qual sofreu lavagens (5 x 20 mL) com uma solução de hidróxido de sódio 5%, obtendo-se um extrato aquoso. Ajustou-se o pH da solução aquosa resultante a 7,0 com solução de ácido clorídrico 10% até obter um precipitado que foi filtrado e seco em dessecador a vácuo.

3.1.7. Preparação do 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno e 4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila

Figura 2.7: Esquema de síntese do [1] 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno e [2] 4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila.



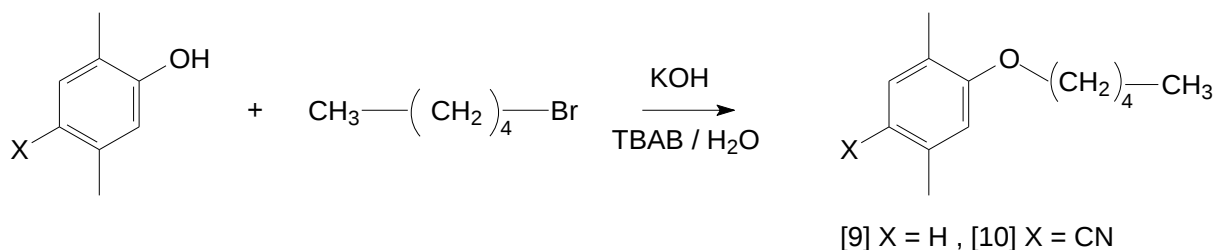
Fonte: O Autor

Nesta síntese seguiu-se a metodologia descrita por Hung-Te Chang e colaboradores^[2], onde os compostos foram preparados pela alquilação do 2,5-dimetilfenol e o 4-hidroxi-dimetilbenzonitrila com o 1-bromodecano.

Uma solução de 0,1 mol de 2,5-dimetilfenol ou 4-hidroxi-dimetilbenzonitrila, 0,15 mol de hidróxido de potássio e 0,0105 mol de brometo de tetrabutilamônio em 50 mL de água destilada foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 15 minutos. Posteriormente adicionou-se 0,1 mol de 1-bromodecano. A reação procedeu-se com agitação e refluxo por 22 horas. Após completar a reação o produto foi extraído com 30 mL de dietil éter. Esta fase orgânica foi lavada com uma solução de hidróxido de sódio a 10% (2x50mL), e água destilada (2x100mL) sucessivamente. Secou-se esta fase orgânica resultante com sulfato de magnésio anidro por 24 horas, filtrou-se e rotoevaporou-se para obter os compostos 2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno ou o 4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila. O rendimento reacional foi de 80% para ambos.

3.1.8. Preparação do 1,4-dimetil-2-(pentiloxi)benzeno e 2,5-dimetil-4-(pentiloxi)benzonitrila

Figura 2.8: Esquema de síntese do [1] 1,4-dimetil-2-(pentiloxi)benzeno e [2] 2,5-dimetil-4-(pentiloxi)benzonitrila.



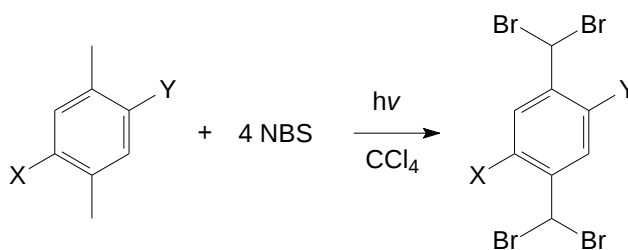
Fonte: O Autor

Para a síntese do 1,4-dimetil-2-(pentiloxi)benzeno e 2,5-dimetil-4-(pentiloxi)benzonitrila seguiu-se o mesmo método de síntese e purificação descrita para o item 3.1.7, alterando-se apenas o reagente de partida. Este método utilizou-se de uma mistura reacional de 0,1 mol (10,9mL) de 1-bromopentano para 0,1 mol (12,2g) de 2,5-dimetilfenol e 0,1 mol (14,7g) de 4-hidroxi-dimetilbenzonitrila. O rendimento reacional foi de aproximadamente 80% para ambos.

3.1.9. Preparação dos Compostos Bromados

3.1.10. Rota de Bromação 1 - Preparação dos Compostos Bromados em Tetracloreto de Carbono (CCl₄)

Figura 2.9: Esquema de síntese do [1] 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter, [2] 1,4-bis(dibromometil)benzeno.



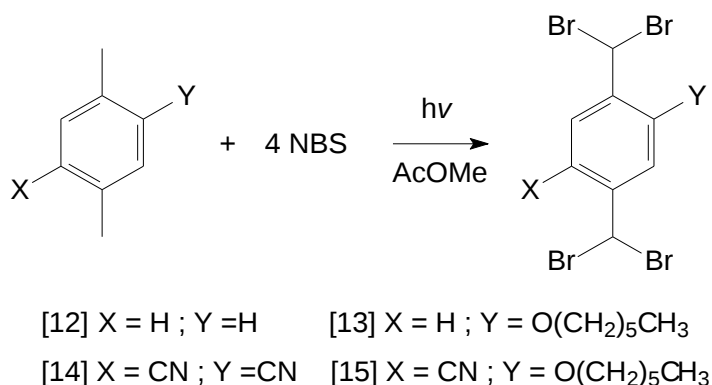
[11] X = H ; Y = O(CH₂)₉CH₃ [12] X = H ; Y = H

Fonte: O Autor

Nesta síntese^[3] é muito importante que toda a umidade seja eliminada do meio reacional e por este motivo os reagentes foram pré-tratados. O tetracloreto de carbono CCl_4 foi misturado com pentóxido de fósforo (P_2O_5) em um balão de uma boca. Esta solução permaneceu sob refluxo por aproximadamente 12 horas e sendo destilado logo em seguida. A N-bromosuccinimida (NBS) foi recristalizada dissolvendo-se com água quente e em seguida resfriou-se em geladeira. O sólido obtido foi filtrado em papel de filtro e seco em dessecador por pelo menos 24 horas antes de ser utilizado, bem como o peróxido de benzoíla (PBZ) e os compostos a serem bromados [11] e [12]. Após o pré-tratamento dos reagentes realizou-se a síntese de cada monômero em processos separados, seguindo-se a seguinte rota. Trabalhando em uma câmara com umidade controlada tipo *Glove box*, adicionou-se, em um balão de uma boca com capacidade de 125 mL, uma quantidade equivalente em mols dos compostos a serem bromados, mais 40 mL de CCl_4 , em seguida adicionou-se uma quantidade quatro vezes maior em mols de NBS, mais 10% de excesso. Por último adicionou-se aproximadamente 2mg de PBZ à solução reacional. Acoplou-se um condensador de refluxo ao balão e aqueceu-se a solução sob agitação e iluminação de uma lâmpada incandescente de 500W por aproximadamente 6 horas, sendo que o ponto final da reação pode ser confirmado ao notar que todo o sólido presente esteja na parte superior da solução reacional. Resfriou-se a solução a temperatura ambiente, filtrou-se utilizando papel de filtro e lavou-se o resíduo com duas porções de 20 mL de CHCl_3 . Misturaram-se as duas fases líquidas, lavou-se com três porções de uma solução concentrada de NaCl, acrescentando-se MgSO_4 e deixou-se secar por aproximadamente 2 horas. Transcorrido este tempo filtrou-se a solução utilizando-se papel de filtro, evaporou-se todo o solvente e recristalizou-se o produto obtido utilizando-se uma mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (1:1).

3.1.11. Rota de Bromação 2 - Preparação dos Compostos em Acetato de Metila (AcOMe)

Figura 2.10: Esquema de síntese do [1] 1,4-bis(dibromometil)benzeno, [2] 1,4-bis(dibromometil)-2-(pentilóxi)benzeno, [3] 2,5-bis(dibromometil)tereftalonitrila, [4] 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila.

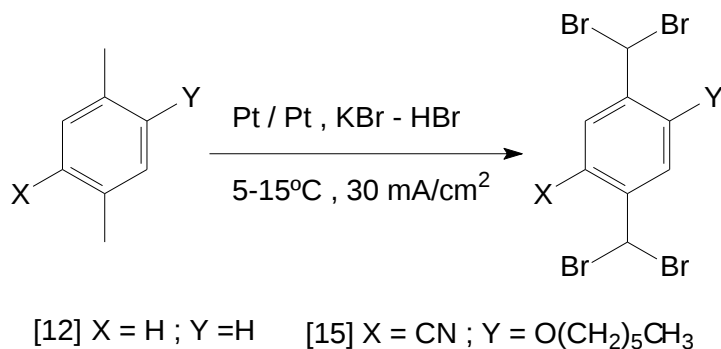


Fonte: O Autor

Nesta rota alternativa^[4] a utilização de CCl₄, devido a este solvente estar em descontinuidade no mercado, utilizou-se como solvente na bromação o Acetato de Metila (AcOMe) (sigma aldrich 99%). Todas as etapas propostas no item 3.1.10 foram mantidas na íntegra, bem como trabalhando em uma câmara com umidade controlada tipo *Glove box*, apenas com a alteração do solvente em questão.

3.1.12. Rota de Bromação 3 - Preparação dos Compostos pela rota Eletroquímica

Figura 2.11: Esquema de síntese do [1] 1,4-bis(dibromometil)benzeno, [2] 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila.



Fonte: O Autor

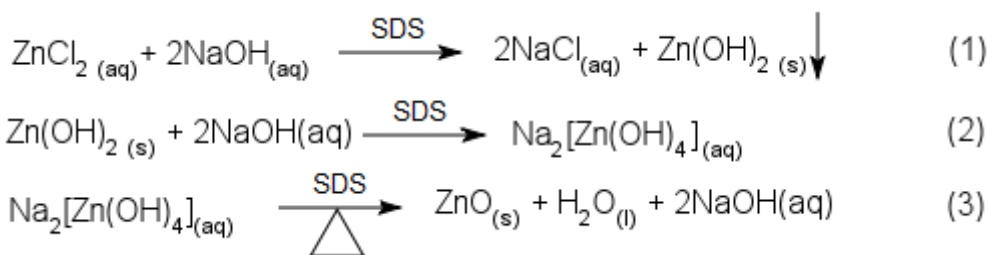
Uma solução de 1,4-dimetilbenzeno [12] ou 2,5-Bis(dibromometil)-4-pentiloxi-benzonitrila [15] dissolvidos em 30ml clorofórmio foram adicionados em uma célula tipo copo, uma solução aquosa de brometo de sódio 40% (20 ml) contendo 2 ml de HBr (solução 48%) também foi adicionado à célula. Eletrodos de platina (de 10 cm²) foram colocado na camada superior da fase aquosa. A fase orgânica foi agitada com um agitador magnético, de tal maneira que a camada orgânica não toque nos eletrodos. A eletrólise foi conduzida galvanostaticamente a uma densidade de corrente de 30mA/cm² até que a quantidade de carga indicada na referencia^[5] (36F/mol) fosse atingida. A temperatura durante a eletrólise foi conduzida entre 5 a 15°C. Depois de completada a eletrólise, a fase inferior orgânica foi separada, lavada com solução a 10% de tiosulfato de sódio seguido por água (2x25 ml), e secou-se com MgSO₄ anidro. Posteriormente o solvente foi removido sob pressão reduzida.

3.2. Preparação Dos Óxidos.

3.2.1. Preparação das Nanopartículas dos Óxidos (ZnO)

Com o objetivo de verificar a influência da combinação de materiais inorgânicos na matriz polimérica, realizou-se a síntese das nanopartículas de ZnO. Utilizou-se para essa síntese o método hidrotermal e como agente estabilizante utilizou-se o Dodecil Sulfatato de Sódio (SDS). A reação ocorrida pode ser ilustrada em três 3 etapas, conforme a Figura 2.12 a seguir:

Figura 2.12: Síntese do óxido de zinco nanoparticulado método hidrotermal.



Fonte: O Autor

O sistema permaneceu por sete horas a 90°C sob agitação constante. Após esse tempo resfriou-se o sistema em banho de gelo e filtrou-se o sólido fino e branco a vácuo. Depois de filtrado, secou-se o sólido em uma estufa a 50°C por 24 horas, por fim realizou-se a trituração do sólido, o qual foi devidamente armazenado.

Dividiu-se o sólido obtido em quatro amostras, e em três amostras realizou-se tratamento térmico com o objetivo de controlar a morfologia e o grau de cristalinidade. Sendo assim, individualmente, submeteu-se as amostras a 200, 500 e 800°C por duas horas cada uma delas.

A caracterização estrutural das amostras deu-se por Difratomia de Raios-X (*DRX*). Realizou-se o cálculo para estimar o diâmetro médio (*D*) dos cristais que compõe o grão através da equação de Debye-Sherrer, que utilizada dados da *DRX*.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

Onde *D* é o tamanho médio dos cristalitos, *B* largura a meia altura (*rad*) do pico mais intenso, θ é o ângulo de Bragg (do máximo do pico de difração de maior intensidade), *K* é uma constante que depende da forma do cristalito (adota-se que os cristalitos são esféricos, assim $K=0,94$) e λ é o comprimento de onda do raio-x (λ CuK = 0,154 nm).

3.2.2. Nanopartículas de Óxido de Titânio (TiO₂)

As nanopartículas de TiO₂ utilizadas no capítulo 3 e 4, para o estudo de preparação de polímeros em meio de uma suspensão estável destas partículas, bem como a preparação de compósitos polímeros/óxidos metálicos, foram adquiridas comercialmente da Sigma-Aldrich com tamanhos de partículas inferiores a 25 nanômetros na fase cristalina tipo anatase.

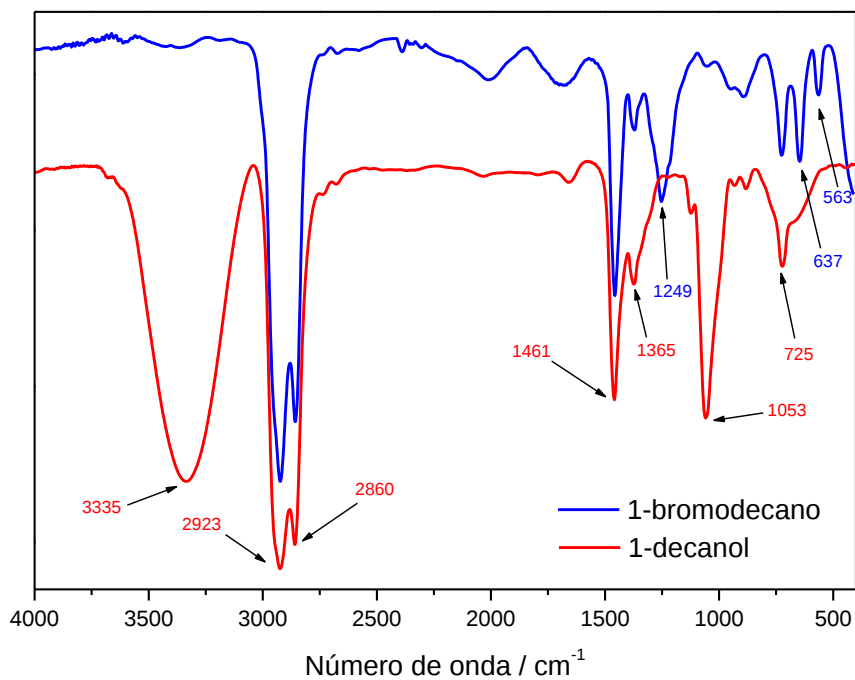
4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do 1-bromodecano

No espectro de FTIR Figura 2.13 foi comparado o composto de partida 1-decanol e o 1-bromodecano produto da reação de substituição nucleofílica. Como podemos observar através da análise do espectro de FTIR, a banda referente à deformação axial da ligação **O-H** (3335 cm⁻¹) presente no 1-decanol, não está presente no espectro do 1-bromodecano, bem como a banda referente à deformação axial da ligação **C-O** (1053 cm⁻¹). As bandas referente à deformação angular da ligação *trans* **C-Br** (637 cm⁻¹) e vibração *gauche* **C-Br** (563 cm⁻¹)

aparecem discretamente no espectro. Este é um indício fundamental de que a síntese foi efetiva. Além das bandas principais, constata-se os estiramentos assimétricos e simétricos de **C-H** ($2923, 2860\text{ cm}^{-1}$).

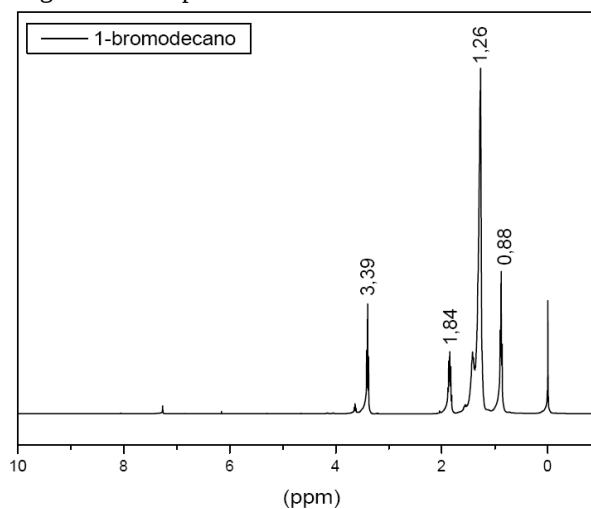
Figura 2.13: Espectro FTIR do 1-decanol comparado ao 1-bromodecano.



Fonte: O Autor

A análise por RMN H^1 do 1-bromodecano na Figura 2.14, teve os deslocamentos químicos de seus hidrogênios associados a sua estrutura e todos foram listados na Tabela 2.1.

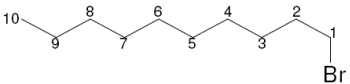
Figura 2.14: Espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano.



Fonte: O Autor

O espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano, Figura 2.14 não apresenta o pico do hidrogênio atribuído à hidroxila da estrutura do 1-decanol, o pico alargado de baixa intensidade aproximadamente em 3,99 ppm, como era esperado. Os demais deslocamentos químicos dos hidrogênios da estrutura do 1-bromodecano estão listados na Tabela 2.1. Estes fatores juntamente com os dados do espectro de FTIR confirmam a estrutura do produto sintetizado.

Tabela 2.1: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromodecano.

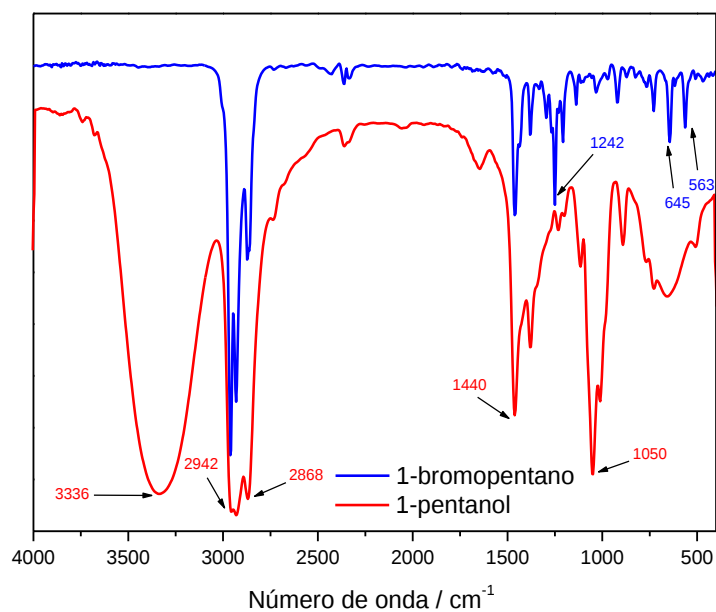
	Deslocamentos Químicos Observados	
	Nº	δ (ppm)
	1	3,39 (2H)
	2	1,84 (2H)
	3 ao 9	1,26 (14H)
	10	0,88 (3H)

Fonte: O Autor

4.2. Caracterização do 1-bromopentano

A caracterização do 1-bromopentano é muito semelhante a do 1-bromodecano, uma vez que há uma grande similaridade das estruturas. O espectro de FTIR da Figura 2.15 mostra que houve a substituição do grupo **OH**, do 1-pentanol, pelo grupo Br, devido à ausência das bandas de deformação axial das ligações **O-H** (3335 cm^{-1}) e **C-O** (1050 cm^{-1}), o aparecimento da banda de estiramento tipo *wag* **CH₂-Br** (1242 cm^{-1}), bem como o aparecimento das bandas referente à deformação angular da ligação *trans* **C-Br** (645 cm^{-1}) e vibração *gauche* **C-Br** (563 cm^{-1}) são visualizadas no espectro do 1-bromopentano.

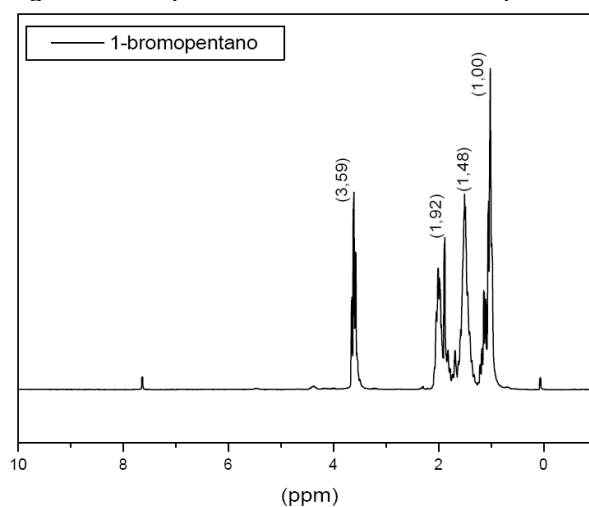
Figura 2.15: Espectro FTIR do 1-pentanol comparado ao 1-bromopentano.



Fonte: O Autor

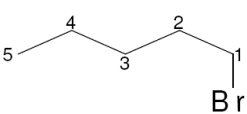
A análise do espectro de RMN H^1 da Figura 2.16 mostra os picos de hidrogênio do 1-bromopentano. Os deslocamentos químicos associados a estes hidrogênios foram listados na Tabela 2.2, sendo que o pico mais importante para nossa análise corresponde a ausência do pico de hidrogênio do grupo OH, um pico alargado de baixa intensidade em 3,62ppm. Em conjunto os dados de FTIR e RMN H^1 permitem concluir que este composto deve ser o 1-bromopentano.

Figura 2.16: Espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.



Fonte: O Autor

Tabela 2.2: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1-bromopentano.

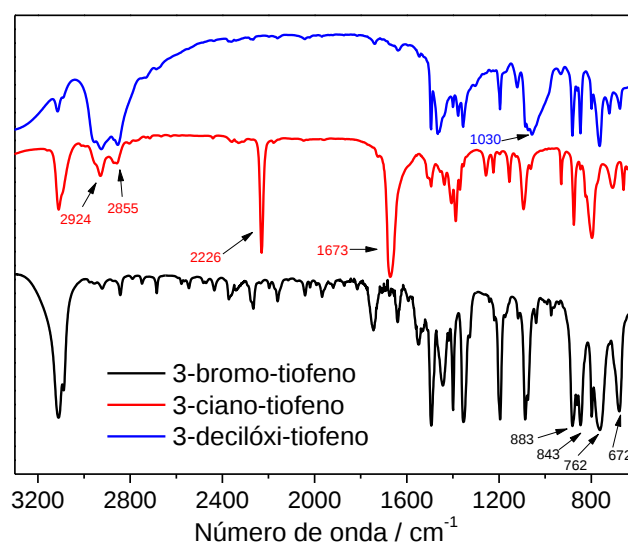
	Nº	δ (ppm)
	1	3,59 (2H)
	2	1,92 (2H)
	3 e 4	1,48 (4H)
	5	1,00 (3H)

Fonte: O Autor

4.3. Caracterização dos Precursores Derivados do Tiofeno

As caracterizações, realizadas através de FTIR na Figura 2.17, indicaram que houve as substituições desejadas na estrutura do Tiofeno, a absorção em 2226 cm^{-1} devido à deformação axial de $C\equiv N$. A banda em 1673 cm^{-1} é relativa ao estiramento da ligação $C=C=N$ como forma de ressonância da molécula, juntamente com o desaparecimento da banda de absorção em 638 cm^{-1} , confirmam a substituição do átomo de Br do composto de partida pelo grupo CN de nosso interesse originando o 3-cianotiofeno. Para o composto 3-deciloítiofeno pode-se observar o estiramento assimétrico e simétrico respectivamente de $C-H_2$ metilenos em 2924 e 2855 cm^{-1} , e também a vibração angular de C-O-C em 1030 cm^{-1} , confirmando a inserção da cadeia carbônica lateral ao composto.

Figura 2.17: Espectros de FTIR do 3-bromotiofeno, 3-cianotiofeno e 3-deciloítiofeno.



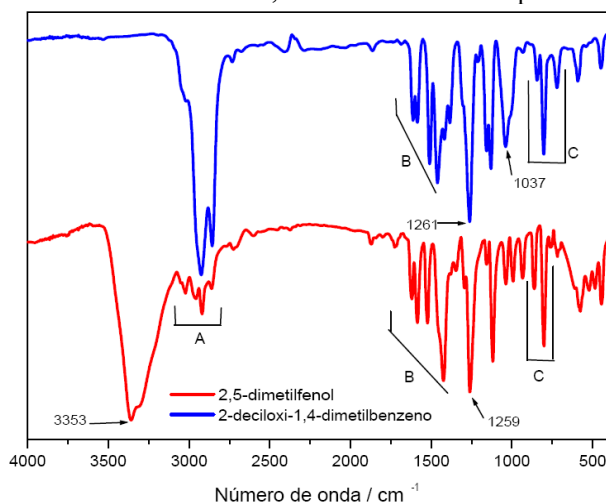
Fonte: O Autor

4.4. Caracterização do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno

A reação de alquilação proposta por CHANG H., *et al* ^[2] foi aplicada para a reação entre o 1-bromodecano e 2,5-dimetilfenol, bem como para a reação entre o 1-bromopentano e o 2,5-dimetilfenol. Desta forma podemos, através dos dados de FTIR e RMN H^1 verificar se houve a inserção da cadeia hidrocarbônica lateral no anel aromático através da substituição do hidrogênio do grupo OH.

O espectro de FTIR da Figura 2.18 compara as bandas de absorção de infravermelho do 2,5-dimetilfenol e do produto da reação de alquilação 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno. Nota-se que no espectro do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno a banda de deformação axial da ligação **O-H** (3353 cm^{-1}) desapareceu, o conjunto de bandas referente às ligações **C-H** de alceno da cadeia carbônica tem sua intensidade aumentada consideravelmente (A; 3026 cm^{-1} a 2855 cm^{-1}), a deformação axial da ligação **=C-O** permaneceu (1259 cm^{-1}), a vibração angular correspondente a ligação **C-O-C** (1037 cm^{-1}) apareceu e a região de impressão digital do espectro não teve seu padrão alterado de forma significativa, com respeito às deformações axiais **C=C** do anel (B; 1627 cm^{-1} a 1462 cm^{-1}) bem como as deformações angulares **=C-H** (C; 854 cm^{-1} a 724 cm^{-1}). O conjunto de dados citados é um forte indício para a caracterização deste produto.

Figura 2.18: Espectro FTIR do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.



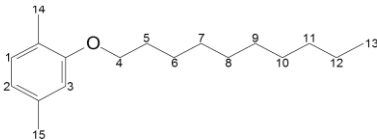
Fonte: O Autor

Os dados da espectroscopia de RMN H^1 Figura 2.19, referente os picos de hidrogênio da estrutura do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno foram atribuídos e listados na Tabela 2.3.

Pode-se observar que os deslocamentos atribuídos aos átomos de hidrogênio encaixam-se perfeitamente aos ambientes químicos da estrutura do composto.

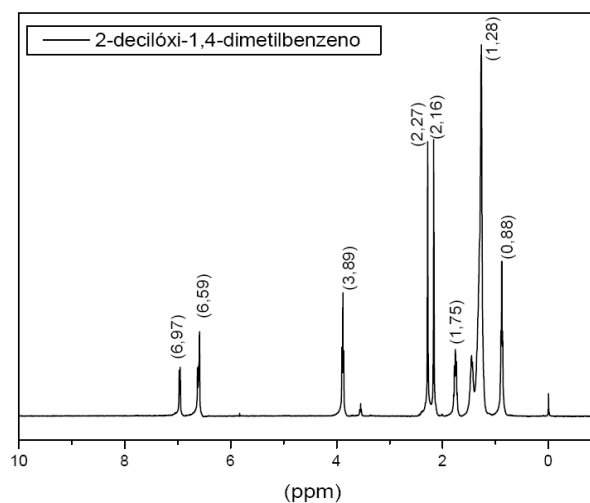
O soma do conjunto dos dados de FTIR e RMN H^1 não deixa dúvidas quanto à caracterização do composto.

Tabela 2.3: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.

	Nº	δ (ppm)
	1 e 2	6,97 (2H)
	3	6,59 (1H)
	4	3,89 (2H)
	5	1,75 (2H)
	6 ao 12	1,28 (14H)
	13	0,88 (3H)
	14	2,27 (3H)
	15	2,16 (3H)

Fonte: O Autor

Figura 2.19: Espectro de RMN H^1 do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno.

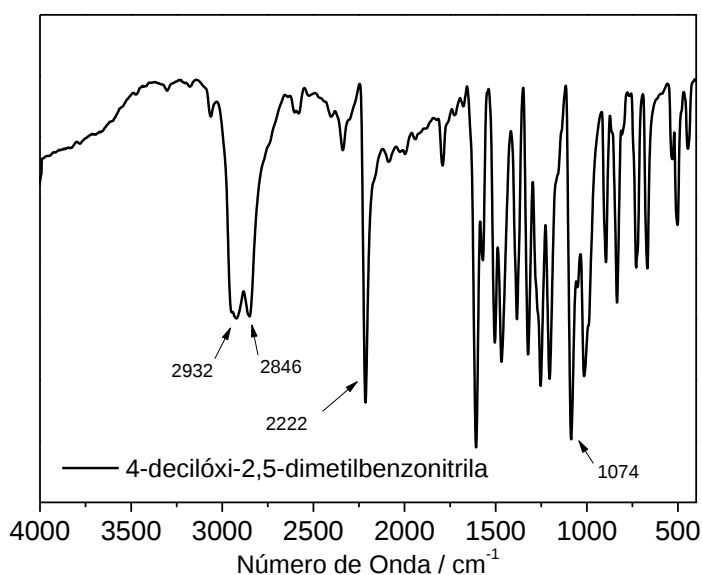


Fonte: O Autor

4.5. Caracterização do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila

Pode-se observar na Figura 2.20 o desaparecimento da banda referente a deformação axial da hidroxila **O-H** (3340 cm^{-1}) surgindo absorção em 1074 cm^{-1} pela ligação **C-O-C** e aumento de intensidade de bandas referentes às ligações **C-H** ($2932, 2846\text{ cm}^{-1}$) bem como a manutenção da banda em 2222 característica do grupo **CN**.

Figura 2.20: Espectro FTIR do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

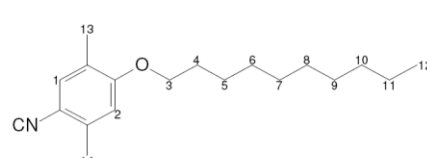


Fonte: O Autor

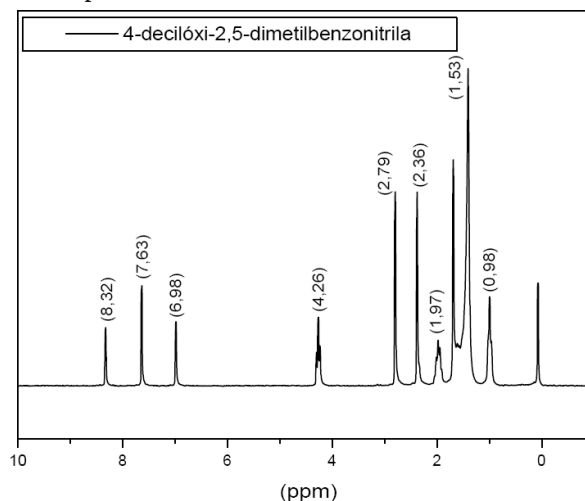
O espectro de RMN H^1 , Figura 2.21 mostra que os padrões dos deslocamentos químicos para os hidrogênios da estrutura do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila, são extremamente semelhantes aos apresentados pelo 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno, uma vez que a única alteração foi a inserção do grupo ciano (CN) no anel aromático. A inserção do grupo CN à estrutura do composto fez com ele seja sólido a temperatura ambiente apresentando a forma de pequenos cristais amarelados com a forma de pequenas agulhas.

Porém um importante fato que é observado através dos dados listados na Tabela 2.4 (4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila) e comparado aos dados da Tabela 2.3 (2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno), é de que apesar da semelhança entre os padrões dos picos de hidrogênios apresentados nos espectros Figuras 2.19 e 2.20, os deslocamentos químicos de todos os hidrogênios da estrutura do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila são alterados para campo mais alto devido à substituição ocorrida no anel aromático.

Tabela 2.4: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H1 do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

	Nº	δ (ppm)
	1	8,32 (1H)
	2	6,98 (1H)
	3	4,26 (2H)
	4	1,97 (2H)
	5 ao 11	1,53 (14H)
	12	0,98 (3H)
	13	2,79 (3H)
	14	2,36 (3H)

Fonte: O Autor

Figura 2.21: Espectro de RMN H¹ do 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

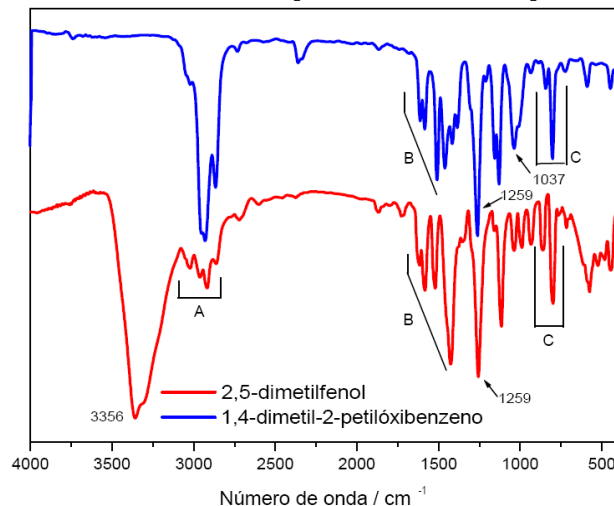
Fonte: O Autor

4.6. Caracterização do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno

No espectro de FTIR da Figura 2.22, que compara o 2,5-dimetilfenol e o 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno, podemos analisar os mesmos parâmetros aplicados à caracterização do 2-decilóxi-1,4-dimetilbenzeno. Novamente a ligação **O-H** (3356 cm^{-1}) desapareceu, o conjunto de bandas referente às ligações **C-H** de alcano da cadeia carbônica tem sua intensidade aumentada consideravelmente (A ; 3026 cm^{-1} a 2855 cm^{-1}), a deformação da ligação **=C-O** permaneceu (1259 cm^{-1}), a ligação **C-O-C** (1037 cm^{-1}) apareceu e a região de impressão digital do espectro não teve seu padrão alterado de forma significativa, com respeito às

deformações $C=C$ do anel (B; 1627 cm^{-1} a 1462 cm^{-1}) bem como as deformações $=C-H$ (C; 854 cm^{-1} a 724 cm^{-1}).

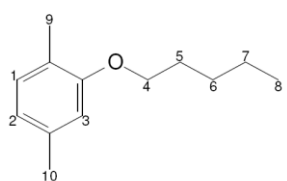
Figura 2.22: Espectro FTIR do 1,4-dimetil-2-pentilóxiбенzeno comparado ao 2,5-dimetilfenol.



Fonte: O Autor

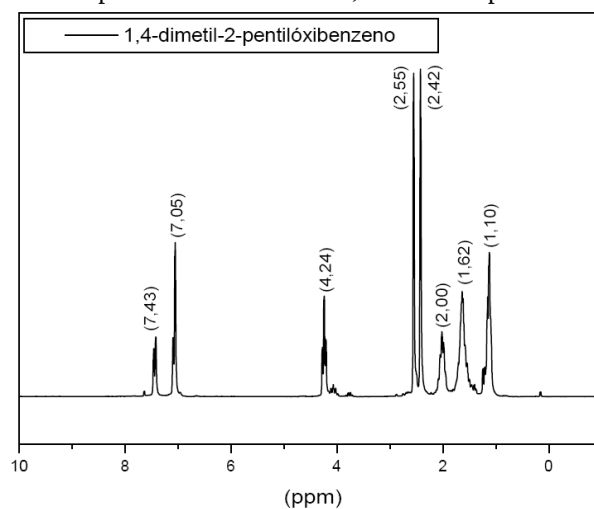
Os dados da espectroscopia de RMN H^1 Figura 2.23, referente os picos de hidrogênio da estrutura do 1,4-dimetil-2-pentilóxiбенzeno foram atribuídos e listados na Tabela 2.5. Estes dados em conjunto com a análise de FTIR permitem caracterizar a estrutura proposta para o composto 1,4-dimetil-2-pentilóxiбенzeno.

Tabela 2.5: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 1,4-dimetil-2-pentilóxiбенzeno.

	Nº	δ (ppm)
	1 e 2	7,43 (2H)
	3	7,05 (1H)
	4	4,24 (2H)
	5	2,00 (2H)
	6 e 7	1,62 (4H)
	8	1,10 (3H)
	9	2,55 (3H)
	10	2,42 (3H)

Fonte: O Autor

Figura 2.23: Espectro de RMN H^1 do 1,4-dimetil-2-pentilóxi-benzeno.

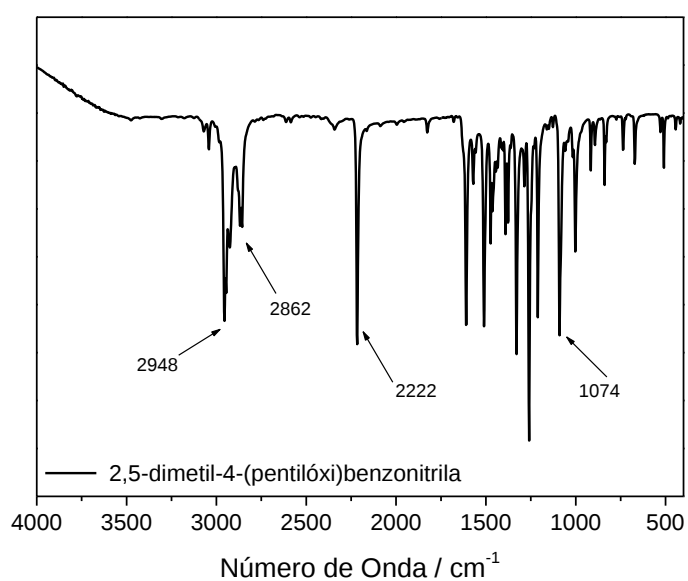


Fonte: O Autor

4.7. Caracterização do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila

Pode-se observar no FTIR na Figura 2.24 que, igualmente ao obtido para o 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila, houve desaparecimento da banda referente a deformação axial da hidroxila **O-H** (3340 cm^{-1}) surgindo absorção em 1074 cm^{-1} pela ligação **C-O-C** e de forma mais importante a manutenção da banda em 2222 cm^{-1} característica do grupo **CN** presente em seu precursor.

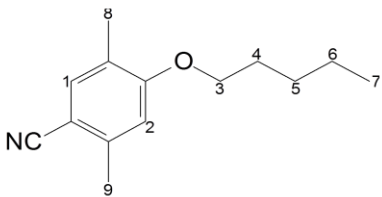
Figura 2.24: Espectro FTIR do 4-pentilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.



Fonte: O Autor

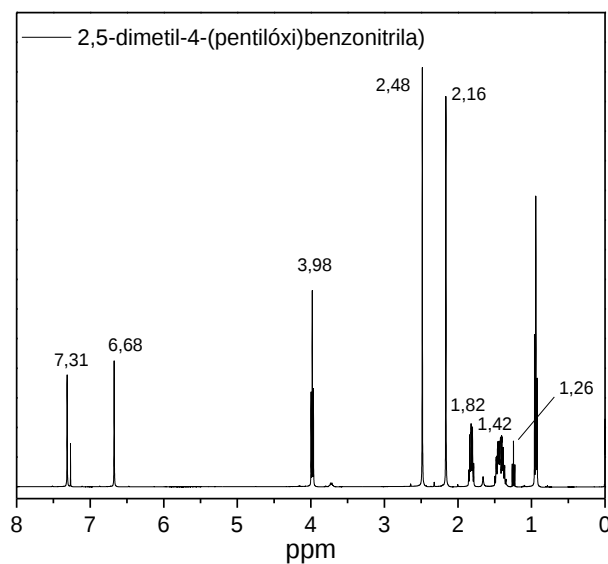
O espectro de RMN H^1 Figura 2.25 mostra que os padrões dos deslocamentos químicos para os hidrogênios da estrutura do 4-pentilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila, são idênticos aos apresentados pelo seu análogo 4-decilóxi-2,5-dimetilbenzonitrila.

Tabela 2.6: Deslocamentos Químicos Observados no espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.

	Nº	$\delta(\text{ppm})$
	1	7,31 (1H)
	2	6,68 (1H)
	3	3,98 (2H)
	4	1,82 (2H)
	5 e 6	1,42(4H)
	7	1,26 (3H)
	8	2,48 (3H)
	9	2,16 (3H)

Fonte: O Autor

Figura 2.25: Espectro de RMN H^1 do 2,5-dimetil-4-(pentilóxi)benzonitrila.



Fonte: O Autor

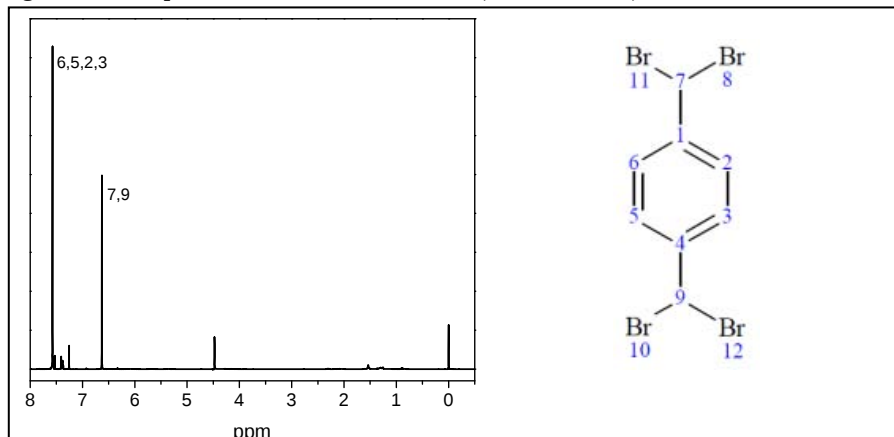
4.8. Caracterizações dos Compostos Bromados Pelas Rotas de Bromação 1,2 e 3.

A preparação de compostos bromados com elevada pureza é fundamental para a obtenção de polímeros da classe do PPV pelo método da eletropolimerização. Os estudos iniciais de bromação dos compostos apresentados neste trabalho foram realizados em meio de CCl_4 , porém não apresentaram resultados satisfatórios, consequentemente este foi um dos limitantes deste trabalho. O insucesso pode estar ligado à estrutura proposta nestes novos compostos. Em detrimento a tal fato, buscou-se também estudar meios reacionais que substituam o CCl_4 , pois este deixou de ser comercializado por fatores ambientais e a aplicação tecnológica deste método fica comprometida. Buscou-se outros meios reacionais na literatura, encontrou-se outros dois meios alternativos, um deles em meio de acetato de metila (AcOMe), e outro através de reação de bromação eletroquímica em meio de uma solução bifásica de clorofórmio e uma solução aquosa de brometo de potássio e ácido bromídrico.

4.8.1. Caracterização das reações de Bromação pela Rota 1, em meio de CCl_4

As análises do espectro de RMN H^1 da Figura 2.26 mostra os deslocamentos químicos referente aos hidrogênios do 1,4-bis(dibromometil)benzeno, os quais foram associados aos hidrogênios ligados aos carbonos numerados. Os deslocamentos correspondem ao esperado, os hidrogênios do anel acima de 7,5ppm e os hidrogênios nas metilas em torno de 6,5ppm. Porém o deslocamento em 4,5ppm e não numerado é correspondente a uma fração de impureza de moléculas que foram apenas monobromadas nos carbono 7 ou 9.

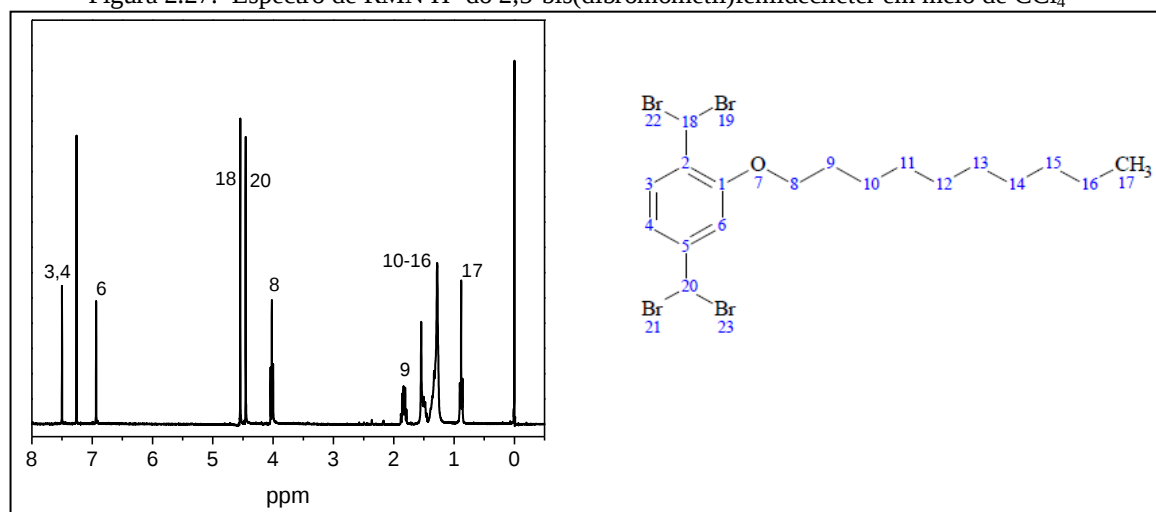
Figura 2.26: Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)benzeno em meio de CCl_4



Fonte: O Autor

No espectro de RMN H^1 da Figura 2.27 mostram-se os deslocamentos químicos referente aos hidrogênios do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios ligados ao anel aromático aparecem como esperado na região próximo a 7ppm, contudo os deslocamentos químicos mais importantes para ser analisados nesta estrutura, que eram esperados acima de 6,4ppm referentes aos hidrogênios ligados à metila do anel aromático aparecem em torno de 4,5ppm, indicando que o composto não foi completamente bromado. A possível estrutura para este espectro é monobromada.

Figura 2.27: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)fenildeciléter em meio de CCl_4



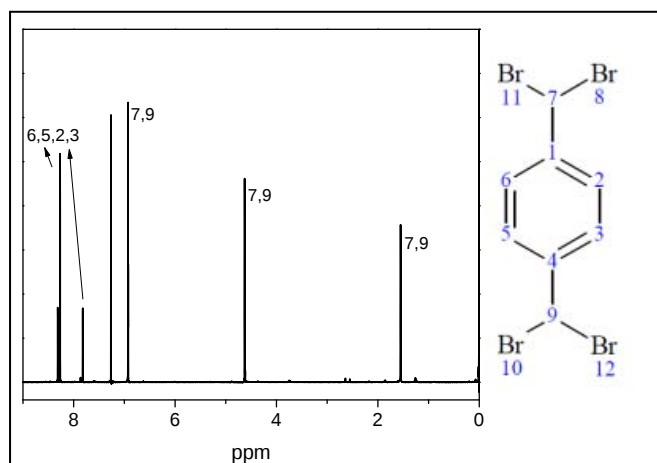
Fonte: O Autor

Com base na análise destes espectros de RMN H^1 , pretende-se repetir as sínteses com um maior tempo de duração, para que ocorra a bromação completa, bem como trabalhar com um excesso de NBS no meio reacional.

4.8.2. Caracterização das reações de Bromação em meio de AcOMe

Os dados do espectro de RMN H^1 da Figura 2.28 para o 1,4-bis(dibromometil)benzeno mostram que os deslocamentos químicos para os hidrogênios das metilas da estrutura marcados como 7 e 9, estão numa mistura de compostos dibromados em 7ppm, monobromados em 4,4ppm e o composto não bromado em 1,8ppm.

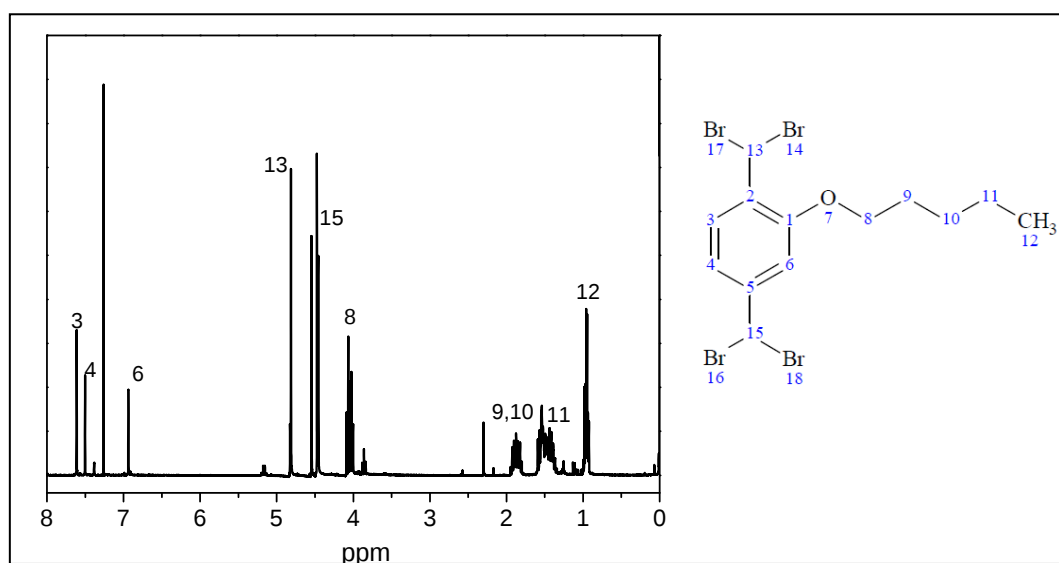
Figura 2.28 - Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)benzeno em meio de AcOMe



Fonte: O Autor

O espectro de RMN H^1 da Figura 2.29 mostra os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios do 1,4-bis(dibromometil)-2-(pentilóxi)benzeno. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios ligados ao anel aromático aparecem como esperado marcados como 3, 4 e 6 acima de 7ppm, contudo os deslocamentos químicos mais importantes dos hidrogênios ligados a metila do anel aromático que esperava-se que fossem dibromados como mostrado na estrutura ao lado do espectro aparecem em torno de 4,5ppm indicando que o composto não foi completamente bromado, a possível estrutura para este espectro é monobromada.

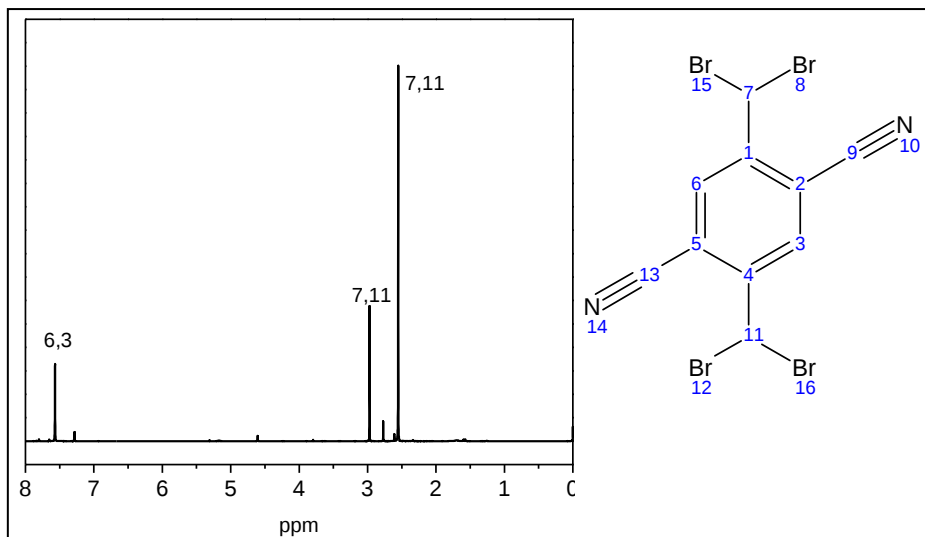
Figura 2.29: Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)-2-(pentilóxi)benzeno em meio de AcOMe.



Fonte: O Autor

A análise do espectro da Figura 2.30 indica que o composto não sofreu alteração. A reação neste caso não ocorreu, o pico em 2,5ppm é referente à metila do anel não bromada. O sinal em 3ppm pode estar relacionado à entrada de apenas um átomo de bromo em uma das metilas, porém um pico deste tipo é esperado acima de 4ppm.

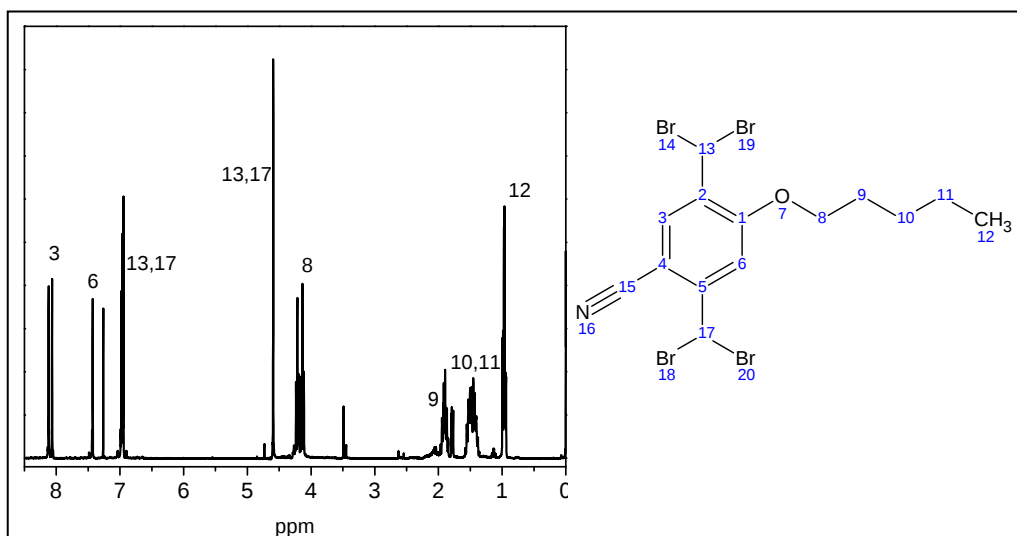
Figura 2.30: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)tereftalonitrila em meio de AcOMe



Fonte: O Autor

O espectro de RMN H^1 da Figura 2.31 indica que neste meio reacional com AcOMe, houve a inserção de dois átomos de bromo na estrutura do 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila como desejado, de acordo com pico em 7ppm, contudo ainda há uma quantidade de composto monobromado, detectado pela presença do pico em 4,5ppm. Esta estrutura é promissora nos estudos eletroquímicos e na próxima etapa será realizada a tentativa de purificação do composto, bem como o aumento do tempo reacional numa nova síntese.

Figura 2.31: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila em meio de AcOMe.

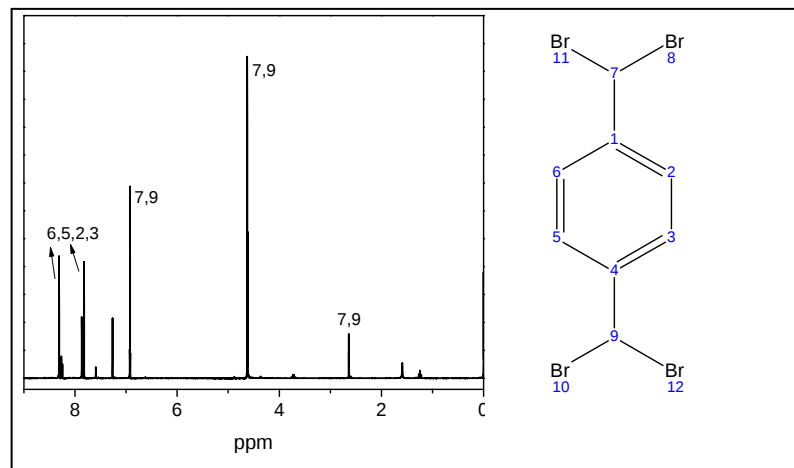


Fonte: O Autor

4.8.3. Caracterização das reações de Bromação Eletroquímicas

Os dados do espectro de RMN H^1 da Figura 2.32 da mesma forma que os dados da Figura 2.31 indicam que pela rota eletroquímica, houve a inserção de dois átomos de bromo na estrutura do 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila como desejado, de acordo com pico em 7ppm, contudo ainda há uma quantidade de composto monobromado, detectado pela presença do pico em 4,5ppm. Esta rota será investigada com uma atenção maior tendo em vista a simplicidade de montagem no aparato tecnológico para síntese, bem como a dispensa em tratamento prévio dos solventes envolvidos quando comparado à síntese em meio de AcOMe e de CCl_4 .

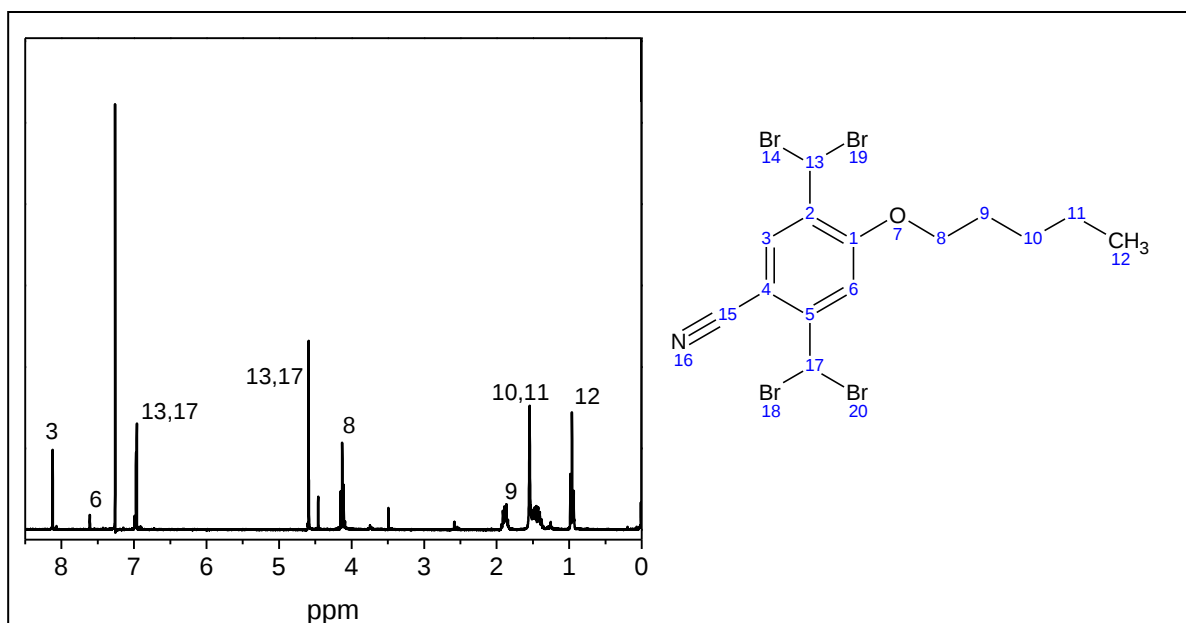
Figura 2.32: Espectro de RMN H^1 do 1,4-bis(dibromometil)benzeno em meio Eletroquímico



Fonte: O Autor

O espectro de RMN H^1 da Figura 2.33 mostra os deslocamentos químicos referente aos hidrogênios do 1,4-bis(dibromometil)benzeno. Associou-se os deslocamentos aos hidrogênios ligados aos carbonos numerados. Os deslocamentos correspondem ao esperado, os hidrogênios do anel em torno de 8ppm e os hidrogênios nas metilas em 7ppm. Porém o deslocamento em 4,3ppm e não numerado é correspondente a uma fração de impureza de moléculas que foram apenas monobromadas nos carbono 7 ou 9, bem como uma fração não bromada em 2,8ppm.

Figura 2.33: Espectro de RMN H^1 do 2,5-bis(dibromometil)-4-(pentilóxi)benzenitrila em meio Eletroquímico



Fonte: O Autor

5. Simulação Computacional

Em busca de investigar os problemas encontrados nas rotas de bromação, recorreu-se à Química computacional. O objetivo é determinar o efeito dos substituintes no anel aromático durante a inserção dos átomos de bromo na estrutura dos compostos.

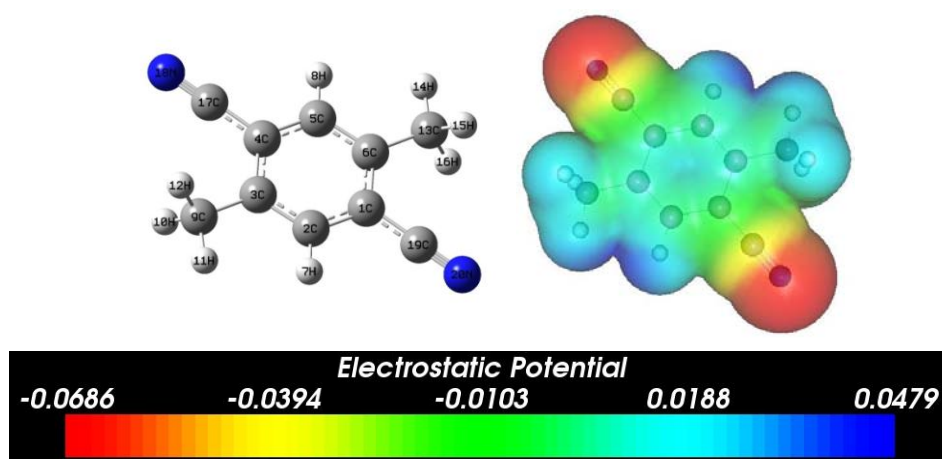
Escolheu-se dois compostos para estes testes o 2,5-dimetiltetrafalonitrila e o 1,4-dimetilbenzeno. Todas as conformações de mínimo global para as duas moléculas e as respectivas geometrias sucessivamente substituídas por radicais de bromo, foram retiradas de suas superfícies de energia potencial (*PES*, do inglês “*Potential energy surface*”) sendo posteriormente otimizadas utilizando a teoria do funcional de densidade (*DFT*, do inglês “*Density Functional Theory*”), pelo método *B3LYP*, sendo um funcional híbrido de troca tri-

parametrizado por *Becke* em conjunto com um funcional de correlação para *Lee, Yang e Parr*, com o conjunto de funções de base de *Pople, 6-31G*, formando o nível de teoria *B3LYP/6-31G*. Os mapas de potencial eletrostático (*MEP*, do inglês “*Maps of Eletrostatic Potential*”) buscam estimar a distribuição de cargas nas moléculas de estudo. O *MEP* ajuda a visualizar presença de densidades de carga (carga negativa, região vermelha do mapa) e ausência de densidade de carga (carga positiva, região azul do mapa), e também mostra regiões específicas para as conformações das mesmas. O pacote de programas *GAUSSIAN 03* foi utilizado nestes cálculos, e para a plotagem dos *MEP* foi utilizado o programa *MOLEKEL* com versão 5.3.

5.1. Estudos para o Composto 2,5-dimetiltereftalonitrila

Esta estrutura mostra um híbrido de ressonância de carga positiva deslocalizada no carbono C3 e C6 representado na Figura 2.34. Este fenômeno provoca um deslocamento de carga negativa dos carbonos C9 e C13 do grupo metila para os carbonos C3 e C6 do anel, respectivamente. Esta transição é esperada, uma vez que o efeito desativador do grupo cianeto e ativador dos grupos metila atuam simultaneamente. Esta mudança de carga ainda provoca um aumento da acidez dos hidrogênios ligados nos carbonos metilênicos C9 e C13, deixando-os disponíveis para a reação de bromação *via* radicalar.

Figura 2.34: 2,5-dimetiltereftalonitrila, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.

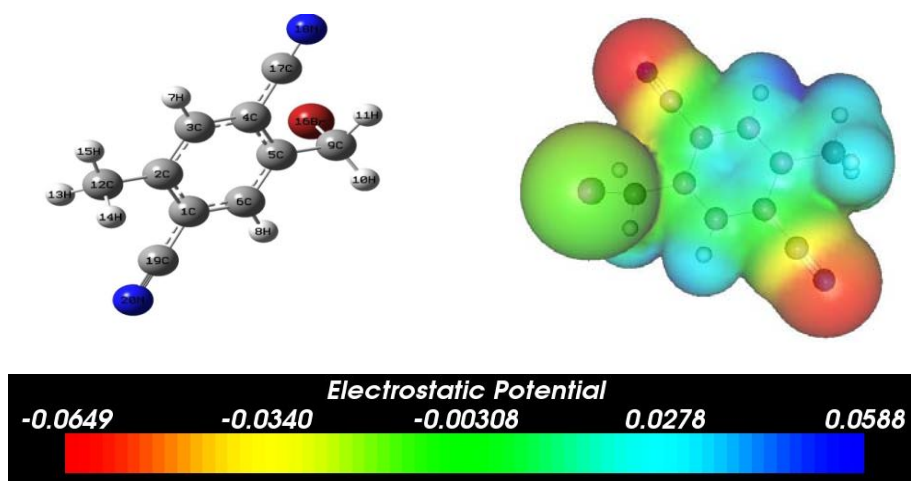


Fonte: O Autor

5.2. Estudo para o Composto 2-(bromometil)-5-metilteftalonitrila

O composto com o grupo CN apresenta uma forte tendência para a formação do monobrometo na presença de bromo radical, devido à característica da reação. Após a monobromação, a carga de carbono C12 e seus hidrogênios correspondentes se mantêm levemente ácidos com pequena diferença de energia entre carbono e hidrogênio. O mesmo efeito pode ser visualizado para os hidrogênios ligados ao carbono C9, este que sofreu a bromação. O fato mais importante observado é que o átomo de bromo BR16 ligado ao C9 apresenta uma carga neutra devido ao efeito elétron retirador do grupo CN no anel.

Figura 2.35: 2-(bromometil)-5-metilteftalonitrila, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.



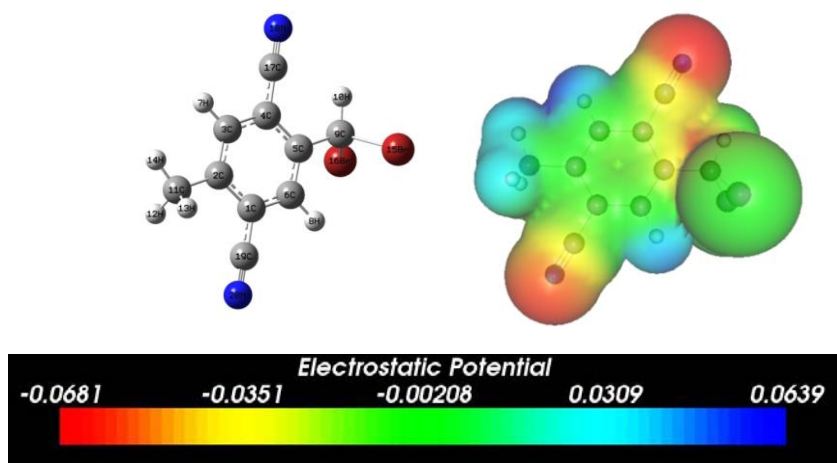
Fonte: O Autor

5.3. Estudo para os Compostos 2-(dibromometil)-5-metilteftalonitrila e 2,5-bis(bromometil)teftalonitrila

O produto de bromação do 2-(bromometil)-5-metilteftalonitrila pode dar origem a dois diferentes compostos: a inserção do átomo de bromo no carbono C9 na estrutura já contendo um bromo, formando o 2-(dibromometil)-5-metilteftalonitrila Figura 2.36; ou no carbono C11, onde há somente hidrogênios, formando o 2,5-bis(bromometil)teftalonitrila Figura 2.37. De acordo com os cálculos teóricos e trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa ^[3], a diferença percentual destes produtos são mínimos na mistura reacional. Este fato pode ser explicado com base no resultado apresentado na Figura 2.35, onde pode-se

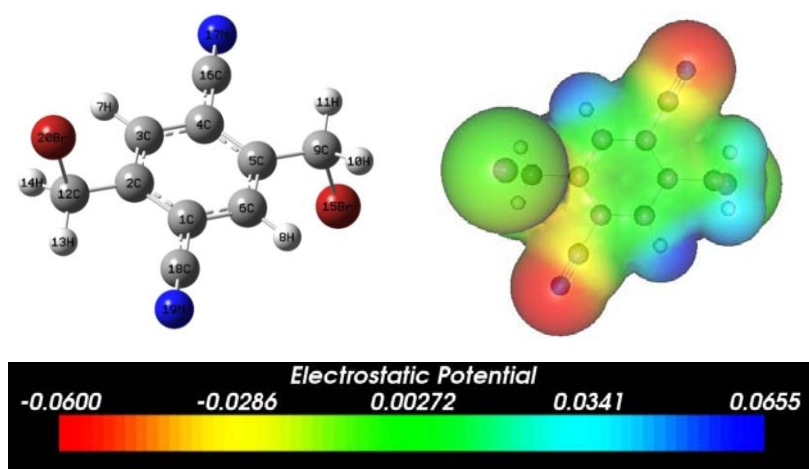
observar que o átomo de bromo apresenta carga neutra em virtude do efeito do substituinte CN no anel, o que acarreta em uma menor diferença de energia entre o carbono C9 e seus hidrogênios, e de mesma forma temos o C11 com menor diferença de energia entre ele e seus hidrogênios. Esta pequena diferença de energia facilita a quebra homolítica da ligação C-H, princípio fundamental na reação de bromação, sendo então do ponto de vista energético indiferente a substituição do átomo de bromo no C9 ou C11. Porém, a pequena diferença percentual de formação a mais do 2,5-bis(bromometil)tereftalonitrila pode ter origem no efeito estérico provocado pelo átomo de bromo já presente no C9.

Figura 2.36: 2-(dibromometil)-5-metiltireftalonitrila, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.



Fonte: O Autor

Figura 2.37: 2,5-bis(bromometil)tereftalonitrila, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.

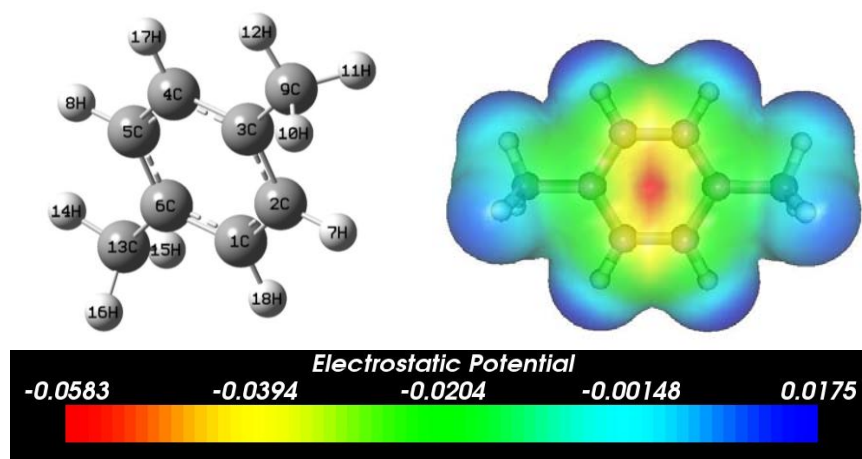


Fonte: O Autor

5.4. Estudo para o Composto 1,4-dimetilbenzeno

A estrutura da Figura 2.38 mostra um híbrido de ressonância onde observa-se uma densidade de carga neutra sobre todos os átomos de carbono da estrutura do anel aromático. Em conjunto a este efeito temos os grupos metilênicos se comportando como ativadores fracos do anel, sendo então que para esta molécula os hidrogênios ligados aos carbonos C9 e C13 metilênicos apresentam um caráter pouco ácido, deixando-os disponíveis para a reação de bromação *via* radicalar igualmente citado anteriormente para o 2,5-dimetiltereftalonitrila.

Figura 2.38: 1,4-dimetilbenzeno, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.

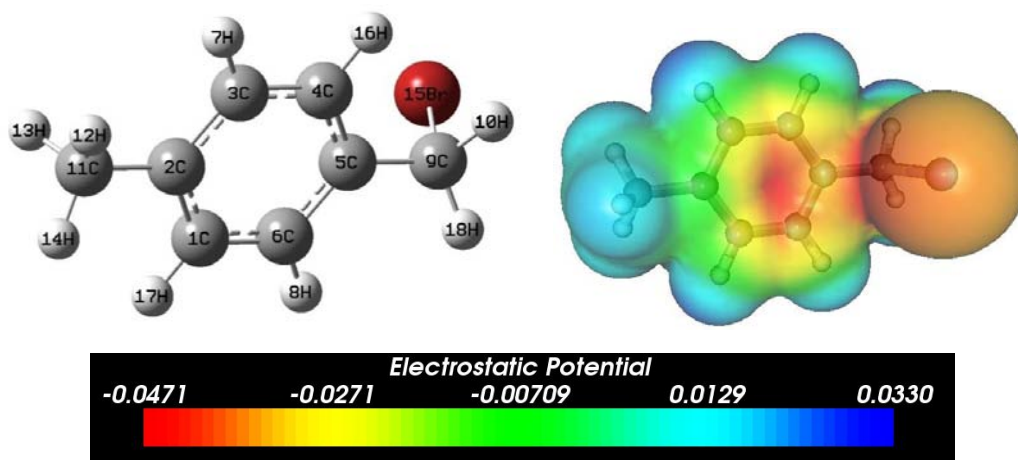


Fonte: O Autor

5.5. Estudo para o Composto 1-(bromometil)-4-metilbenzeno

Podemos observar que neste composto, após a monobromação, a carga de carbono C9 e BR15 é negativa, diferente do que foi visualizado para o item 5.2 onde a neutralidade no grupo metilênico era dominante devido ao efeito desativador do grupo CN. Este fato é fundamental para explicar a subsequente reação de inserção do segundo átomo de bromo na estrutura do composto derivado do 1,4-dimetilbenzeno.

Figura 2.39: 1-(bromometil)-4-metilbenzeno, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.

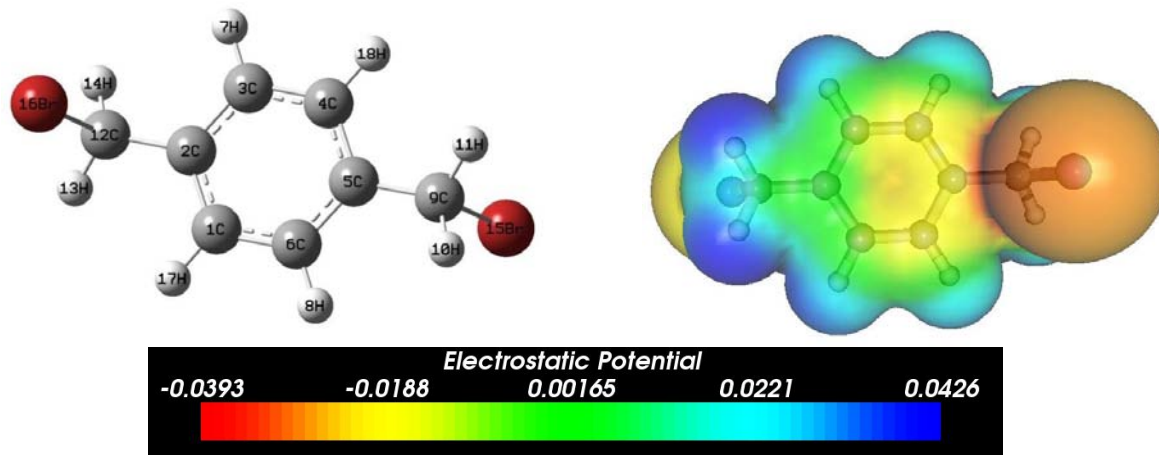


Fonte: O Autor

5.6. Estudo para o Composto 1-(dibromometil)-4-metilbenzeno e 1,4-bis(bromometil)benzeno

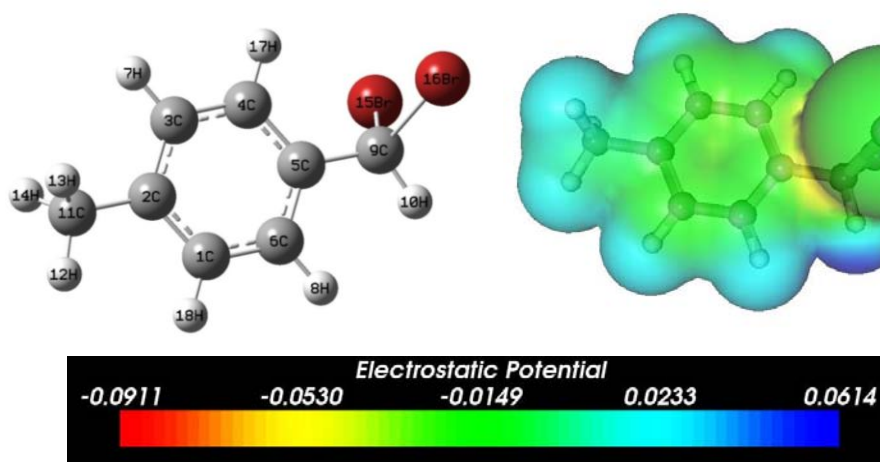
O produto da bromação do 1-(bromometil)-4-metilbenzeno tem como produto majoritário o 1,4-bis(bromometil)benzeno Figura 2.40. Como visto no item 5.2, a diferença de densidade de carga no carbono C9 e seus hidrogênios é maior que quando comparado ao 2-(bromometil)-5-metilteftalonitrila. Este efeito faz com que tanto o efeito energético através da diferença de densidade de carga, quanto o efeito estérico pela presença de um átomo de bromo no carbono C9, levem à inserção do segundo átomo de bromo no carbono C12 da estrutura, diferentemente do observado para o seu análogo da Figura 2.37 contendo o grupo CN, que tinha apenas uma pequena tendência à formação de composto similar. O composto representado na Figura 2.41 indica apenas o *MEP* para composto 1-(dibromometil)-4-metilbenzeno formado em um percentual mínimo e detectado apenas como intermediário de reação.

Figura 2.40: 1,4-bis(bromometil)benzeno, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.



Fonte: O Autor

Figura 2.41: 1-(dibromometil)-4-metilbenzeno, otimizada com o método *DFT B3LYP/6-31G*, e sua superfície de potencial eletrostático.



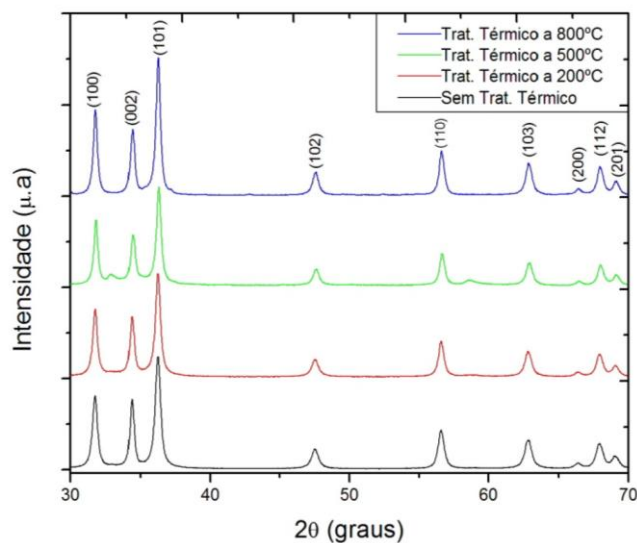
Fonte: O Autor

Pode-se verificar através dos estudos de simulação computacional que o efeito elétron retirador do grupo nitrila (CN) na estrutura molecular dos compostos teve importante influência sobre a reação de bromação benzílica, alterando a orientação preferencial de bromação. Pode-se dimensionar este efeito do grupo CN sobre a reação de bromação através do MEP da molécula 2-(bromometil)-5-metilteftalonitrila Figura 2.36, onde o átomo de bromo encontra-se com densidade de carga neutra e não com densidade de carga negativa como esperado.

6. Caracterização por DRX das amostras de ZnO.

As amostras de ZnO foram submetidas à DRX e os difratogramas foram comparados com a ficha cristalográfica padrão para o ZnO encontrada na literatura (JCPDS 36-1451). A Figura 2.42 ilustra os difratogramas obtidos.

Figura 2.42: Difratogramas do ZnO (Óxido de Zinco) sem tratamento térmico e quando submetido ao tratamento térmico em diferentes temperaturas (200, 500 e 800°C) por 2 horas.



Fonte: O Autor

Através da ficha cristalográfica padrão (JCPDS 36-1451) todos os picos observados nos difratogramas acima Figura 2.42 podem ser atribuídos ao ZnO com fase hexagonal *Wurtzite*, sendo essa fase a mais estável para esse óxido. Observa-se no difratograma que a amostra que sofreu o tratamento térmico a 800°C apresenta o pico padrão mais intenso, o que indica maior cristalinidade do material, entretanto suas partículas são maiores devido à maior largura a meia altura do mesmo.

Cálculos baseados na equação de Debye-Scherrer revelam que os cristalitos de ZnO possuem dimensões em nanômetros. A tabela 2.7 abaixo demonstra os resultados obtidos para as dimensões médias dos cristalitos.

Tabela 2.7: Dimensões médias dos cristalitos.

<i>Amostras de ZnO</i>	<i>Dimensão Média dos cristalitos (nm)</i>
Sem tratamento térmico	21,8
Submetida a 200°C	22,4
Submetida a 500°C	26,9
Submetida a 800°C	27,8

Fonte: O Autor

Sendo assim, a síntese pelo método hidrotermal com o SDS como agente estabilizante originou partículas nanocristalinas, com estrutura hexagonal Wurtzite. Nota-se que os cristalitos aumentam de tamanho médio conforme a temperatura do tratamento térmico torna-se maior. Isso ocorre devido à decomposição térmica sofrida pelo SDS, sendo esse o agente estabilizante das nanopartículas, na ausência do mesmo elas possuem tendência termodinamicamente favorável para aglomerar-se.

7. Conclusões Parciais do Capítulo 2

Preparação dos monômeros precursores do Tiofeno

Os monômeros precursores do Tiofeno, 3-deciloxtiofeno e 3-cianotiofeno, foram sintetizados de acordo com os dados de FTIR. Houve a substituição do átomo de bromo do composto de partida, havendo a substituição dele pelo grupo $(-\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3)$ e o grupo CN de acordo com os objetivos.

Preparação dos monômeros precursores do PPV

Os monômeros, (2-deciloxi-1,4-dimetilbenzeno), (4-deciloxi-2,5-dimetilbenzonitrila), (1,4-dimetil-2-(pentiloxi)benzeno) e (2,5-dimetil-4-(pentiloxi)benzonitrila), foram sintetizados e caracterizados pelos dados de FTIR e RMN ^1H . Estes monômeros foram submetidos às reações de bromação em diferentes sistemas, em meio

de CCl₄, em meio de AcOMe, e em meio aquoso de HBr/KBr. Verificou-se que as bromações não foram efetuadas por completo, e os monômeros tetrabromados não puderam ser isolados.

Simulação Computacional

Os resultados da simulação computacional mostraram que a presença do grupo CN altera a ordem de entrada dos átomos de bromo na estrutura dos monômeros precursores do PPV. O efeito elétron retirador do grupo nitrila (CN) na estrutura molecular teve importante influência sobre a reação de bromação benzílica, alterando a orientação preferencial de bromação. Pode-se dimensionar este efeito do grupo CN sobre a reação de bromação através do MEP das moléculas com e sem o grupo CN.

Na molécula sem o grupo CN a ordem de entrada do segundo átomo de bromo na estrutura ocorre no grupo metil oposto ao que já sofreu substituição. Na molécula contendo o grupo CN a entrada do segundo átomo de bromo não tem uma orientação preferencial, podendo ocorrer a entrada do segundo átomo de bromo na metila já substituída.

Preparação do Óxido de Zinco

A síntese do óxido de zinco pelo método hidrotermal originou partículas nanocristalinas, com estrutura hexagonal Wurtzite. Nota-se que os cristalitos tiveram tamanho médios de 21,8 a 27,8 nm.

8. Referências Bibliográficas - Capítulo 2

[1] Soares, B. G., Souza, N. A., Pires, D. X., **Química Orgânica - Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos**, 1^a Edição, Editora Guanabara S.A., Rio de Janeiro, 134 - 147, 1988.

[2] Chang h.; lee, H.; Yeh, M.; **Synthesis and characterization of the soluble luminescent poly[2-decyloxy-5-(4'-ethoxyphenyl)-1,4- phenylenevinylene]** Polymer Bulletin, 921-932, 2006.

- [3] Garcia, J.R. **Preparação e Caracterização do poli(2,5-diciano-p-fenilenovinileno) ou DCNPPV**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, área de concentração Físico Química, São Carlos, 2002.
- [4] Amijs, C. H. M., van Klink, G. P. M. and van Koten, G., **Carbon tetrachloride free benzylic brominations of methyl aryl halides**, Green Chemistry, 5, 470–474, 2003.
- [5] Kulangiappar, K.; Karthik, G.; Kulandainathan, A., **Electrochemical method for the preparation of dibromomethyl, bis(bromomethyl), and bis(dibromomethyl) arenes**, Synthetic communications, 39, 2304-2309, 2009.
- [6] Lampman, G. M.; Pavia, D. L.; Kriz, G. S., **Introdução À Espectroscopia**, 4^a Edição, Editora Cengage Learning, 2010.
- [7] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7^a Edição, Editora LTC, 2006.

CAPITULO 3 - SÍNTESE DE POLÍMEROS CONJUGADOS

1. Capítulo 3 - Apresentação

O Capítulo 2 desta tese apresentou propostas de obtenção de monômeros para síntese de polímeros da classe do poli-*p*-fenilenovinileno (**PPV**) e do politiofeno (**PT**), contendo o grupo substituinte ciano (**CN**). Este grupo, quando presente na estrutura polimérica, faz com que suas propriedades eletrônicas sejam melhoradas, estabilizando os níveis de energia dos orbitais moleculares **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), sendo o **LUMO** o mais afetado, e diminuindo assim a barreira de injeção de elétrons destes polímeros^[3]. Como fator paralelo à adição do grupo **CN**, outra modificação estrutural dos monômeros proposta é a adição de um grupo de cadeia carbônica linear longa, que tem o objetivo de gerar um aumento na solubilidade dos monômeros e consequentemente aos polímeros formados a partir deles.

Porém, para a síntese eletroquímica dos derivados do (**PPV**) é necessário a adição regioseletiva de quatro átomos de bromo nos grupos metila presente na estrutura dos monômeros. A presença destes bromos estrategicamente posicionados faz com que, durante uma varredura catódica ou aplicação de um potencial de pico catódico específico, ocorra a formação de um filme polimérico na superfície de um eletrodo. Como demonstrado e discutido no capítulo anterior as sínteses de bromação pelos métodos apresentados não conduziram à adição dos quatro átomos desejados, consequentemente as sínteses eletroquímicas dos polímeros derivados destes monômeros não puderam ser realizadas.

Buscando-se alternativas para gerar polímeros contendo o grupo (**CN**) em sua estrutura contornado as sínteses de bromação, foram sintetizados monômeros derivados do Tiofeno contendo o grupo (**CN**) ligado em sua estrutura, e também foi adquirido o monômero comercial (**DCN-PPP**). A partir destes monômeros, como descrito neste capítulo 3, buscava-se realizar a síntese eletroquímica dos polímeros através de uma varredura anódica ou aplicação de um potencial de pico anódico. Porém também não foi possível sintetizar os polímeros desejados através desta metodologia baseada na oxidação do monômero, devido à interferência do grupo (**CN**) durante a síntese.

O principal objetivo deste capítulo 3 é a abordagem de metodologias para obtenção de polímeros conjugados, copolímeros e compósitos polímero/nanopartículas de óxido de (**TiO₂**) e (**ZnO**), com o intuito de criar uma forma de aplicação destes na construção de um protótipo de dispositivo fotovoltaico. Para testar as propriedades do grupo (**CN**) na estrutura polimérica, recorreu-se a sínteses químicas pela rota de *Wessling*, que é baseada na

preparação de um precursor solúvel que posteriormente é termicamente convertido no copolímero conjugado proposto. Neste caso testou-se o comportamento térmico e eletrônico deste copolímero (**DCN-PPV/PPV**). Foram propostas também sínteses eletroquímicas para obtenção de polímeros conjugados a partir da oxidação dos monômeros e deposição direta nos eletrodos. Para isto testou-se dois sistemas principais, um composto por acetonitrila (**ACN**) e tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (**TBABF₄**), para síntese do polifluoreno (**PF**) e o polibenzofluoreno (**PBF**). Testou-se para este meio a adição de nanopartículas de óxido de titânio (**TiO₂**) e de zinco (**ZnO**), o intuito da adição destes óxidos deve-se às suas propriedades fotoelétricas e catalíticas, bem como a tentativa de preparação *in situ* do compósito polímero/óxido metálico. Testou-se também a eletrossíntese dos polímeros poli-*p*-fenileno (**PPP**), politiofeno (**PT**) e o copolímero entre eles (**PPP/PT**) em meio de Trifluoreto de Boro Dietil Eterato (**BFEE**), um forte ácido de Lewis que atua como solvente e eletrólito suporte. Neste sistema realizou-se a adição de 1% de água destilada como dopante. Este sistema foi proposto devido a sua simplicidade de montagem, dispensando pré tratamento de solvente e evitando a contaminação do filme formado com eletrólito suporte.

Estas metodologias foram utilizadas como fundamentação para escolha de uma melhor forma de síntese e depósito dos polímeros e compósito, para a montagem de um protótipo de dispositivo fotovoltaico que será apresentado no capítulo 4.

2. Objetivos

Sintetizar polímeros, copolímeros e compósitos polímero/nanopartículas de óxidos metálicos, visando à aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Sintetizar polímeros que contenham o grupo ciano (**CN**) ligados ao anel aromático. Preparar os polímeros por diferentes Rotas, como a Síntese Química pela Rota de *Wessling* e Síntese Eletroquímica em dois diferentes solvente, acetonitrila (**ACN**) e Trifluoreto de Boro Dietil Eterato (**BFEE**).

2.1. Objetivos Específicos

- i. Sintetizar o Copolímero (**DCN-PPV/PPV**) através da rota de *Wessling*, caracterizá-lo estruturalmente, avaliar suas propriedades térmicas e eletrônicas;
- ii. Sintetizar os Polímeros polifluoreno (**PF**), polibenzofluoreno (**PBF**), policianotiofeno (**PCNT**), por meio da Síntese Eletroquímica em acetonitrila (**ACN**) e eletrólito tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (**TBABF₄**), através de varredura anódica em três diferentes eletrodos, ouro (**Au**), platina (**Pt**) e óxido de estanho e índio (**ITO**);
 - a. Sintetizar os polímeros (**PF**), (**PBF**), (**PCNT**), utilizando o mesmo meio eletrolítico supracitado, porém com a adição de óxido de **TiO₂**, e com a adição de **ZnO**;
- iii. Sintetizar os Polímeros poli-*p*-fenileno (**PPP**), politiofeno (**PT**), poli-*p*-dicianofenileno (**DCN-PPP**) e o copolímero (**PPP/PT**) através da Síntese Eletroquímica em Trifluoreto de Boro Dietil Eterato **BFEE**, sobre os eletrodos de (**Au**), (**Pt**) e (**ITO**);
- iv. Sintetizar os polímeros (**PPP**), (**PT**), (**DCN-PPP**), e o copolímero (**PPP/PT**), utilizando o Solvente/Eletrólito (**BFEE**), porém com a adição de 1% de água ao sistema.

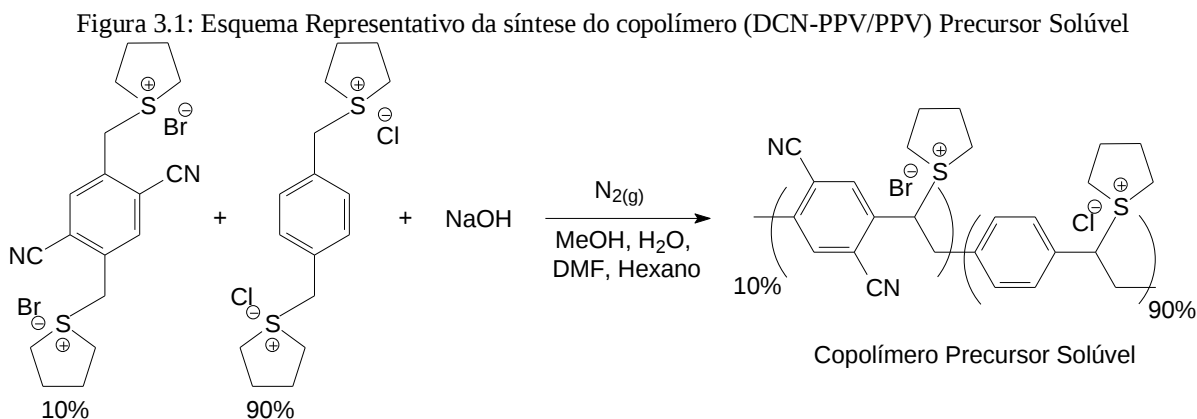
3. Materiais e Métodos

3.1. Síntese Química do Copolímero (DCN-PPV/PPV) Precursor Solúvel

Para esta síntese utilizou-se uma rota bem descrita na literatura, conhecida como rota de *Wessling* ^{[1],[2]}, na qual o polímero precursor solúvel é processado na forma de filmes finos, e posteriormente submetido a um tratamento térmico para obtenção do **PPV**, através de uma eliminação térmica. Para a síntese do copolímero (**DCN-PPV/PPV**) apenas substituiu-se o monômero precursor.

Em um balão de três vias, com fluxo de gás nitrogênio (**N₂**), adicionou-se os monômeros *p*-xileno-bis(tetrahidrotiofeno) (90%) e o 2,5-diciano-*p*-xileno-bis(tetrahidrotiofeno) (10%) juntamente com metanol (**MeOH**), dimetilformamida (**DMF**), **H₂O** e **hexano**. Manteve-se o sistema em banho de gelo. Com a temperatura entre 0 e 5°C começou-se a adição gota a gota de hidróxido de sódio (**NaOH**) 0,5mol.L⁻¹.

Após o termino da adição de **NaOH** neutralizou-se o pH com solução de ácido clorídrico **HCl** 0,5mol.L⁻¹. A mistura reacional permaneceu sob agitação em banho de gelo por 5 horas. A reação de polimerização ocorrida está ilustrada na Figura 3.1.



Fonte: O Autor

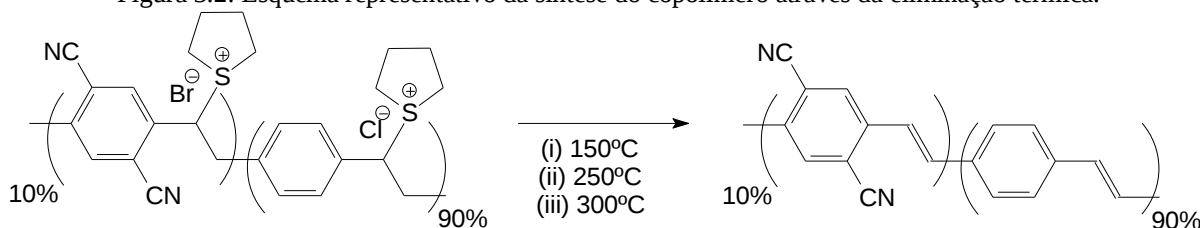
Após 5 horas realizou-se a diálise da solução resultante durante 7 dias em água *MILLI-Q*, com o objetivo de eliminar os resíduos químicos contaminantes. Após esse período a solução contendo o copolímero precursor solúvel foi devidamente armazenada em dessecador com proteção contra entrada de luz.

3.1.1. Processamento dos Filmes Poliméricos

Para o processamento dos filmes poliméricos obtidos pelo precursor solúvel utilizou-se substratos de vidro comum e Quartzo, os quais foram devidamente lavados e hidrofiliados.

Para a formação dos filmes do copolímero precursor solúvel utilizou-se a técnica conhecida por *casting*, na qual depositou-se inicialmente a solução do copolímero precursor sobre o substrato desejado, permanecendo por 24 horas em um dessecador que não permite a passagem de luz contendo sílica gel, onde foi feito vácuo para evaporação dos solventes. Após 24 horas realizou-se o tratamento térmico dos filmes do copolímero precursor para obtenção do copolímero conjugado formado por unidades do **PPV (DCN-PPV/PPV)** através da eliminação térmica. Realizou-se o tratamento em atmosfera não controlada e sob vácuo. O processo de conversão térmica está ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2: Esquema representativo da síntese do copolímero através da eliminação térmica.



Fonte: O Autor

Os filmes obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, absorção no UV-Visível, análise termogravimétrica e voltametria cíclica.

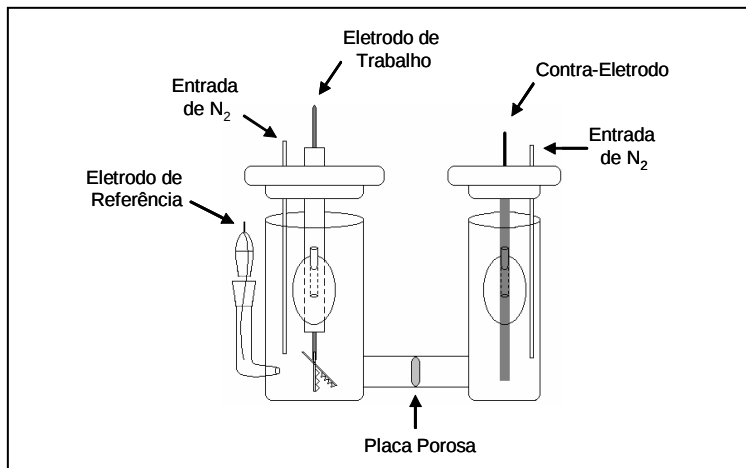
3.2. Sínteses Eletroquímicas

3.2.1. Sistema Utilizado para Sínteses Eletroquímicas

Para as sínteses eletroquímicas realizou-se a montagem do seguinte sistema ilustrado na Figura 3.3, composto por uma célula eletroquímica tipo **H**. Utilizou-se como eletrodos de trabalho, ouro (**Au**), platina (**Pt**) de 0,3cm² de área e óxido de estanho e índio (**ITO**) com 1cm² de área, e um cilindro de **grafite** como contra-eletródo. Todos os potenciais foram medidos contra um eletrodo de quasi-referência de **Ag/Ag⁺**, utilizou-se uma velocidade de

varredura de 30 mV.s^{-1} [3]. O sistema conectado a um potenciostato/galvanostato Autolab **PGSTAT100**.

Figura 3.3: Representação do sistema utilizado para as sínteses eletroquímicas.



Fonte: Garcia, J.R. 2002 [3]

3.2.2. Síntese do Polifluoreno (PF)

Em uma solução de acetonitrila (**ACN**) e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (**TBABF₄**) como eletrólito suporte, inseriu-se $0,01 \text{ mol/L}$ do monômero **Fluoreno** (Sigma Aldrich 99%) [4], homogeneizou-se e realizou-se as sínteses eletroquímicas dos filmes de **PF** puros, sobre o substrato com **ITO**, **Au** e **Pt**, sendo o procedimento realizado através de voltametrias cíclicas na faixa de 0 a +2V.

Para evitar a presença de água durante os estudos eletroquímicos, o solvente **ACN** foi seco com pentóxido de fósforo em refluxo sob agitação durante 36 h, sendo destilado em seguida e armazenado em um recipiente contendo peneira molecular. O **TBABF₄** foi deixado em dessecador, contendo pentóxido de fósforo e sílica como secante, por 24 h antes de ser utilizado.

Figura 3.4: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PF.

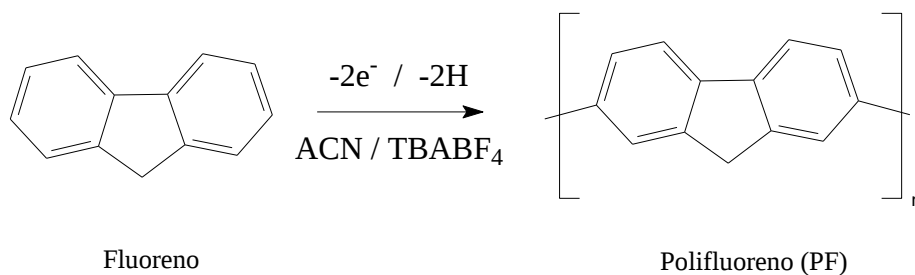
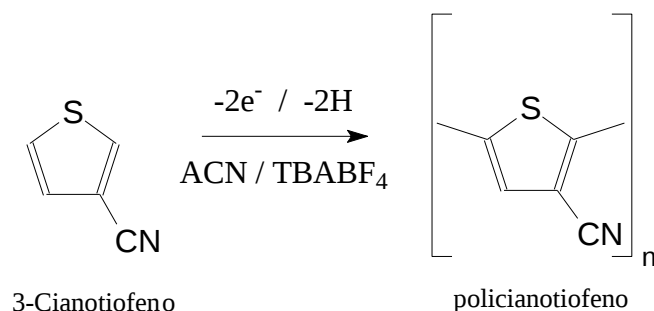


Figura 3.6: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PCNT.

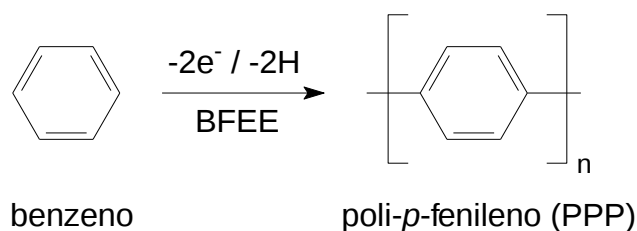


Fonte: O Autor

3.2.5. Síntese Eletroquímica em Solvente Trifluoreto de Boro Dietil Eterato (BFEE)

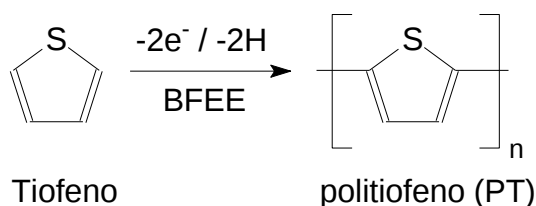
A síntese eletroquímica dos polímeros poli-*p*-fenileno (**PPP**) e politiofeno (**PT**), bem como a síntese do copolímero destes (**PPP/PT**), foi realizada em uma célula eletroquímica como ilustrado na Figura 3.3 utilizando-se os mesmos eletrodos citados. Todos os potenciais foram medidos contra um eletrodo de quasi-referência de Ag/Ag^+ , com velocidade de varredura de 30 mV.s^{-1} , entre os potenciais de 0 a +2.2V. Utilizou-se para as sínteses dos polímeros 0,001 mol do monômero de partida, Benzeno para o (**PPP**)^[5] e o Tiofeno para o (**PT**)^[6] estudados, e 0,0005 mol de cada um deles para o estudo do copolímero, dissolvidos em 30 mL de Trifluoreto de Boro Dietil Eterato (BFEE) puro primeiramente, e posteriormente também com a adição de 1% de água destilada.

Figura 3.7: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PPP.



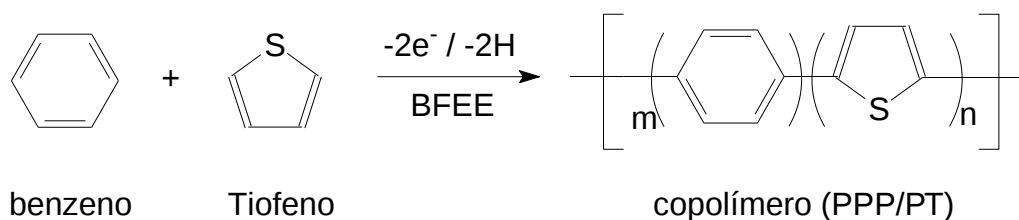
Fonte: O Autor

Figura 3.8: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PT.



Fonte: O Autor

Figura 3.9: Esquema representativo da síntese eletroquímica do copolímero PPP/PT.

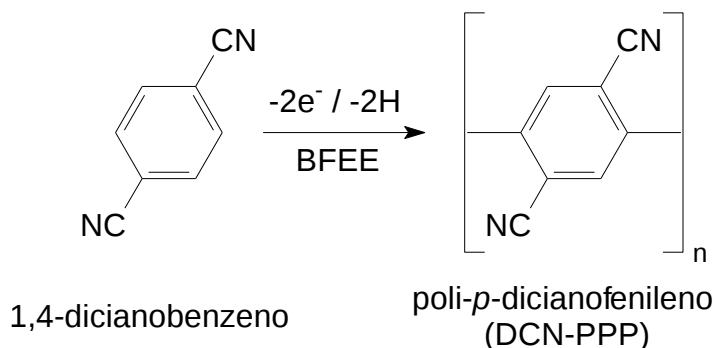


Fonte: O Autor

3.2.6. Síntese do Poli-*p*-dicianofenileno DCN-PPP

Para o procedimento de síntese eletroquímica do poli-*p*-dicianofenileno (**DCN-PPP**), bem como de síntese dos outros polímeros em meio de **BFEE**, utilizou-se o mesmo sistema eletroquímico e eletrodos. Todos os potenciais foram medidos contra um eletrodo de quasi-referência de Ag/Ag^+ , com velocidade de varredura de 30 mV.s^{-1} , entre os potenciais de 0 a +3,2V. Utilizou-se para síntese 0,001 mol do monômero de partida 1,4-dicianobenzeno (Sigma Aldrich 98%).

Figura 3.10: Esquema representativo da síntese eletroquímica do copolímero DCN-PPP.



Fonte: O Autor

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese Química do Copolímero (DCN-PPV/PPV) Precursor Solúvel

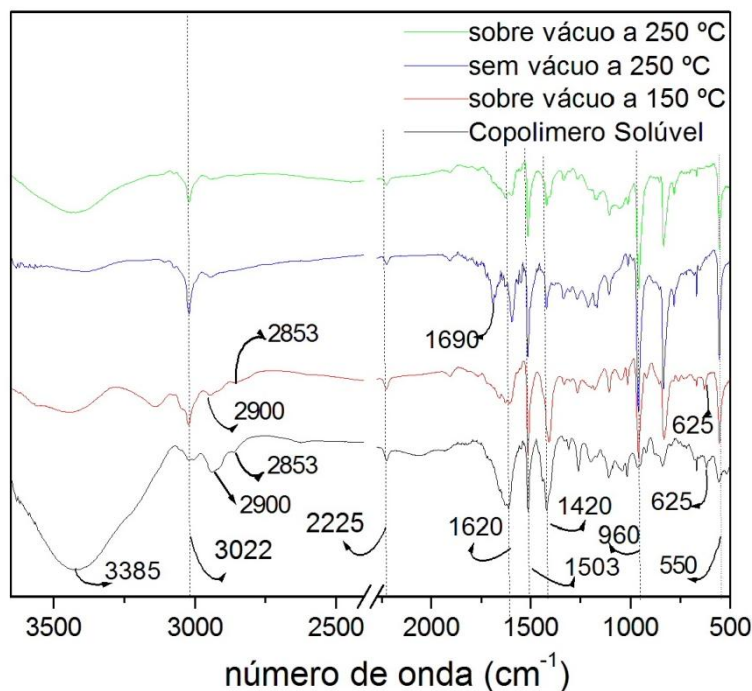
4.1.1. Caracterização por FTIR dos Filmes Copoliméricos Convertidos Termicamente Sob Diferentes Condições

Observa-se nos espectros de infravermelho na Figura 3.11 a seguir, que os copolímeros convertidos termicamente sob vácuo apresentam praticamente as mesmas bandas

para o copolímeros convertidos em atmosfera não controlada. As bandas em 3022, 1620, 1515, 1420, 960, 840 e 555 cm^{-1} são características do **PPV**, e a banda em 2225 é proveniente do estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ [7].

Observa-se que a total conversão térmica ocorre em 250°C (ausência da banda em 625 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C-S), com a formação da conjugação observa-se o aumento da intensidade das bandas em 3022 e 960 cm^{-1} (estiramento $\text{C}=\text{C}$ do trans-vinileno no plano e fora do plano) e a ausência das bandas em 2900 e 2853 cm^{-1} do estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_2 , indicando a formação da dupla ligação e portanto, o copolímero conjugado. Entretanto, no copolímero tratado termicamente sem o controle da atmosfera nota-se o surgimento da banda em 1690 cm^{-1} , atribuída ao grupo carbonila, $\text{C}=\text{O}$, pois com a presença de gás oxigênio ocorre a oxidação da cadeia polimérica, diferentemente da atmosfera sob vácuo.

Figura 3.11: Espectros de FTIR obtidos dos copolímeros submetidos ao tratamento térmico em atmosfera não controlada a diferentes temperaturas (150, 250 e 300°C) e também do copolímero precursor.



Fonte: O Autor

Sendo assim, os copolímeros convertidos sob vácuo devem conter um maior grau de conjugação em sua cadeia, e portanto devem possuir menos defeitos na mesma, o que deverá facilitar a difusão dos transportadores de carga e aumentar a intensidade da luz emitida/absorvida. Na Tabela 3.1 a seguir estão demonstrada as atribuições das bandas observadas.

Tabela 3.1: Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de FTIR^[7] do copolímero precursor solúvel sem tratamento térmico e posterior ao tratamento térmico a temperaturas de 150, 250 °C.

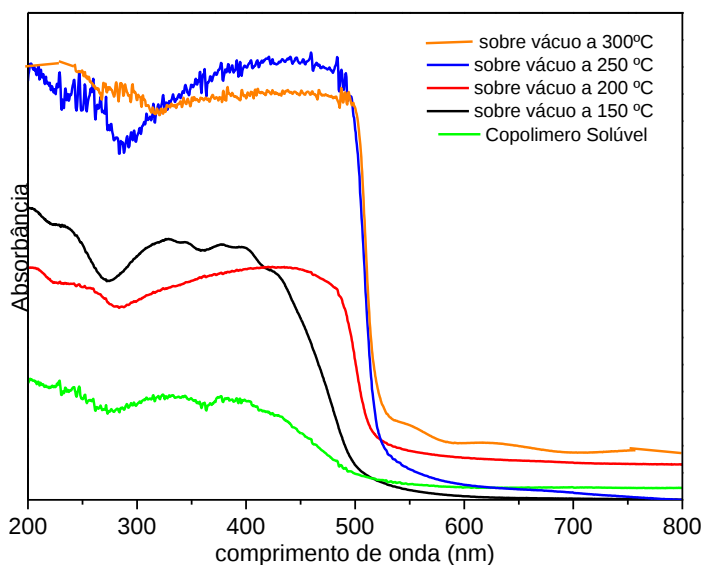
<i>Bandas do Polímero Precursor solúvel sob vácuo (cm⁻¹)</i>	<i>Bandas do Polímero tratado a 150°C sob vácuo (cm⁻¹)</i>	<i>Bandas do Polímero tratado a 250°C ao ar (cm⁻¹)</i>	<i>Bandas do Polímero tratado a 250°C sob vácuo (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições</i>
3385	3385	3385	3385	Estiramento O-H
3022	3022	3022	3022	Estiramento C-H <i>Trans</i> -vinileno
2900	2900	-----	-----	Estiramento assimétrico C-H do CH ₂
2853	2853	-----	-----	Estiramento simétrico C-H do CH ₂
2225	2225	2225	2225	Estiramento C≡N
1620	1620	1620	1620	Estiramento C=C <i>trans</i> -vinileno
1503	1503	1503	1503	Deformação axial C=C do anel aromático
1421	1422	1422	1420	Deformação angular no plano C-H do Grupo <i>Trans</i> -vinileno
964	956	960	961	Deformação Angular fora do plano C-H do Grupo <i>Trans</i> -vinileno
840	836	836	835	Deformação Angular fora do plano =C-H Aromático
625	625	-----	-----	Estiramento C-S
555	555	555	555	Deformação Angular fora do plano C-C do Anel Aromático com Substituição em <i>para</i>

Fonte: O Autor

4.1.2. Caracterização Por Espectroscopia de Absorção no UV-Vís.

Após a etapa de tratamento térmico, onde realizou-se uma rampa de aquecimento com os filme do precursor solúvel sobre um substrato de quartzo para realização do estudo de conversão deste ao copolímero conjugado. Realizou-se a análise por espectroscopia de absorção no UV-Vís, os espectros de absorção para as respectivas temperaturas estão na Figura 3.12.

Figura 3.12: Espectros UV-Vís do filme do copolímero submetido a uma rampa de aquecimento sob vácuo (150°C, 200°C, 250°C e 300°C)



Fonte: O Autor

As absorções esperadas para o copolímero precursor seriam entre 180-250 nm, isto é, no ultravioleta, decorrente das transições $\pi-\pi^*$ do anel aromático. Entretanto, já é possível observar absorções características dos derivados do **PPV** entre 200-400 nm, decorrentes das transições entre os estados $\pi-\pi^*$ das duplas conjugadas. Portanto, ocorre a formação de parte do copolímero conjugado com adição de NaOH, antes mesmo da eliminação térmica.

Com o tratamento térmico a absorção desloca-se para comprimentos de ondas maiores com maior absorvância, devido ao aumento do grau de conjugação das cadeias do copolímero, resultando numa diminuição do *band gap* E_g .

Através do comprimento de onda *on-set* pode-se determinar o valor de E_g óptico, supondo que o valor do comprimento de onda no início da absorção corresponde a energia do E_g . A determinação do comprimento de onda *on-set* é realizada por meio da extrapolação da reta formada no eixo do início da absorção com o eixo do comprimento de onda. Com o comprimento de onda *on-set* e a equação a seguir, obtemos o valor de E_g óptico.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Onde h é a constante de Planck ($4,135 \times 10^{-15}$ eV.s), c a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m.s⁻¹) e λ o comprimento de onda *on-set*.

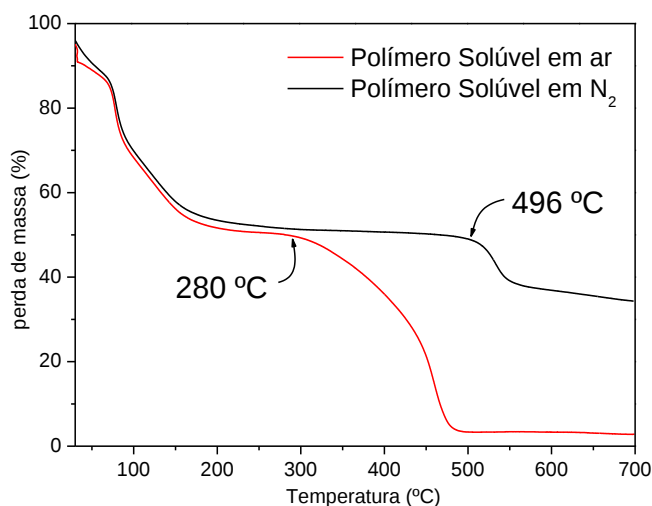
$$E_g = \frac{4,135 \times 10^{-15} \times 3 \times 10^8}{522 \times 10^{-9}}; E_g = 2,38 \text{ eV}$$

O E_g óptico de 2,38 eV obtido para o copolímero é menor do que o E_g do **PPV** de 2,51 eV. Isso é devido à estabilização dos níveis de energia **HOMO** e **LUMO** na presença de grupos π -aceptores (**CN**), proposta pelos cálculos teóricos de Brédas *et al.* ^[8]

4.1.3. Análise Termogravimétrica do Copolímero DCN-PPV/PPV

O comportamento térmico do copolímero sintetizado foi acompanhado por termogravimetria (**TG**) numa taxa de aquecimento de 2°C/min, e comparado com o termograma do polímero precursor solúvel do **PPV** puro, Figura 3.13.

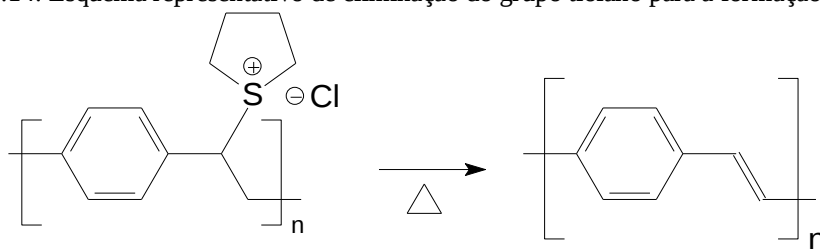
Figura 3.13: Termogramas do polímero precursor do PPV a 2 °C/min, em atmosfera de N₂ e ao ar.



Fonte: O Autor

Para o **PPV** puro, podem-se observar três perdas de massa, sendo elas, até 100°C devido à eliminação dos solventes residuais, entre 100 e 250 °C atribuída à eliminação do grupo tiolano para a formação do **PPV** e a 280 °C em atmosfera não controlada e a 496 °C em atmosfera de N₂ devido à degradação da cadeia polimérica. A reação de eliminação do grupo tiolano para formação do **PPV**, responsável pela segunda perda de massa, é ilustrada pela Figura 3.14.

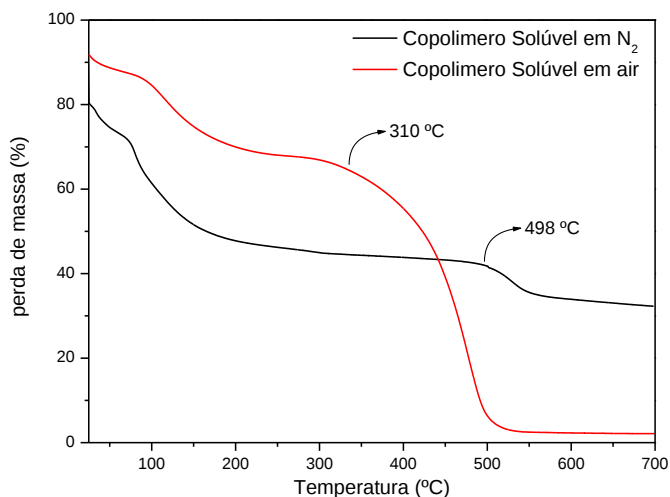
Figura 3.14: Esquema representativo de eliminação do grupo tiolano para a formação do PPV.



Fonte: O Autor

No termograma do copolímero precursor, Figura 3.15, observa-se as mesmas três perdas de massa, até 100°C devido à eliminação dos solventes residuais e entre 100 e 250 °C atribuída à eliminação do grupo tiolano para a formação do **DCN-PPV/PPV**.

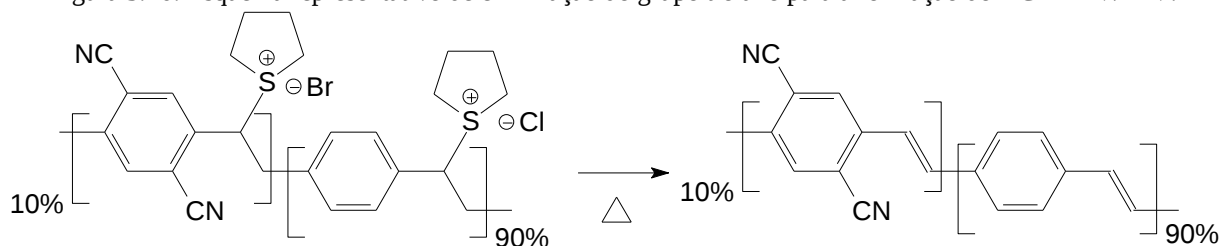
Figura 3.15: Termogramas do copolímero precursor solúvel do DCN-PPV/PPV precursor a 2 °C/min, em atmosfera de N₂ e ao ar.



Fonte: O Autor

A reação de eliminação do grupo tiolano para formação do **DCN-PPV/PPV**, responsável pela segunda perda de massa, é ilustrada pela Figura 3.16.

Figura 3.16: Esquema representativo de eliminação do grupo tiolano para a formação do DCN-PPV/PPV.



Fonte: O Autor

Observa-se que a degradação da cadeia do copolímero ocorre a temperaturas superiores quando comparada ao PPV, a 310 °C em atmosfera não controlada e 498 °C em atmosfera de N₂ ^{[9][10]}. Essa estabilidade térmica adicional de 30 °C em atmosfera não controlada e 2°C em atmosfera de N₂ no copolímero são atribuídas à presença do grupo **CN**, aumentando a resistência térmica do copolímero **DCN-PPV/PPV** quando comparado ao polímero **PPV**.

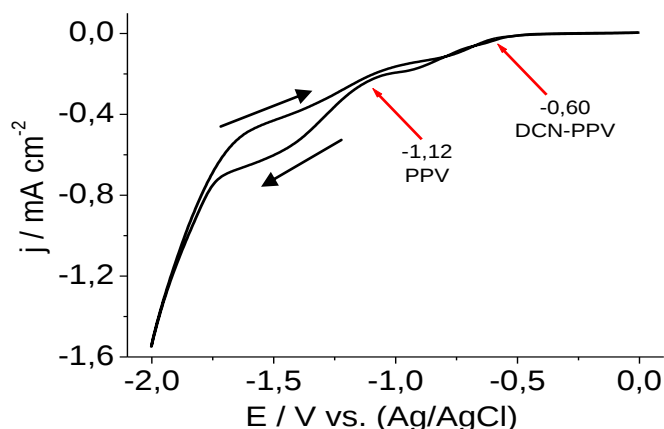
4.1.4. Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica

A caracterização voltamétrica foi realizada no mesmo sistema eletroquímico representado na Figura 3.3, utilizado nas sínteses eletroquímicas. O solvente utilizado foi a **ACN** e como eletrólito de suporte o **TBAPF₄** a 0,1mol.L⁻¹. Utilizou-se um contra eletrodo de grafite, eletrodo de referência de Ag/Ag⁺ e como eletrodo de trabalho o filme do copolímero **DCN-PPV/PPV** sobre substrato de **ITO**. A velocidade de varredura foi de 5 mV.s⁻¹, variando de 0 a 2 V e de 0 a -2 V, sendo o sistema conectado a um potenciostato/galvanostato Autolab **PGSTAT100**.

No processo de redução, nenhuma carga é adicionada ao copolímero até que o potencial aplicado atinja o valor correspondente ao menor estado desocupado da banda de condução, que será preenchida por elétrons conforme o potencial for diminuindo. O oposto é verdadeiro para o processo de oxidação, neste caso, nenhuma carga é removida do copolímero até que o potencial aplicado atinja o valor correspondente ao maior estado ocupado na banda de valência, neste ponto mais elétrons serão retirados com o aumento do potencial. Se ambos os processos forem realizados no mesmo sistema eletroquímico, ou seja, mesmo eletrólito suporte e mesmo eletrodo de referência, então a diferença entre esses dois valores de potencial correspondera ao valor de *banda gap*, **E_g**, o que leva à comparação direta com os valores obtidos de **E_g** pela espectroscopia óptica.

O voltamograma de redução obtido para o copolímero **DCN-PPV/PPV** está na Figura 3.17.

Figura 3.17: Voltamograma de redução do copolímero DCN-PPV/PPV sobre substrato de ITO, em solução de ACN/TBABF₄ 0,1mol.L⁻¹ a uma velocidade de varredura 5 mV.s⁻¹.



Fonte: O Autor

As setas no voltamograma acima indicam dois processos de redução distintos, o primeiro em -0,60 V e o segundo em -1,12V. Atribui-se o processo em -0,60 V a redução de cadeias do **DCN-PPV**, e em -1,12 V a redução de cadeias do **PPV**. Esses dois processos de redução distintos indicam a formação de um copolímero em bloco, constituídos por cadeias do PPV eventualmente ligadas a cadeias do **DCN-PPV**, supostamente devido à diferença na cinética de eliminação do grupo tiolano, devido à presença do grupo **CN**.

Podemos determinar os valores experimentais para os seguintes parâmetros eletrônicos; potencial de ionização (**PI**), afinidade eletrônica (**EA**) e *bandgap* (**Eg**) através da relação empírica entre os potenciais eletroquímicos e o nível de vácuo, propostas por *Brédas et al.*^[11] Para o potencial de redução a equação é dada por:

$$EA = (E'_{red} + 4,4) \text{ eV}$$

Entretanto, os dados de *Brédas et al.* foram obtidos contra um eletrodo de calomelano saturado (**SCE**). Sendo assim, medimos o valor do potencial do eletrodo de referência utilizado nos nossos experimentos contra um eletrodo de **SCE**. O resultado foi que o potencial do eletrodo de referência utilizado tem um potencial de 0,3 V em relação ao **SCE** no mesmo sistema usado para realizar as medidas. Isto pode ser escrito como:

$$E_{(SCE)} = E_{(Ag/AgCl)} - 0,3 \text{ V}$$

$$EA = (E'_{red(SCE)} + 4,4) = [(E'_{red(Ag/AgCl)} - 0,3) + 4,4]$$

Substituindo o valor de E'_{red} , atribuído ao **PPV**, na equação acima obtemos:

$$EA = [(-1,2 - 0,3) + 4,4] ; EA = 2,9 \text{ eV}$$

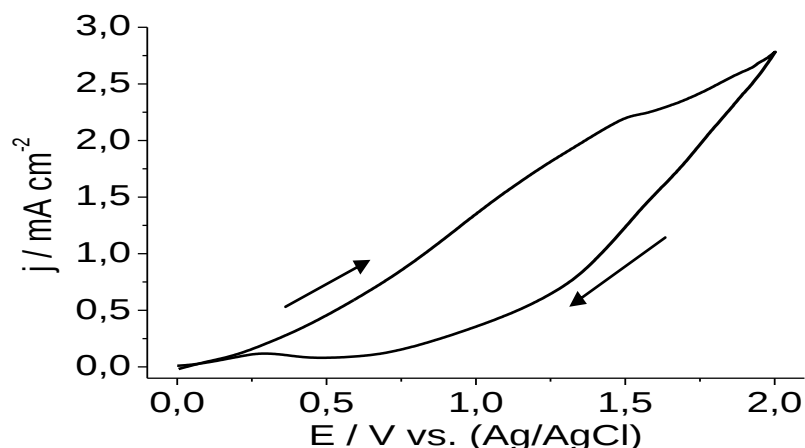
Substituindo o valor de E'_{red} , atribuído ao **DCN-PPV**, na equação acima obtemos:

$$EA = [(-0,60 - 0,3) + 4,4] ; EA = 3,5 \text{ eV}$$

Nota-se um deslocamento do valor de **EA** devido à presença do grupo **CN**, gerando uma estabilização do nível de energia **LUMO**, o que está de acordo com os cálculos teóricos realizados por *Brédas et al.*,^[11] nos quais a inclusão de grupos com natureza π -aceptora (exemplificado pelo grupo (**CN**)) gera uma estabilização dos níveis de energia, sendo o nível **LUMO** o que sofre maior estabilização.

O voltamograma de oxidação obtido para o copolímero **DCN-PPV/PPV** está na Figura 3.18.

Figura 3.18: Voltamograma de oxidação do copolímero DCN-PPV/PPV sobre substrato de ITO, em solução de ACN/TBABF₄ 0,1mol.L⁻¹ a uma velocidade de varredura 5 mV.s⁻¹.



Fonte: O Autor

Do mesmo que na redução, podemos relacionar o potencial de oxidação E'_{ox} com o nível de vácuo através da seguinte equação:

$$IP = (E'_{ox} + 4,4) \text{ eV}$$

Corrigindo para o eletrodo de referência utilizado temos:

$$IP = [(E'_{ox(Ag/AgCl)} - 0,3) + 4,4]$$

Entretanto, diferentemente do voltamograma de redução, o de oxidação não apresenta nenhum processo visível. Este fato foi atribuído ao pequeno tamanho do ânion tetrafluorborato em relação ao seu cátion tetrabutilamonio, já que quando o copolímero é oxidado, devido ao pequeno tamanho do ânion, o mesmo se intercala no filme do copolímero aumentando abruptamente a corrente e impedindo a visualização do processo de oxidação.

Com o valor de **E_g** obtido pela espectroscopia de absorção no UV-Vis (2,38 eV) podemos obter o valor de **IP** indiretamente pela equação a seguir (já que não foi possível visualizar **E'ox**):

$$E_g = IP - EA \quad IP = E_g + EA \quad IP = 2,38 + 3,50 = 5,88 \text{ eV}$$

Quando comparado com o valor de **IP** do **PPV** (5,10 eV) obtido na literatura com o valor de **IP** obtido indiretamente para o copolímero (5,88 eV), notamos novamente a estabilização (diminuição da energia) dos níveis de energia decorrente da presença de grupos π -aceptores proposta pelos cálculos teóricos.

Portanto, o grupo **CN** é responsável por estabilizar os níveis de energia **HOMO** e **LUMO**, resultando em valores menores para **IP** e **EA**, significando uma menor barreira de energia na interface metal/polímero em dispositivos contendo este copolímero como camada ativa.

4.2. Estudo Voltamétrico dos Processos de Eletropolimerização

A preparação dos polímeros polifluoreno (**PF**) e polibenzofluoreno (**PBF**) descritos por esta rota de eletropolimerização em meio de **ACN** e **TBABF₄** seguiu a seguinte sequência: **a)** Obtenção de medidas de voltametria cíclica de um eletrodo de ouro de 1cm² de área, e também um eletrodo de **ITO** de 1cm² de área em meio reacional contendo apenas o monômero de partida de cada polímero, **b)** Em meio contendo o monômero de partida de cada polímero e nanopartículas de **TiO₂**, **c)** Em meio contendo o monômero de partida de cada polímero e nanopartículas de **ZnO**, a fim de caracterizar os processos de transferência de carga que ocorrem durante a eletropolimerização. Então foram realizadas a separação, purificação e caracterização dos polímeros formados.

A preparação dos polímeros poli-*p*-fenileno (**PPP**), politiofeno (**PT**) e o copolímero (**PPP/PT**) através da rota de eletropolimerização em meio do solvente Trifluoreto de Boro Dietil Eterato **BFEE** seguiu a seguinte sequência: **a)** Obtenção de medidas de voltametria cíclica em eletrodos de ouro, ITO e platina de 1cm² de área cada, em meio reacional contendo apenas o monômero de partida de cada polímero, **b)** Em meio contendo o monômero e adição de 1% de água como eletrólito e catalisador. Por fim foi feita a caracterização dos polímeros formados.

4.2.1. Estudos de Síntese Eletroquímica do Polifluoreno (PF)

Os perfis voltamétricos obtidos, apresentados na Figura 3.19(a)(b), mostram o crescimento do filme polimérico de **PF** sobre diferentes eletrodos em meio de **ACN** como solvente e **TBABF₄** como eletrólito suporte. Pode-se observar a comparação do perfil voltamétrico do **PF** puro e após a adição de nanopartículas de óxidos de **TiO₂** e **ZnO** separadamente.

A formação do filme polimérico de **PF** puro em eletrodo de ouro (**Au**) inicia-se em um valor de aproximadamente 1,5V de potencial de pico de oxidação (**E_{pa}**)^{[12][13]} e tem uma corrente de formação (**I_{pa}**) que diminui pouco ao longo dos ciclos indicando que o filme formado é pouco espesso, ao passo que após a adição de nanopartículas de **TiO₂** e formação de uma suspensão estável, o pico de oxidação tem um valor de potencial (**E_{pa}**) para formação do **PF** reduzido para cerca de 1,3V e a corrente de formação (**I_{pa}**) é reduzida de forma mais pronunciável do 1º ao 5º ciclo indicando a formação de um filme polimérico mais espesso logo nos primeiros ciclos. Os mesmos fatores foram observados com a adição de nanopartículas de **ZnO**, Figura 3.20, onde o (**E_{pa}**) para a formação do **PF** em suspensão destas partículas foi de 1,25V com (**I_{pa}**) decaindo de forma mais rápida quando comparado ao mesmo fator do **TiO₂**. O conjunto de fatores relacionados a adição de nanopartículas de **TiO₂** e **ZnO** como deslocamento do (**E_{pa}**) e redução pronunciável na (**I_{pa}**) deste polímero indicam uma possível catalise do processo eletropolimerização do **PF** sobre o substrato de **Au**.

Figura 3.19: Voltamogramas cíclicos da formação do PF sobre eletrodo de Au a 30 mV.s⁻¹, (a) utilizando solução de 0,1 mol.L⁻¹ de TBABF₄ em ACN, (b) 0,1 mol.L⁻¹ de TBABF₄ em ACN e 0,01mol.L⁻¹ de TiO₂.

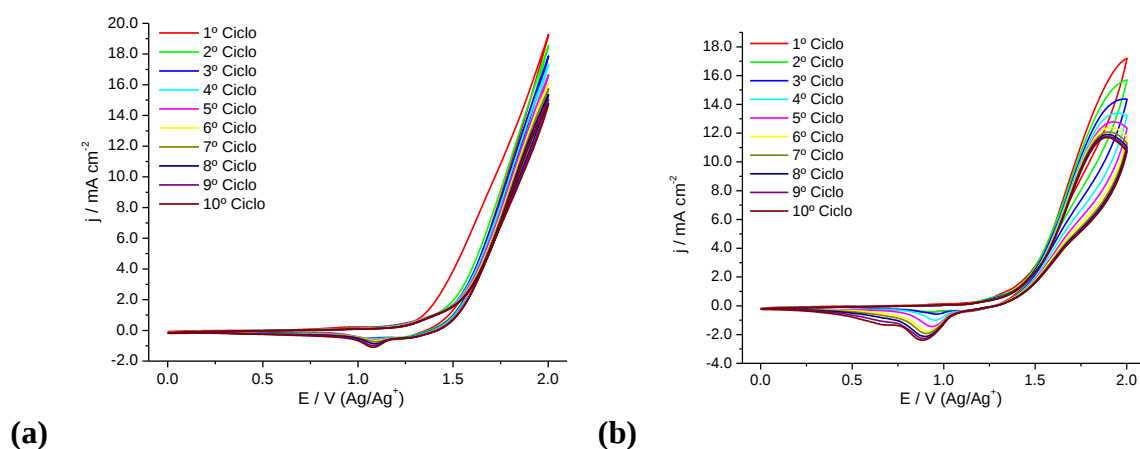
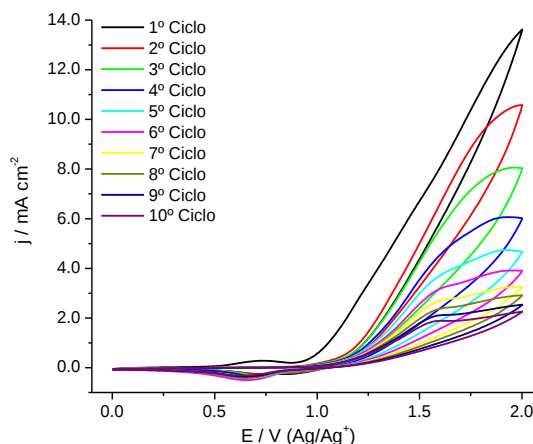


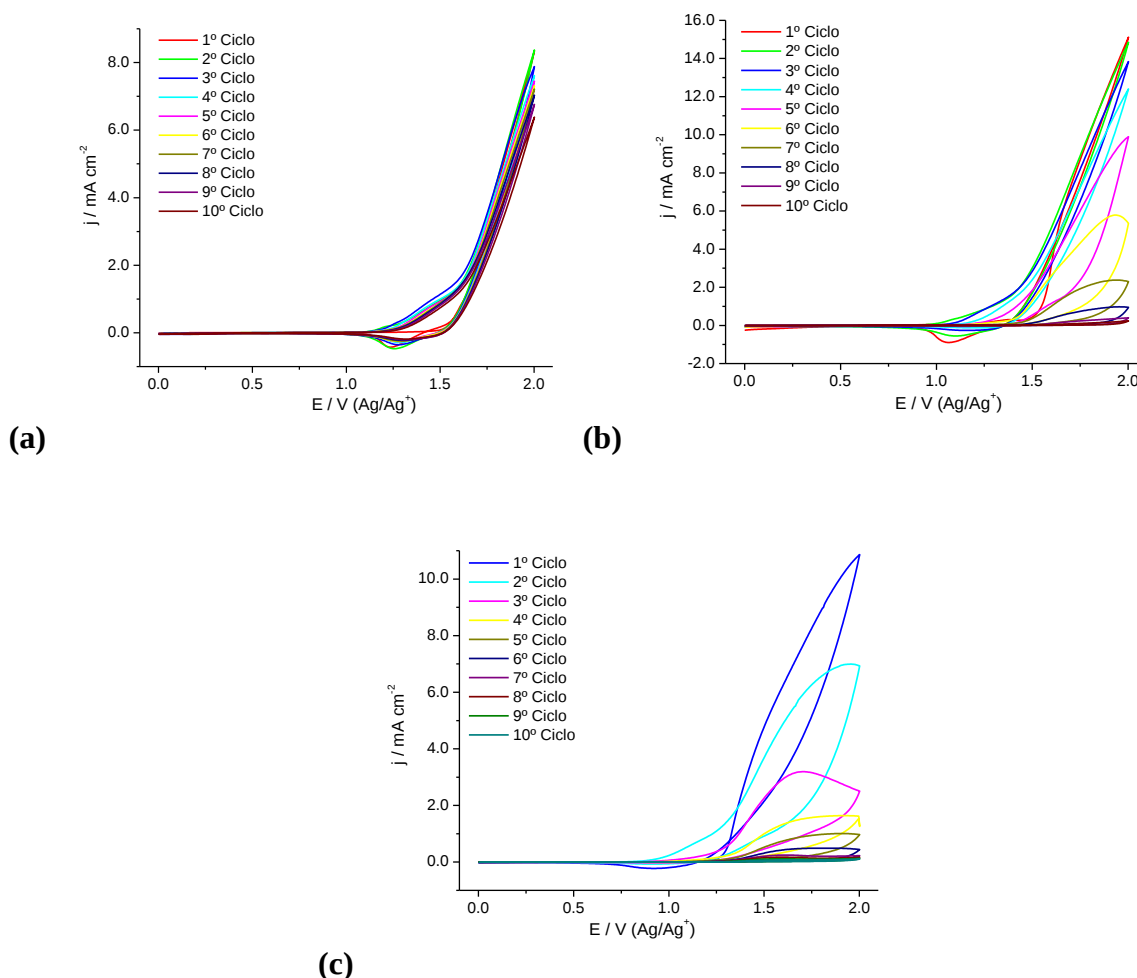
Figura 3.20: Voltamogramas cíclicos da formação do PF sobre eletrodo de Au a 30 mV.s^{-1} , em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO.



Fonte: O Autor

O perfil voltamétrico para o processo de polimerização do **PF** puro em eletrodo de **ITO**, Figura 3.21, tem pico de potencial de oxidação (**E_{pa}**) em aproximadamente 1,25V e tem uma corrente de formação (**I_{pa}**) que diminui pouco ao longo dos ciclos de forma corresponde ao eletrodo de **Au**, formando um filme pouco espesso. Após a adição de nanopartículas de **TiO₂** e formação de uma suspensão estável, o (**E_{pa}**) do **PF** sobre **ITO** tem o seu valor reduzido para 1,1V e a (**I_{pa}**) é reduzida rapidamente ao longo dos 10 ciclos formando um filme mais espesso sobre o substrato. Observou-se que, com a adição de nanopartículas de **ZnO**, onde o potencial para a formação do **PF** em suspensão destas partículas foi de 1,25V com a (**I_{pa}**) decaindo de forma mais rápida quando comparado ao mesmo fator do **TiO₂**. O conjunto de fatores relacionados a adição de nanopartículas de **TiO₂** e **ZnO**, como deslocamento do potencial de pico de oxidação e redução pronunciável na corrente de formação deste polímero, indicam uma possível catalise do processo eletropolimerização do **PF** sobre o substrato de **ITO**.

Figura 3.21: Voltamogramas cíclicos da formação do PF sobre eletrodo de ITO a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF₄ em ACN, (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de TiO₂, (c) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO.



Fonte: O Autor

4.2.2. Síntese do Polibenzofluoreno (PBF)

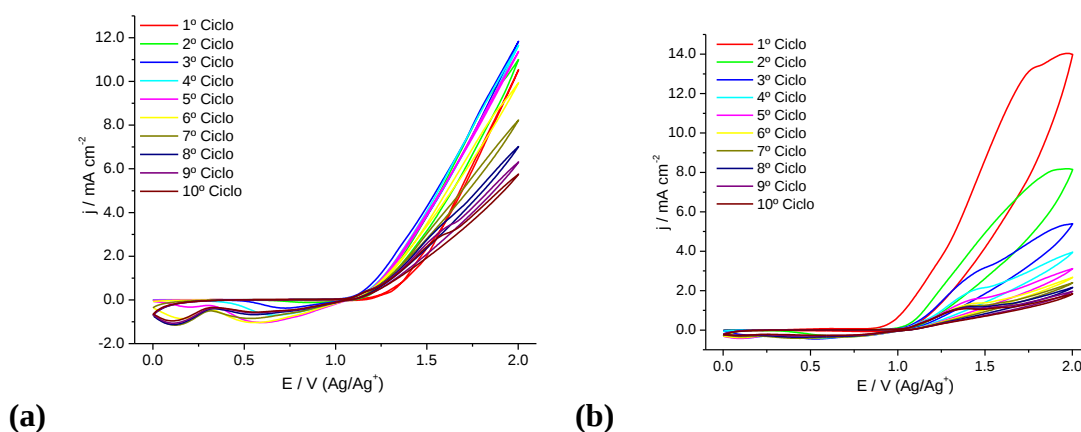
O processo de formação do **PBF** é semelhante ao descrito para **PF**, tendo em vista a similaridade estrutural dos monômeros precursores e o sistema eletroquímico montado.

O perfil voltamétrico de formação do **PBF** puro em eletrodo de **Au** mostrado na Figura 3.22 indica que o pico de potencial de oxidação (**E_{pa}**) inicia-se em 1,25V, com decaimento gradativo da corrente de formação do 1º ao 10º ciclo para esse sistema.

As medidas de voltametria para formação do **PBF** em meio de nanopartículas de **ZnO**, apresentado na Figura 3.22, revela a alteração no perfil voltamétrico para polimerização do **PBF** na presença de **ZnO**, o (**E_{pa}**) inicia-se em um valor de potencial de 1,0V e a corrente de pico anódico é reduzida de forma mais pronunciável do 1º ao 5º ciclo do que observado

para o sistema sem o **ZnO**. Isto indica a formação de um filme mais espesso devido a sua resistividade relacionado a queda da corrente de pico do potencial de oxidação. A redução de 0,25V do (**E_{pa}**) acompanhado da queda de corrente (**I_{pa}**) é indico da ocorrência de um processo catalítico na síntese do **PBF** neste sistema **Au/ZnO**.

Figura 3.22: Voltamogramas cíclicos da formação do PBF sobre eletrodo de Au a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF₄ em ACN, (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF₄ em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO.



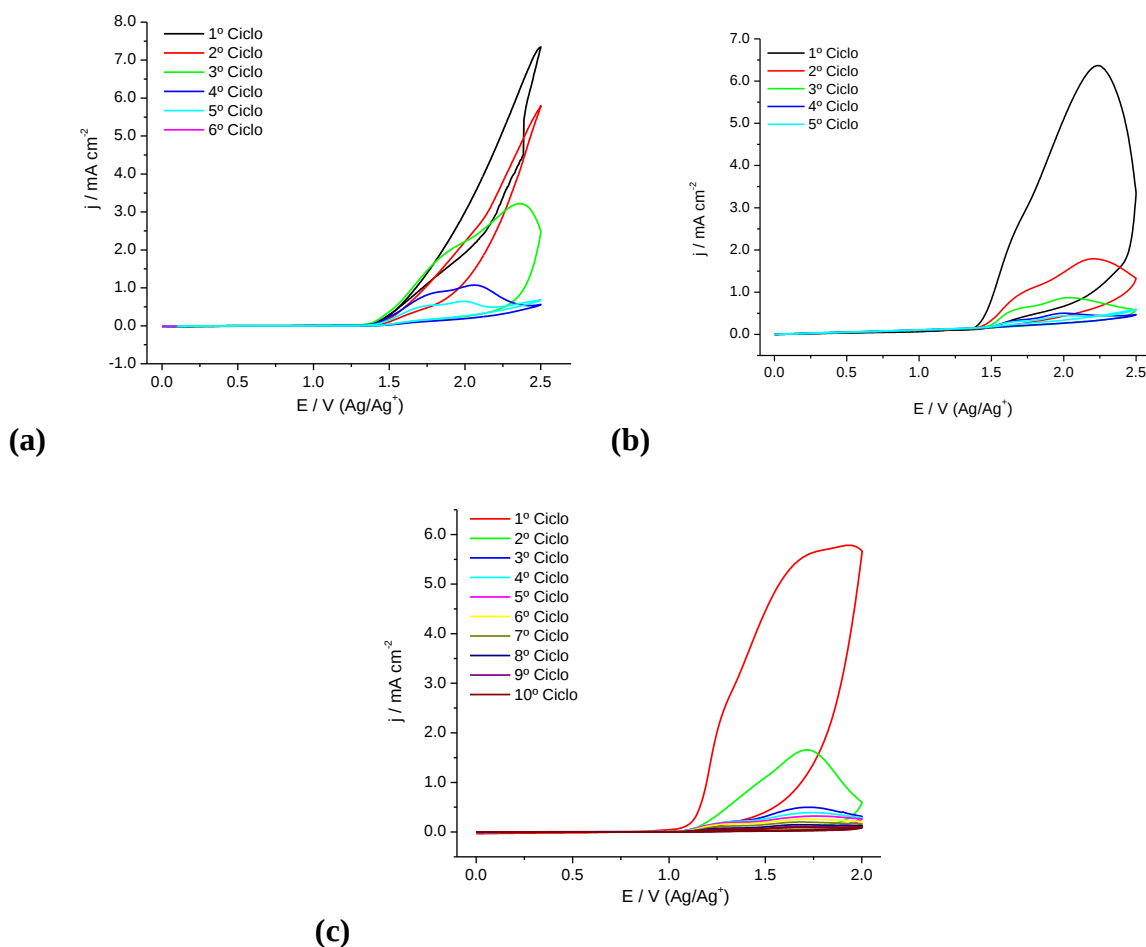
Fonte: O Autor

Durante a varredura de potencial para o processo de polimerização do **PBF** puro, o perfil voltamétrico obtido em eletrodo de **ITO** apresentado na Figura 3.23, tem pico de potencial de oxidação (**E_{pa}**) em aproximadamente 1,55V e tem uma corrente de formação (**I_{pa}**) que diminui consideravelmente ao longo dos ciclos, alterando o perfil voltamétrico do processo de formação do polímero.

Na síntese do **PBF** após a adição de **TiO₂** e formação de uma suspensão estável, o (**E_{pa}**) do **PBF** sobre **ITO** tem seu valor de potencial inalterado, porém o perfil voltamétrico é alterado e o valor da (**I_{pa}**) é reduzido rapidamente do 1º para o 2º, ciclo evidenciando a formação de um filme mais espesso sobre o substrato.

O processo de polimerização do **PBF** em meio de uma suspensão de nanopartículas de **ZnO**, Figura 3.23(c), apresentou um pico de potencial de oxidação iniciando-se em 1,2V com a (**I_{pa}**) do 1º para o 2º ciclo reduzindo de forma proporcional ao que foi observado em meio de **TiO₂**. A redução do (**E_{pa}**) de 1,55V do **PBF** puro para o (**E_{pa}**) de 1,2V do **PBF** em meio de **ZnO**, e redução pronunciável na corrente de formação neste sistema, indicam uma possível catálise do processo eletropolimerização do **PF** sobre o substrato de **ITO**. Não foi verificado alteração do (**E_{pa}**) no sistema contendo **TiO₂**.

Figura 3.23: Voltamogramas cíclicos da formação do PBF sobre eletrodo de ITO a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF_4 em ACN, (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF_4 em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de TiO_2 , (c) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF_4 em ACN e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZnO .



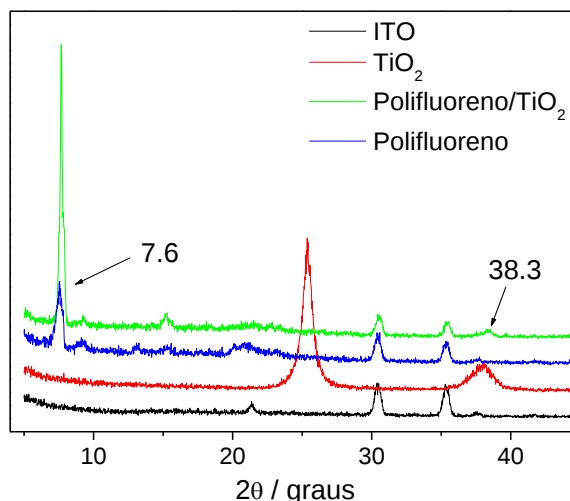
Fonte: O Autor

4.2.3. Caracterização por Difração de Raios X (DRX) DO PF E PBF.

Nas últimas décadas foram identificadas algumas fases distintas em polifluorenos, onde destacam-se uma fase vítrea desordenada como a (fase- α) e uma cristalina organizada (fase- β) composta por uma cadeia planar do polímero. A presença da fase- β em filmes finos, pode ser obtida por meio de tratamento térmico e de vapor dos filmes depositados, ou variando o solvente a partir do qual o filme é feito por *spin-cast*. Significativamente, a fração da fase- β nos polímeros pode afetar a geração de *polarons* e *éxcitons*, bem como a eficiência quântica de fotoluminescência. Estes resultados indicam que o controle sobre a conformação é importante para a otimização do desempenho destes polímeros.

A formação da fase- β a partir da síntese eletroquímica com deposição *in situ* do filme polimérico foi verificada pela presença do pico característico desta fase- β ^[14] no padrão de DRX de ângulo rasante centralizado em $2\theta=7.6^\circ$ (Figura 3.24). Com base nos padrões de DRX ainda pode-se verificar a presença de nanopartículas nos filmes poliméricos com pico centrado em $2\theta=38.3^\circ$.

Figura 3.24: Difratoograma de Raios X dos materiais: (—) ITO, (—) TiO_2 , (—) PF, (—) PF/ TiO_2 .



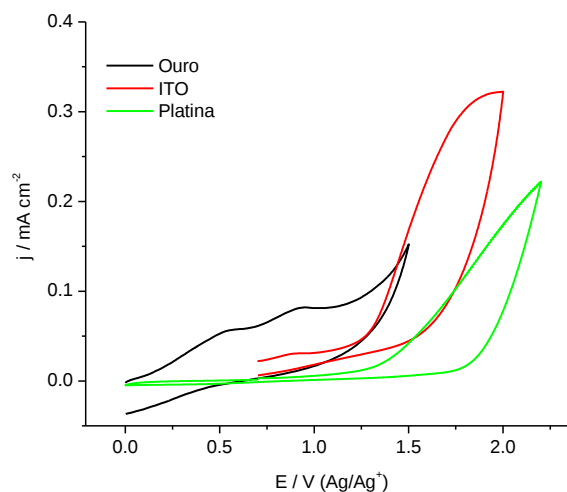
Fonte: O Autor

4.2.4. Caracterização Voltamétrica da Síntese do Policianotiofeno

Na busca pela obtenção de um polímero contendo o grupo CN ligado em sua estrutura e que pudesse contornar as sínteses de bromação como no caso do PPV, foi proposta a síntese a partir de um derivado do Tiofeno, o 3-cianotiofeno, em meio de ACN e TBABF_4 através de uma varredura anódica.

O perfil voltamétrico obtido na tentativa de síntese eletroquímica do policianotiofeno (PCNT), ilustrado na Figura 3.25, mostra o comportamento do monômero 3-cianotiofeno em três eletrodos (ouro, platina e ITO). Durante a varredura de potencial não foi observado a formação de filme polimérico em nenhum dos eletrodos, apenas pode-se constatar a atividade eletroquímica do monômero.

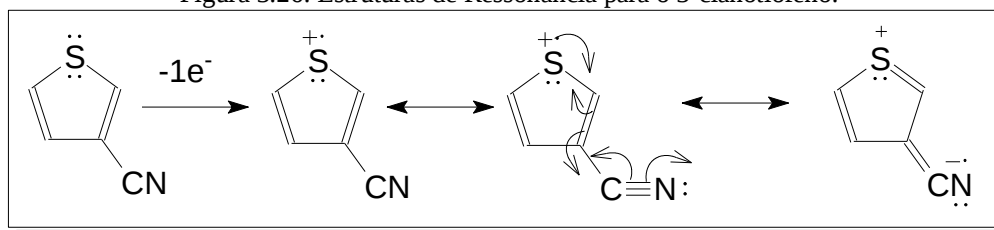
Figura 3.25: Voltamogramas cíclicos da formação do PCNT sobre eletrodo de ITO, Au e Pt a 30 mV.s^{-1} , utilizando solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de TBABF_4 em ACN.



Fonte: O Autor

O objetivo de inserção do grupo CN na estrutura visa à preparação de um polímero com propriedades eletrônicas melhoradas, estabilizando os níveis de energia dos orbitais moleculares LUMO e HOMO, diminuindo a energia do orbital molecular LUMO (o mais afetado) e assim a reduzindo a barreira de injeção de elétrons para estes materiais, como citado no trabalho de J.R. GARCIA^[3]. Entretanto, esta inserção levou a uma reestabilização do monômero durante o processo de eletro oxidação. O processo de estabilização da carga gerada pós oxidação, como ilustrado na Figura 3.26, faz com que o monômero não fique com o elétron desemparelhado sobre o átomo de carbono vizinho ao enxofre, que é a posição específica para a propagação da polimerização. Dessa forma, a ideia de produzir um polímero com grupo CN ligado ao anel aromático através da varredura anódica tornou-se inviável.

Figura 3.26: Estruturas de Ressonância para o 3-cianotiofeno.



Fonte: O Autor

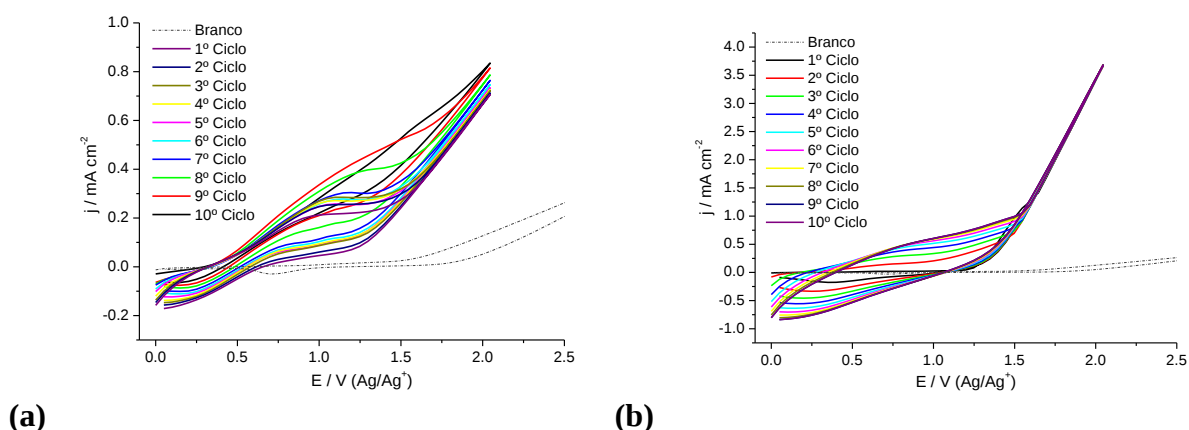
4.2.5. Sínteses Eletroquímicas em BFEE

A preparação dos polímeros Poli-*p*-fenileno (**PPP**) do politiofeno (**PT**) e do copolímero formado por eles (**PPP/PT**) em meio de **BFEE** puro e **BFEE** com adição de 1% de água destilada, foi realizada através do método potenciodinâmico, com a varredura de potencial anódico realizada entre 0 e 2V. Foi realizada a adição de água ao sistema para que ela atue como eletrólito e catalisador. Os polímeros foram caracterizados através de espectroscopia RAMAN.

4.2.6. Síntese do Poli-*p*-fenileno PPP

A Figura 3.27 mostra o comportamento eletroquímico do benzeno em meio de **BFEE** puro(**A**) e com a adição de 1% de água destilada (**B**), quando submetido a uma varredura de potencial entre 0 e 2V. O perfil voltamétrico obtido em eletrodo de **Au** mostra um comportamento semelhante para o benzeno em **BFEE** puro e na presença de água. Durante a varredura de potencial nota-se que os processos de oxidação em ambos os sistemas. O potencial de pico de oxidação **E_{pa}** inicia-se em 0,5V e a corrente de pico cresce do 1º ao 10º ciclo^[5]. No sistema com adição de 1% de água^[15] há um forte aumento de corrente acima de 1,5V, indicando a decomposição da solução.

Figura 3.27: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP sobre eletrodo de Au a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de BFEE, (b) BFEE com 1% de água.

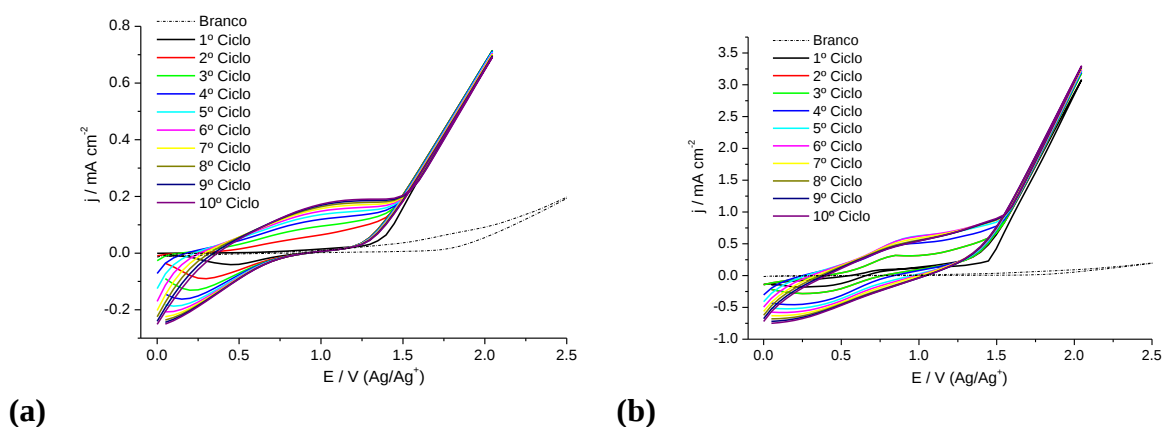


Fonte: O Autor

O perfil voltamétrico obtido em eletrodo de **Pt** e **ITO** apresentados nas Figuras 3.28 e 3.29 são muito semelhantes ao obtido em **Au**, com a corrente de pico crescendo do 1º ao 10º

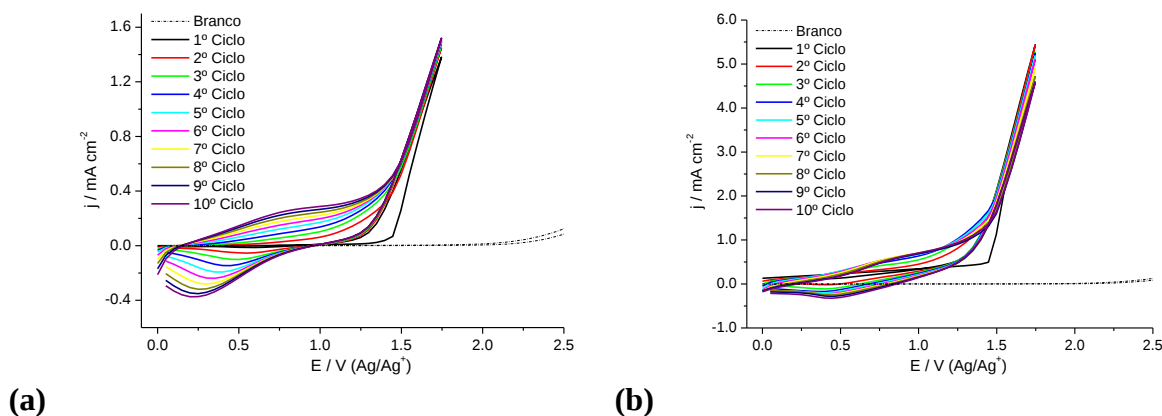
ciclo, e com forte aumento da corrente de pico após o potencial de 1,5V. Um fator importante que deve ser considerado para os três eletrodos neste sistema de **BFEE** e água, é a amplificação da corrente de pico, que ficou em torno de 4 vezes maior para todos, mostrando que a resistência à transferência de carga ficou reduzida com a presença catalítica da água como eletrólito.

Figura 3.28: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP sobre eletrodo de Pt a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de BFEE, (b) BFEE com 1% de água.



Fonte: O Autor

Figura 3.29: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP sobre eletrodo de ITO a 30 mV.s^{-1} , (a) utilizando solução de BFEE, (b) BFEE com 1% de água.



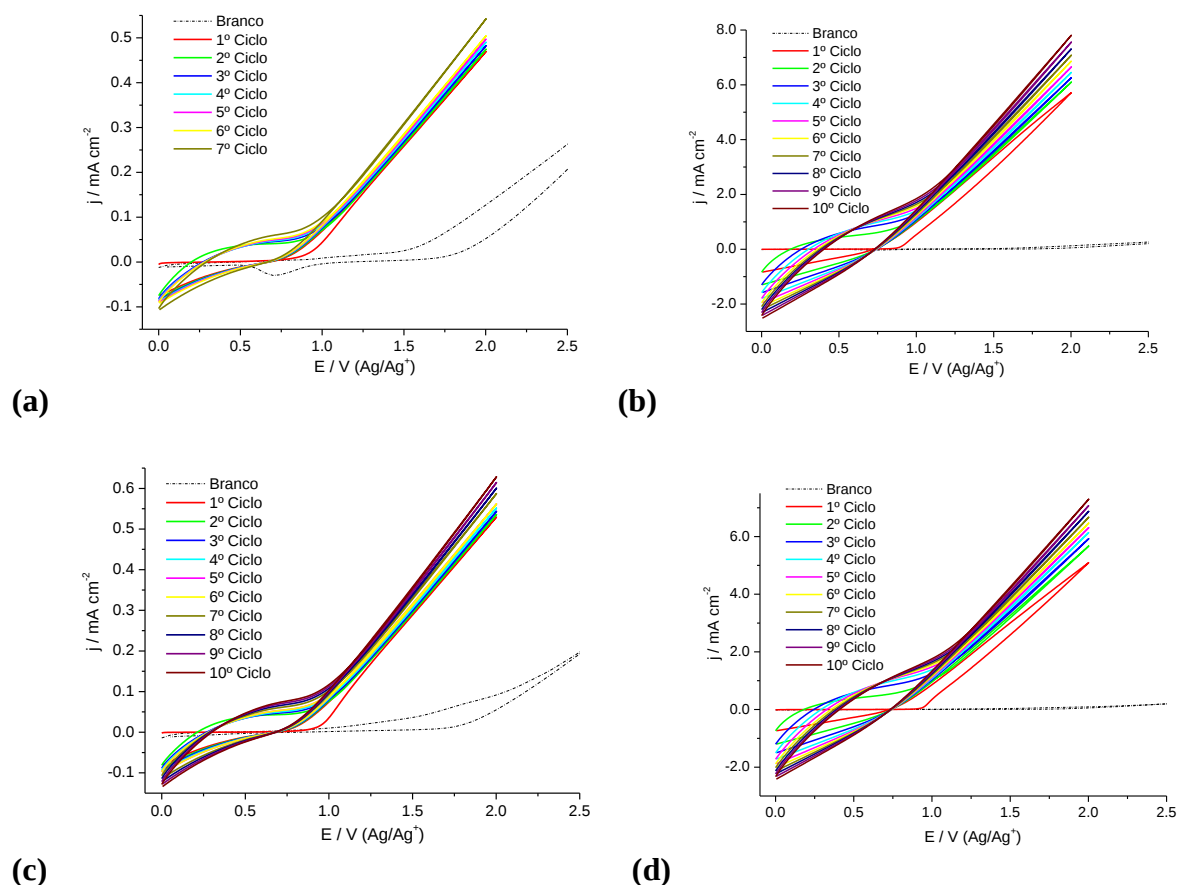
Fonte: O Autor

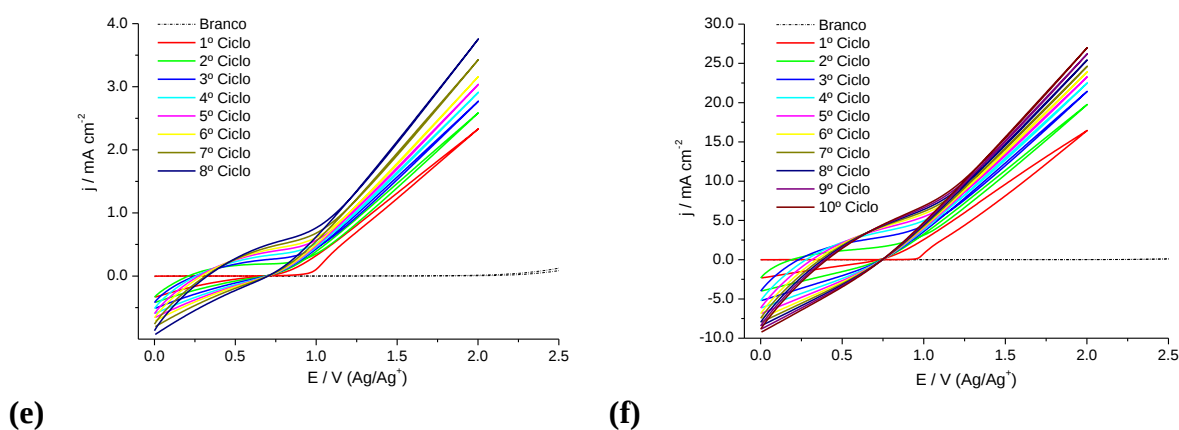
4.2.7. Síntese do Politiofeno PT

Os voltamogramas cíclicos de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de tiofeno em **BFEE** puro e **BFEE** com 1% de água destilada, sobre diferentes eletrodos, são mostrados na Figura 3.30. Como pode

ser observado, o perfil voltamétrico para todos os sistemas (**a,b,c,d,e,f**) são muito semelhantes: no início da varredura de potencial nota-se a formação de uma película fina e escura na superfície do eletrodo em torno de 0,30V; após 1,0V o filme torna-se espesso e de cor preta^[16]. Observou-se que a corrente de pico cresce do 1º ao último ciclo, em todos os sistemas, e que nos sistemas contendo água o valor da corrente de pico aumentou em cerca de dez vezes. Este efeito na polimerização do **PT** corresponde ao dobro que observado para o **PPP**. O efeito pode ser atribuído à estrutura dos monômeros. Com o aumento da força iônica do solvente com a adição de água, a estrutura do tiofeno é melhor estabilizada por apresentar maior momento de dipolo devido ao seu heteroátomo de enxofre.

Figura 3.30: Voltamogramas cíclicos da formação do PT a 30 mV.s^{-1} (a) sobre eletrodo de Au utilizando solução de BFEE, (b) Au, BFEE com 1% de água, (c) sobre eletrodo de Pt em solução de BFEE, (d) Pt, BFEE com 1% de água, (e) sobre eletrodo de ITO em solução de BFEE, (f) ITO, BFEE com 1% de água.





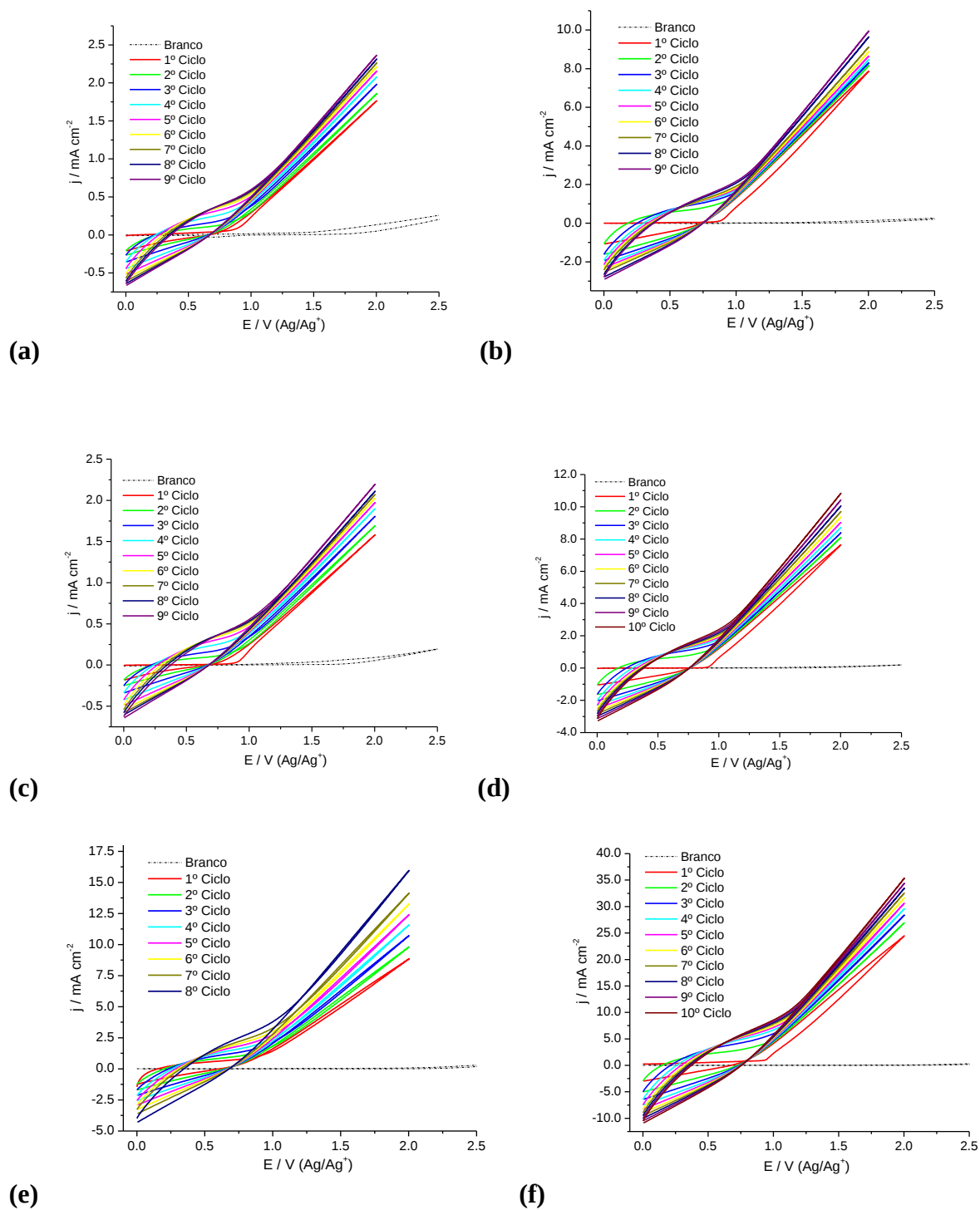
Fonte: O Autor

4.2.8. Síntese do Copolímero (PPP/PT)

Buscando-se a preparação de um copolímero formado entre os polímeros Poli-*p*-fenileno (**PPP**) e politiofeno (**PT**) utilizou-se os mesmos sistemas para síntese formados pelo solvente **BFEE** puro, e **BFEE** com adição de 1% de água destilada. Realizou-se a varredura de potencial anódico em presença dos dois monômeros misturados na proporção de 0,0005 mol L⁻¹ de benzeno e 0,0005 mol L⁻¹ de tiofeno. Os polímeros foram caracterizados através de espectroscopia RAMAN.

Como mostrado para o politiofeno **PT**, os voltamogramas mostrados na Figura 3.31 para o copolímero **PPP/PT** apresentou o mesmo comportamento para todos os sistemas e eletrodos. A corrente de pico cresce a partir do primeiro ciclo, porém o potencial de pico anódico **E_{pa}** inicia-se em 0,35V e o forte aumento da corrente tem início em 1,2V. Estes valores são intermediários entre os valores de potencial encontrados para o **PT** (0,3 e 1,0V) e o **PPP** (0,5 e 1,5V), respectivamente, o fato pode ser um indicio de que a copolimerização está ocorrendo, uma vez que seu **E_{pa}** foi modificado. Observou-se também que, de forma idêntica ao ocorrido nos sistemas contendo a água destilada como agente dopante para as polimerizações isoladas na copolimerização neste sistema houve o crescimento da corrente de pico em fator em torno de 3 a 5 vezes maior.

Figura 3.31: Voltamogramas cíclicos da formação do PPP/PT a 30 mV.s^{-1} (a) sobre eletrodo de Au utilizando solução de BFEE, (b) Au, BFEE com 1% de água, (c) sobre eletrodo de Pt em solução de BFEE, (d) Pt, BFEE com 1% de água, (e) sobre eletrodo de ITO em solução de BFEE, (f) ITO, BFEE com 1% de água.

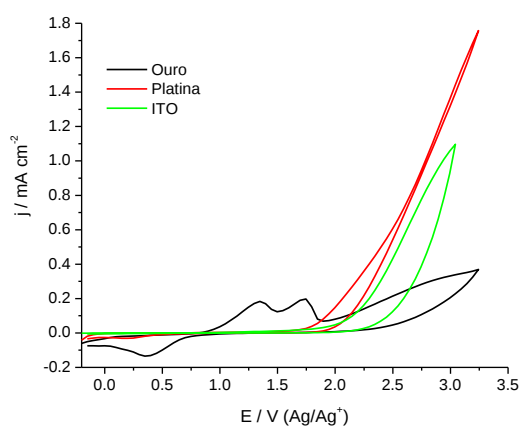


Fonte: O Autor

4.2.9. Caracterização Voltamétrica da Síntese do Poli-*p*-dicianofenileno (DCN-PPP)

Os perfis voltamétricos obtidos, apresentados na Figura 3.32, mostram o comportamento do monômero 1,4-dicianobenzeno no sistema eletroquímico. Apesar de serem observados picos de potencial de oxidação para os três eletrodos (ouro, platina e ITO), não foi obtido o crescimento do filme polimérico, semelhante ao que foi observado no 3-cianotiofeno.

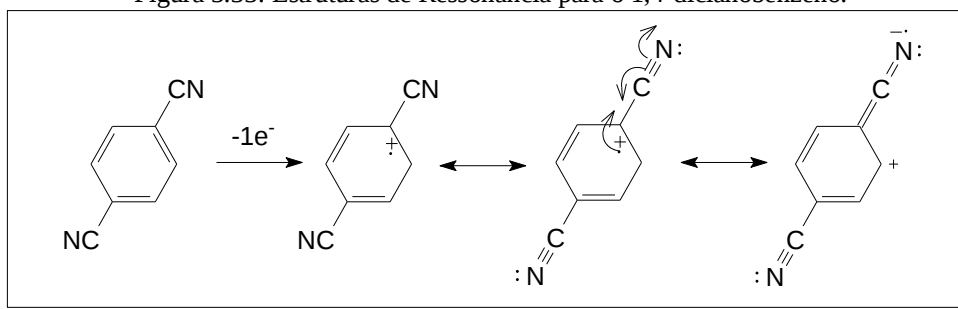
Figura 3.32: Voltamogramas cíclicos da formação do DCN-PPP sobre eletrodo de ITO, Au e Pt a 30 mV.s^{-1} , utilizando solução de BFEE.



Fonte: O Autor

O perfil visualizado deve-se à oxidação dos monômeros, sendo posteriormente estabilizados através do mesmo mecanismo que o demonstrado na Figura 3.33, uma vez que este grupo CN, tendo um forte poder elétron retirador ligado ao anel aromático, faz com que ele fique com uma menor densidade eletrônica e dificulta a oxidação do anel, consequentemente compromete o mecanismo de polimerização proposto através da técnica de varredura anódica.

Figura 3.33: Estruturas de Ressonância para o 1,4-dicianobenzeno.

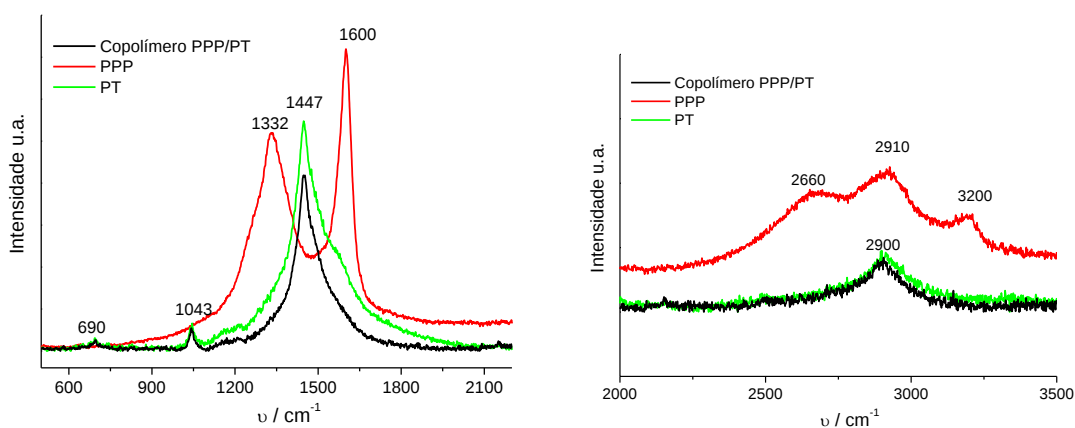


Fonte: O Autor

4.2.10. Caracterização dos Polímeros PPP, PT e do Copolímero (PPP/PT) por Espectroscopia Raman

Na técnica de espalhamento Raman, uma radiação (geralmente no visível ou ultravioleta) interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. Consequentemente a espectroscopia Raman permite obter informações sobre algumas propriedades físicas, particularmente aquelas relacionadas com as frequências vibracionais, como, sobre as propriedades estruturais dos filmes poliméricos obtidos sobre eletrodos de **ITO**. Realizou-se medidas de espectroscopia Raman excitando as amostras com um laser em 532nm cujos espectros obtidos estão organizados na Figura 3.34.

Figura 3.34: Espectroscopia Raman dos polímeros PPP, PT e do copolímero PPP/PT.



Fonte: O Autor

A Figura 3.34 nos permite identificar as ligações típicas das cadeias do filme de **PT** citadas na literatura ^{[16][17]}. Com exceção do modo vibracional **C-C** (1447cm^{-1}) no plano, as outras intensidades do modo Raman são fracas. O modo vibracional (690cm^{-1}) é atribuído a vibração de deformação do anel (fora do plano), o qual pode indicar distorções não coplanares na estrutura e torções da cadeia. O modo vibracional em 1043cm^{-1} é atribuído à vibração da ligação **C-H** assimétrica no plano, e vibração simétrica **C-H** no plano em 2900cm^{-1} . O modo vibracional em 1545cm^{-1} que aparece como um ombro acoplado a banda em (1447cm^{-1}) segundo o trabalho de *Vardeny et. al* ^[18] é atribuído a defeitos estruturais.

O Espectro Raman para o filme de **PPP** representado também na Figura 3.34, é composto por dois modos vibracionais muito intensos, um modo de frequência na região de

1200 a 1350cm^{-1} que corresponde ao movimento da estrutura principal **C-C** com pico em 1332cm^{-1} que é o modo principal de estiramento **C-C** da unidade monomérica do benzeno. O modo de estiramento entre os anéis de benzeno corresponde ao valor de 1600cm^{-1} . Na região de alta frequência 2500 a 3300cm^{-1} pode-se observar três bandas principais 2660, 2910, 3200cm^{-1} que correspondem a vibração simétrica de **C-H** no plano^[19].

O Espectro Raman do Copolímero **PPP/PT** não tem apresenta diferença significativa entre o espectro do **PT**, com exceção do desaparecimento do modo vibracional que aparecia como forma de ombro localizado em 1545cm^{-1} atribuído a defeitos estruturais. Acredita-se que pelo fato do potencial de pico anódico do **PT** (0,3V) ser inferior ao do **PPP** (0,5V), a formação do filme polimérico do PT é preferencial, porém houve uma pequena modificação estrutural, ou correção de defeitos, observada através do desaparecimento do modo vibracional em 1545cm^{-1} . Este fato pode estar relacionado à possível inserção de monômeros de benzeno na estrutura do tiofeno. Porém, não se pode afirmar através desta técnica de caracterização que houve a formação de um copolímero. A possibilidade de formação de copolímero em blocos ou alternado eram as possibilidades, porém não há dados que comprovem essas formação.

5. Conclusões Parciais - Capítulo 3

Síntese Química do Copolímero (DCN-PPV/PPV) Precursor Solúvel

1- O copolímero contendo as unidades de DCN-PPV e PPV foi obtido através desta rota como pode-se verificar através da análise de FTIR, com conversão térmica total do em 250°C , sendo que, os polímeros convertidos sob vácuo devem conter menos defeitos ao longo da cadeia e, portanto, apresentarem um maior grau de conjugação, o que deverá facilitar a difusão dos transportadores de carga na cadeia polimérica. Os defeitos gerados nos polímeros convertidos em atmosfera não controlada são devido a oxidação e geração de grupos carbonila.

2- O (DCN-PPV/PPV), de acordo com os dados de UV-Vís, apresenta um *band gap* (**E_g**) óptico de 2,38eV, que é menor do que o (**E_g**) do PPV puro de 2,51 eV, mostrando a influência do grupo CN na estrutura polimérica.

3- Através da caracterização eletroquímica deste copolímero pode-se determinar os valores de potencial de Ionização (PI) e a afinidade eletrônica (EA), que são uma comparação direta do HOMO e LUMO, respectivamente, sendo eles EA 3,5eV e IP 5,88eV. Quando

comparados ao PPV puro (EA 2,9eV, e IP 5,10 eV), nota-se a estabilização de ambos os níveis decorrentes da presença do grupo CN no copolímero.

Estudos de Síntese Eletroquímica do Polifluoreno (PF), Polibenzofluoreno (PBF) e policianotiofeno (PCNT)

1- O PF foi sintetizado através da varredura de potencial anódico, onde apenas em ACN e TBABF₄, sobre eletrodo de ouro, apresentou um potencial de pico de oxidação de 1,5V. Na presença de uma suspensão de nanopartículas de TiO₂, o potencial foi reduzido para 1,3V, e na presença de suspensão de nanopartículas de ZnO o potencial obtido foi de 1,25V. A redução do potencial de formação do PF nestes diferentes sistemas eletrolíticos mostra um possível efeito catalítico na presença destes óxidos metálicos. Sobre eletrodo de ITO, os potenciais de formação foram respectivamente, em apenas ACN/TBABF₄: 1,25V, na presença de TiO₂: 1,1V, e na presença de ZnO: 1,25V. Em todos os casos a corrente de formação decai rapidamente na presença de nanopartícula dos óxidos metálicos.

2- Para o PBF, o potencial de pico de oxidação foi de 1,25V sobre eletrodo de ouro em apenas ACN/TBABF₄, e na presença de nanopartículas de ZnO o potencial de formação foi de 1,00V, com queda acentuada de corrente de pico do 1º ao 10º ciclo, indicando a possibilidade de atuação de um efeito catalítico no processo de polimerização. Em eletrodo de ITO o pico de potencial de oxidação do PBF puro foi de 1,55V. Em meio de uma suspensão de TiO₂ o pico de potencial não foi alterado, porém o perfil voltamétrico foi alterado, com diminuição da corrente de pico. Na presença de uma suspensão de ZnO, o potencial de formação do PBF sofre redução para 1,20V, evidenciando mais uma vez a possível atuação do mecanismo catalítico.

3- As análises de caracterização por DRX revelaram que foi obtido, sem qualquer tratamento térmico ou de precipitação, a formação da fase-β no PF e PBF. A presença desta fase cristalina nos derivados do Fluoreno vem sendo estudada intensivamente, devido à significativa otimização no desempenho fotoelétrico destes polímeros.

4- Não foi possível obter o policianotiofeno (PCNT), pois a presença do grupo CN na estrutura do monômero faz com que durante a sua oxidação seja gerado uma espécie estável para esta molécula, através do processo de estabilização de carga intrínseco do grupo CN, inviabilizando a polimerização através da oxidação deste monômero.

Sínteses eletroquímicas em BFEE

1- A formação do poli-*p*-fenileno (PPP) em meio de BFEE mostrou um perfil voltamétrico semelhante para polimerização sobre todos os eletrodos (Au, Pt, ITO), iniciando-se a oxidação em torno de 0,5V, e após 1,5V só é observada a decomposição da solução. A adição de 1% de água ao sistema fez com que a corrente de pico aumentasse de 3 a 5 vezes, melhorando a eficiência do processo.

2- O estudo voltamétrico para a síntese do politiofeno (PT) utilizando o solvente BFEE, da mesma forma que para o PPP, mostrou o comportamento semelhante em todos os eletrodos, com alterações em relação ao potencial de pico de oxidação, que foi de 0,3V, e a decomposição da solução que se iniciou em 1,0V. Após a adição de 1% de água a corrente de pico foi aumentada em até 10 vezes.

3- O copolímero PPP/PT não foi sintetizado, segundo os dados de espectroscopia RAMAN do filme depositado sobre o eletrodo de ITO, onde só é observado os picos absorção dos modos vibracionais dos grupos presentes no PT. Através do perfil voltamétrico pode-se definir que o potencial de pico de oxidação do polímero neste sistema é de 0,35V, valor muito próximo ao do PT isoladamente, prevalecendo a formação deste.

4- O poli-*p*-dicianofenileno (DCN-PPP) não foi formado nesta solução de BFEE, pelo mesmo motivo que o policianotiofeno (PCNT) não foi formado em meio de ACN/TBABF₄. A polimerização por eletrooxidação destas duas espécies não pode ser obtida por conta do mecanismo de estabilização de carga intramolecular, e não em função do sistema eletrolítico utilizado.

6. Referencias Bibliográficas - Capítulo 3

- [1] Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G., US Patent 3, 401,152, 1968.
- [2] Burn, P. L.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Halliday, D. A.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W.; Kraft A., **Precursor Route Chemistry and Electronic Properties of Poly(*p*-phenylenevinylene), Poly[(2,5-dimethyl-*p*-phenylene)vinylene] and Poly[(2,5-dimethoxy-*p*-phenylene)vinylene]**, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 3225-3231, 1992.
- [3] Garcia, J.R. **Preparação e Caracterização do poli(2,5-diciano-*p*-fenilenovinileno) ou DCNPPV**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, área de concentração Físico Química, São Carlos, 2002.

- [4] Schiavon G., Zotti G.; **Anodic and cathodic deposition of electroactive polyfluorene films a comparison between the two methods**, Journal Electroanalytical Chemistry, 186, 191-199 (1985).
- [5] Gaoquan Shi, C.L.; Liang, Y., **Electrochemical synthesis of free-standing poly(para-phenylene) films in composite electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and sulfuric acid**, Synthetic Metals, 104, 113-117, 1999.
- [6] Alkan, S.; Cutler, C. A.; Reynolds, J. R., **High quality electrochromic polythiophenes via BF₃.Et₂O Electropolymerization**, Advanced Functional Materials, 4, 331-336, 2003.
- [7] Pavia, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia** 4. 2010
- [8] Woo, H. S.; Lhost, O.; Graham, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Quattrocchi, C.; Brédas, J. L.; Schenk, R.; Müllen, K., **Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers**, Synthetic Metals, 59, 13-28, 1993.
- [9] Louwet, F.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Mullens, J., **A new synthetic route to a soluble high molecular weight precursor for poly(p-phenylenevinylene) derivatives**, Macromolecules, 28, 1330-1331, 1995.
- [10] Chen, Z. K.; Huang, W.; Wang, L. H.; Kang, E. T.; Chen, B. J.; Lee, C. S.; Lee, S. T., **A family of electroluminescent silyl-substituted poly(p-phenylenevinylene)s: Synthesis, characterization, and structure-property relationships**, Macromolecules, 33, 9015-9025, 2000.
- [11] Halls, J. J. M.; Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Silbey, R.; Hwang, D. H.; Holmes, A. B.; Brédas, J. L.; Friend, R. H.; **Charge and energy-transfer processes at polymer/polymer interface: a joint experimental and theoretical study**, Physical Review B, 8, 5721-5727, 1999.
- [12] Turhan, F.; Pak, F.; Yesildag, A.; Kudas, Z.; Ekinici, D., **Electrochemical Synthesis and characterization of poly(9-benzylfluorene)**, Polymer Bulletin, 68, 1677-1687, 2012.
- [13] Nie, G.; Cai, T.; Xu, J.; Zhang, S., **Low-potential facile electrosynthesis of high-quality free-standing poly(fluorene-9-carboxylic acid) films**, Electrochemistry Communications, 10, 186-189, 2008.
- [14] Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A., **Crystalline forms and Emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene)**, Macromolecules, 38, 379-385, 2005.
- [15] Shi, G.; Xue, G.; Li, C.; Jin, S.; Yu, B., **Uniaxial oriented poly(p-phenylene) fibrils and films**, Macromolecules, 27, 3678-3679, 1994.
- [16] Xu, J.; Shi, G.; Xu, Z.; Chen, F.; Hong, X., **Low potential electrochemical polymerization of 3-chlorothiophene in mixed electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid**, Journal of electroanalytical chemistry, 514, 16-25, 2001.

- [17] Sauvajol, J. L.; Chenouni, D.; Lere-Porte, J. P.; Chorro, C.; Moukala, B.; Petrissan, J., **Resonant raman spectra and photoluminescence in polythiophene**, Synthetic Metals, 38, 1-12, 1990.
- [18] Vardeny, Z.; Ehrenfreund, E.; Brafman, O.; Heeger, A. J.; Wudl, F., **Photoinduced absorption and resonant raman scattering of polythiophene**, Synthetic Metlas, 18, 183-188, 1987.
- [19] Furukawa, Y.; Ohtsuka, H.; Tasumi, M., **Raman studies of polarons and bipolarons ins sodium-doped poly-p-phenylene**, 55, 516-523, 1993.

CAPITULO 4 - CONFECCÃO DE DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

1. Capítulo 4 - Apresentação

O objetivo principal deste capítulo está centrado no desenvolvimento de uma metodologia para a preparação de compósitos híbridos, formados por polímeros condutores e nanopartículas de TiO_2 , por meio de técnicas eletroquímicas, que apresentem boas propriedades no que se refere à aplicação destes compósitos em dispositivos fotovoltaicos.

Também realizou-se um estudo preliminar sobre a aplicação destes compósitos, sintetizados eletroquimicamente, em dispositivos fotovoltaicos confeccionados de acordo com a estrutura (ânodo/Polímero puro ou compósito/Cátodo); sendo também investigada a influência da inserção de nanocamadas metálicas (NCM), no caso nanocamadas de ouro, na estrutura do dispositivo (ânodo/NCM/Polímero ou compósito/cátodo).

Além disso, buscou-se investigar a influência, tanto da inserção de nanopartículas de TiO_2 no meio reacional durante a síntese eletroquímica, quanto da nanocamada de ouro depositado sobre o substrato de ITO (ânodo), nos mecanismos de síntese dos polímeros, buscando-se respostas sobre a interferência desses compostos nas cinéticas e mecanismos de polimerização envolvidos.

A obtenção do tipo de material estudado nesse trabalho justifica-se pelo fato de que a preparação de materiais compósitos híbridos semicondutores polímero conjugado/nanopartícula tem maior potencial de possibilitar a formação de heterojunções com uma alta superfície de contato, fazendo com que a probabilidade de que um *éxciton* seja gerado perto desta heterojunção seja ampliada. Este aumento de probabilidade faz com que seja possível melhorar a eficiência do processo de geração de fotocorrente pelos dispositivos construídos a partir destes compósitos. A inserção de nanocamadas metálicas entre a junção ânodo/polímero também visa a melhoria da eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, havendo diminuição da resistência na transferência de cargas entre as interfaces eletrodos/polímero.

2. Objetivos

Apresentar uma metodologia simples para preparação de dispositivos fotovoltaicos. Realizar a preparação *in-situ* do compósito polímero/óxido metálico. Avaliar a eficiência destes dispositivos fotovoltaicos.

2.1. Objetivos Específicos

- i. Preparação de substratos condutores para confecção dos dispositivos fotovoltaicos, através da corrosão controlada de lâminas de ITO, e deposição de camada metálica de ouro;
- ii. Síntese eletroquímica de filmes de polifluoreno (PF) e poli(2-metóxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno) (MB-PPV), com e sem nanopartículas de TiO₂, sobre os substratos preparados; posterior deposição de camada de ouro sobre o filme polimérico;
- iii. Estudo do mecanismo de crescimento dos filmes sobre os substratos de ITO, e sobre camada metálica de ouro;
- iv. Caracterização estrutural dos filmes poliméricos e da camada metálica;
- v. Realização de Medidas Fotoelétricas dos dispositivos confeccionados.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão descritos os métodos experimentais utilizados na realização do trabalho, podendo ser divididos em duas etapas, sendo a primeira: síntese eletroquímica dos polímeros estudados, na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 no meio reacional; e segunda etapa: confecção de dispositivos fotovoltaicos com os polímeros sintetizados, além das caracterizações optoeletrônicas e estruturais dos polímeros obtidos e dos dispositivos montados.

Os dispositivos serão confeccionados na estrutura de sanduíche, utilizando óxido condutor transparente como anodo, nanocamadas de ouro na interface polímero/anodo, polímeros conjugados, nanopartículas de TiO_2 incorporadas ao filme polimérico e camada de ouro como catodo.

3.1. Preparação dos Substratos Condutores Transparentes para Confecção dos Dispositivos Fotovoltaicos.

Utilizou-se óxido de estanho dopado com índio (ITO), depositado sobre laminas de vidro, como ânodo, por ser condutor e transparente, permitindo assim a entrada de luz nos dispositivos e fornecendo sustentação mecânica aos mesmos.

Empregou-se o método de corrosão descrito por ATHAYDE, P.L (2010)^[1] para preparar esse eletrodo na geometria desejada para síntese eletroquímica dos polímeros condutores estudados, sendo as etapas realizadas descritas a seguir.

3.1.1. Corte e Proteção

A forma do corte é importante para determinar a quantidade de dispositivos por amostra a serem confeccionados.

a) Lâminas de vidro recobertas com ITO, foram cortadas em quadrados nas dimensões de 2,0 x 2,0 cm, a fim de se obter um bom espaço para construir três dispositivos conforme apresentado na Figura 4.1(a).

b) As lâminas de vidro foram cortadas com cortador com ponta de vidro.

c) Protegeu-se com esmalte comum para unhas, regiões específicas da lâmina conforme Figura 4.1(b), formando uma máscara sobre o ITO, e assim, deixando exposta apenas a área a ser corroída e, portanto, retirada a camada de óxido condutor.

3.1.2. Corrosão dos Substratos

Após secagem do esmalte, partiu-se para etapa de corrosão, conforme metodologia:

a) A região que ficou desprotegida de esmalte foi recoberta com uma mistura de zinco em pó e água, a fim de se obter uma pasta.

b) As amostras foram colocadas em uma estufa a 60°C por 5 minutos, para secagem da pasta.

c) Após secagem, as amostras foram mergulhadas em solução HCl:H₂O (1:1), a fim de atacar quimicamente a região recoberta por zinco, removendo o óxido condutor do substrato juntamente.

d) Em seguida foi feita lavagem da amostra com água deionizada e testada com um multímetro a área corroída, para verificar se o ITO foi realmente retirado.

3.1.3. Limpeza

Moléculas de gordura, poeira e outros resíduos podem colaborar para ocorrência de curtos-circuitos, o que leva à ineficiência da célula em questão. Portanto, um bom processo de limpeza pode levar a uma boa eficiência da célula. A seguir é apresentado o processo de limpeza usado nos substratos.

a) Foi retirado o esmalte da lâmina mergulhando-se as amostras em acetona.

c) Manteve-se as mesmas em banho com ultra-som com 45 Hz de frequência, durante 20 min.

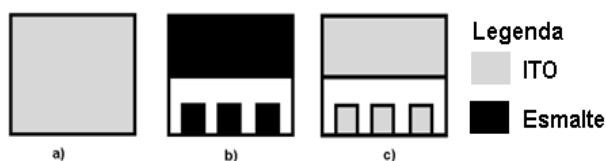
d) Removeu-se as amostras para outro béquer e então imersas em álcool isopropílico, para retirada de possíveis resíduos presentes na acetona, e manteve-se estas novamente em ultra-som durante 20 min.

f) Por fim, lavou-se as laminas com água *mili-Q* e secou-as em estufa a 60°C.

A geometria desenvolvida é importante, pois cada amostra confeccionada resulta em três áreas ativas de cada dispositivo, ou seja, são obtidos três dispositivos fotovoltaicos por

lâmina preparada, sendo que caso haja curto circuito em algum deles por motivos diversos, ainda restam outras áreas ativas para estudo. Na Figura 4.1 a seguir pode-se observar um esquema da metodologia de corrosão utilizada, sendo que na parte inferior observa-se a presença de três regiões menores onde deixou-se o ITO na lâmina de vidro, sendo isto realizado para que o mesmo atue como sustentação mecânica para a deposição da camada de ouro que será utilizada como catodo.

Figura 4.1: Esquema de corrosão, sendo em (a) a lâmina cortada nas dimensões desejadas; (b) a máscara de esmalte colocada sobre as regiões com ITO a serem protegidas; e em (c) a geometria do substrato após corrosão, permanecendo o ITO nas regiões definidas.



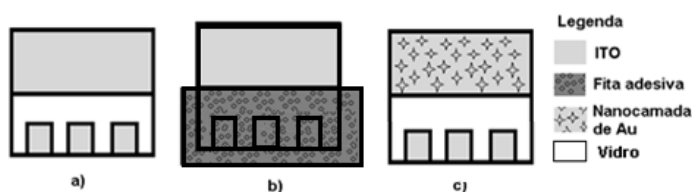
Fonte: O Autor

3.1.4. Deposição da Nanocamada Metálica

Depositou-se nanocamadas de ouro sobre algumas das amostras preparadas na fase anterior, a fim de realizar a comparação entre as características finais dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos na ausência e presença desta nanocamada metálica.

A deposição foi realizada por uma metalizadora, Íon Coater da Shimadzu, durante 2 minutos à 1 mV e pressão reduzida de cerca de 0,1mbar. Previamente foi realizada inserção de máscara de proteção nos substratos, para delimitar a área em que o ouro seria depositado, sendo esta a mesma em que o ITO estava presente, conforme observa-se na Figura 4.2.

Figura 4.2: Esquema de deposição de nanocamada de ouro, sendo em (a) a lâmina preparada com ITO; (b) máscara com fita adesiva colocada sobre as regiões sem ITO a serem protegidas; e em (c) a deposição do ouro sobre o ITO.



Fonte: O Autor

3.2. Síntese Eletroquímica dos Polímeros Conjugados

Após preparação dos substratos a serem utilizados, partiu-se para a fase de síntese eletroquímica dos polímeros a serem estudados, sendo que esta etapa será dividida em duas: etapa 1 será de síntese eletroquímica de filmes de Polifluoreno (PF) na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 sobre o substrato contendo ITO; etapa 2 será de síntese eletroquímica de filmes de Poli(2-metoxi-5-bromo-*p*-fenilenovinileno)(MB-PPV) na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 , tanto sobre o substrato apenas com ITO, quanto no substrato contendo nanocamada de ouro (substrato ITO/Au).

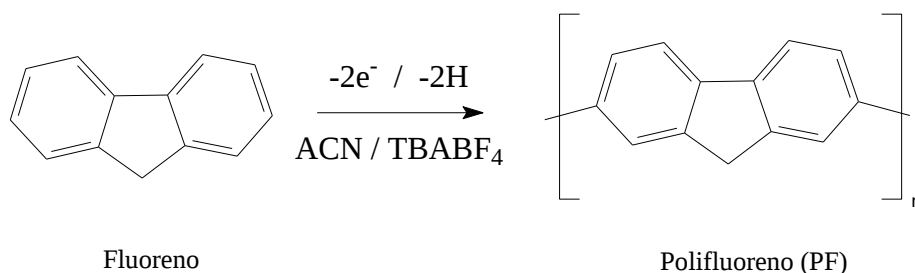
3.2.1. Síntese Eletroquímica do PF

A síntese eletroquímica do PF foi realizada em uma célula eletroquímica, na qual utilizou-se os substratos de ITO como eletrodos de trabalho para cada filme formado, um cilindro de grafite como contra eletrodo com compartimento separado por vidro poroso, e todos os potenciais foram medidos contra um eletrodo de *quasi-referência* formado por um fio de prata (Ag/Ag^+) imerso em solução de acetonitrila (ACN) e 0,1 mol/L de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF_4) como eletrólito suporte e um agitador magnético para homogeneização da solução. O sistema foi conectado a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 100, conforme representado na Figura 3.3 do capítulo 3.

Para evitar a presença de água durante os estudos eletroquímicos o solvente ACN foi seco com pentóxido de fósforo em refluxo sob agitação durante 36 h, sendo destilado em seguida e armazenado em um recipiente contendo peneira molecular. O TBABF_4 foi deixado em dessecador, contendo pentóxido de fósforo como secante, por 24 h antes de ser utilizado.

Utilizou-se então, 30 mL de ACN com 0,1mol/L de TBABF_4 , sendo realizadas medidas de voltametria cíclica para obtenção dos brancos e posteriormente inseriu-se 0,01 mol/L do monômero Fluoreno, adquirido da Sigma Aldrich 99%. Homogeneizou-se e realizou-se as sínteses eletroquímicas dos filmes de PF puros, sobre o substrato com ITO, sendo o procedimento realizado através de voltametrias cíclicas e cronoamperometrias, como será descrito nos resultados e discussão, posteriormente. Na Figura 4.3 apresenta-se um esquema simplificado da estrutura polimérica obtida.

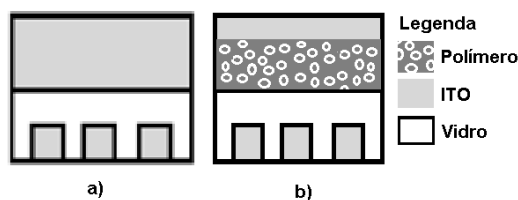
Figura 4.3: Esquema representativo da síntese eletroquímica do PF.



Fonte: O Autor

Após síntese dos filmes de PF puro desejados, inseriu-se a quantidade referente a 0,01 mol/L de nanopartículas de TiO_2 no compartimento contendo o eletrodo de trabalho e homogeneizou-se a solução para dispersão do TiO_2 . Realizou-se então, as mesmas medidas feitas com o PF puro, ou seja, voltametrias cíclicas e cronoamperometrias utilizando os mesmos potenciais, a fim de obter filmes poliméricos de PF puro e com nanopartículas de TiO_2 , para investigar a influência das nanopartículas tanto na síntese eletroquímica como nas características finais dos dispositivos confeccionados. Dessa forma, após realizada síntese, obteve-se a formação do filme polimérico conforme representado na Figura 4.4.

Figura 4.4: Representação do substrato após formação do polímero condutor sintetizado eletroquimicamente, sendo em (a) a lâmina preparada com ITO; (b) Deposição do filme de PF no substrato.



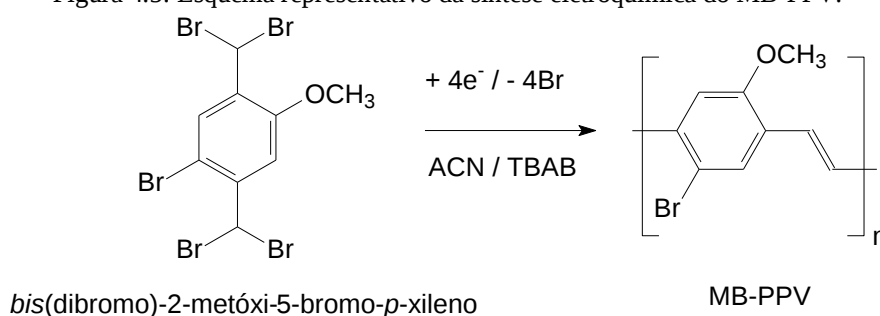
Fonte: O Autor

Conforme observa-se na Figura 4.4, deixou-se uma pequena área superior do substrato sem que haja o depósito de polímero, sendo isto importante para realização das medidas com o dispositivo fotovoltaico concluído posteriormente, pois esta área será o contato com o cátodo utilizado para tais medidas. Assim, conseguiu-se esta deposição deixando-se a área em questão fora da solução eletrolítica, não havendo portanto, formação do polímero nessa região.

3.2.2. Síntese Eletroquímica do MB-PPV

Para a síntese eletroquímica do poli(2-metóxi-5-bromo-*p*-xileno)(MB-PPV), realizou-se um procedimento semelhante ao descrito para o PF, porém, trabalhando na faixa de potencial catódico. O eletrólito suporte utilizado foi o brometo de tetrabutilamonio (TBAB), na concentração 0,1mol/L, em alteração ao TBABF₄ usado para síntese do PF e o monômero foi o *bis*(dibromo)-2-metóxi-5-bromo-*p*-xileno. Sendo a estrutura obtida representada na Figura 4.5 a seguir:

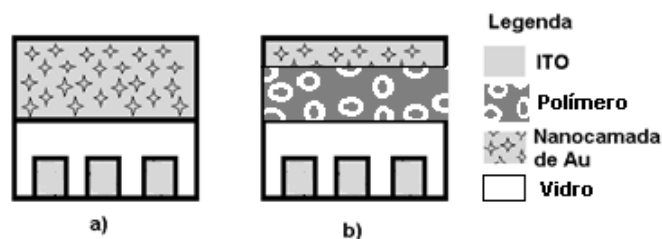
Figura 4.5: Esquema representativo da síntese eletroquímica do MB-PPV.



Fonte: O Autor

Além disso, realizou-se sínteses eletroquímicas de filmes de MB-PPV na presença e ausência de nanopartículas de TiO₂, tanto no substrato com ITO apenas, como no substrato de ITO/Au; obteve-se, assim, substratos com filmes poliméricos e nanocamadas de ouro como representado na Figura 4.6 a seguir, além de filmes sobre o ITO.

Figura 4.6: Representação do substrato ITO/Au após formação do polímero condutor sintetizado eletroquicamente, sendo em (a) a lâmina preparada com ITO/Au; (b) Deposição do filme de MB-PPV no substrato.

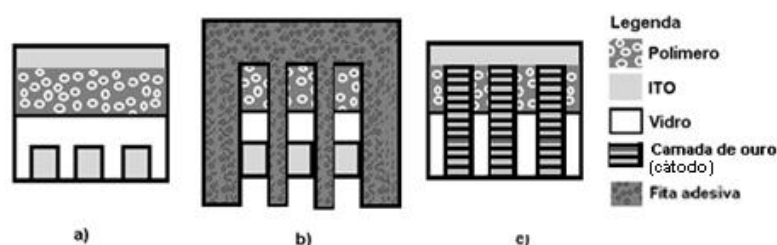


Fonte: O Autor

3.3. Depósito de Camada de Ouro

Realizou-se o depósito da camada de ouro para formação do cátodo do dispositivo fotovoltaico da mesma forma que a nanocamada de ouro da interface ITO/Au/Polímero; porém o tempo de deposição foi de 4 minutos à 1mV (diferente da nanocamada que foi depositada por 2 minutos a 1mV). Foi utilizada uma câmara metalizadora, Íon Coater da Shimadzu, com alvo de ouro, sob pressão reduzida de cerca de 0,1mbar. Foi realizada a inserção de máscara de proteção com fita adesiva para delimitação da área onde seria realizada a deposição, conforme Figura 4.7:

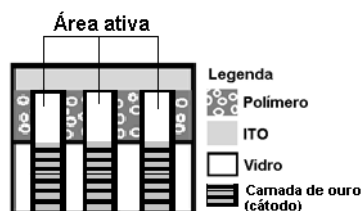
Figura 4.7: Representação da confecção do substrato ITO/Polímero/Au, sendo em (a) depósito do polímero sobre cátodo; b) máscara com fita adesiva para delimitação de área (b) Deposição do ânodo (camada de ouro) para finalização do dispositivo.



Fonte: O Autor

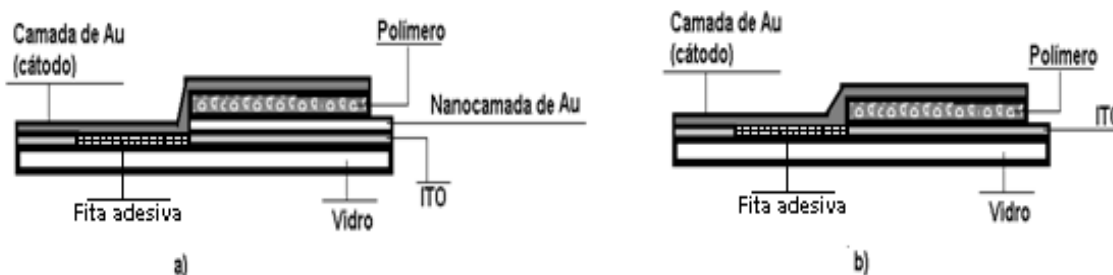
Após deposição do ânodo, finalizou-se a preparação dos dispositivos fotovoltaicos propostos, resultando na arquitetura representada nas Figuras 4.8 e 4.9, sendo que para os substratos contendo nanocamada de ouro, foram realizados os mesmos procedimentos de confecção, bem como para todos os filmes de polímeros condutores sintetizados, com e sem nanopartículas de TiO_2 .

Figura 4.8: Representação vista de cima do dispositivo fotovoltaico confeccionado.



Fonte: O Autor

Figura 4.9: Representação vista lateral dos dispositivos fotovoltaicos confeccionados. Em (a) o dispositivo com nanocamada de ouro, resultando na interface ITO/Au/Polímero/Au. Em (b) o dispositivo ITO/Polímero/Au



Fonte: O Autor

Como observa-se na Figura 4.9 (a) e (b), houve a necessidade de inserir uma barreira isolante para evitar o contato da camada final de ouro (cátodo) com o depósito de ITO presente no vidro, pois caso isso não fosse feito, seriam grandes as chances de curto circuito do dispositivo, devido ao contato direto entre os dois polos; sendo utilizado uma fita adesiva como isolante e esta colocada antes do depósito do cátodo.

3.4. Caracterização Eletroquímica

Os filmes poliméricos sintetizados, tanto do PF quanto do MB-PPV, foram caracterizados eletroquimicamente através de voltametria cíclica e cronoamperometria, em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 100.

3.5. Caracterização Estrutural

Os difratogramas de raios X foram obtidos através da análise dos compostos em um Difractômetro Rigaku, modelo Ultima IV, sob faixa de varredura de 4 a 80°, 2° por minuto, modo step scan.

As imagens de AFM foram obtidas em um microscópio de força atômica Shimadzu, modelo SPM 9600, no modo de não contato.

3.6. Caracterização Espectroscópica dos Polímeros Sintetizados.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos espectros na faixa de 4000 a 300 cm^{-1} , com uma resolução de 0.4 cm^{-1} , através da técnica de reflectância total atenuada (ATR), em um espectrômetro PERKIN ELMER, modelo FRONTIER.

3.7. Medidas Fotoelétricas

As medidas elétricas foram realizadas através de Potenciostato modelo Ivium CompactStat com acessório módulo de luz, com controle a partir do Iviumsoft.

4. Resultados e Discussão

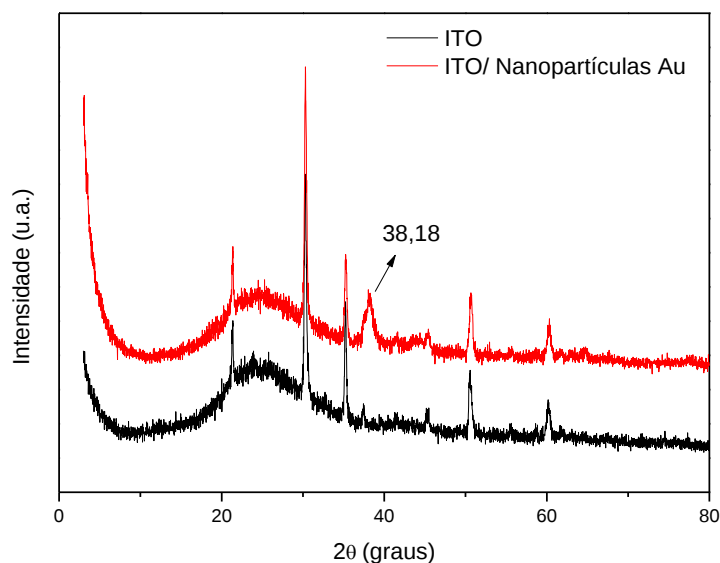
4.1. Nanocamadas de Ouro

O estudo dos sistemas montados com a deposição de nanocamada metálica de ouro na interface substrato transparente / Polímero condutor, visa investigar a influência da NCM (nanocamada metálica) de alta função trabalho nas resistências presentes no dispositivo: ITO/NCM/Polímero/Au, verificando a alteração de parâmetros determinantes na eficiência de dispositivos fotovoltaicos.

Pesquisas com dispositivos fotovoltaicos, mostram uma melhoria na eficiência do mesmo a partir da deposição de nanocamadas de ouro, variando entre 0 e 1,5 nm.

Na Figura 4.10, verifica-se os espectros de difração de raios X (DRX) obtidos para o substrato ITO e o mesmo com deposição de nanocamada de ouro, onde verifica-se um pico intenso, característico do ouro em 2θ igual a $38,18^\circ$.

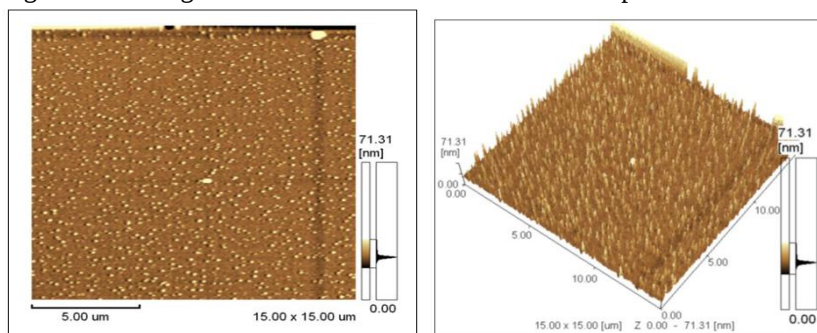
Figura 4.10: Comparação dos difratogramas de raios X do substrato ITO e do mesmo com depósito de nanopartículas de ouro.



Fonte: O Autor

A fim de verificar se houve obtenção realmente de ouro nanoparticulado sobre os substratos, realizou-se microscopia de força atômica (AFM) do substrato ITO com depósito de ouro, como pode-se observar na Figura 4.11 (a) e (b).

Figura 4.11: Imagem em AFM de nanocamada de ouro depositada sobre ITO.



Fonte: O Autor

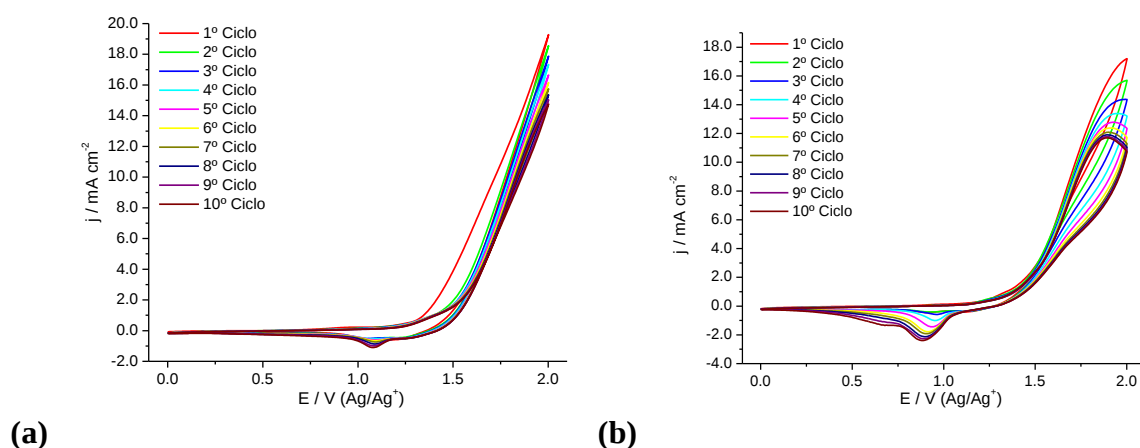
As imagens em AFM mostram que devido à rugosidade do substrato ser maior que a espessura da NCM depositada, ocorreu uma deposição de forma desordenada e aleatória, com formação de pequenos aglomerados; não resultando, portanto, em uma camada homogênea, sendo constatada, uma espessura de filme com cerca de 71,31 nm.

4.2. Estudo Voltamétrico do Processo de Transferência de Carga Durante a Polimerização Eletroquímica

4.2.1. Sistema Polifluoreno / ITO

Os voltamogramas cíclicos obtidos durante o processo de eletropolimerização do PF^{[2][3]} puro sobre ITO são mostrados na Figura 4.12 (a), onde pode ser verificado que o potencial de formação do polímero inicia-se em cerca de +1,20V. Entretanto, após a inserção das nanopartículas de TiO₂ no meio reacional, realizou-se novamente os ciclos voltamétricos e verificou-se diminuição do potencial de formação para o PF, sendo este de cerca de +1,10V, conforme Figura 4.12 (b).

Figura 4.12: Voltamogramas cíclicos de (a) : eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do PF puro; e (b): formação de PF com nanopartículas de TiO₂ – velocidade de varredura 50mV.s⁻¹.

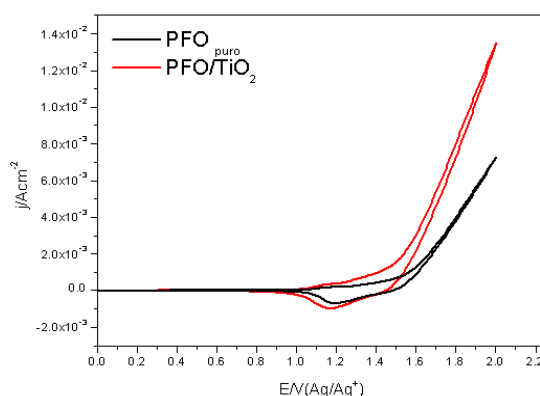


Fonte: O Autor

Além da determinação do potencial de formação do PF na presença e ausência de TiO₂, pode-se observar nos voltamogramas cíclicos que a cada ciclo a corrente medida decai progressivamente em ambos os casos, sendo isso devido à formação contínua do polímero sobre o substrato, o que acarreta em aumento da resistividade do sistema e consequentemente essa diminuição de corrente a cada ciclo. Contudo, é importante notar que, com a inserção de TiO₂ no meio reacional, essa variação de corrente é muito mais intensa, evidenciando que a cinética da reação é acelerada com a inserção das nanopartículas. Há a formação de maior quantidade de polímero sobre o substrato e por conseguinte, a resistência gerada é superior quando comparada com os filmes poliméricos formados com PF puro.

Para melhor visualização do decaimento do potencial de formação e da diferença existente entre os valores de corrente durante as sínteses eletroquímicas realizadas, plotou-se os segundos ciclos voltamétricos de ambas as sínteses, conforme Figura 4.13.

Figura 4.13: Segundos ciclos gerados pela voltametria de um eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do PF, com inserção e ausência de nanopartículas de TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1} .

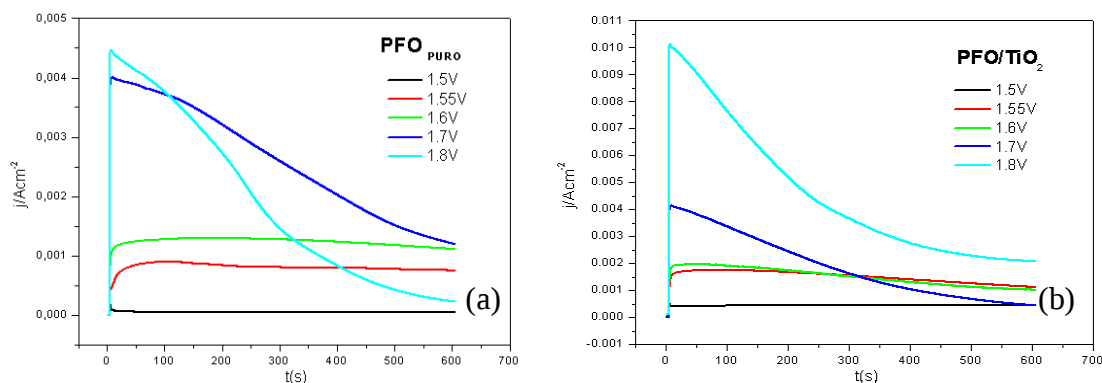


Fonte: O Autor

Portanto constata-se, através da comparação realizada na Figura 4.13, que a corrente obtida durante a síntese para o PF com TiO_2 (cerca de $0,0137\text{ A/cm}^2$ para o segundo ciclo voltamétrico) é próxima ao dobro da obtida pelo PF puro (cerca de $0,0073\text{ A/cm}^2$), e que além disso, o aumento dessa corrente ocorre de forma mais intensa e sob potencial inferior no caso do sistema PF/ TiO_2 , bem como o potencial de formação do polímero com TiO_2 ocorre a menos $0,1\text{ V}$ comparado com o PF puro.

Além da caracterização voltamétrica, realizou-se medidas cronoamperométricas para o processo de eletropolimerização em diferentes valores de potencial aplicado. A Figura 4.14 (a) e (b) mostram as curvas amperométricas obtidas para o crescimento do PF puro e com nanopartículas de TiO_2 , sendo todas as medidas realizadas pelo período de 600 segundos.

Figura 4.14: Curvas amperométricas para a formação do PF puro (a) e com nanopartículas de TiO_2 , sobre um eletrodo de ITO, sob diferentes valores de potencial aplicado, em 600 segundos.

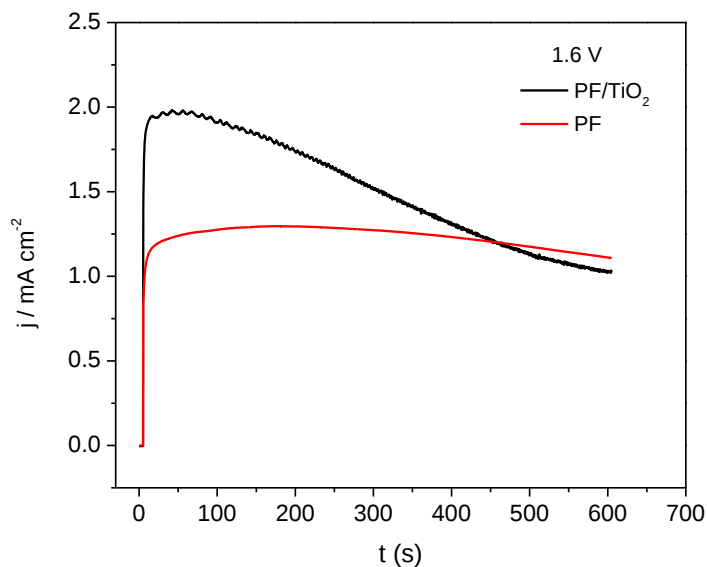


Fonte: O Autor

Observa-se na Figura 4.14 que a velocidade de formação do PF aumenta após certo tempo de aplicação do potencial e que esta velocidade cresce de forma mais intensa conforme o potencial aplicado torna-se mais positivo. Este comportamento é típico de um mecanismo de polimerização de nucleação seguida de crescimento. Verifica-se também que, com a inserção das nanopartículas no meio reacional, essa variação na velocidade de reação conforme aplicação de potencial torna-se mais intensa e com valores mais altos de corrente.

A comparação das velocidades de reação dos sistemas PF puro e PF com TiO_2 pode ser observada na Figura 4.15 a seguir, onde utilizou-se a formação do PF na presença e ausência de TiO_2 sob o potencial de +1.6V, sendo que em todos os outros potenciais aplicados segue o mesmo perfil de comparação.

Figura 4.15: Curvas amperométricas comparativas para a formação do PF sobre um eletrodo de ITO, com inserção e na ausência de nanopartículas de TiO_2 , sob potencial de +1.6V, em 600 segundos.



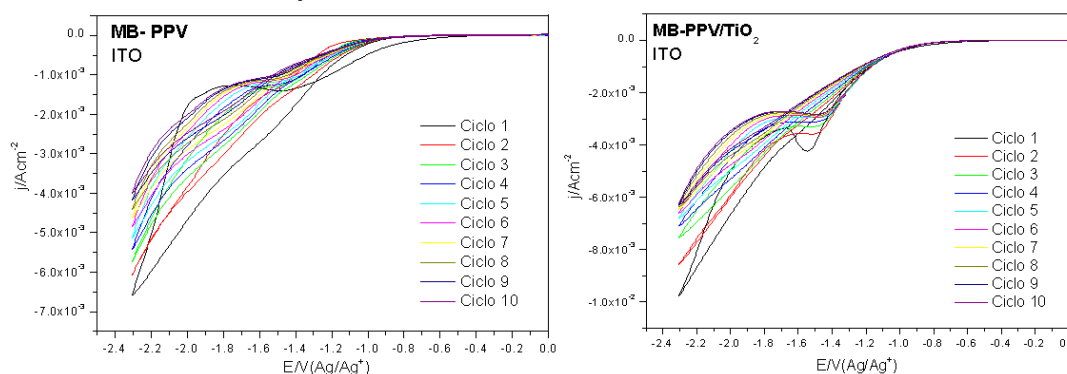
Fonte: O Autor

Contata-se, como já mencionado, que com a inserção das nanopartículas de TiO_2 a cinética da reação é substancialmente acelerada, com base na verificação do decaimento acentuado da corrente em um tempo de aplicação de potencial menor, havendo portanto maior formação de polímero sobre o substrato e consequentemente aumento da resistividade do sistema ITO/Polímero, quando comparada com a formação de PF puro.

4.2.2. Sistema MB-PPV / ITO

Da mesma forma que estudado no caso do PF, os voltamogramas cíclicos obtidos durante o processo de eletropolimerização do MB-PPV^[4] puro e com nanopartículas de TiO_2 sobre ITO são mostrados na Figura 4.16 (a) e (b).

Figura 4.16: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do MB-PPV– velocidade de varredura 50mV.s^{-1} .



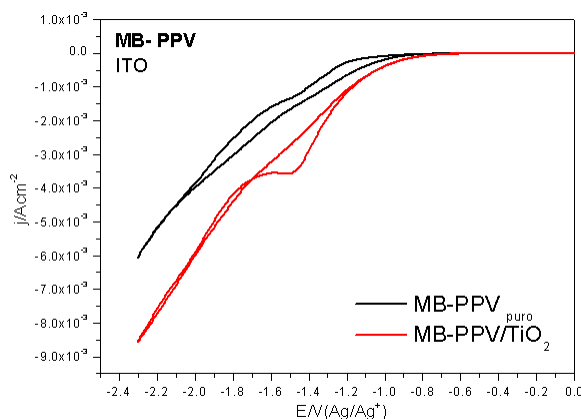
Fonte: O Autor

Verifica-se que o potencial de formação do MB-PPV puro inicia-se em cerca de -1,40V, enquanto que para o MB-PPV/ TiO_2 o potencial de formação é deslocado para potencial menos negativo, sendo este de cerca de -1,30V. Além disso, como verificado no caso do PF, com o MB-PPV observa-se que a corrente obtida durante a síntese eletroquímica com TiO_2 é maior que com MB-PPV puro, e que o decaimento dessa corrente é também maior no caso do MB-PPV/ TiO_2 (cerca de $0,005\text{ A/cm}^2$ de variação), enquanto que MB-PPV possui decaimento de $0,003\text{ A/cm}^2$, tendo em vista a variação de corrente quando compara-se os primeiros e décimos ciclos nas respectivas sínteses.

Para realização do comparativo entre as voltametrias ciclicas do MB-PPV na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 , plotou-se os segundos ciclos de ambas as

sínteses voltamétricas, conforme Figura 4.17, onde evidencia-se as questões discutidas anteriormente com base na Figura 4.16.

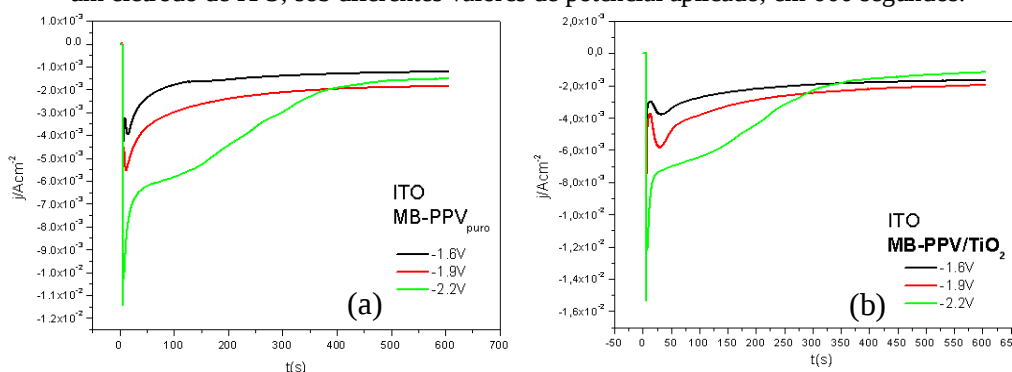
Figura 4.17: Comparativo entre os segundos ciclos gerados pela voltametria de um eletrodo de ITO na presença dos compostos de partida para formação do MB-PPV, com inserção e ausência de nanopartículas de TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1} .



Fonte: O Autor

Realizou-se as medidas cronoamperométricas para o processo de eletropolimerização em diferentes valores de potencial aplicado, para formação do MB-PPV puro e com nanopartículas, nos períodos de 600 segundos, conforme Figura 4.1, onde verifica-se que a velocidade de formação do MB-PPV aumenta após certo tempo de aplicação do potencial, e que esta velocidade também aumenta de forma mais intensa conforme o potencial aplicado torna-se mais negativo. Este comportamento também é típico de um mecanismo de polimerização de nucleação seguida de crescimento.

Figura 4.18: Curvas amperométricas para a formação do (a): MB-PPV puro; e (b): MB-PPV com TiO_2 , sobre um eletrodo de ITO, sob diferentes valores de potencial aplicado, em 600 segundos.

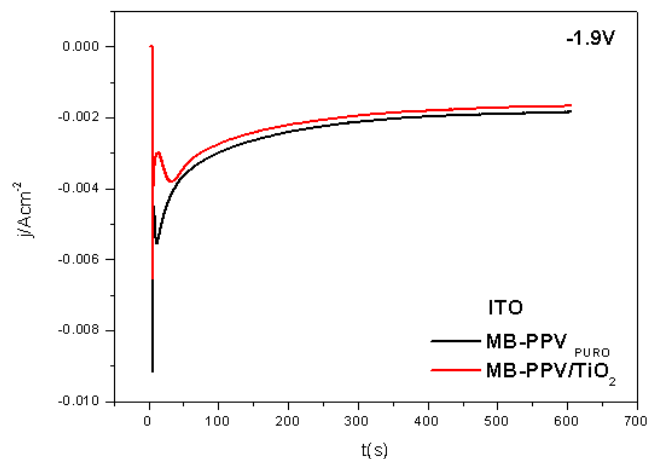


Fonte: O Autor

A comparação das velocidades de reação dos sistemas MB-PPV puro e MB-PPV com TiO_2 pode ser observada na Figura 4.19 a seguir, onde utilizou-se a formação do MB-

PPV na presença e ausência de TiO_2 sob o potencial de -1,9 V, sendo que em todos os outros potenciais aplicados segue o mesmo perfil de comparação.

Figura 4.19: Curvas amperométricas comparativas para a formação do MB-PPV sobre um eletrodo de ITO, com inserção e na ausência de nanopartículas de TiO_2 , sob potencial de -1.9V, em 600 segundos.



Fonte: O Autor

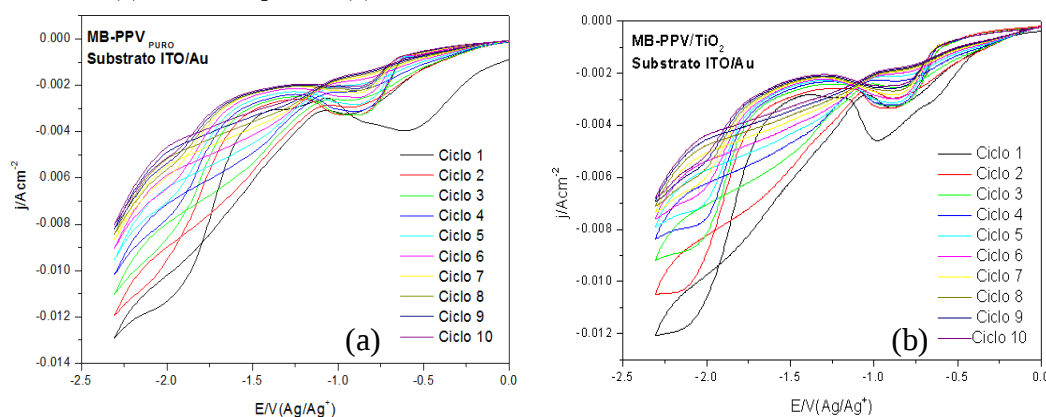
Através da Figura 4.19, verifica-se novamente que, com a inserção de TiO_2 , a cinética da reação é acelerada, com base na verificação decaimento acentuado da corrente em um intervalo de tempo mais curto que o obtido para o MB-PPV puro.

4.2.3. Sistema ITO / Au / MB-PPV

Realizou-se também, a síntese eletroquímica do MB-PPV, na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 , utilizando-se o substrato preparado com ITO e nanocamada de ouro, sendo os voltamogramas cíclicos obtidos durante o processo de eletropolimerização do MB-PPV sobre este substrato mostrados na Figura 4.20 (a) e (b).

Verifica-se que na síntese do MB-PPV puro o potencial de formação inicia-se em cerca de -1,10V, enquanto que com a inserção de TiO_2 o potencial foi deslocado para valores menos negativos (cerca de -1,00V), da mesma forma que constatado nos estudos com o substrato de ITO sem nanopartículas de ouro.

Figura 4.20: Voltamogramas cíclicos do substrato ITO/Au na presença dos compostos de partida para formação do (a): MB-PPV puro; e (b): MB-PPV com TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1} .

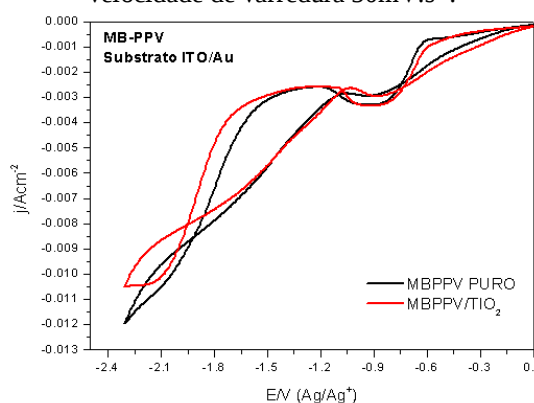


Fonte: O Autor

Além da verificação de que a variação de potencial de formação do MB-PPV puro e com TiO_2 foi menor quando utilizado o substrato ITO/Au, observa-se que a variação de corrente durante a síntese eletroquímica neste caso, comparando-se os sistemas na ausência e presença de TiO_2 , foi praticamente a mesma (cerca de $0,005 \text{ A/cm}^2$), sendo que no sistema com substrato de ITO houve diferença nessa variação ($0,003$ para MB-PPV puro e $0,005 \text{ A/cm}^2$ para MB-PPV/ TiO_2 , como já mencionado). Esses valores foram obtidos comparando-se os valores de corrente entre os primeiros e décimos ciclos voltamétricos das respectivas sínteses.

Realizou-se, então, o comparativo entre as voltametrias ciclicas do MB-PPV na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 , sobre substrato ITO/Au, utilizando os segundos ciclos de ambas as sínteses, conforme Figura 4.21.

Figura 4.21: Comparativo entre os segundos ciclos gerados pela voltametria do substrato ITO/Au na presença dos compostos de partida para formação do MB-PPV, tanto com inserção e ausência de nanopartículas de TiO_2 – velocidade de varredura 50mV.s^{-1} .

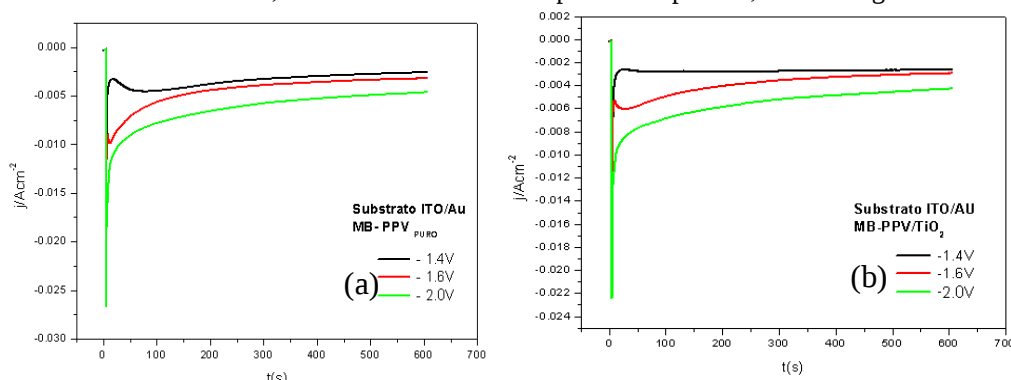


Fonte: O Autor

Como discutido anteriormente, diferente do que verificou-se para a síntese utilizando apenas ITO como substrato, com a inserção da nanocamada de ouro sobre o ITO, houve uma variação inferior entre os potenciais de formação do MB-PPV puro e MB-PPV/TiO₂, o que leva a crer que a cinética da reação neste caso é menos afetada pela presença de nanopartículas de TiO₂ do que no sistema onde não há ouro sobre o substrato. Provavelmente, isto deve estar relacionado com a forma que ocorre o mecanismo de polimerização sobre os diferentes substratos e das interações existentes entre os compostos relacionados (ITO, ouro, TiO₂, polímero).

A seguir, apresentam-se as medidas cronoamperométricas para o processo de eletropolimerização em diferentes valores de potencial aplicado, utilizando o substrato ITO/Au para formação do MB-PPV puro e com TiO₂.

Figura 4.22: Curvas amperométricas para a formação do (a): MB-PPV puro; e (b) MB-PPV com TiO₂, sobre um eletrodo de ITO/Au, sob diferentes valores de potencial aplicado, em 600 segundos.

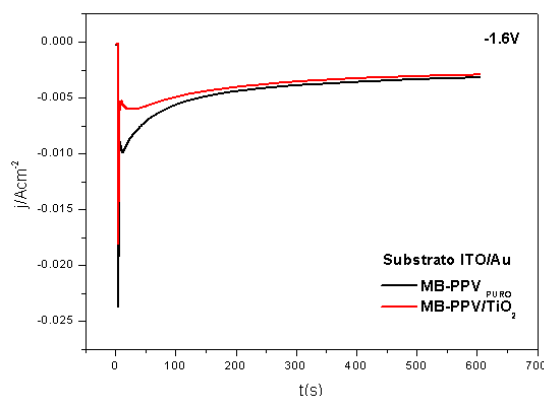


Fonte: O Autor

Da mesma forma que verificado nas demais sínteses eletroquímicas estudadas, observa-se aumento progressivo da velocidade de reação quando aplica-se potenciais maiores (no caso mais negativo).

Finalmente, comparou-se a formação do MB-PPV na presença e ausência de TiO₂, utilizando a eletropolimerização sob o potencial de -1.6V, como observado na Figura 4.23. O MB-PPV puro possui corrente para formação mais alta do que o MB-PPV/TiO₂, sendo o resultado obtido diferente dos encontrados com as sínteses eletroquímicas utilizando apenas ITO apenas como substrato. Além disso, nota-se uma variação de corrente mais acentuada em um período de tempo mais curto para o MB-PPV puro.

Figura 4.23: Curvas cronoamperométricas comparativas para a formação do MB-PPV sobre substrato ITO/Au, com inserção e na ausência de nanopartículas de TiO_2 , sob potencial de -1.6V , em 600 segundos.



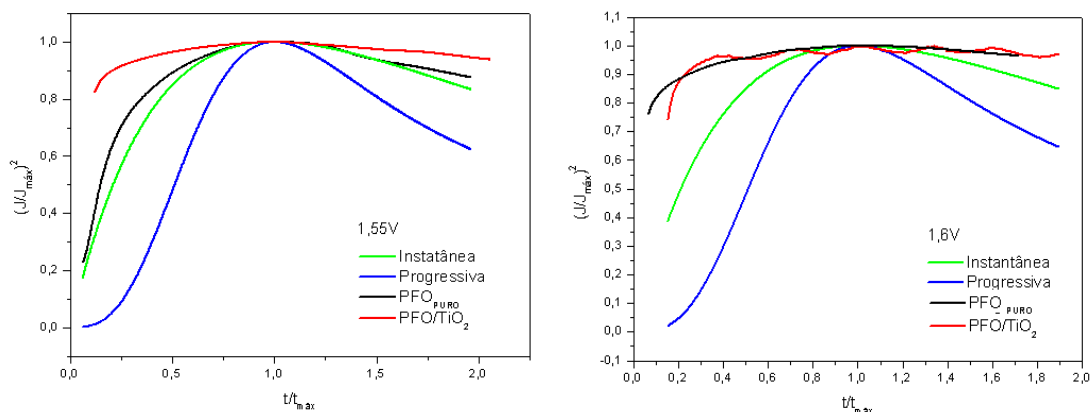
Fonte: O Autor

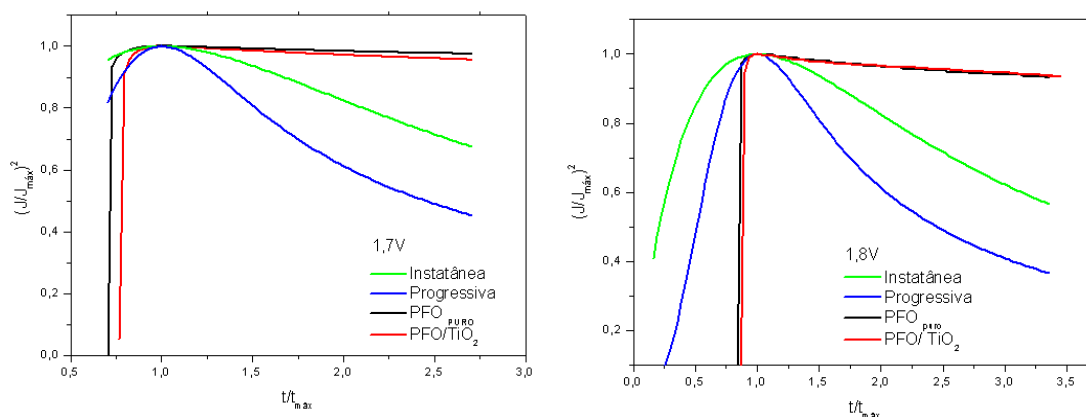
4.3. Mecanismos de Nucleação

A fim de estudar mais profundamente a forma como ocorre o processo de nucleação dos polímeros durante a síntese eletroquímica sobre os diferentes substratos (ITO e ITO/Au) e na ausência e presença de nanopartículas de TiO_2 , baseou-se nos mecanismos de nucleação propostos por SCHRIFKER e HILLS (1983)^{[5][6]}, onde a normalização das curvas experimentais permite uma comparação com as curvas teóricas também normalizadas

Assim, na Figura 4.24, as curvas teóricas dos mecanismos de nucleação instantânea e progressiva do PF na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 , sobre o substrato ITO e nos diferentes potenciais aplicados na síntese por cronoamperometria, são comparadas com os resultados experimentais obtidos.

Figura 4.24: Transientes de corrente normalizados para investigação do comportamento da nucleação do PF puro e com TiO_2 nos diferentes potenciais aplicados para síntese eletroquímica.





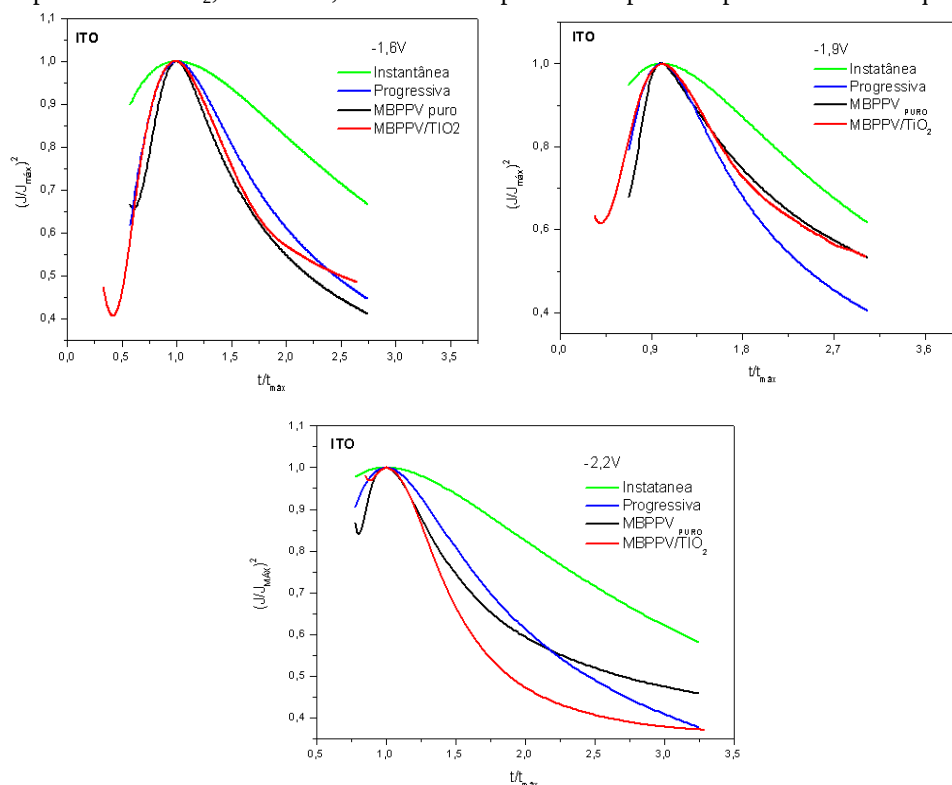
Fonte: O Autor

A comparação das curvas experimentais obtidas com as curvas teóricas calculadas mostradas na Figura 4.24, revela que os processos de nucleação na síntese do PF segue um comportamento voltado mais proximamente para nucleação do tipo instantânea, independente da presença ou ausência de nanopartículas de TiO₂ no meio reacional. Assim, conforme o modelo utilizado descreve, há a formação de núcleos de crescimento ao mesmo tempo quando aplicado o potencial e a partir de então, há o crescimento uniforme de todos esses núcleos de forma que os mesmos possuem os mesmos tamanhos.

Contudo, nota-se que com a variação para potenciais mais positivos durante a síntese eletroquímica, as curvas experimentais afastam-se cada vez mais das curvas teóricas ideais para as nucleações. Além disso, neste potenciais mais altos (1,7 e 1,8V), observa-se uma variação inicial praticamente linear de $(J/J_{\text{máx}})^2$, revelando que a velocidade de formação dos núcleos de crescimento nesse instante é alta; e outro fato interessante é que nesses potenciais altos, comparando-se o PF puro e o PF com TiO₂, há um certo deslocamento de $t/t_{\text{máx}}$, sendo o do PF/TiO₂ para valores maiores, o que comprova o resultado verificado na análise das cronoamperometrias já mencionadas, de que a cinética da reação é acelerada com a inserção das nanopartículas durante a síntese eletroquímica.

Da mesma forma que para o PF, realizou-se a análise das curvas experimentais obtidas através da normalização das respectivas cronoamperometrias do MB-PPV puro e com nanopartículas, bem como sobre os diferentes substratos utilizados (ITO e ITO/Au). Na Figura 4.25 a seguir, observa-se os resultados obtidos utilizando-se o ITO como substrato.

Figura 4.25: Transientes de corrente normalizados para investigação do comportamento da nucleação do MB-PPV puro e com TiO_2 , sobre ITO, nos diferentes potenciais aplicados para síntese eletroquímica.



Fonte: O Autor

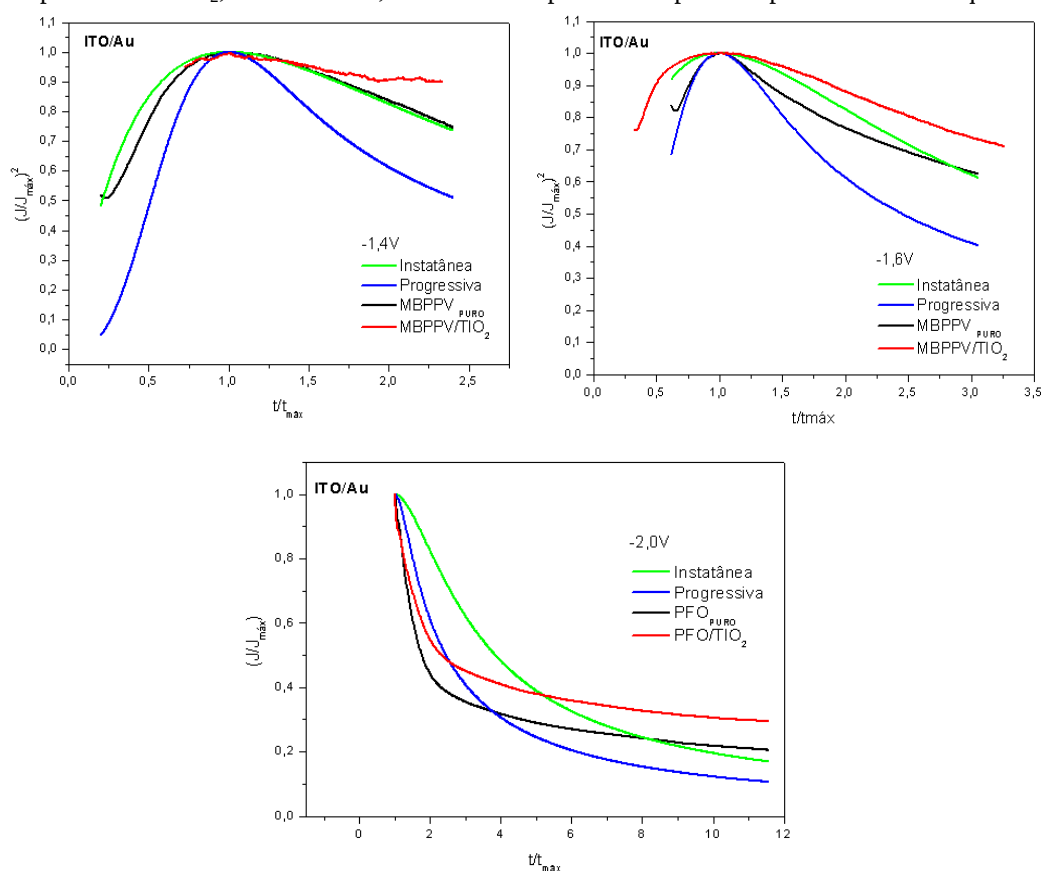
Como constata-se na Figura 4.25, os perfis de nucleação obtidos para o MB-PPV são bem diferentes dos resultados para o PF. Entretanto, novamente, verifica-se que tanto o MB-PPV puro quanto com TiO_2 apresentam perfis similares, sendo que em todos os potenciais aplicados as nucleações seguiram um processo voltado para nucleação progressiva, onde os núcleos continuam a ser formados durante o processo de polimerização e, dessa forma, haverá núcleos de tamanhos variados resultando, teoricamente, em um filme polimérico menos uniforme que o obtido no caso do PF, por exemplo.

Porém, nota-se que, avançando o tempo de eletropolimerização, as curvas experimentais tendem a passar do processo progressivo para nucleação instantânea, sendo esse evento relacionado ao período em que os processos de nucleação e crescimento de núcleos ocorrem simultaneamente, sendo que neste intervalo de tempo, as espécies adsorventes presentes na solução eletrolítica interferem significativamente no crescimento dos núcleos, podendo formar eletrodepósitos uniformes ou irregulares juntamente com o polímero formado. Assim, quando inseridas as nanopartículas de TiO_2 no meio reacional, elas provavelmente não alteram significativamente o mecanismo de nucleação, mas sim o crescimento do polímero durante a síntese. Por isso ocorre a variação nas curvas experimentais do PF puro e PF com TiO_2 após certo tempo de aplicação de potencial.

Além disso, esta tendência de mudança de mecanismo de nucleação pode ocorrer devido a existência de uma nucleação adicional sobre os núcleos já pré-existentes ou, mais comumente, o crescimento e sobreposição dos núcleos anteriormente formados.

Por fim, realizou-se o mesmo estudo de mecanismos de nucleação para o caso do MB-PPV puro e com TiO_2 no qual a síntese eletroquímica utilizou o substrato ITO com depósito de nanopartículas de ouro. Os resultados obtidos estão representados na Figura 4.26.

Figura 4.26: Transientes de corrente normalizados para investigação do comportamento da nucleação do MB-PPV puro e com TiO_2 , sobre ITO/Au, nos diferentes potenciais aplicados para síntese eletroquímica.



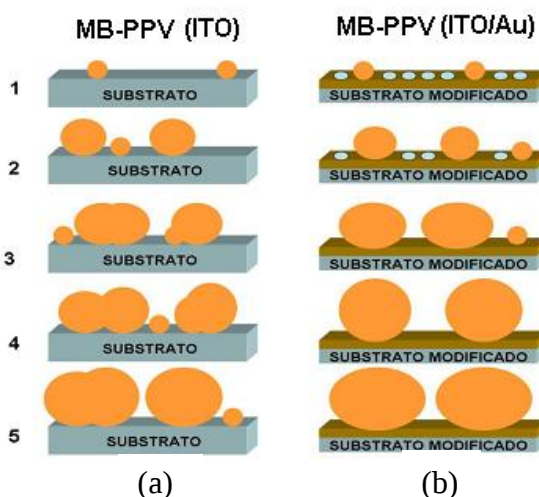
Fonte: O Autor

Analisando-se os gráficos da Figura 4.26 observa-se que com a mudança do substrato ITO para o ITO com nanopartículas de Au, o comportamento de nucleação durante a síntese eletroquímica do MB-PPV com e sem TiO_2 muda substancialmente, sendo obtidas algumas variações entre os mecanismos progressivos e instantâneos conforme o potencial aplicado. Sob potencial mais baixo (-1,4V), tanto o MB-PPV puro como com TiO_2 , seguem mecanismo de nucleação instantânea; quando aplica-se o potencial de -1,6V o MB-PPV/ TiO_2 permanece com mecanismo instantâneo, enquanto o MB-PPV puro passa por uma transição de

inicialmente progressivo para instantâneo. Já em potencial mais alto (-2,0V), verifica-se que o MB-PPV com e sem TiO_2 passam pela transição de nucleação progressiva para instantânea.

Apesar dessas variações, comparando-se com os resultados obtidos para a síntese do MB-PPV sobre o ITO sem ouro, constata-se uma grande influência da nanocamada metálica nesses mecanismos de nucleação, favorecendo a eletropolimerização através de nucleação instantânea, fato importante visto que por esse mecanismo obtém-se filmes poliméricos mais homogêneos. Dessa forma, os mecanismos de nucleação do MB-PPV podem ser simplificados representados conforme Figura 4.27.

Figura 4.27: Representação da nucleação do MB-PPV (puro e/ou com TiO_2) na ausência e na presença de nanocamada de ouro sobre ITO. Sendo em (a) nucleação progressiva e (b) nucleação instantânea.



Fonte: O Autor

Outro resultado interessante é a variação entre as curvas experimentais do MB-PPV puro e MB-PPV/ TiO_2 , principalmente verificado sob o potencial de -1,6V, onde o polímero puro apresenta mecanismo inicialmente progressivo, enquanto que com TiO_2 este permanece instantâneo. Nos outros sistemas estudados (PF/ITO e MB-PPV/ITO), seja na presença ou ausência de nanopartículas de TiO_2 , os mecanismos permaneceram os mesmos para ambos, sob os mesmos potenciais aplicados.

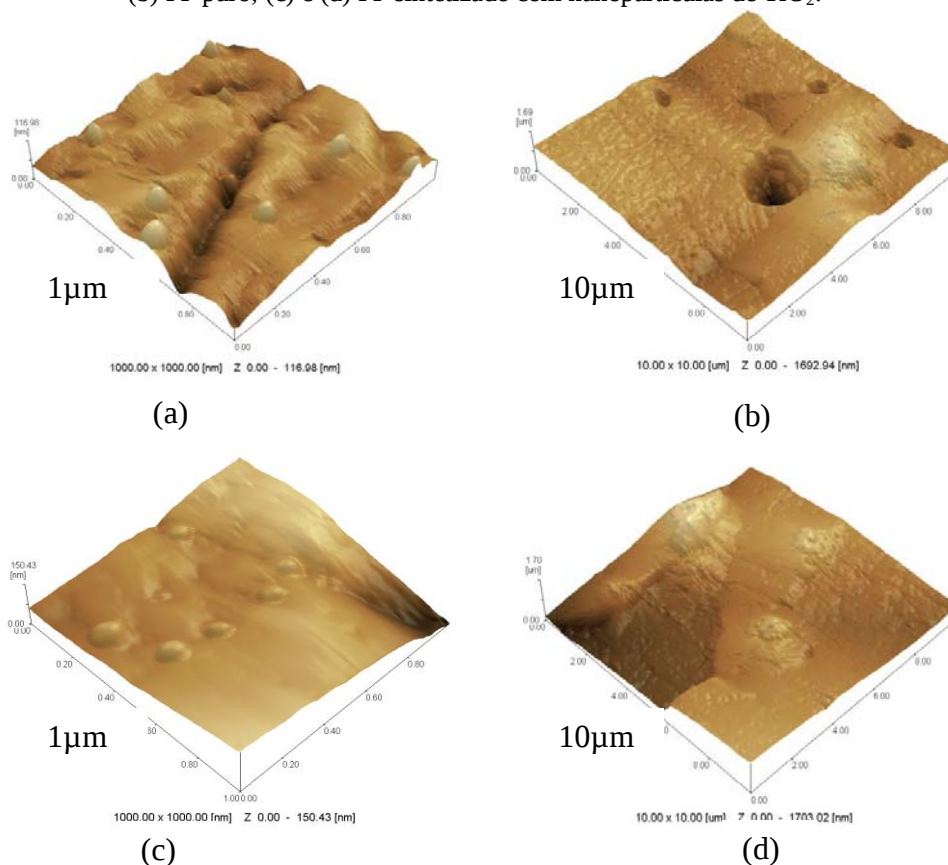
4.4. Caracterização Morfológica dos Polímeros Sintetizados

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi aplicada com o intuito de observar a morfologia das superfícies dos filmes poliméricos sintetizados eletroquimicamente.

Entretanto, como será visto a seguir, foi possível obter apenas os resultados de AFM do PF puro e PF/TiO₂.

A seguir, apresentam-se as microscopias de força atômica obtidas para o PF sintetizado na presença e ausência de nanopartículas de TiO₂ sobre ITO, através de voltametria cíclica.

Figura 4.28: Imagens obtidas por AFM em 3D de filmes de PF sintetizados eletroquimicamente sendo em (a) e (b) PF puro; (c) e (d) PF sintetizado com nanopartículas de TiO₂.



Fonte: O Autor

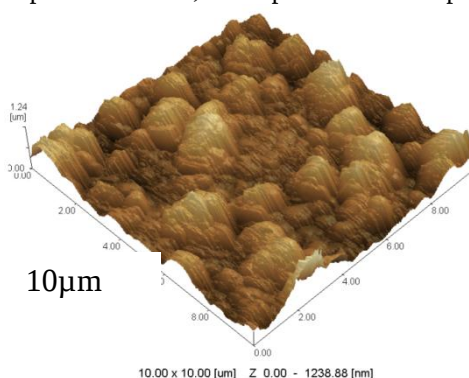
Pode-se observar nas imagens de AFM que os filmes poliméricos obtidos com a inserção de nanopartículas de TiO₂ no meio reacional apresentou maior homogeneidade que o PF obtido na ausência destas. Além disso, nota-se na imagem a 10μm do PF puro, que este apresenta buracos em sua superfície, provavelmente formados no processo de crescimento do polímero para formação do filme, a qual se deu de forma desordenada, fazendo com que nas interseções de junção entre núcleos de crescimento distintos sobre o substrato, houvesse a formação destes defeitos em sua superfície.

Verifica-se, também, nas imagens 4.28 (a) e (c) correspondentes ao PF puro e PF/TiO₂ respectivamente, que ambos apresentam partículas de cerca de 100nm em meio a

polímero, sendo que no caso do PF/TiO₂ estas estão completamente revestidas pelo filme polimérico. Contudo, não é possível constatar, apenas através dessas imagens, se estas partículas tratam-se do mesmo composto em ambos os casos, bem como não se pode afirmar que se tratem de nanopartículas de TiO₂ no caso da Figura 4.28(c).

Realizou-se também a análise de AFM da camada de ouro final (cátodo) depositada sobre os polímeros sintetizados, sendo utilizado como amostra o dispositivo confeccionado com MB-PPV/TiO₂ sintetizado por voltametria cíclica, observado na Figura 4.29.

Figura 4.29: Imagem obtida por AFM em 3D do depósito final (cátodo) de ouro sobre filme de MB-PPV/TiO₂ sintetizado eletroquimicamente por voltametria, correspondendo ao dispositivo fotovoltaico finalizado.



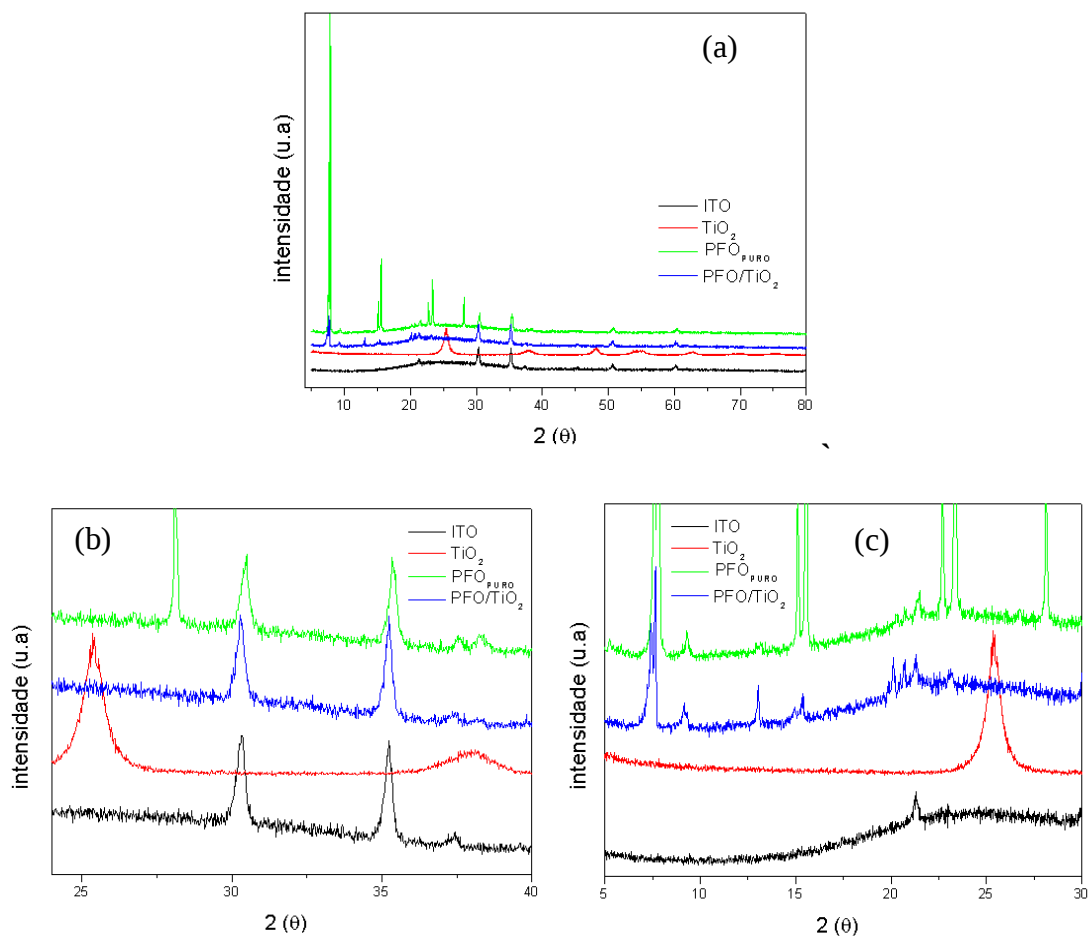
Fonte: O Autor

Comparando-se a Figura 4.29 com a Figura 4.11, referente à deposição da nanocamada de ouro sobre substrato ITO, verifica-se que a camada de ouro obtida para formação do cátodo do dispositivo é mais homogênea e espessa (1,24 μm) que a nanocamada obtida inicialmente (71,31nm), estando este resultado relacionado com o tempo de deposição da camada metálica, onde no caso da nanocamada foi de 2 minutos, enquanto que para formação do cátodo, a deposição foi realizada em 4 minutos.

4.5. Caracterização Estrutural dos Polímeros Sintetizados

Os difratogramas de raios X (DRX) apresentados a seguir foram obtidos a partir dos filmes poliméricos sintetizados sobre os respectivos substratos. Assim, na Figura 4.30 pode-se observar os resultados obtidos para o PF sintetizado na presença e ausência de nanopartículas de TiO₂.

Figura 4.30: Difratomogramas de raios X do PF puro e com TiO_2 , comparados com os resultados de DRX para o substrato ITO e as nanopartículas de TiO_2 em pó. Sendo em (a) DRX completos; (b) e (c) detalhes dos picos.

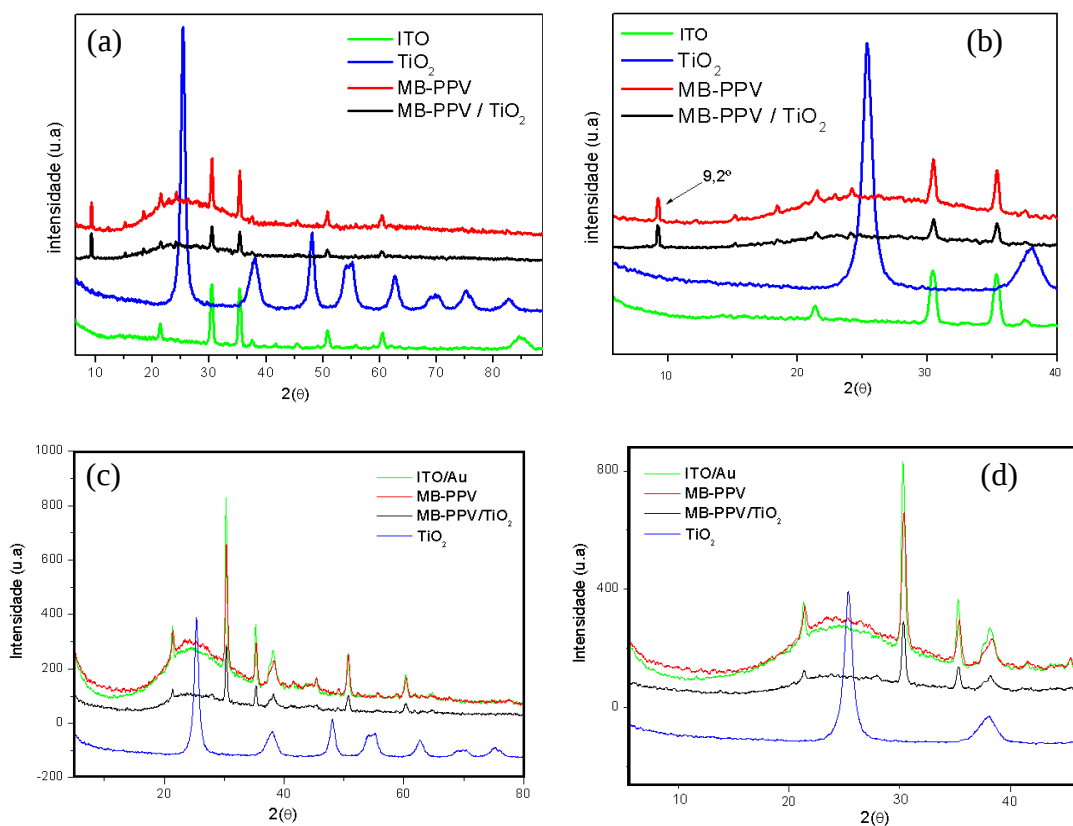


Fonte: O Autor

Através dos DRX obtidos para o PF, verifica-se que apesar de não ser observado o pico intenso característico do TiO_2 em cerca de 25° no PF sintetizado com nanopartículas de TiO_2 , nota-se que há o desaparecimento no PF/TiO_2 de um pico em cerca de 28° que é apresentado pelo PF puro, além da redução drástica na intensidade dos demais picos característicos do PF puro quando comparado com o PF/TiO_2 . Assim, deduz-se que possa haver a presença de TiO_2 na estrutura do filme polimérico obtido quando sintetizado o PF na presença das nanopartículas, criando algum tipo de interação e interferindo assim, na cristalinidade do polímero, quando comparado com o PF sem TiO_2 .

Análises de DRX foram realizadas, também, para os filmes de MB-PPV puro e MB-PPV/ TiO_2 sobre substrato ITO e ITO/Au, como pode-se observar na Figura 4.31.

Figura 4.31: Resultados de DRX do MB-PPV puro e com TiO_2 , sintetizados por voltametria cíclica, comparados com nanopartículas de TiO_2 , sendo (a) e (b) substrato ITO ; (c) e (d) substrato ITO/Au.



Fonte: O Autor

Observa-se na Figura 4.31 (a) e (b) que não há alteração de picos característicos entre os resultados obtidos para o MB-PPV puro e MB-PPV/ TiO_2 , sendo constatado basicamente os picos referente ao substrato ITO, exceto no valor de $9,2^\circ$, o qual presume-se ser referente ao polímero, pois em ambos os casos, tanto na ausência quanto na presença de nanopartículas, estes são verificados.

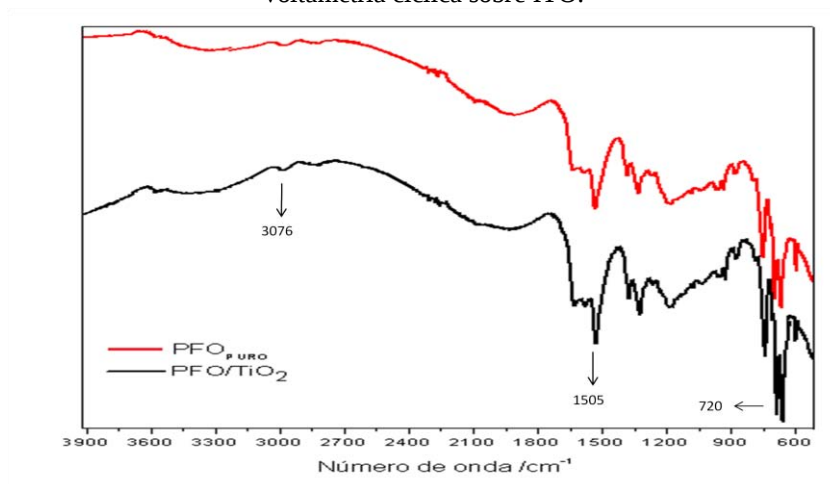
Quando analisados os polímeros sintetizados sobre o substrato ITO/Au, Figura 4.31 (c) e (d), novamente não verifica-se alteração alguma entre os difratogramas do MB-PPV com e sem TiO_2 . Observa-se que no ITO/Au há o desaparecimento dos picos encontrados em $9,2^\circ$ na análise dos polímeros sobre ITO, as quais como descrito anteriormente, foram atribuídas a estrutura cristalina do MB-PPV, tanto na presença como na ausência de TiO_2 .

4.6. Caracterização Espectroscópica por FTIR.

Realizou-se a caracterização espectroscópica dos polímeros sintetizados, na ausência e presença de nanopartículas de TiO_2 , através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)^{[7][8]} pela técnica de reflectância total atenuada (ATR).

Os espectros obtidos para o PF puro e com TiO_2 , podem ser observados na Figura 4.32, sendo as atribuições das bandas descritas na Tabela 4.1.

Figura 4.32: Espectros na região do infravermelho obtidos para os filmes de PF puro e PF/ TiO_2 , sintetizados por voltametria cíclica sobre ITO.



Fonte: O Autor

Tabela 4.1: Atribuições para as principais bandas observadas nos espectros de infravermelho da Figura 4.32, para o PF puro e PF/ TiO_2 .

<i>Bandas do PF / (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições</i>
3076	Estiramento =C-H Aromático
1505	Estiramento C=C Aromático
720	Deformação angular fora do plano -C-H metilênico

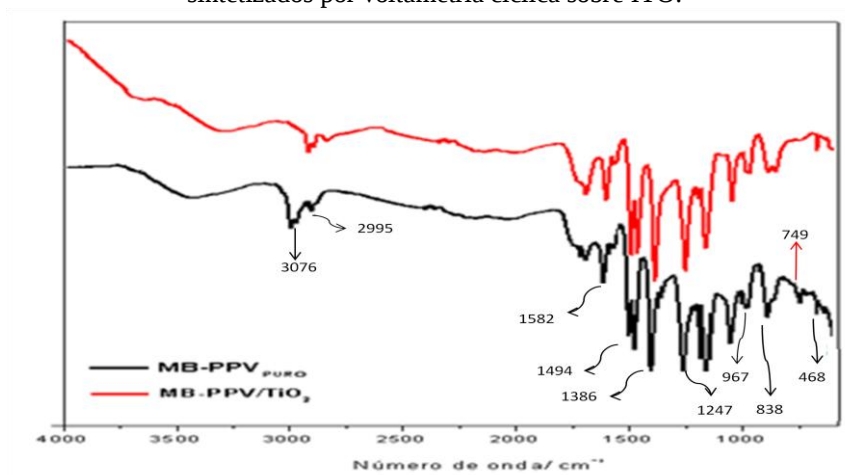
Fonte: O Autor

Verifica-se na Figura 4.32, as bandas características do PF em ambos os casos de síntese, porém, não foram observadas as bandas características do TiO_2 no PF/ TiO_2 , como esperava-se, estando isto provavelmente relacionado com a sobreposição de bandas, tendo em vista que as bandas referentes ao TiO_2 são localizadas em comprimentos de onda muito

próximos das bandas do PF, conforme verificou-se com base no banco de dados de espectros de infravermelho SDBS.

Os espectros obtidos para o MB-PPV puro e com TiO_2 , podem ser observados na Figura 4.33, sendo as atribuições das bandas descritas na Tabela 4.2.

Figura 4.33: Espectros na região do infravermelho obtidos para os filmes de MB-PPV puro e MB-PPV/ TiO_2 , sintetizados por voltametria cíclica sobre ITO.



Fonte: O Autor

Tabela 4.2: Atribuições para as principais bandas observados nos espectros de infravermelho da Figura 4.33, para o MB-PPV puro e MB-PPV/ TiO_2 .

<i>Bandas do MB-PPV / (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições</i>
3056	Estiramento C-H Aromático
2995	Estiramento C-H do Grupo CH_3
1582	Estiramento C-C Aromático
1494	Estiramento C-C Aromático
1386	Estiramento C=C Vinileno
1247	Estiramento Assimétrico C-O-C
967	Deformação Angular fora do plano C-H do Grupo <i>Trans</i> -vinileno
838	Deformação Angular fora do plano =C-H Aromático 1,4-dissubstituído

Fonte: O Autor

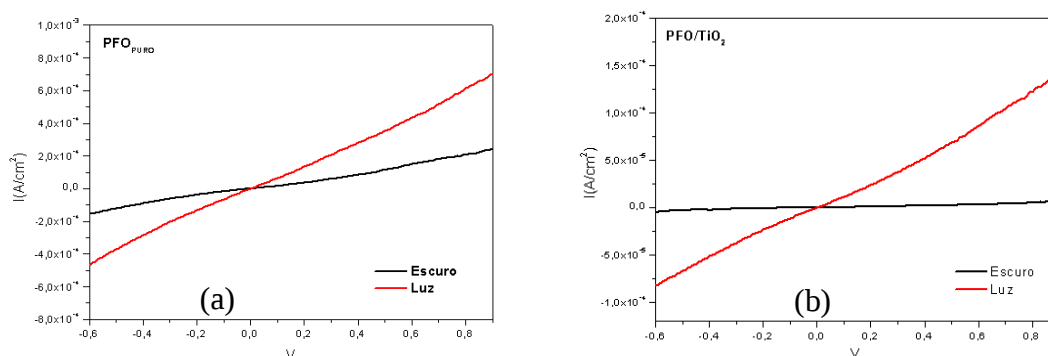
Observa-se nos espectros da Figura 4.33 a presença das bandas características do MB-PPV, sendo que verifica-se o aparecimento de uma banda em 749 cm^{-1} , no MB-

PPV/TiO₂, a qual é característica da ligação Ti-O-Ti presente no TiO₂, conforme verificou-se no sistema SDBS já citado; indicando assim a provável presença de TiO₂ na estrutura do polímero.

4.7. Medidas Elétricas dos Dispositivos Fotovoltaicos Montados

Após confecção dos dispositivos fotovoltaicos propostos nesse estudo, conforme metodologia já apresentada, partiu-se para a caracterização opto- elétrica dos mesmos, através de curvas de corrente *versus* tensão aplicada (IxV) sob condição de iluminação (com intensidade de 1000 W/m² para simulação do sol) e escuro. Assim, as características elétricas IxV para os dispositivos ITO/PF_{PURO}/Au e ITO/PF_{TiO₂}/Au estão representadas na Figura 4.34.

Figura 4.34: Curvas IxV para os dispositivos fotovoltaicos com (a) PF_{PURO} e (b) PF_{TiO₂}



Fonte: O Autor

Através dos gráficos IxV obtidos, é possível extrair as características opto-eletrônicas do dispositivo. Conforme apresentado na tabela 4.3 a seguir, sendo estes valores calculados automaticamente pelo programa Ivium utilizado para as análises, com base nas equações descritas na seção 1.7 (capítulo 1).

Tabela 4.3: Resumo dos resultados obtidos a partir dos gráficos apresentados na Figura 4.34, sob iluminação.

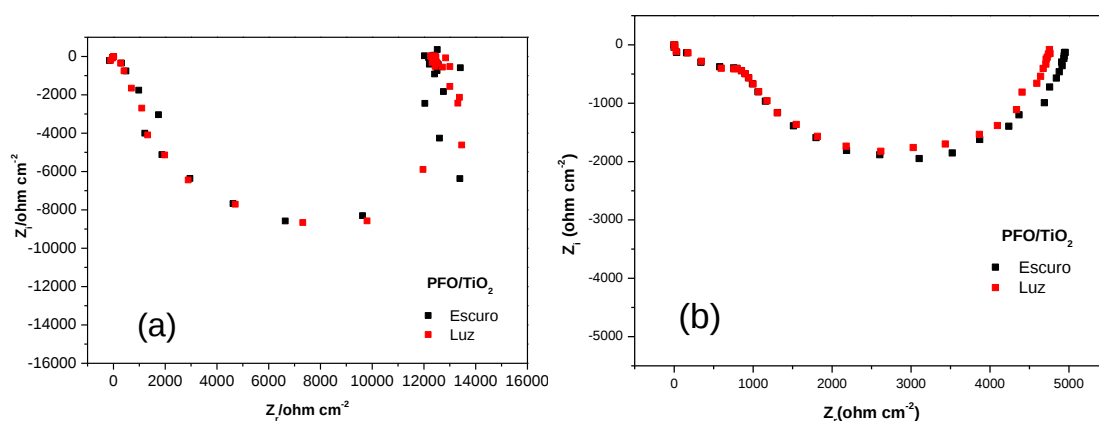
	PF PURO	PF/TiO₂
J_{sc}	5,76. 10 ⁻³ A/cm ²	6,41. 10 ⁻⁶ A/cm ²
I_{sc}	7,42. 10 ⁻⁵ A	1,92.10 ⁻⁵ A
V_{oc}	0,112 V	0,150V
FF	0,334	0,175
R_s	2,33.10 ³ Ohm	1,68.10 ³ Ohm
R_p	1,24.10 ³ Ohm	1,59.10 ³ Ohm
P_{max}	1,64.10 ⁻⁶ W	2,00. 10 ⁻⁵ W
Eficiência	1,28.10 ⁻⁵	1,48. 10 ⁻⁵

Fonte: O Autor

A partir dos resultados expostos na Tabela 4.3, constata-se uma melhoria de 15,62% na eficiência do dispositivo com PF/TiO₂, no qual a síntese eletroquímica do PF foi realizada com nanopartículas de TiO₂ no meio reacional, quando comparado com o dispositivo confeccionado com PF puro. Além disso, verifica-se diminuição de 27,89% da resistência em série quando inseridas as nanopartículas de TiO₂, fato que pode estar ligado ao aumento na transferência de portadores livres da camada orgânica para os eletrodos. Porém, analisando os dados referentes as resistências em paralelo (R_p), observa-se um aumento de 28,22% quando inserido o TiO₂, resultado que provavelmente relaciona-se a uma redução na recombinação de portadores na interface dos eletrodos.

De forma a complementar os dados expressos na Tabela 4.3, realizou-se também caracterizações das resistências presentes nos dispositivos estudados, através de diagramas de impedância, conforme Figura 4.35.

Figura 4.35: Diagrama de impedância para os dispositivos fotovoltaicos com (a) PF_{PURO} e (b) PF_{TiO_2}

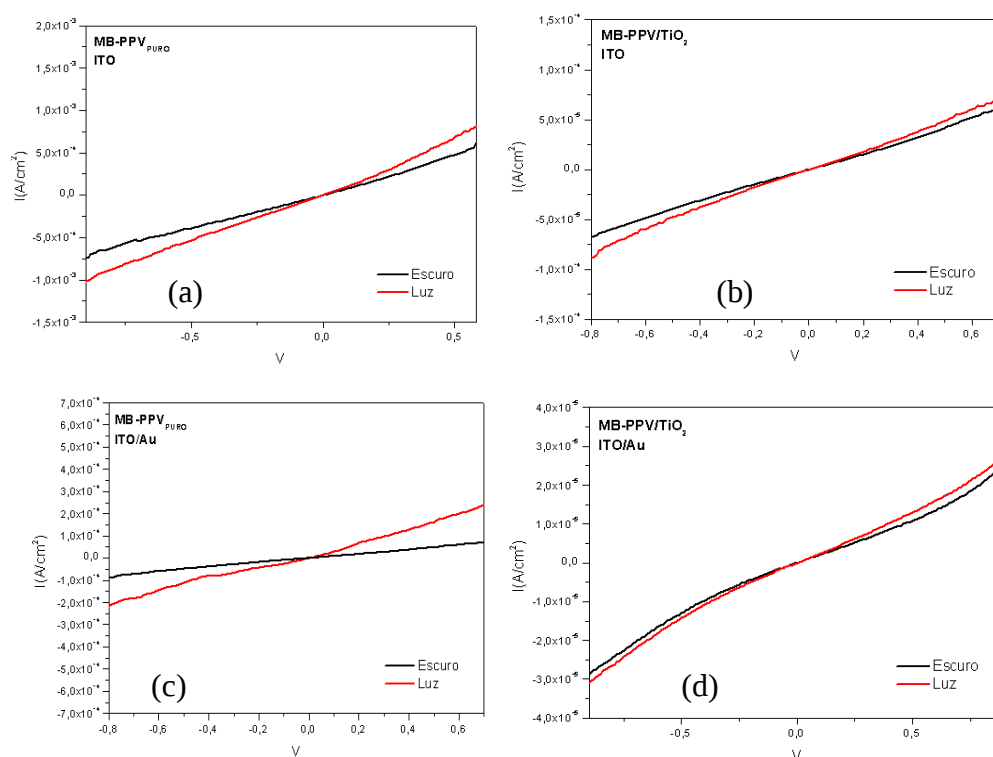


Fonte: O Autor

Verifica-se na Figura 4.35 que, como descrito anteriormente com base nos resultados de curvas $I \times V$ para o PF, há diminuição da resistência existente no sistema PF/TiO_2 quando comparado com o sistema com PF_{PURO} . Nota-se também que com o PF puro não há variação expressiva da resistência quando o sistema é exposto a luz fato que é observado quando compara-se os resultados obtidos para o dispositivo com TiO_2 no escuro e sob iluminação.

As mesmas medidas de $I \times V$ foram realizadas para o MB-PPV puro e com nanopartículas, sobre os diferentes substratos utilizados, conforme Figura 4.36.

Figura 4.36: Curvas $I \times V$ para os dispositivos fotovoltaicos (a) $\text{MB-PPV}_{\text{PURO}}$ e substrato ITO; (b) $\text{MB-PPV}/\text{TiO}_2$ e substrato ITO; (c) $\text{MB-PPV}_{\text{PURO}}$ e substrato ITO/Au e (d) $\text{MB-PPV}/\text{TiO}_2$ e substrato ITO/Au.



Fonte: O Autor

Na Tabela 4.4 a seguir, são expostos os resultados extraídos dos gráficos apresentados na Figura 4.36.

Tabela 4.4: Resumo dos resultados obtidos a partir dos gráficos apresentados na Figura 4.36, sob iluminação.

	Substrato ITO		Substrato ITO/Au	
	MB-PPV _{PURO}	MB-PPV/TiO ₂	MB-PPV _{PURO}	MB-PPV/TiO ₂
J_{sc}	$5,62.10^{-3} \text{ A/m}^2$	$2,9.10^{-3} \text{ A/cm}^2$	$5,61.10^{-3} \text{ A/m}^2$	$9,33. 10^{-4} \text{ A/m}^2$
I_{sc}	$1,68.10^{-5} \text{ A}$	$8,71.10^{-6} \text{ A}$	$1,72.10^{-5} \text{ A}$	$5,80. 10^{-6} \text{ A/m}^2$
V_{oc}	0,171 V	0,207 V	0,113 V	0,1039
FF	0,231	0,2516	0,2115	0,2517
R_s	$1,13.10^3 \text{ Ohm}$	$1,81.10^3 \text{ Ohm}$	$1,29.10^3 \text{ Ohm}$	$1,10.10^3 \text{ Ohm}$
R_p	$2,33. 10^3 \text{ Ohm}$	$1,72.10^4 \text{ Ohm}$	$2,12.10^3 \text{ Ohm}$	$1,28.10^4 \text{ Ohm}$
P_{max}	$6,68.10^{-7} \text{ W}$	$9,67.10.10^{-6} \text{ W}$	$1,85.10^{-7} \text{ W}$	$6,62.10^{-8} \text{ W}$
Eficiência	$1,84.10^{-5}$	$1,15.10^{-5}$	$2,63.10^{-5}$	$9,73.10^{-6}$

Fonte: O Autor

Analisando-se, primeiramente, os dados obtidos para os dispositivos confeccionados com substrato ITO, constata-se uma diminuição de cerca de 37% na eficiência do dispositivo quando inseridas nanopartículas de TiO₂ no meio reacional para a síntese do MB-PPV, fato inesperado, tendo em vista que quando o mesmo estudo foi realizado com o PF, houve influência positiva das nanopartículas de TiO₂ na eficiência do dispositivo, como exposto anteriormente. Outro fato observado está no aumento de cerca de 38% na resistência em série do dispositivo quando sintetizado o MB-PPV com TiO₂, e também o grande acréscimo na resistência em paralelo do mesmo, quando comparado com o dispositivo utilizando MB-PPV puro.

Comparando-se os dispositivos com substrato ITO/Au, verifica-se diminuição da eficiência do dispositivo quando inseridas as nanopartículas; aumento significativo da resistência em paralelo e diminuição da resistência em série (cerca de 15%) do dispositivo quando utilizou-se o MB-PPV/TiO₂.

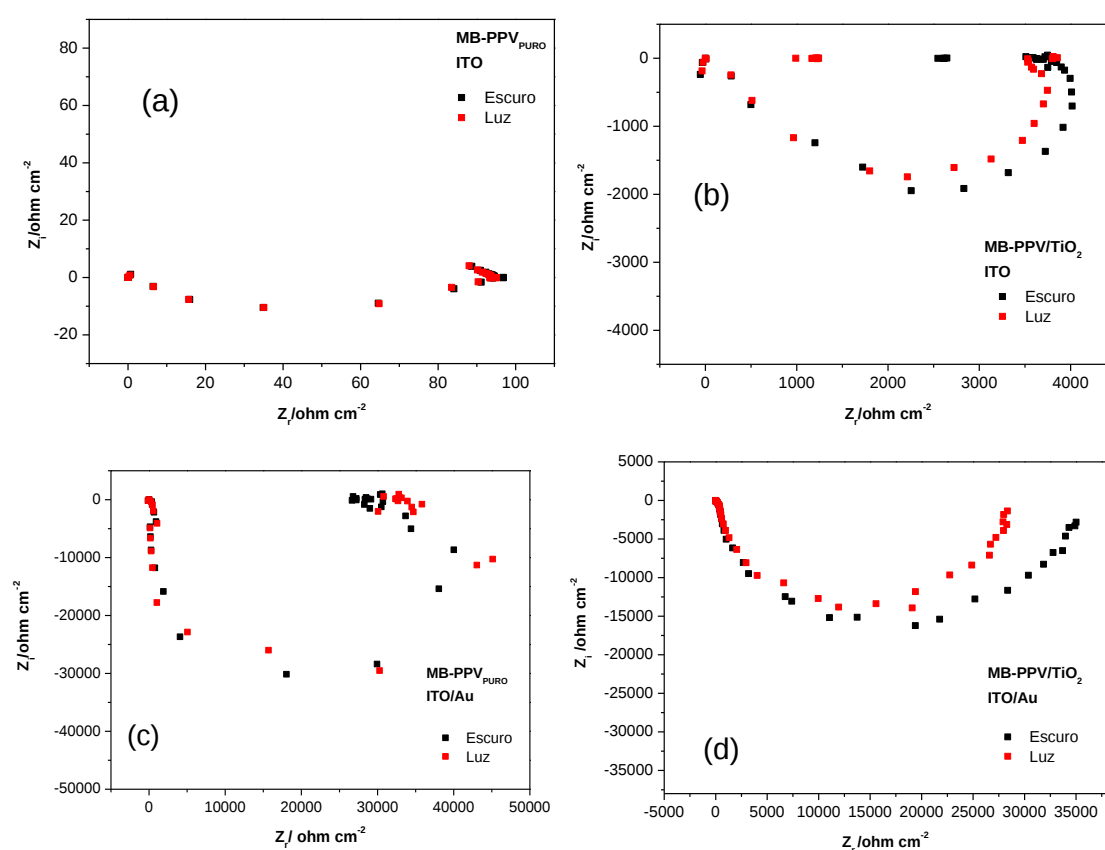
Além das comparações referentes à influência das nanopartículas de TiO₂ na eficiência e características opto-eletrônicas dos dispositivos fotovoltaicos confeccionados, observa-se também, com base na Tabela 4.5, a influência da nanocamada de ouro depositada sobre o substrato ITO; assim, comparando-se os dispositivos com MB-PPV puro, constata-se uma redução de cerca de 29% e 10% nas resistências em série e paralelo, respectivamente. No caso do MB-PPV/TiO₂, também verifica-se redução nas resistências do dispositivo quando

inseridas as nanocamadas metálicas, sendo essa redução de cerca de 26% para resistência em paralelo e 3% na resistência em série.

Verifica-se que a eficiência do dispositivo contendo MB-PPV puro é acrescida em cerca de 42% quando inserida a nanocamada metálica; porém, o dispositivo com MB-PPV/TiO₂ sofre uma redução na eficiência em 18% quando comparada com o MB-PPV/TiO₂ sobre ITO.

Os diagramas de impedância obtidos para os dispositivos estudados com MB-PPV podem ser observados na Figura 4.37.

Figura 4.37: Diagrama de impedância para os dispositivos fotovoltaicos com (a) MB-PPV_{PURO} e substrato ITO; (b) MB-PPV/TiO₂ e substrato ITO; (c) MB-PPV_{PURO} e substrato ITO/Au e (d) MB-PPV/TiO₂ e substrato ITO/Au.



Fonte: O Autor

Verifica-se na Figura 4.37 que, da mesma forma que observado para o PF, há diminuição da resistência quando o sistema é exposto a luz nos dispositivos MB-PPV/TiO₂, seja sobre ITO ou ITO/Au, sendo essa variação não observada nos dispositivos com MB-PPV puro.

Nota-se também que, como descrito anteriormente, há aumento da resistência quando inseridas nanopartículas de TiO_2 no sistema MB-PPV puro/ITO, enquanto que no sistema MB-PPV/ TiO_2 sobre ITO/Au a resistência diminui com a inserção de TiO_2 .

5. Conclusões Parciais - Capítulo 4

Confecção dos Dispositivos

Pode-se confeccionar um substrato através das rotas propostas gerando uma arquitetura idealizada para o recebimento das camadas ativas dos dispositivos. A deposição de uma camada de ouro via metalizadora foi efetiva e gerou uma nanocamada de ouro como visualizado nas análises de AFM.

Síntese Eletroquímica dos Polímeros Condutores

Constatou-se a deposição dos filmes poliméricos, do PF e MB-PPV sobre os substratos confeccionados.

Foram definidos, através de medidas voltamétricas, os potenciais de formação dos polímeros, na presença e ausência de nanopartículas de TiO_2 no meio reacional, sendo estes: +1,20V para o PF puro e +1,10V para o PF/ TiO_2 ambos sintetizados sobre ITO; para o MB-PPV puro, o potencial de formação foi de -1,40V sobre ITO e -1,10V utilizando o substrato ITO/Au; enquanto que quando inserido o TiO_2 os potenciais foram de -1,30V e -1,00V sobre ITO e ITO/Au, respectivamente. Assim, constatou-se uma atuação catalítica das nanopartículas de TiO_2 nas reações de eletropolimerização, diminuindo o potencial de formação dos polímeros e aumentando a cinética de reação, como reafirmado nos resultados de análises cronoamperométricas realizadas em diferentes potenciais aplicados para síntese dos referentes polímeros.

Por meio dos resultados de cronoamperometria investigou-se, também, os mecanismos de nucleação ocorrentes nas sínteses eletroquímicas realizadas, analisando-se assim as interferências impostas ao sistema quando inseridas as nanopartículas de TiO_2 , bem como utilizando os substratos com nanocamada de ouro. Verificou-se que para o PF, independente da presença ou não de TiO_2 , as nucleações ocorreram de forma instantânea; enquanto que para o MB-PPV sintetizado sobre ITO, observou-se que os mecanismos de nucleação seguiram mais proximamente características progressivas, na ausência e presença de TiO_2 , porém quando utilizado o substrato ITO/Au, os mecanismos de nucleação do MB-

PPV passaram a ocorrer de forma instantânea, fato que favorece a formação de filmes mais homogêneos.

Através de imagens de AFM, verificou-se que com a inserção de TiO_2 na eletropolimerização do PF, foram obtidos filmes mais homogêneos e além disso, observou-se a presença de partículas esféricas de cerca de 100nm em meio a estrutura polimérica. Porém, com base nesse resultado não é possível afirmar que estas são nanopartículas de TiO_2 , visto que partículas semelhantes são observadas no PF puro.

Com base nos resultados de DRX, não verificou-se diretamente a presença de TiO_2 nos polímeros sintetizados, porém, no caso do PF notou-se diferenciações nos picos característicos do polímero quando inseridas as nanopartículas, o que pode estar relacionado com uma influência na cristalinidade do polímero quando o TiO_2 esta presente na estrutura. Quando comparados os resultados do MB-PPV puro e MB-PPV/ TiO_2 sintetizados sobre ITO, não observou-se alteração alguma entre os difratogramas de raios X, porém, observou-se o desaparecimento de um pico (em $9,2^\circ$) referente ao polímero quando utilizado o substrato ITO/Au e comparado com os resultados obtidos no ITO.

Medidas Fotoelétricas

Observou-se, com base nos resultados obtidos pelas curvas $I \times V$ dos dispositivos fotovoltaicos que houve aumento de 15,62% na eficiência do dispositivo com PF sintetizado na presença de TiO_2 , quando comparado com o PF puro. Além disso, constatou-se a diminuição dos valores de resistência em série para o PF/ TiO_2 e aumento da resistência em paralelo para o mesmo.

Para o MB-PPV, as medidas fotoelétricas dos dispositivos revelaram que, com a inserção de TiO_2 , houve redução na eficiência do dispositivo, tanto no substrato ITO quando no ITO/Au e, além disso, notou-se que no caso do dispositivo com ITO, houve aumento da resistência em série quando inseridas as nanopartículas (cerca de 38%).

Comparando-se os dispositivos conforme o substrato utilizado, verifica-se que com a deposição da nanocamada de Au sobre o ITO, houve uma redução de cerca de 29% e 10% nas resistências em série e paralelo, respectivamente, para o MB-PPV puro. Para o MB-PPV/ TiO_2 verifica-se uma redução menos acentuada, de cerca de 26% para resistência em paralelo e 3% na resistência em série. Observa-se também que a eficiência do dispositivo com MB-PPV puro é aumentada 42% quando inserida a nanocamada metálica, enquanto que a eficiência do

dispositivo contendo nanocamada de ouro e MB-PPV/TiO₂ é reduzida em 18% quando comparada com o resultado obtido para o dispositivo com MB-PPV/TiO₂ sobre ITO.

Através das medidas de impedância realizadas verificou-se que nos dispositivos onde os polímeros foram sintetizados com nanopartículas de TiO₂, houve diminuição nas respostas de resistência quando os mesmos eram expostos a luz, enquanto que nos dispositivos com os polímeros puros essa variação não foi observada.

6. Referencias Bibliográficas - Capítulo 4

- [1] Athayde, P.L. **Alteração Controlada de Interfaces entre Óxidos Condutores Transparentes e Polímeros Conjugados em Dispositivos Fotovoltaicos por meio da Deposição de Nanocamadas**. Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciências dos materiais; Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [2] Turhan, F.; Pak, F.; Yesildag, A.; Kudas, Z.; Ekinici, D., **Electrochemical Synthesis and characterization of poly(9-benzylfluorene)**, Polymer Bulletin, 68, 1677-1687, 2012.
- [3] Nie, G.; Cai, T.; Xu, J.; Zhang, S., **Low-potential facile electrosynthesis of high-quality free-standing poly(fluorene-9-carboxylic acid) films**, Electrochemistry Communications, 10, 186–189, 2008.
- [4] Wung, C. J.; Lee, K. S.; Prasad, P. N.; Kim, J. C.; Jin, J.; Shim, H. K., **Study of third order optical non-linearity and electrical conductivity of sol-gel processed silica: poly(2-bromo-5-methoxy-p-phenylenevinylene) composite**, Polymer, 19, 4145-4151, 1992.
- [5] Scharifker, B., Hills, G., **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**, Electrochimica Acta, 28, 879-889, 1983.
- [6] Scharifker, B. R., Mostany, J., **Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site**, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. vol. 177, 13-23, 1984.
- [7] Lampman, G. M.; Pavia, D. L.; Kriz, G. S., **Introdução À Espectroscopia**, 4ª Edição, Editora Cengage Learning, 2010.
- [8] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 7ª Edição, Editora LTC, 2006.

Conclusões Finais

Os resultados apresentados na primeira parte desta tese (capítulo 2) mostram que os monômeros derivados PPV com os grupos ligados ao anel aromático da cadeia polimérica, do tipo $(-O-(CH_2)_xCH_3, X=9 \text{ ou } 4)$, e o grupo CN foram obtidos. Porém, para estes monômeros após às reações de bromação em diferentes sistemas, como em meio de CCl_4 , em meio de AcOMe, e em meio aquoso de HBr/KBr, verificou-se que as bromações não foram efetuadas por completo, e os monômeros tetrabromados não puderam ser isolados, não permitindo assim a preparação dos polímeros através da eletropolimerização.

No capítulo 3 onde foi descrito as polimerizações, os melhores resultados foram o de polimerização pela rota de *Wessling*, do copolímero contendo as unidades de DCN-PPV e PPV, a conversão térmica total deste ocorreu em 250°C sob vácuo, e de acordo com os dados de UV-Vís, apresenta um *band gap* (E_g) óptico de 2,38eV, que é menor do que o (E_g) do PPV puro de 2,51 eV, através de análise eletroquímica determinou-se os valores de potencial de Ionização (PI) e a afinidade eletrônica (EA), que são uma comparação direta do HOMO e LUMO, respectivamente, sendo eles EA 3,5eV e IP 5,88eV. Quando comparados ao PPV puro (EA 2,9eV, e IP 5,10 eV), nota-se a estabilização de ambos os níveis decorrentes da presença do grupo CN no copolímero.

Os estudos de eletropolimerização no capítulo 3 apontaram que os melhores resultados para o PF foram em ACN e TBABF₄ sobre eletrodo de ITO, os potenciais de formação são respectivamente, em sistema eletrolítico 1,25V, na presença de TiO₂: 1,1V, e na presença de ZnO: 1,25V. Em todos os casos a corrente de formação decai rapidamente na presença de nanopartículas dos óxidos metálicos que gera a hipótese de um processo catalítico de polimerização na presença destes óxidos. Pode-se observar através da caracterização por DRX que foi obtido de forma direta, sem qualquer tratamento térmico ou de precipitação, a formação da fase- β no PF, o que pode otimizar o desempenho fotoelétrico deste polímero.

Portanto, escolheu-se o compósito PF/TiO₂ para a aplicação na montagem do dispositivo fotovoltaico com base nos resultados apresentado. Utilizou-se também o derivado do PPV o MB-PPV na confecção do dispositivo fotovoltaico, por este apresentar a estrutura equivalente aquela que foi proposta para a preparação dos derivados do PPV descritos no capítulo 2. Observou-se, com base nas curvas IxV dos dispositivos fotovoltaicos que houve aumento de 15,62% na eficiência do dispositivo com PF sintetizado na presença de TiO₂, quando comparado com o PF puro. Para o MB-PPV, as medidas fotoelétricas dos dispositivos

revelaram que, com a inserção de TiO_2 , houve redução na eficiência do dispositivo, tanto no substrato ITO quando no ITO/Au e, além disso, notou-se que no caso do dispositivo com ITO. Porém, a eficiência do dispositivo com MB-PPV puro é aumentada 42% quando inserida a nanocamada metálica.

Perspectivas Futuras

Para melhorar as propriedades dos dispositivos fotovoltaicos baseados nos compósitos propostos, tem-se algumas propostas:

- Aprimorar os processos de síntese e purificação dos monômeros derivados do PPV e Tiofeno.
- Estudar novos meios eletrolíticos para o processo de eletropolimerização, selecionando outros solvente e eletrólitos.
- Buscar aplicação de polímeros contendo o grupo CN em dispositivos fotovoltaicos.
- Melhorar a incorporação dos óxidos metálico no compósito.
- Melhorar a deposição de camada metálica seja ela de Ouro ou Alumínio através de construção de parcerias para a utilização de evaporadoras.
- Realizar a deposição de mais camadas ativas na construção dos dispositivos.