



LUIZ CARLOS PIMENTEL ALMEIDA

**FILMES FINOS MULTICAMADAS DE POLÍMEROS CONDUTORES,
NANOTUBOS DE CARBONO E FULERENOS MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO
NA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR**

CAMPINAS

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LUIZ CARLOS PIMENTEL ALMEIDA

**FILMES FINOS MULTICAMADAS DE POLÍMEROS CONDUTORES,
NANOTUBOS DE CARBONO E FULERENOS MODIFICADOS PARA APLICAÇÃO
NA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR**

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. ANA FLÁVIA NOGUEIRA
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. VALTENCIR ZUCOLOTTO**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR LUIZ CARLOS PIMENTEL ALMEIDA, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ANA
FLÁVIA NOGUEIRA.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2012**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS – CRB8/8144 –
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

AL64f Almeida, Luiz Carlos Pimentel (1983-).
Filmes finos multicamadas de polímeros condutores, nanotubos de carbono e fulerenos modificados para aplicação na conversão de energia solar / Luiz Carlos Pimentel Almeida. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadora: Ana Flávia Nogueira
Coorientador: Valtencir Zucolotto

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Célula solar. 2. Fotoeletroquímica. 3. Deposição camada-por-camada. 4. Nanotubo de carbono. 5. Fulereo. I. Nogueira, Ana Flávia. II. Zucolotto, Valtencir. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Multilayer thin films based on conducting polymers, carbon nanotubes and modified fullerenes for application in solar energy conversion

Palavras-chave em inglês:

Solar cell
Photoelectrochemical
Layer-by-layer deposition
Carbon nanotube
Fullerene

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Ana Flávia Nogueira [Orientadora]
Italo Odone Mazali
Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Silmara das Neves
Teresa Dib Zambom Atvars

Data de defesa: 13/12/2012

Programa de pós-graduação: Química

Dedico esse trabalho a minha amada Mãe. Seu apoio, incentivo, carinho e amor, juntamente com seu esforço para me proporcionar a melhor educação, são responsáveis por mais essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus** que me abençoou e me abençoa diariamente com a vida, que ilumina meus passos onde quer que eu esteja e me dá paciência e perseverança para superar todos os obstáculos e dificuldades que sobre o meu caminho são postos.

O tempo que passei na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP foi de grande aprendizado e amadurecimento. O trabalho nesta tese é uma compilação dos meus esforços colocados durante os quatro anos de doutoramento, o qual não teria sido completado sem a ajuda e suporte de várias pessoas. Agradeço a Professora Ana Flávia Nogueira por ter aceitado me orientar, ter me incentivado a escrever o projeto de bolsa para a FAPESP, e ter me apresentado uma área de pesquisa tão fascinante. Obrigado Ana pela paciência, compreensão e amizade. Agradeço a co-orientação do Professor Valtencir Zucolotto, quem me ensinou os primeiros passos no mundo “*layer-by-layer*”. Agradeço a todos os técnicos e servidores da UNICAMP, em especial, aos do Instituto de Química, que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Aos amigos do laboratório LNES pelas boas risadas e Munarinis.

Agradeço a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela excelente bolsa de estudos (2008/53059-4), que suportou toda a minha pesquisa e me proporcionou experiências ímpares ao longo desses quatro anos. Sou também grato ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Minha gratidão aos meus amigos da república 1187: Rodrigo, Gandhi, Germano, Carlos e em especial aos meus irmãos por consideração Daniel e Mendelssolm (Mendinho).

Agradeço aos amigos que fiz em Campinas e aos meus amigos capixabas, que muito me incentivaram e torceram para que o fim desse trabalho chegasse com êxito.

O mais importante agradecimento eu reservo para a minha família. Sou muito grato a todos, tios, tias, primos e primas, a vovó Zizi, ao meu pai Luiz e ao meu cunhado Gustavo. Entretanto, minhas fontes de inspiração sempre foram e sempre serão minha irmã Renatha e minha mãe Nelma (Nelminha). *“Obrigado irmã pelo carinho e pelo exemplo de determinação e força, que nunca me deixam pensar em fracasso”*. A minha amada mãe Nelminha meus sinceros agradecimentos. *“Obrigado mamãe por todo o seu esforço, dedicação, carinho e amor, que me proporcionaram essa conquista tão sonhada”*. Muitos pesquisadores costumam dizer que tem como referência os ilustres Isaac Newton, Albert Einstein, Max Planck, Erwin Schrödinger, Alexander Fleming, entre outros. No entanto, a minha referência sempre será Nelma Lúcia Pimentel, uma professora de educação infantil que me ensina todos os dias a ser uma pessoa melhor. Muito obrigado, mamãe!

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica/Titulação

2008-2012

Doutorado em Ciências

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP, Brasil.

Título: Filmes Finos Multicamadas de Polímeros Condutores, Nanotubos de carbono e Fullerenos Modificados para Aplicação na Conversão de Energia Solar

Orientadora: Ana Flávia Nogueira.

Bolsista: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

2006 - 2008

Mestrado em Ciências Naturais

Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, RJ, Brasil.

Título: Síntese e caracterização de compósitos de polianilina dopada com heteropoliácidos com estrutura de Keggin,

Orientador: Luís César Passoni.

Bolsista: Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ)

2002 - 2006

Bacharelado em Química

Universidade Federal do Espírito Santo, UFES, Brasil.

Título: Síntese e caracterização de Poli(acrilonitrila).

Orientador: Eloi Alves da Silva Filho.

Artigos publicados em periódicos

1. Benedetti, J. E. ; Corrêa, A. A.; Carmello, M.; Almeida, L. C. P.; Gonçalves, Agnaldo S.; Nogueira, A. F. Cross-linked gel polymer electrolyte containing multi-wall carbon nanotubes for application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 15, 263-270, 2012.
2. de Freitas, J. N.; Conturbia, G. C.; Almeida, L. C. P.; Freitas, F. S.; Gonçalves, Agnaldo S.; Nogueira, A. F. . Incorporation of carbon nanotubes and inorganic nanoparticles into polymer solar cells: A review. *Global Journal of Inorganic Chemistry*, 2, 157-176, 2011.
3. Almeida, L. C. P.; Zucolotto, V.; Domingues, R. A.; Atvars, T. D. Z.; Nogueira, A. F. Photoelectrochemical, photophysical and morphological studies of electrostatic layer-by-layer thin films based on poly(p-phenylenevinylene) and single-walled carbon nanotubes. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10, 1766-1772, 2011.
4. Pietre, M. K. ; Almeida, L. C. P.; Landers, R. ; Vinhas, R. C. G. ; Luna, F. J. . H_3PO_4^- and H_2SO_4^- treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 9, 269-280, 2010.
- 5 Almeida, L. C. P.; Gonçalves, Agnaldo S.; Benedetti, J. E. ; Miranda, P. C. M. L.; Passoni, L. C. ; Nogueira, A. F. . Preparation of conducting polyanilines doped with Keggin-type polyoxometalates and their application as counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science*, 45, 5054-5060, 2010.

Artigos submetidos

1. Araujo, J. R.; Adamo, C. B.; Almeida, L. C. P.; De Paoli, M-A, Polyaniline coated vegetal fibers composites with nylon-6 prepared in pilot plant scale: electrical, electrochemical, mechanical properties and rheological behavior, submetido, *Synthetic Metals*.

Capítulos de livros publicados

1. Almeida, L. C. P.; de Freitas, J. N.; Freitas, F. S.; Nogueira, A. F. Organic and Hybrid Solar Cells based on Small Molecules, In: Energy Efficiency and Renewable Energy through Nanotechnology. In: Ling Zang. (Org.). Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology. : Springer, 2011.
2. Almeida, L. C. P.; Gonçalves, Agnaldo S.; Benedetti, J. E. ; Nogueira, A. F. Progress in Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. In: Maryann C. Wythers. (Org.). Advances in Materials Science Research. New York: Nova Publishers, 2011.

Livro publicado/editado

1. Almeida, L. C. P. (Ed.) “*Conducting Polymers: Synthesis, Properties and Applications*”, Nova Publishers, New York-USA, 2013 (ISBN: 978-1-62618-119-9)

Resumos publicados em anais de congressos

1. Almeida, L. C. P.; Zucolotto, V.; Coville, N. J.; Nogueira, A. F. Electrostatic layer-by-layer films based on conjugated polyelectrolytes: an alternative approach towards solar energy conversion. In: 4th international Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, 2012, Uppsala. Hybrid and Organics Photovoltaics Conference 2012, 2012.
2. Almeida, L. C. P.; Nogueira, A. F. Purificação hidrotérmica de nanotubos de carbono de parede única e sua aplicação em células solares poliméricas. In: Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica INEO, 2011. Livro de resumos, 2011.
3. Loureiro, H. C.; Benedetti, J. E.; Almeida, L. C. P.; Kubota, L. T.; Nogueira, A. F. DNA influence on the photovoltaic performance of dye sensitized solar cells with polymeric gel electrolyte. In: IX Encontro da SBPMat Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. Abstracts G566, 2010.

4. Loureiro, H. C.; Almeida, L. C. P.; Kubota, L. T. ; Nogueira, A. F. Aplicação de DNA com material condutor de buracos em célula solar de TiO₂ sensibilizada por corante. In: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumos QI-057, 2010.
5. Almeida, L. C. P.; Zucolotto, V.; Nogueira, A. F. Preparation and Characterization of Layer-by-Layer Films based on Poly(p-phenylenevinilene) and Single-Walled Carbon Nanotubes. In: 11th International Conference on Advanced Materials VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. 11th International Conference on Advanced Materials- Resumo M532, 2009.
6. Almeida, L. C. P.; Gonçalves, Agnaldo S.; Miranda, P. C. M. L.; Passoni, L. C.; Nogueira, A. F. Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline doped with H₃PMo₁₂O₄₀ and its Application. In: 11th International Conference on Advanced Materials VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro. 11th International Conference on Advanced Materials- Resumo M531, 2009.
7. Almeida, L. C. P.; Passoni, L. C.; Miranda, P. C. M. L. Síntese e caracterização de compósitos de polianilina dopados com H₃PMo₁₂O₄₀ ou H₃PW₁₂O₄₀. In: 12 Encontro de Iniciação Científica, 7^a Mostra de Pós-Graduação e 5^a Mostra de extensão., 2007, Campos Dos Goytacazes. 12 Encontro de Iniciação Científica, 7^a Mostra de Pós-Graduação e 5^a Mostra de extensão, 2007.
8. Silva Filho, E. A.; Prado, A. R.; Almeida, L. C. P.; Nunes Filho, E.; Cunha, A. G.; Scheneebeli, H. J. A. New materials electroactive based in the polyacrylonitrile fibers. In: 62^o Congresso anual da ABM, 2007, Vitória. Anais da ABM, 2007. v. 1. p. 99-99.
9. Prado, A. R.; Bastos Filho, T. F.; Passoni, L. C.; Almeida, L. C. P. Gel Iônico utilizado como músculo artificial para aplicação em robótica. In: 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande-PB. Anais do 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007. v. 1.
10. Almeida, L. C. P.; Passoni, L. C.; Miranda, P. C. M. L.; Pietre, M. K. ; Prado, A. R. Síntese e caracterização de compósitos de polianilina dopados com H₃PMo₁₂O₄₀ ou H₃PW₁₂O₄₀. In: 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande-PB. Anais do 9^o Congresso brasileiro de Polímeros,

2007. v. 1.

11. Almeida, L. C. P.; Prado, A. R.; Silva Filho, E. A.; Scheneebeli, H. J. A. Síntese e tratamento físico-químico da poliacrilonitrila (PAN) visando aplicação como polímero condutor. In: XLVI Congresso Brasileiro de Química-CBQ, 2006, Salvador-Ba. Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química-CBQ, 2006.
12. Prado, A. R.; Silva Filho, E. A.; Scheneebeli, H. J. A.; Almeida, L. C. P.; Bessa, H.V. Síntese de polímero precursor de músculo artificial para aplicação em robótica. In: XLVI Congresso Brasileiro de Química-CBQ, 2006, Salvador-Ba. Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química-CBQ, 2006.
13. Prado, A. R.; Silva Filho, E. A.; Fidelis, G. M.; Almeida, L. C. P.; Nunes Filho, E.; Freitas, J. C. C.; Cunha, A. G.; Scheneebeli, H. J. A. Artificial muscles of the Polyacrylonitrile studied by Mossbauer spectroscopy. In: LACAME, 2006, Rio de Janeiro. Program and abstracts book. CBPF ;, 2006. v. 1. p. 49-49.
14. Silva Filho, E. A. ; Prado, A. R. ; Almeida, L. C. P. ; Nunes Filho, E. ; Freitas, J. C. C.; Fidelis, G. M.; Scheneebeli, H. J. A. Polyacrylonitrile fibers doped with FeCl_3 . In: 41st International symposium on macromolecules, 2006, Rio de Janeiro. Livro de resumos do 41st International Symposium on Macromolecules, 2006. v. 1.
15. Prado, A. R.; Almeida, L. C. P.; Morigaki, M. K.; Biondo, Armando; Dias, Gilson H M . Estudo DFT na otimização de complexos organometálicos ditiolatos de ferro (II) contendo ligante isocianeto. In: XLIV Congresso Brasileiro de Química-CBQ, 2004, Fortaleza-Ce. Anais do XLIV Congresso Brasileiro de Química-CBQ, 2004.

Resumo

Neste trabalho foram estudados filmes finos multicamadas baseados em polímeros condutores, nanotubos de carbono e um derivado de fulereno. Esses filmes foram depositados pela técnica de deposição camada por camada (LbL) via interações eletrostáticas. Esse trabalho está dividido em duas partes: 1-) Filmes LbL baseados no polímero conjugado poli(p-fenilenovinileno) (PPV) e nanotubos de carbono de parede única funcionalizados com grupos carboxílicos (SWNT-COOH) foram preparados em arquitetura de bloco, caracterizados e aplicados como fotoeletrodos em células solares fotoeletroquímicas. A morfologia desses filmes foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM) e de epifluorescência, as quais indicaram uma variação morfológica significativa dos filmes após adição de camadas de nanotubos de carbono. A transferência de carga fotoinduzida do polímero condutor PPV para o SWNT-COOH foi analisada por supressão de fotoluminescência (PL). A caracterização fotoeletroquímica foi realizada sob irradiação de luz branca e os fotoeletrodos contendo SWNT-COOH apresentaram valores de fotocorrente de até $7,5 \mu\text{A cm}^{-2}$. A fotocorrente aumentou e tornou-se mais estável quando uma camada do polímero poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS) foi depositada entre o eletrodo ITO e o filme LbL. 2-) Foram preparados filmes LbL baseados no polímero conjugado poli[2-(3-tienil)-etoxi-4-butilsulfonato] de sódio (PTEBS) e no derivado de fulereno C₆₀-F. A caracterização fotofísica mostrou a ocorrência de transferência fotoinduzida de carga do PTEBS para o C₆₀-F, a qual foi também demonstrada por meio da geração de fotocorrente obtida quando os filmes (PTEBS/C₆₀-F) foram aplicados como fotoeletrodos em células solares fotoeletroquímicas. Os resultados obtidos fazem dos filmes LbL baseados em semicondutores orgânicos candidatos promissores para conversão de energia solar.

Abstract

In this work, multilayer thin films based on conducting polymers, carbon nanotubes and fullerene derivatives were studied. These films were fabricated by layer-by-layer deposition technique (LbL) through electrostatic interactions. This work is divided in two parts: 1-) LbL films composed of a conducting polymer poly(p-phenylenevinylene) (PPV) and carboxylic acid functionalized single-walled carbon nanotubes (SWNT-COOH) were prepared in a block architecture, characterized and applied as electrodes in photoelectrochemical solar cells. Film morphology was evaluated by atomic force and epifluorescence microscopies, showing remarkable changes after incorporation of SWNT-COOH layers. The photoinduced charge transfer from the conducting polymer to SWNT-COOH was analyzed by photoluminescence (PL) quenching. Photoelectrochemical characterization was performed under white light and the films containing SWNT-COOH displayed photocurrent values up to $7.5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Photocurrent generation was enhanced and became more stable when an intermediate layer of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS) was interposed between the ITO electrode and LbL films. 2-) LbL films based on the conducting polymer sodium poly[2-(3-thienyl)-ethoxy-4-butylsulfonate] (PTEBS) and fullerene derivative $\text{C}_{60}\text{-F}$ were fabricated. Photophysical characterization shows the occurrence of photoinduced charge transfer from PTEBS to $\text{C}_{60}\text{-F}$, which was also demonstrated by photocurrent generation obtained when (PTEBS/ $\text{C}_{60}\text{-F}$) multilayer films were applied as electrodes of photoelectrochemical solar cells. All these results make the LbL films based on organic semiconductors promising candidates towards solar energy conversion.

ÍNDICE

| | |
|--|-------|
| Abreviaturas | xxv |
| Índice de figuras | xxvi |
| Índice de tabelas | xxxiv |
| Esquemas | xxxv |
| Capítulo 1 - Introdução geral | 1 |
| 1.1. Introdução a energia..... | 1 |
| 1.2. Dispositivos fotovoltaicos | 3 |
| 1.2.1. Células solares baseadas em silício | 4 |
| 1.2.2. Células solares baseadas em filmes finos inorgânicos | 5 |
| 1.2.3. Células solares baseadas em outros filmes finos..... | 7 |
| 1.2.4. Cenário atual | 8 |
| 1.3. Células solares orgânicas | 9 |
| 1.3.1. Semicondutores orgânicos..... | 9 |
| 1.3.2. Histórico das células solares orgânicas..... | 14 |
| 1.3.3. Princípios de funcionamento e caracterização das células solares orgânicas..... | 16 |
| 1.4. Técnicas de preparação da camada ativa de células solares orgânicas .. | 24 |
| 1.4.1. Spin-coating | 24 |
| 1.4.2. Drop-casting..... | 25 |

| | |
|--|----|
| 1.4.3. Dip-casting..... | 26 |
| 1.4.4. Doctor blading | 28 |
| 1.4.6. Roll-to-roll | 30 |
| 1.4.7. Deposição camada-por-camada (layer-by-layer) | 31 |
| 1.5. Aplicação da técnica de deposição LbL na fabricação de células orgânicas. ... | 35 |
| 1.6.Princípios de funcionamento das células solares fotoeletroquímicas | 39 |
| 1.7.Objetivos e estrutura da tese..... | 43 |

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 2 - Aplicação de filmes LbL baseados em PPV e SWNT em células solares fotoeletroquímicas | 44 |
| 2.1. Introdução | 44 |
| 2.2. Nanotubos de carbono e suas propriedades | 44 |
| 2.3. Experimental..... | 52 |
| 2.3.1. Materiais | 52 |
| 2.3.2. Preparação dos filmes automontados..... | 54 |
| 2.3.3. Filmes baseados em PTHT e SWNT-COOH..... | 54 |
| 2.3.4. Métodos | 56 |
| 2.3.4.1. Espectroscopia de absorção | 56 |
| 2.3.4.2. Espectroscopia de luminescência no estado estacionário | 57 |
| 2.3.4.3. Microscopia de epifluorescência | 57 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.4.5 Medidas fotoeletroquímicas | 58 |
| 2.4. Resultados e Discussão | 58 |
| 2.4.1. Estudo de crescimento dos filmes..... | 58 |
| 2.4.2. Fotoluminescência dos filmes (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT-COOH) _n | 62 |
| 2.4.3. Microscopia de epifluorescência | 65 |
| 2.4.4. Microscopia de força atômica (AFM)..... | 67 |
| 2.4.5. Medidas fotoeletroquímicas | 70 |
| 2.5. Conclusão | 76 |
| | |
| Capítulo 3 - Preparação e aplicação de filmes LbL baseados em PTEBS e C₆₀-F em células solares fotoeletroquímicas | 77 |
| 3.1. Introdução | 77 |
| 3.2. Fullerenos: propriedades, síntese e aplicação em células solares | 77 |
| 3.3. Experimental..... | 83 |
| 3.3.1. Materiais | 83 |
| 3.3.2. Síntese do derivado C ₆₀ -F..... | 84 |
| 3.3.3. Filmes LbL baseados em PTEBS e C ₆₀ -F..... | 85 |
| 3.3.4. Métodos | 86 |
| 3.3.4.1. Espectrometria de massas..... | 86 |
| 3.3.4.2. Espectroscopia de absorção | 87 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.4.3. Espectroscopia de luminescência no estado estacionário | 87 |
| 3.3.4.4 Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo..... | 87 |
| 3.3.4.5. Microscopia de força atômica (AFM)..... | 88 |
| 3.3.4.6. Medidas fotoeletroquímicas | 88 |
| 3.4. Resultados e Discussão | 89 |
| 3.4.1. Síntese e caracterização do derivado catiônico de fulereno (C ₆₀ -F) ... | 89 |
| 3.4.2. Caracterização fotofísica | 92 |
| 3.4.3. Estudo de crescimento dos filmes PTEBS/C ₆₀ -F | 100 |
| 3.4.4. Microscopia de força atômica (AFM)..... | 102 |
| 3.4.5. Medidas fotoeletroquímicas | 103 |
| 3.5. Conclusão | 108 |
| Capítulo 4 - Considerações Finais e perspectivas..... | 109 |

ABREVIATURAS

LbL – Deposição camada por camada (*layer-by-layer*)

PPV - poli(p-fenilenovinileno)

SWNT-COOH - nanotubos de carbono de parede única funcionalizados com grupos carboxílicos

HOMO – orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO – orbital molecular desocupado de menor energia

AFM - microscopia de força atômica

PL – fotoluminescência

PEDOT:PSS - poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno)

PTEBS - poli[2-(3-tienil)-etoxi-4-butilsulfonato] de sódio

PEI – polietilenimina

PTHT - Poli(xililidenotetraidrotiofeno)

C₆₀-F - derivado de fulereno

(MEH-PPV) - poli[2-metóxi,5-(2'etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno]

MDMO-PPV - (poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)]-1,4-fenilenovinileno)

P3HT - (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil))

PCBM - (1-(3-metoxicarbonil) propil-1-fenil[6,6]C₆₁)

TEM – Microscopia de transmissão eletrônica

ITO – óxido de estanho dopado com índio

DBS – dodecilbenzeno sulfonato de sódio

PDAC – cloreto de poli(dialildimetil amônio)

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Retrospecto das maiores eficiências de várias tecnologias de células solares.....10
- Figura 2.** Ligações σ em uma molécula de eteno, sistema de elétrons conjugados π mais simples (esquerda). Níveis de energia de uma molécula conjugada (direita). Adaptado da referência.11
- Figura 3.** (Esquerda) Estrutura de banda de um semiconductor inorgânico. (Direita) Processo de hibridização dos orbitais moleculares durante a polimerização da cadeia polimérica. Cada anel adicional reduz a energia do bandgap entre os níveis HOMO e LUMO, até que eventualmente os níveis de energia possam ser aproximados como estruturas de bandas contínuas e, assim, um polímero conjugado é formado.....12
- Figura 4.** (a) Algumas moléculas orgânicas de baixo peso molecular ZnPc (Ftalocianina de Zinco), Me-Ptcdi (N,N'-dimetilperileno-3,4,9,10-dicarboximida) e o fulereno C₆₀, e (b) polímeros conjugados MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxi)]-1,4-fenilenovinileno), P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil), PFB (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bis-N,N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenilenodiamina), CN-MEH-PPV (poli-[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-(1-cianovinileno)-fenileno), F8TB (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol) e o derivado solúvel de C₆₀ PCBM (1-(3-metoxicarbonil) propil-1-fenil[6,6]C₆₁.13

| | |
|--|----|
| Figura 5. (a) Estrutura básica do dispositivo e (b) o diagrama de níveis de energia para uma célula solar orgânica bicamada. | 15 |
| Figura 6. Ilustração da transferência fotoinduzida polímero-fulereno (à esquerda) com esboço do regime de níveis de energia (à direita). | 16 |
| Figura 7. A primeira etapa (a) da conversão de energia em corrente é a absorção do fóton para formar um éxciton. O elétron é representado pelo círculo cheio e o buraco pelo círculo vazio. A segunda etapa (b) corresponde a difusão do exciton para a interface doador-receptor. A terceira etapa (c) é a separação das cargas na interface doador-receptor. A quarta etapa corresponde ao transporte e coleta das cargas nos eletrodos. | 17 |
| Figura 8. Características J versus V para uma célula solar orgânica sob iluminação. A corrente de curto circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}) são mostrados. | 18 |
| Figura 9. Representação da camada ativa de uma célula orgânica de arquitetura do tipo de heterojunção dispersa. Adaptado da referência. | 20 |
| Figura 10. Imagens de AFM mostrando a morfologia da superfície da blenda MDMO-PPV/PCBM (1:4 % m/m) depositada por spin-coating a partir de solução de (a) tolueno e (b) clorobenzeno e seus respectivos perfis de altura obtidos horizontalmente. | 22 |

| | |
|--|----|
| Figura 11. Imagens de TEM ($1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$) de filmes de MDMO-PPV:PCBM depositados por spin-coating a partir de solução de (a) tolueno e (b) clorobenzeno sobre substrato de PET..... | 23 |
| Figura 12. Ilustração da técnica de deposição <i>spin-coating</i> . Adaptado da referência | 25 |
| Figura 13. Ilustração e resultados da técnica de <i>drop casting</i> | 26 |
| Figura 14. Ilustração de uma célula solar orgânica baseada em fios de aço inox. Adaptado da referência. | 27 |
| Figura 15. Ilustração de um sistema comercial de doctor blading Erichsen Coatmaster 509MC-I. | 28 |
| Figura 16. Ilustração do processo de <i>screen printing</i> (a) e exemplos de equipamentos de <i>screen printing</i> de escala laboratorial (b) e industrial (c)..... | 29 |
| Figura 17. Técnicas de fabricação de filmes compatíveis com o processamento <i>roll-to-roll</i> (esquerda) e um sistema de deposição <i>roll-to-roll</i> de escala laboratorial do Solar Coating Machinery GmbH, Germany (direita)..... | 31 |
| Figura 18. (A) Esquema do processo de deposição do filme sobre substrato sólido como vidro ou ITO. As etapas 1 e 3 representam a adsorção do poliânion e polication, respectivamente, e 2 e 4 as etapas de lavagem. (B) Figura | |

representativa do filme formado após a deposição da primeira bicamada de poliânion e policação.....32

Figura 19. Estruturas químicas (esquerda) e representações da distribuição de carga em solução (direita) do cloreto de poli(dialildimetil amônio) (PDAC) e do poli(estireno sulfonato) de sódio (PSS).33

Figura 20. Representação esquemática da estrutura da célula fotovoltaica mostrando as camadas alternadas de doadores (D) e receptores (A) de elétrons, formando a camada ativa.36

Figura 21. Respostas de fotocorrente para o fotoeletrodo de H_2P-C_{60} (esquerda) e mecanismo de geração de fotocorrente em eletrodos contendo apenas uma camada de H_2P-C_{60} (direita).39

Figura 22. Diferentes tipos de células fotoeletroquímicas com eletrodo de trabalho baseado em semicondutores (tipo p ou n) e contra-eletrodo (CE). Adaptado da referência.41

Figura 23. Representação ilustrativa de: (a) nanotubos de carbono de parede única (SWNT) e (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT)45

Figura 24. Estruturas dos polímeros e nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos.53

| | |
|---|----|
| Figura 25. Representação esquemática do processo de conversão do PTHT em PPV na presença de DBS. | 56 |
| Figura 26. Espectros de absorção óptica na região do UV-Vis para os filmes (PPV/DBS) _n . O anexo mostra a variação da absorção máxima em 400 nm em função do número de bicamadas (PPV/DBS) _n | 59 |
| Figura 27. Espectros de absorção óptica para o filme (PPV/DBS) ₁₂ e para os filmes (PPV/DBS) ₁₂ :(PEI/SWNT-COOH) _n (n = 2, 4 e 6). O anexo mostra a variação da absorção máxima em 400 nm em função do número de bicamadas (PEI/SWNT-COOH)..... | 60 |
| Figura 28. Espectros de intensidade de fotoluminescência para os filmes (PPV/DBS) _n | 61 |
| Figura 29. Espectros de fotoluminescência (PL) para os filmes (PPV/DBS) ₁₀₀ e (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT-COOH) _n , n = 3, 5 e 8. | 64 |
| Figura 30. Imagens de epifluorescência para os filmes (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT-COOH) _m , m=3, 5 e 8..... | 66 |
| Figura 31. Imagens AFM para o filme (PPV/DBS) ₁₀₀ (a) e sua respectiva projeção 3D (b). | 68 |
| Figura 32. Imagens AFM para o filme (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT) ₃ (a) e sua respectiva projeção 3D (b). | 68 |

| | |
|---|----|
| Figura 33. Imagens AFM para o filme (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT) ₅ (a) e sua respectiva projeção 3D..... | 69 |
| Figura 34. Imagens AFM para o filme (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT) ₈ (a) e sua respectiva projeção 3D..... | 70 |
| Figura 35. Medidas fotocronoamperométricas para os filmes LbL (PPV/DBS) ₁₀₀ e (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT) ₈ | 71 |
| Figura 36. Medidas fotocronoamperométricas para os filmes LbL (PPV/DBS) ₁₀₀ e (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT) _n , n = 3, 5 e 8. | 72 |
| Figura 37. Diagrama de energia do PEDOT:PSS, PPV, nanotubos de carbono semicondutores (s-SWNT) e metálicos (m-SWNT). | 74 |
| Figura 38. Medidas fotocronoamperométricas para os filmes LbL (PPV/DBS) ₁₀₀ :(PEI/SWNT-COOH) _n , n = 5 e 8, com e sem camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS). | 75 |
| Figura 39. Estrutura do fulereno C ₆₀ com simetria I_h | 78 |
| Figura 40. Molécula de C ₆₀ e seus fragmentos estruturais: a) unidade piracelênica; b) ciclo-hexatrieno e c) [5]-radialeno. | 79 |
| Figura 41. Estruturas dos polímeros e nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos. | 84 |

| | |
|--|-----|
| Figura 42. Espectrograma de massa para o derivado C ₆₀ -F. | 90 |
| Figura 43. Espectros de absorção dos derivados de fulereno. C ₆₀ -F em dimetilsulfóxido e C ₆₀ em tolueno..... | 91 |
| Figura 44. Espectros de absorção em solução do polímero PTEBS e do derivado C ₆₀ -F. | 93 |
| Figura 45. Espectros de absorção de soluções aquosas de PTEBS após adições do derivado C ₆₀ -F. | 94 |
| Figura 46. Espectros de fotoluminescência de soluções aquosas de PTEBS ($\lambda_{exc}=460$ nm) com adições do derivado C ₆₀ -F. | 95 |
| Figura 47. Gráfico de Stern-Volmer modificado para a supressão de luminescência do PTEBS em solução aquosa com adição de C ₆₀ -F..... | 96 |
| Figura 48. Espectros de absorção de filmes multicamadas (PTEBS/C ₆₀ -F) | 100 |
| Figura 49. Absorbância em 460 nm versus número de bicamadas (PTEBS/C ₆₀ -F); Insert: ilustra a formação de um filme LbL baseado no polímero PTEBS e no derivado C ₆₀ -F. | 101 |
| Figura 50. Imagens de AFM do substrato condutor ITO (a) e do filme ITO/(PTEBS- C ₆₀ -F) ₃₀ (b) e do filme ITO/(PTEBS/PDAC) (c)..... | 102 |

Figura 51. Medidas fotocronoamperométricas para o filme LbL (PTEBS/C₆₀-F)₃₀103

Figura 52. (a) Medidas fotocronoamperométricas para o filme LbL (PTEBS/C₆₀-F)₃₀ e (b) curvas J×V dos filmes (PTEBS/C₆₀-F)_n, n = 20, 30 e 40..105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Variação do tempo de vida de luminescência para soluções aquosas do polímero PTEBS, contendo diferentes concentrações do agente supressor C₆₀-F. .99

Tabela 2. Parâmetros elétricos de células solares fotoeletroquímicas com fotoeletrodos baseados nos filmes automontados (PTEBS/C₆₀-F).106

ESQUEMAS

Esquema 1. Cicloadição de Ilídeos de azometina ao C_{60} (reação de Prato).....81

Esquema 2. Síntese do derivado catiônico de fulereno C_{60} -F.84

Capítulo 1 - Introdução geral

1.1. Introdução a energia

A pesquisa e desenvolvimento na área de células solares ou fotovoltaicas têm aumentado consideravelmente devido à possibilidade desses dispositivos fornecerem energia limpa, confiável e ilimitada.¹ O grande interesse nessa área apenas evidencia que a energia é um dos maiores desafios que a humanidade enfrenta atualmente.

O consumo de energia global anual é de aproximadamente 15 TW (1 TW = 10^{12} W) para uma população de 7 bilhões de pessoas. Desse total, petróleo, gás e carvão compõem 86% da energia consumida mundialmente, enquanto apenas 2% são produzidos a partir de fontes renováveis. As estimativas apontam que em 2050 a população mundial irá alcançar 10 bilhões de pessoas e o consumo global de energia é esperado aumentar em cerca de 14 TW.² Embora haja petróleo, gás e carvão suficientes para um aumento de energia de 14 TW, os efeitos nocivos provenientes da queima de combustíveis fósseis como liberação de CO₂ não serão, em contrapartida, suportados pelo planeta. Esses efeitos têm alterado dramaticamente a composição da nossa atmosfera e podem afetar a temperatura global, nível dos oceanos, e os padrões climáticos.^{2,3}

Devido à poluição e aquecimento global serem fenômenos relacionados à queima de combustíveis fósseis, torna-se essencial intensificar a utilização de fontes de energia renovável para que em longo prazo não haja escassez de energia

¹ Hess, G. *Chem. Eng. News* **2005**, 83, 12.

² Lewis, N. S. *MRS Bulletin* **2007**, 32, 808.

³ Hourdakis, E.; Nassiopoulou, A. G.; Parisini, A.; Reading, M. A.; van den Berg, J. A.; Sygellou, L.; Ladas, S.; Petrik, P.; Nutsch, A.; Wolf, M.; Roeder, G. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2011**, 29, 022201.

nem comprometimento do meio ambiente. Portanto, fontes de energia renováveis precisam ser mais exploradas em uma escala global para suprir a demanda de energia do futuro.²

Existem seis principais fontes de energia renovável que são consideradas opções viáveis para geração de energia: hidroeletricidade, energia geotérmica, energia oceânica ou das marés, energia eólica, biomassa e energia solar. Cada uma dessas tem seus prós e contras, mas a primeira questão que precisa ser respondida é se cada uma dessas fontes de energia renovável é capaz de produzir os 14 TW adicionais de energia que serão necessários até 2050.

Energia hidrelétrica é, nos mais simples termos, a energia produzida a partir da energia potencial da água represada que movimenta turbinas acopladas a geradores. A quantidade potencialmente viável de energia que pode ser gerada por hidroeletricidade é de aproximadamente 0,9 TW e 0,6 TW já está instalada e sendo utilizada.^{2,4} Energia geotérmica utiliza vapor produzido pela Terra para movimentar turbinas acopladas a geradores para produzir eletricidade. Estima-se que a energia geotérmica pode produzir cerca de 1,9 TW de energia.^{2,4}

Outra fonte de energia renovável que merece destaque é a energia oceânica, que corresponde à geração de energia elétrica a partir da energia das correntes marítimas, energia das ondas e das marés. Considerando todas as correntes, marés e ondas, seria então possível gerar aproximadamente 2 TW de energia.^{2,4}

Energia eólica é outra forma muito popular de energia renovável que tem recebido bastante atenção nos últimos anos. Previsões indicam que existe um potencial para se alcançar a produção de 72 TW de energia a partir da energia eólica em todo o planeta. Esse valor de 72 TW é um pouco enganoso e os autores mencionam que isso é uma mera estimativa que não leva em conta a transmissão da energia, uso concorrente da terra (concorrência com a agropecuária, por

⁴Lewis, N. S. *Eng. Sci.* **2007**, 2, 12.

exemplo), ou a praticidade de se chegar aos parques eólicos. ⁵ Outros estudos sugerem que a energia eólica seria capaz de fornecer apenas 4 TW de energia. ^{2,4} Possivelmente, mais do que 4 TW podem ser obtidos a partir dos ventos marítimos, mas atualmente a transmissão de tal energia não é eficiente. ^{2,4}

Energia de biomassa é geralmente definida como a energia obtida a partir de plantas ou de materiais derivados de plantas. Baseando-se no melhor cenário, estima-se que todas as terras cultiváveis não usadas para alimentos poderiam gerar 5-7 TW de energia no ano de 2050 a partir de biomassa. ^{2,4}

Portanto, pode-se chegar a conclusão de que nenhuma das fontes de energia relatadas anteriormente conseguirão isoladamente suprir a demanda energética futura. Entretanto, a energia solar apresenta potencial de sobra para tal feito. Energia solar corresponde à conversão de energia luminosa proveniente do Sol em eletricidade. Há aproximadamente $1,2 \times 10^5$ TW de energia irradiando a superfície da terra na forma de luz solar, e, desse total, nós temos o potencial para extrair até 600 TW. ^{2,4} Claramente isso é muitas vezes maior do que os 14 TW de diferença de energia, fazendo da energia solar a única energia renovável que poderia suprir a demanda energética futura do planeta.

1.2. Dispositivos fotovoltaicos

Com o aumento da atenção em direção à produção de energia de baixa emissão de carbono, a tecnologia fotovoltaica (PV), torna-se a tecnologia de crescente interesse para tal objetivo.

Dispositivos fotovoltaicos tem a capacidade de gerar energia elétrica a partir de semicondutores quando os mesmos são iluminados por luz solar, podendo gerar energia em qualquer lugar onde exista luz. Isso apenas reforça a posição da

⁵Archer, C. L.; Jacobson, M. Z. *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D12110.

tecnologia fotovoltaica como uma das fontes de energia renováveis mais promissoras. Alexandre-Edmond Becquerel foi quem primeiro observou o efeito fotovoltaico em uma solução eletrolítica em 1839.⁶ Embora os primeiros dispositivos fotovoltaicos funcionais tenham sido feitos em 1883, foi em 1954 que a primeira célula solar eficiente, baseada em silício, foi apresentada pelos laboratórios Bell.⁷ Mesmo depois de mais de 50 anos de pesquisa, as células solares somam menos de 1% dos mais de 18 TW de energia produzida globalmente em 2009, de acordo com a Agência Internacional de Energia.⁸

A energia solar para geração de energia elétrica também tem suas limitações: armazenamento e custo. Devido à luz solar ser intermitente é necessário armazenar o excesso de energia para ser usado na ausência do Sol. Atualmente, não há nenhuma maneira viável de se armazenar a grande quantidade de energia que é produzida. Outra desvantagem da energia solar ainda é o custo, e enquanto as células solares não alcançarem patamares de custos próximos aos observados em outras fontes de energia, essa tecnologia não irá contribuir substancialmente para o suprimento de energia mundial.

Existem vários tipos de células solares atualmente com níveis de desenvolvimento bastante distintos, sendo as células solares orgânicas uma das mais novas classes. A seguir serão apresentadas as principais tecnologias fotovoltaicas sendo estudadas atualmente.

1.2.1. Células solares baseadas em silício

Células solares baseadas em silício (Si) cristalino e multicristalino são as mais desenvolvidas e produzidas e atualmente correspondem a cerca de 80-90% do

⁶ Becquerel, A. E.; *C. R. Acad. Sci.* **1839**, 9, 145

⁷ Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676

⁸ International Energy Agency. Electricity/heat in world in 2009 (acessado em 20/05/2012) <http://www.iea.org/stats/index.asp>

mercado das células solares, e as de silício amorfo, os 10-20% restante.⁹ O desenvolvimento das células solares de silício se beneficia bastante do grande esforço direcionado para processar silício como um semicondutor para circuitos eletrônicos e integrados. Nas células solares de silício, um fóton é absorvido para gerar um par elétron-buraco que é dissociado e coletado para gerar corrente.¹⁰

Células solares convencionais de silício são feitas de junções planares de Si do tipo-p e tipo-n. Tais dispositivos requerem quantidades relativamente grandes de Si para absorverem eficientemente a luz solar incidente, uma vez que o Si apresenta baixa absorção na região do visível e infravermelho próximo. Assim, a necessidade por grandes quantidades de Si de alta pureza reflete-se no elevado custo de seus dispositivos fotovoltaicos.¹¹ Valores de eficiência de conversão de energia de até 25% e 20,4% têm sido demonstradas para células baseadas em Si cristalino e multicristalino, respectivamente.¹²

Nos últimos anos, o aumento da demanda por essas células tem elevado o preço das matérias primas a partir das quais o Si é obtido. Consequentemente, as células solares baseadas em Si continuam sendo não competitivas em custo comparadas as fontes de energia convencionais e, por isso, não são ainda implantadas de forma extensiva.

1.2.2. Células solares baseadas em filmes finos inorgânicos

Células solares baseadas em filmes finos inorgânicos correspondem a quase todas as células solares comerciais disponíveis no mercado que não são baseadas

⁹Solar Cell Technologies. *Solarbuzz*, (acessado em 22/05/2012) <http://www.solarbuzz.com/node/19>

¹⁰Jelle, B. P.; Breivik, C.; Røkenes, H. D. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2012**, *100*, 69

¹¹Peng, K-Q.; Lee, S-T.; *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 198

¹²National Renewable Energy Laboratory, "Best Research Cell Efficiencies," (acessado em 27/05/2012) <http://www.nrel.gov/ncpv/>

em silício cristalino e multicristalino. Células solares de filmes tentam reduzir os custos elevados de discos (*wafers*) em células solares de silício através do uso de filmes finos de semicondutores que são geralmente depositados sobre um substrato suporte. As camadas ativas têm espessuras da ordem de poucos microns, mas podem absorver quantidade significativa de luz devido a forte absorção nos materiais. Maiores concentrações de impurezas podem ser toleradas desde que as cargas tenham uma distância curta para percorrer através dos filmes finos.¹³ A deposição e processamento dos materiais envolvem baixas temperaturas quando comparadas ao silício. Menor volume de material ativo, pureza, e as temperaturas de processamento são fatores que podem também levar as células solares a um menor custo por área, embora isso venha geralmente com uma compensação de eficiência relativa às células de silício cristalino e monocristalino. Como consequência, tem-se um custo por Watt que é competitivo com o silício. Os principais materiais usados na fabricação de células inorgânicas de filmes finos são o silício amorfo (a-Si), Cu(InGa)Se₂ (CIGS), e o CdTe que podem alcançar eficiências de 10,1%, 19,4%, e 16,7%, respectivamente.¹⁴

Enquanto a produção das células solares baseadas em filmes finos cresce rapidamente, barreiras ainda existem. A purificação do silício, produção dos *wafers*, processamento das células, e encapsulamento têm sido desenvolvidos como operações separadas e todas essas funções são geralmente agrupadas em uma mesma instalação de preparação de células solares de filmes finos, resultando em custo elevado.¹⁵ A toxicidade do cádmio é um dos fatores mais preocupantes na produção de células solares de CdTe. Duas das mais importantes companhias na

¹³Hegedus, S. S.; Luque, A. (2003). Status, trends, challenges, and the brightfuture of solar electricity from photovoltaics.In Luque, A; Hegedus, S. S. (Eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (pp. 1-43). Hoboken, NJ:John Wiley & Sons

¹⁴ Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**; *19*, 84

¹⁵ Green, M. A. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18*, S15

área de células solares baseadas em cádmio, BP Solar e Matsushita, abandonaram essa tecnologia, citando como causa os efeitos que tal atividade pode gerar ao meio ambiente.^{16,17} A limitada quantidade de reservas de índio constituiu uma questão de longo prazo para as células solares CIGS,¹⁵ uma vez que todas as reservas juntas apenas poderão produzir células solares com capacidade de geração de energia igual a dos atuais geradores eólicos.¹⁸

1.2.3. Células solares baseadas em outros filmes finos

Existem várias outras tecnologias de células solares que ainda não estão disponíveis comercialmente em larga escala. Os maiores valores de eficiência têm sido demonstrados em células baseadas em GaAs de única e múltiplas junções. Células solares de múltiplas junções usam várias camadas que absorvem luz em diferentes partes do espectro solar com base no *bandgap* dos materiais das camadas. Entretanto, a aplicação das células solares de GaAs tem sido geralmente limitada a área aeroespacial devido ao seu alto custo.¹³

O elevado custo das células solares de alta eficiência pode ser compensado concentrando-se uma grande área de luz solar sobre uma célula solar de área reduzida. Essa concentração pode produzir uma grande quantidade de energia com uma pequena quantidade de semicondutor. Além disso, maiores valores de eficiência podem ser obtidos com luz concentrada comparadas as iluminações padrões de 1 Sol.¹⁹ Valores de eficiência de 42,3% têm sido obtidos para células de múltiplas junções irradiadas com luz solar concentrada.¹⁴ No entanto, sistemas de concentração de luz são sistemas mais complexos por causa dos aparatos adicionais usados para focalizar e controlar a luz solar e resfriar o dispositivo.

¹⁶ Schmela, M.; Kruitmann, A. *Photon Int.* **2002**, *4*, 38

¹⁷ Schmela, M. *Photon Int.* **2003**, *1*, 22

¹⁸ Andersson, B. A. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2000**, *13*, 61

¹⁹ Kurtz, S.; Geisz, J. *Opt. Express* **2010**, *18*, A73

Outras duas tecnologias que têm recebido significativa atenção são baseadas em materiais orgânicos. As células solares sensibilizadas por corante (DSSCs) usam corantes orgânicos recobrimo um filme poroso de semicondutor de *bandgap* largo como TiO₂, SnO₂ ou ZnO.^{20,21} Valor de eficiência de 12,3% foi recentemente demonstrado para tais dispositivos,²² valor muito próximo ao observado para as células solares de silício amorfo. Entretanto, o uso de eletrólitos líquidos nesses dispositivos é atualmente um dos pontos mais questionáveis dessa tecnologia. Outro tipo alternativo de células solares são as células solares orgânicas, também conhecidas como dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), que podem ser classificados como células solares poliméricas e células solares baseadas em moléculas pequenas.²³ As vantagens dessas células solares são o baixo custo dos materiais, fabricação relativamente simples, e diferentes tipos de substratos podem ser usados, incluindo os flexíveis. As desvantagens das células orgânicas são a baixa eficiência e baixa estabilidade. Recentemente, eficiência de 10,7% foi demonstrada para células solares orgânicas de múltiplas camadas (arquitetura tandem).²⁴

1.2.4. Cenário atual

A Figura 1 reúne as mais altas eficiências de diferentes tecnologias de células solares ao longo dos anos. Deve-se notar que as células solares comercialmente disponíveis apresentam, às vezes, menor eficiência comparada aos recordes obtidos

²⁰O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737

²¹Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. *Nature Photonics* **2012**, 6, 162

²²Yella, A.; Lee, H.-S.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, 334, 629

²³Almeida, L. C. P.; de Freitas, J. N.; Freitas, F. S.; Nogueira, A. F. Organic and Hybrid Solar Cells Based on Small Molecules, In *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology*; Zang, L., Ed.; Springer-Verlag, London, 2011; pp 57-114

²⁴Heliatek GmbH, Heliatek sets new world record efficiency of 10.7 % for its organic tandem cell; (acessado em 25/05/2012) <http://www.heliatek.com/?p=1923&lang=en>

em laboratório devido as complexidades adicionais que surgem com a preparação de células em larga escala. Enquanto as células de multijunção com concentradores e as de única junção de GaAs tem as maiores eficiências, o silício cristalino e multicristalino são ainda os líderes de mercado. De acordo com a Figura 1, fica evidente que existem muitas abordagens diferentes para se alcançar o mesmo objetivo de converter luz solar em eletricidade, e cada tecnologia possivelmente será capaz de desempenhar um papel apropriado baseado em suas vantagens e limitações.²⁵

1.3. Células solares orgânicas

1.3.1. Semicondutores orgânicos

Células solares orgânicas são dispositivos fotovoltaicos que convertem luz solar em eletricidade a partir de semicondutores orgânicos que constituem a camada ativa desses dispositivos. Esses materiais são constituídos principalmente por átomos de carbono e estão divididos em duas classes: materiais de baixo peso molecular (moléculas pequenas) e polímeros conjugados. Ambos têm em comum um sistema conjugado de elétrons π formado pelos orbitais p_z dos átomos de carbono de hibridização sp_2 (Figura 2). A extensão da conjugação é um fator que determina as propriedades elétricas e ópticas dos materiais.^{26,27}

²⁵ National Renewable Energy Laboratory, "Best Research Cell Efficiencies," (acessado em 10/06/2012) [http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVeff\(rev100921\).jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVeff(rev100921).jpg).

²⁶ Pope, M.; Swenberg, C. *Electronic Processes in Organic Crystals*, **1982**, 1st ed., Oxford University Press

²⁷ Brütting, W. (Ed.) *Physics of Organic Semiconductors*, (2005) Wiley-VCH, Weinheim

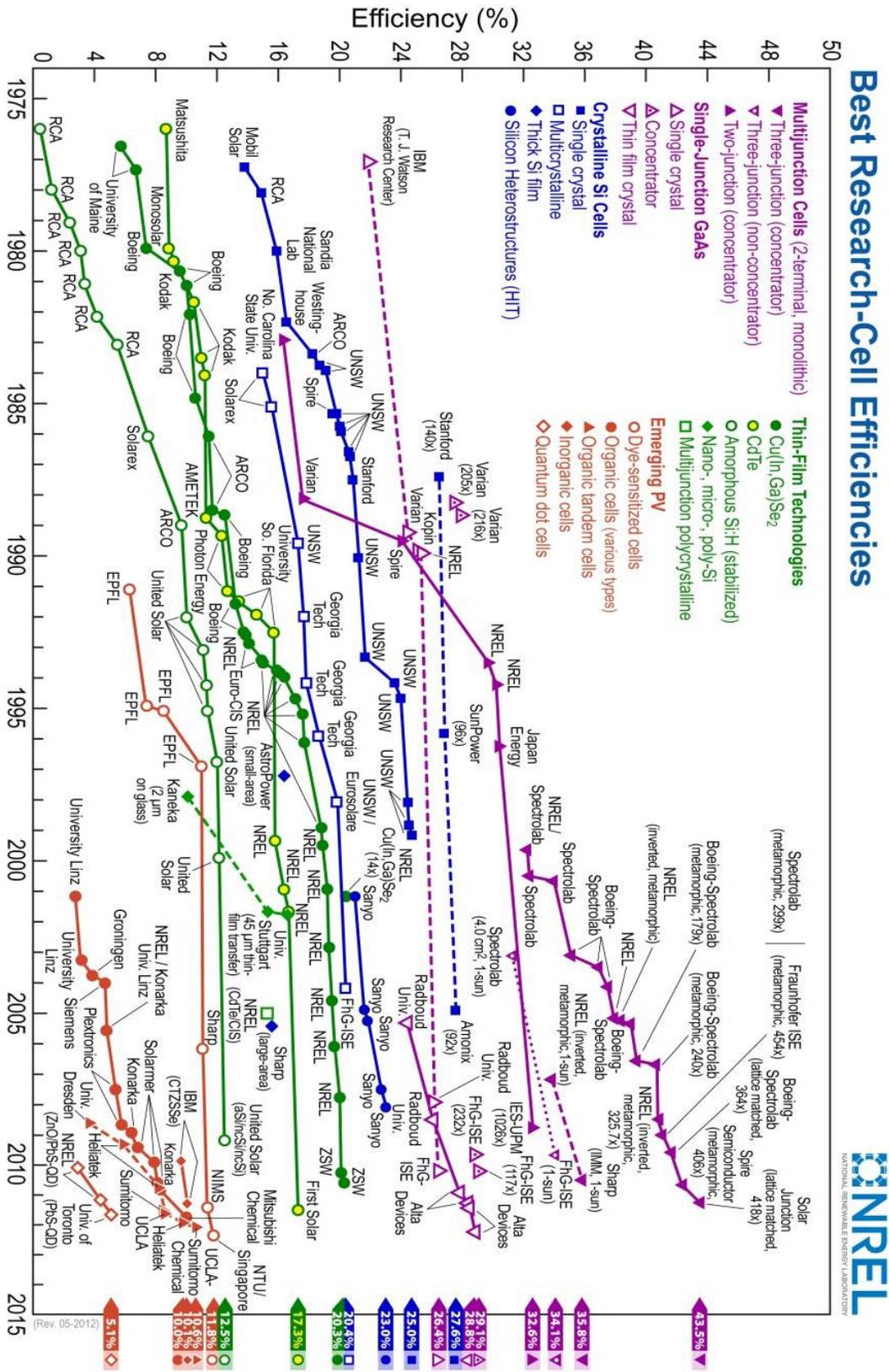


Figura 1. Retrospecto das maiores eficiências de várias tecnologias de células solares. ²⁵

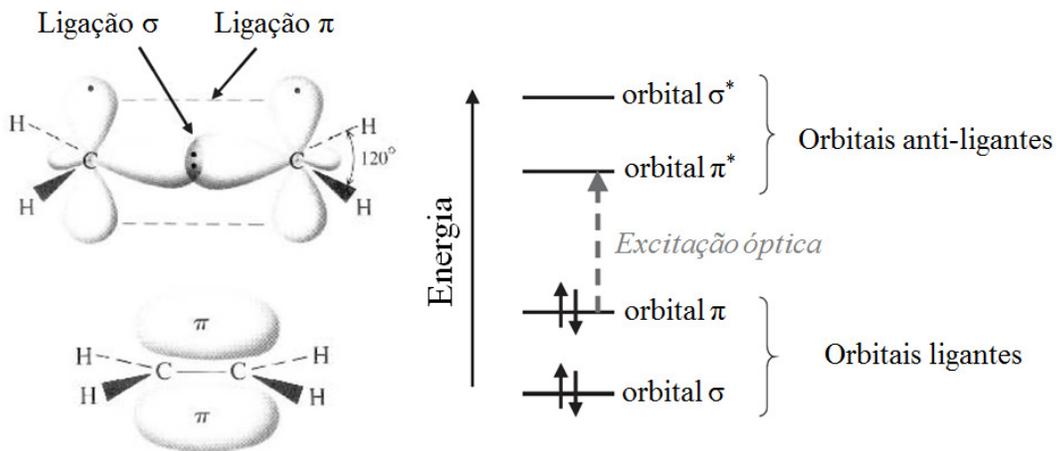


Figura 2. Ligações σ em uma molécula de eteno, sistema de elétrons conjugados π (esquerda). Níveis de energia de uma molécula conjugada (direita). Adaptado da referência [27].

Os elétrons deslocalizados nos semicondutores orgânicos formam estados ocupados de baixa energia e estados desocupados de alta energia. Os estados de interesse correspondem ao orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), similar em alguns aspectos às bandas de valência e condução de semicondutores inorgânicos. Os níveis HOMO e LUMO correspondem ao potencial de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente. A região de estados proibidos entre os níveis HOMO e LUMO é denominada como gap eletrônico do material, similar ao que se emprega para semicondutores inorgânicos (Figura 3).²⁷

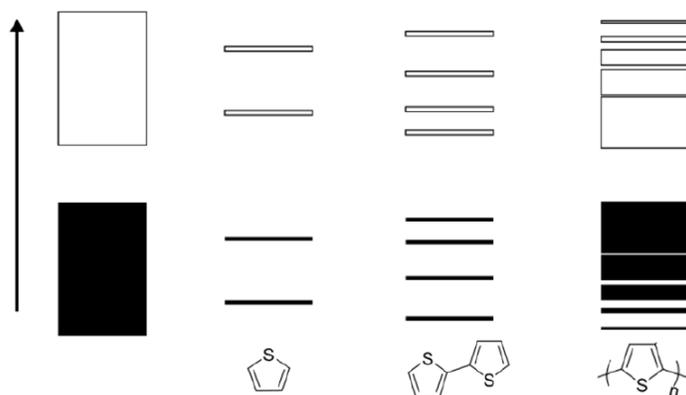


Figura 3. (Esquerda) Estrutura de banda de um semiconductor inorgânico. (Direita) Processo de hibridização dos orbitais moleculares durante a polimerização da cadeia polimérica. Cada anel adicional reduz a energia do bandgap entre os níveis HOMO e LUMO, até que eventualmente os níveis de energia possam ser aproximados como estruturas de bandas contínuas e, assim, um polímero conjugado é formado.

Uma das principais diferenças entre semicondutores orgânicos e inorgânicos é a energia de ligação do éxciton. Quando um elétron é excitado a partir do nível HOMO para o nível LUMO surge uma atração coulômbica entre o elétron negativamente carregado e o buraco positivamente carregado. Essa atração coulômbica é capaz de formar um par elétron-buraco de carga neutra denominado éxciton.²⁶ Tipicamente os valores de energia de ligação do éxciton para semicondutores orgânicos são pronunciados (0,4-1,4eV) devido à fraca interação entre as moléculas e a suas baixas constantes dielétricas.^{28,29} Como comparação, a energia de ligação do éxciton de silício é de 14,7 meV³⁰ e a energia térmica em temperatura ambiente é de ~25 meV. Sendo a energia de ligação do éxciton de silício menor do que a energia térmica típica, a fotoexcitação do silício resulta na promoção de elétrons que estão livres para se mover na banda de condução,

²⁸ Hill, I. G.; Kahn, A.; Soos, Z. G.; J. Pascal Jr.; R.A., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 181

²⁹ Knupfer, M.; *Appl. Phys. A* **2003**, 77, 623

³⁰ Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, **2005**, 8th ed., John Wiley & Sons

enquanto em semicondutores orgânicos os elétrons fotoexcitados devem ser separados de seus respectivos buracos para então serem coletados em eletrodos apropriados.

Como mencionado anteriormente, existem duas classes de semicondutores orgânicos que são largamente aplicados em camadas ativas de células solares e outros dispositivos optoeletrônicos. Os materiais de baixa massa molar têm uma massa molar tipicamente menor que 1000g mol^{-1} e são representados por materiais tais como ZnPc e C_{60} (Figura 4a). Os polímeros são macromoléculas que contêm unidades de repetição ao longo da cadeia carbônica e, para aplicações fotovoltaicas, o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e seus similares são os mais empregados. Outros exemplos de polímeros estão mostrados na Figura 4b.

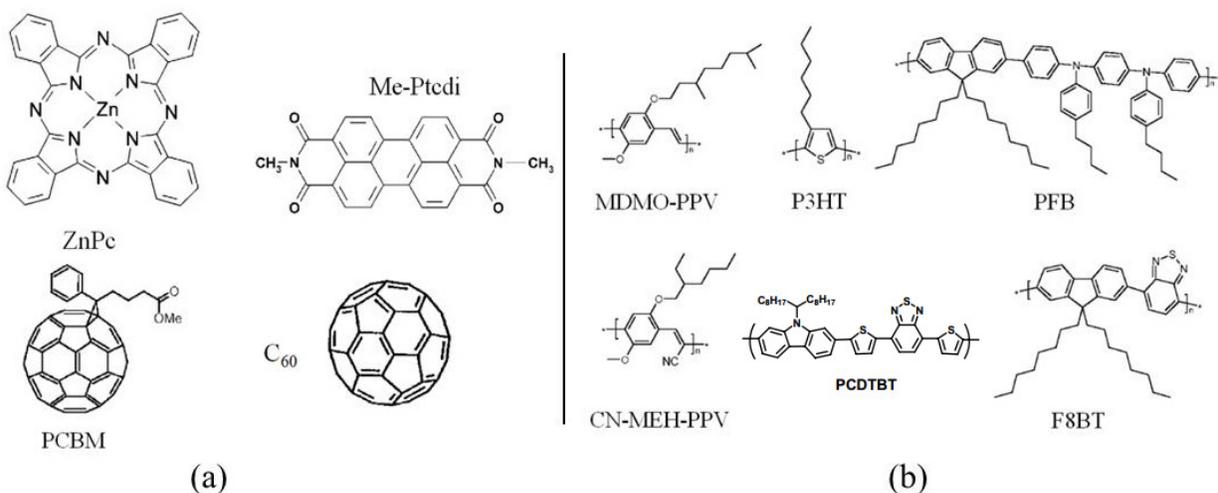


Figura 4. (a) Algumas moléculas orgânicas de baixo peso molecular ZnPc (Ftalocianina de Zinco), Me-Ptcdi (N,N'-dimetilperileno-3,4,9,10-dicarboximida) e o fulereno C_{60} , e o derivado solúvel de C_{60} PCBM (1-(3-methoxycarbonil) propil-1-fenil[6,6] C_{61}). (b) polímeros conjugados MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloctiloxi)]-1,4-fenilenovinileno), P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil), PFB (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-bis-N,N'-(4-butilfenil)-bis-N,N'-fenil-1,4-fenilenodiamina), CN-MEH-PPV (poli-[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-(1-cianovinileno)-phenileno]), F8BT (poli(9,9'-dioctilfluoreno-co-benzotiadiazol).

As propriedades de transporte, óticas e químicas dos semicondutores orgânicos podem ser ajustadas a partir da modificação da estrutura química desses materiais em uma infinidade de combinações. Além disso, as moléculas orgânicas têm o potencial de serem obtidas a partir de sínteses de baixo custo sem preocupação significativa com as matérias primas. Esses fatores fazem com que as células solares orgânicas ocupem atualmente uma posição de destaque no âmbito de dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos para conversão de energia solar em eletricidade.

1.3.2. Histórico das células solares orgânicas

A primeira célula solar de estado sólido baseada em materiais orgânicos com eficiência de 1% foi desenvolvida por Tang em 1986.³¹ Tang introduziu a idéia de usar semicondutores orgânicos de baixa massa molar com níveis de energia HOMO e LUMO deslocados para criar uma interface favorável para a dissociação de éxcitons. O material com o nível LUMO de menor energia (baixo potencial de ionização) é nomeado doador de elétrons, enquanto o material com o nível LUMO de maior energia (alta afinidade eletrônica) é chamado receptor de elétrons. A estrutura da célula e o diagrama de energia para a célula de Tang são mostrados na Figura 5.

A interface formada pelo contato de materiais doadores e receptores é conhecida como interface doador-receptor (D-R). Essa favorecerá a dissociação de um éxciton se o deslocamento dos níveis de energia entre o doador e receptor é maior do que a energia de ligação desse par elétron-buraco, proporcionando um caminho para relaxação de elétrons através da dissociação. A arquitetura de dispositivos semelhantes aos de Tang é referenciada como bicamada ou heterojunção planar devido às camadas depositadas serem idealizadas como planos

³¹ Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183

empilhados ou sobrepostos constituídos de diferentes materiais. A técnica mais utilizada para depositar camadas de materiais orgânicos sobrepostos para células solares é a evaporação térmica a vácuo. Alguns dos materiais doadores (ZnPc, P3HT, MDMO-PPV) e receptores (Me-Ptcdi, C₆₀, PCBM) mais usados em células solares orgânicas estão ilustrados na Figura 4.

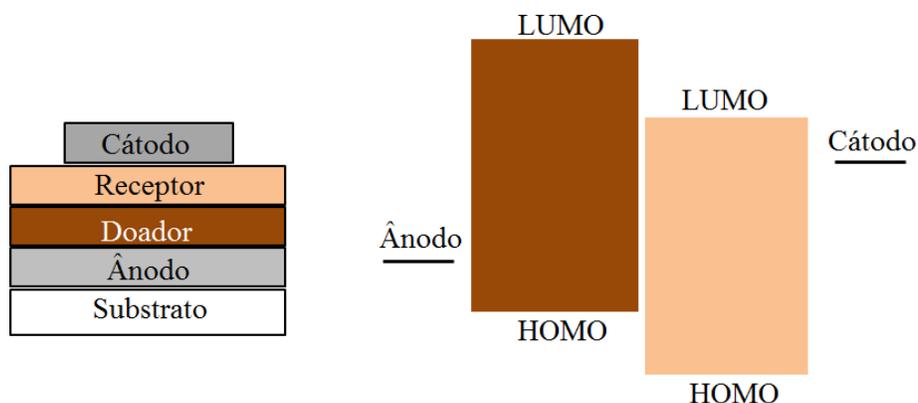


Figura 5. Estrutura básica do dispositivo (esquerda) e o diagrama de níveis de energia para uma célula solar orgânica bicamada (direita).

Em 1992, a descoberta da transferência fotoinduzida de elétrons entre o polímero poli[2-metoxi 5-(3',7'-dimetil-octiloxi)]-p-fenileno-vinileno (MDMO-PPV) e fulereno (C₆₀) foi um marco no desenvolvimento de células solares orgânicas baseadas em polímeros condutores.³² A transferência de elétrons entre esses materiais é irreversível e muito rápida (~45 fs) com um rendimento quântico que se aproxima de 100%, enquanto que o processo de recombinação de carga é muito lento (μs -ms),^{33,34} e não compete efetivamente com o processo de transporte. Anteriormente a essa descoberta, o campo dos polímeros conjugados já tinha adquirido certa maturidade, entretanto, os dispositivos de camada única baseados

³² Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, 258, 1474.

³³ Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzatti, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 340, 232.

³⁴ Nogueira, A. F.; Montanari, I.; Nelson J.; Durrant, J. R.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1567.

nestes materiais apresentavam uma eficiência menor que 0,1%.³⁵ A transferência fotoinduzida de elétrons entre polímero-fulereno é retratada esquematicamente na Figura 6, juntamente com a descrição dos níveis energéticos.

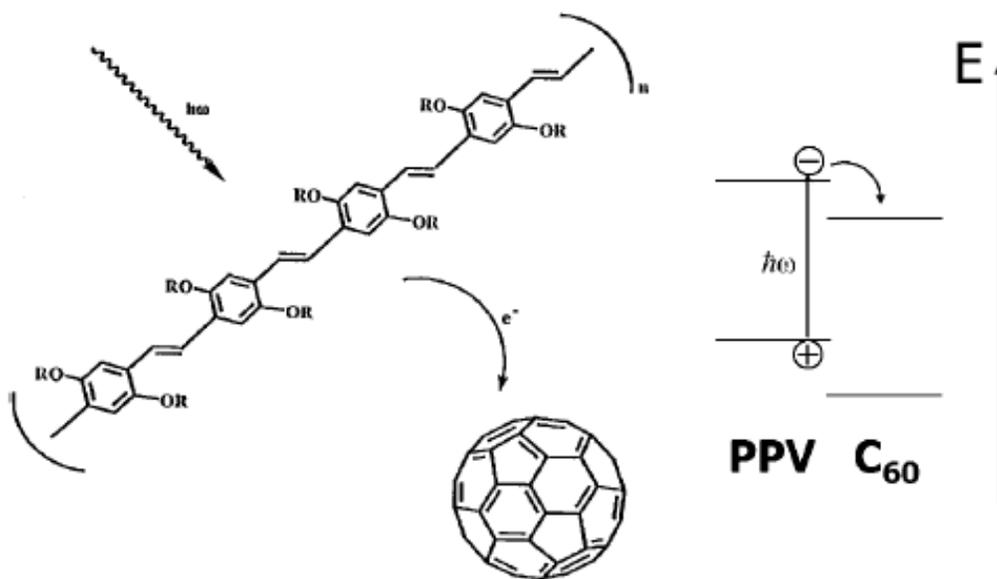


Figura 6. Ilustração da transferência fotoinduzida polímero-fulereno (à esquerda) com esboço do regime de níveis de energia (à direita).³²

1.3.3. Princípios de funcionamento e caracterização das células solares orgânicas

O processo de conversão de luz solar em eletricidade em células solares orgânicas é dependente da existência de uma heterojunção entre materiais doadores e receptores de elétrons. O processo de fotoconversão em células orgânicas é uma combinação de quatro etapas que estão descritas na Figura 7.

³⁵ Sun, S.; Sariciftci, N. S. *Organic photovoltaics : mechanisms, materials, and devices*, 2005, Taylor & Francis, USA

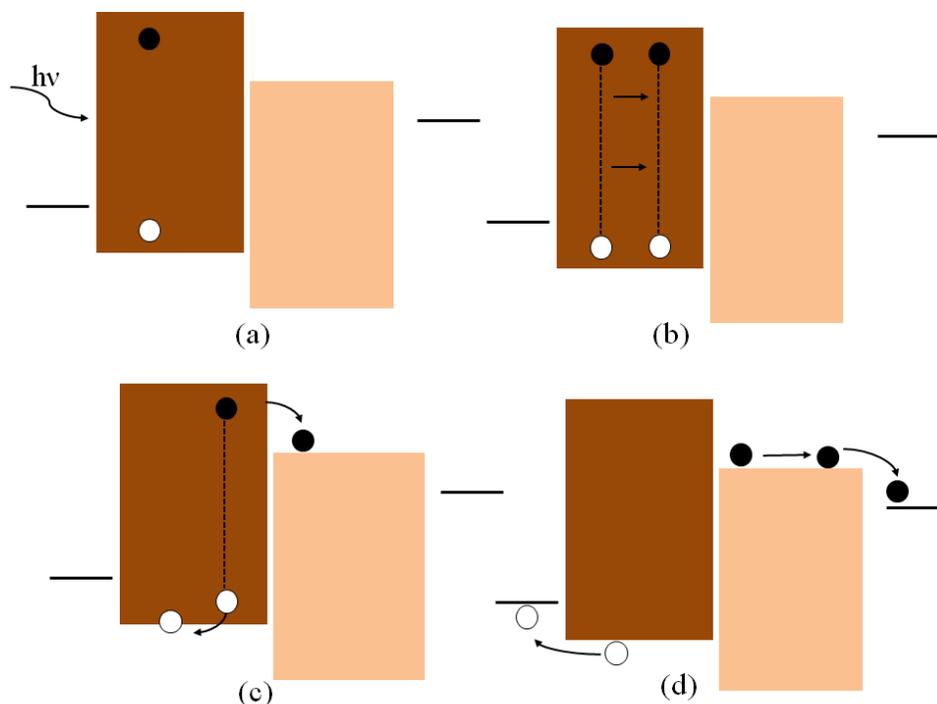


Figura 7. (a) A primeira etapa do processo de conversão de energia em corrente é a absorção do fóton para formar um éxciton. O elétron é representado pelo círculo cheio e o buraco pelo círculo vazio. A segunda etapa (b) corresponde a difusão do éxciton para a interface doador-receptor. A terceira etapa (c) é a separação das cargas na interface doador-receptor. A quarta etapa (d) corresponde ao transporte e coleta das cargas nos eletrodos.

A primeira etapa descrita na Figura 7a corresponde à absorção do fóton pelos materiais que constituem a camada ativa da célula seguida da formação de um éxciton (par elétron-buraco). A segunda etapa é a difusão do éxciton até a interface doador-receptor (Figura 7b). Em seguida, a dissociação dos éxcitons em portadores de carga “livre” ditada pela diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO então ocorre (Figura 7c). Uma vez dissociados, os elétrons e buracos são transportados e coletados pelo cátodo e ânodo, respectivamente (Figura 7d).

A eficiência de conversão de luz em eletricidade em células solares orgânicas é calculada a partir de curvas de densidade de corrente versus potencial ($J \times V$) em regime de iluminação. Uma curva $J \times V$ típica de células orgânicas é mostrada na Figura 8.

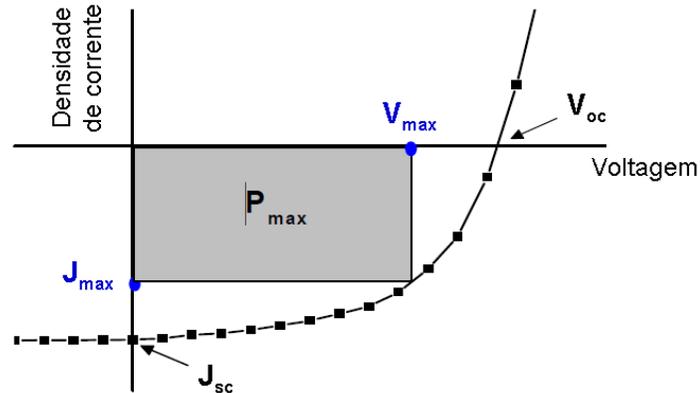


Figura 8. Características J versus V para uma célula solar orgânica sob iluminação. A corrente de curto circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}) são mostrados.

As curvas $J \times V$ são geralmente caracterizadas por alguns parâmetros que são descritos a seguir:

Corrente de curto-circuito (J_{sc}) é definida como a corrente observada sob iluminação quando o potencial é zero;

Potencial de circuito aberto (V_{oc}) é definido como o potencial externo aplicado quando a fotocorrente na célula solar é zero;

Fator de preenchimento (FF) é definido como a razão entre a potência máxima produzida pela célula solar a um circuito externo e o produto da J_{sc} e V_{oc} . É expresso como:

$$FF = \frac{J_{MAX} \times V_{MAX}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

Eficiência de conversão de energia (η) é definida como a razão da potência máxima gerada ($P_{MAX} = J_{MAX} \times V_{MAX}$) pela potência da luz incidente (P_{in}). Pode ser expressa como:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{in}} = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{in}}$$

1.3.4. Arquitetura dos dispositivos e a importância da morfologia

Na seção 1.3.3 foi descrito o princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica em uma arquitetura bicamada na qual as camadas dos materiais doadores e receptores estão separadas e interpostas entre dois eletrodos. Essas arquiteturas são limitadas em termos de eficiência por duas razões.^{36,37} Em primeiro lugar, o comprimento de difusão dos éxcitons curto (~5-10 nm) limita a espessura da camada ativa, uma vez que os éxcitons formados em pontos distantes da interface D-R não alcançarão a interface dentro do seu tempo de vida e então não gerarão portadores de cargas livres responsáveis pela geração de corrente elétrica no dispositivo. Outra limitação da arquitetura de bicamada é a limitada quantidade de área interfacial D-R para dissociação dos éxcitons.³⁸ Para contornar esses problemas, a arquitetura do tipo heterojunção dispersa é largamente empregada. O conceito foi demonstrado pela primeira vez por Yu e cols.³⁹ em 1995 usando a mistura de MEH-PPV e PCBM. A Figura 9 ilustra a arquitetura do tipo heterojunção dispersa na qual o material doador e receptor de elétrons formam uma rede interpenetrante.

³⁶ Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533.

³⁷ Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.

³⁸ Thompson, B. C. ; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58

³⁹ Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789

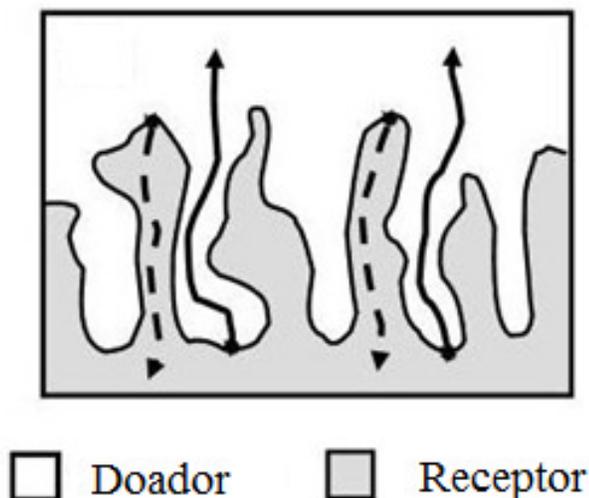


Figura 9. Representação da camada ativa de uma célula orgânica de arquitetura do tipo de heterojunção dispersa. Adaptado da referência [23].

Normalmente, essa arquitetura é obtida a partir da mistura do material doador e receptor em uma única solução, seguida da deposição por *spin-coating* de uma única camada com domínios separados em escala nanométrica.⁴⁰ Idealmente, o tamanho dos domínios deve ser da ordem do comprimento de difusão do éxciton para que então todos os éxcitons possam alcançar a interface D-R em intervalos de tempo menor do que seus tempos de vida. Além disso, os materiais doador e receptor devem formar uma rede interpenetrante tridimensional para que assim haja caminhos para uma extração eficiente de cargas. Valores de eficiência de conversão maiores que 7 % têm sido obtidos através do uso dessa abordagem tão promissora.⁴¹⁻⁴³

A separação de fase ideal e a morfologia interpenetrante nem sempre são alcançadas com a combinação de materiais diferentes. Ademais, a morfologia da

⁴⁰ Peet, J.; Senatore, M. L.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1521

⁴¹ Amb, C. M.; Chen, S.; Graham, K. R.; Subbiah, J.; Small, C. E.; So, F.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10062

⁴² Chu, T. Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J. R. Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250

⁴³ Service R. *Science* **2011**, *332*, 293

heterojunção dispersa geralmente não é estável termicamente e pode evoluir para fases das moléculas doadoras e receptores separadas umas das outras, levando a diminuição da área interfacial D-R e degradação do dispositivo.^{44,45,46} Muitos grupos de pesquisa tem trabalhado na investigação de como usar as técnicas de processamento para manipular e estabilizar a morfologia de heterojunção dispersa de diferentes combinações de materiais doadores e receptores de elétrons, e conseqüentemente, aumentar a eficiência dos dispositivos.^{47,48,49,50,51} Para a mistura MDMO-PPV/PCBM, alguns dos parâmetros que influenciam a morfologia são: (i) escolha do solvente, (ii) temperatura de processamento, (iii) a razão relativa em composição dos materiais doadores e receptores, e (iv) tratamento térmico (*annealing*).⁵²

Shaheen e cols. investigaram o efeito da escolha do solvente sobre a morfologia da camada ativa de células solares baseadas na blenda MDMO-PPV/PCBM depositada por *spin-coating*.⁵³

⁴⁴ Nguyen, L. H.; Hoppe, H.; Erb, T.; Gunes, S.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1071

⁴⁵ Sivula, K.; Luscombe, C. K.; Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13988.

⁴⁶ Verploegen, E.; Mondal, R.; Bettinger, C. J.; Sok, S.; Toney, M. F.; Bao, Z. A. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3519

⁴⁷ Jo, J.; Kim, S. S.; Na, S. I.; Yu, B. K.; Kim, D. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 866

⁴⁸ Chen, L. M.; Hong, Z. R.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1434.

⁴⁹ Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864

⁵⁰ Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497

⁵¹ Clarke, T. M.; Ballantyne, A. M.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 4029

⁵² Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324

⁵³ Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*, 841

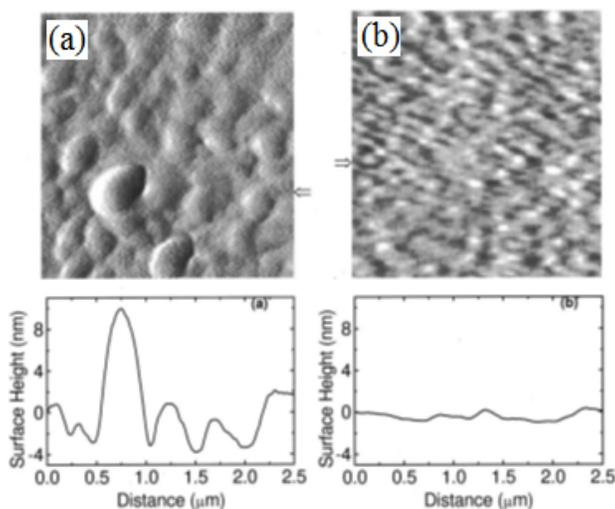


Figura 10. Imagens de AFM mostrando a morfologia da superfície do sistema MDMO-PPV/PCBM (1:4 % m/m) depositado por *spin-coating* a partir de solução de (a) tolueno e (b) clorobenzeno e seus respectivos perfis de altura obtidos horizontalmente.⁵³

A mudança do solvente de tolueno para clorobenzeno propiciou um aumento significativo da eficiência do dispositivo de 0,9% para 2,5%. Uma mistura mais íntima e interações intercadeia mais fortes contribuíram para esse aumento. A solubilidade da blenda polímero-fulereno é muito maior em clorobenzeno do que em tolueno, logo, uma mistura muito mais uniforme entre o material doador e receptor de elétrons é observada (Figura 10). Estudos complementares usando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia de força atômica (AFM) verificaram a influência do solvente sobre o tamanho dos domínios ricos em PCBM em filmes de MDMO-PPV:PCBM depositados por *spin-coating*.⁵⁴ Como mostrado na Figura 11, à substituição do tolueno por clorobenzeno leva a uma redução do tamanho médio dos domínios de fulereno de ± 100 nm para ± 15 nm, aumentando assim a probabilidade de difusão e dissociação de éxcitons na interface doador-receptor. Vale ressaltar que esse efeito de solvente sobre a

⁵⁴ Martens, T.; D’Haen, J.; Munters, T.; Beelen, Z.; Goris, L.; Manca, J.; D’Olieslaeger, M.; Vanderzande, D.; De Schepper, L.; Andriessen, R. *Synth. Met.*, **2003**, *138*, 243

estrutura da camada ativa é principalmente atribuído a maior solubilidade do derivado de fulereno em clorobenzeno.

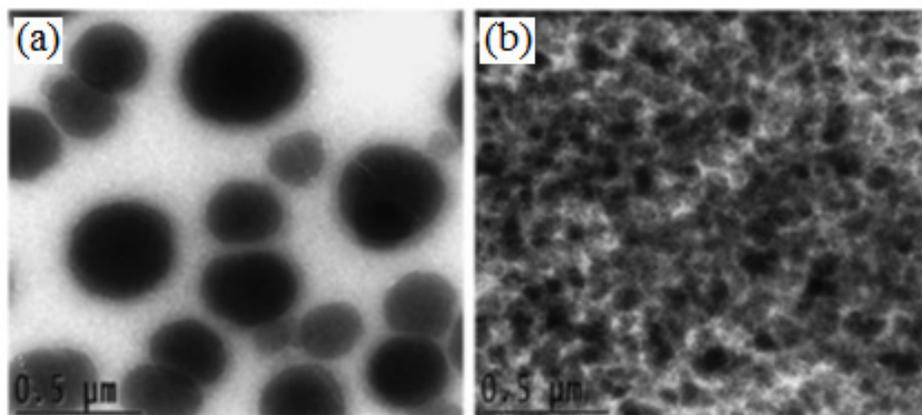


Figura 11. Imagens de TEM ($1,8 \times 1,8 \mu\text{m}^2$) de filmes de MDMO-PPV:PCBM depositados por spin-coating a partir de solução de (a) tolueno e (b) clorobenzeno sobre substrato de PET.⁵⁴

A morfologia dos filmes de materiais doadores e receptores como P3HT e PCBM vem sendo estudada extensivamente nos últimos anos.^{37,48, 53, 55, 56} Esses filmes contem, geralmente, domínios ou fases cristalinas e amorfas de cada componente e domínios amorfos contendo ambos componentes. O que se busca é um entendimento detalhado sobre a formação das fases desses materiais e como essas influenciam a eficiência de conversão de luz dos dispositivos, uma vez que o tamanho, composição e cristalinidade destes domínios, assim como a estrutura da interface formada entre eles, influenciam a eficiência de transporte e dissociação de éxcitons, a eficiência de separação de carga fotoinduzida e a taxa de transporte de cargas (recombinação).

⁵⁵ Yang, X.; Loos, J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353

⁵⁶ Brabec, C. J.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Nelson, J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1185

1.4. Técnicas de preparação da camada ativa de células solares orgânicas

A morfologia da camada ativa de células solares orgânicas e a eficiência desses dispositivos podem ser influenciadas pelo tipo de técnica de deposição empregada na preparação dos filmes finos. Dentre as mais utilizadas para essa finalidade, destaca-se a evaporação térmica em vácuo, utilizada por Tang para fabricação da primeira célula orgânica com eficiência de 1%,³¹ que proporciona a deposição de camadas de semicondutores de alta pureza e bom controle de espessura. Entretanto, o aparato experimental de elevado custo faz com que essa técnica seja algumas vezes evitada pela indústria de eletrônica orgânica.⁵⁷ Em uma tentativa de superar essa limitação de custo, as camadas ativas de células solares orgânicas passaram a ser produzidas a partir de soluções de semicondutores orgânicos tais como polímeros condutores, moléculas de baixa massa molar e derivados de fulereno solúveis como PCBM.⁵⁸ As técnicas mais empregadas atualmente para deposição de filmes finos a partir de solução de semicondutores orgânicos são *spin-coating*, *drop-casting*, *dip-casting*, *doctor blading* (método do bastão), *screen printing*, *inkjet printing*, e deposição por impressoras de rolo (*roll-to-roll*).

1.4.1. Spin-coating

A técnica mais popular empregada na deposição de filmes de semicondutores orgânicos é a de *spin-coating*, que é uma técnica simples de deposição de filmes uniformes a partir de solução desses materiais. Como pode ser

⁵⁷ Rider, D. A.; Worfolk, B. J.; Harris, K. D.; Lalany, A.; Shahbazi, K.; Fleischauer, M. D.; Brett, M. J.; Buriak, J. M. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2404

⁵⁸ Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532

observado na Figura 12, uma solução contendo o semicondutor é gotejada sobre um substrato. Um motor gira esse substrato fazendo com que o excesso da solução seja retirado, restando então uma fina camada uniforme do semicondutor.

A técnica de *spin-coating* não produz dispositivos de grandes áreas e não é compatível com o processamento *roll-to-roll*, um requisito importante para fabricação de células solares orgânicas de menor custo. Essa técnica também gera grande desperdício de materiais, uma vez que a maior parte da solução depositada sobre o substrato é perdida durante o processo de rotação.

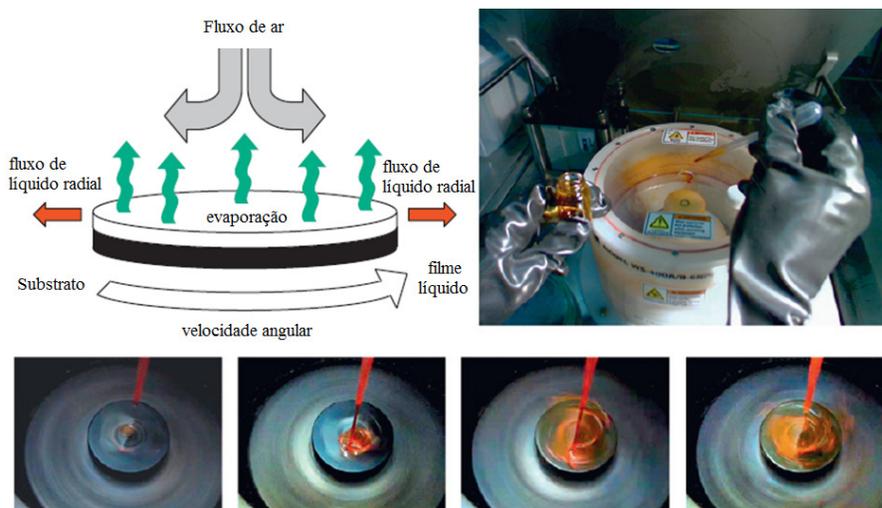


Figura 12. Ilustração da técnica de deposição *spin-coating*. Adaptado da referência [59]

1.4.2. Drop-casting

A técnica mais simples para fabricação de células solares orgânicas a partir de solução é a *drop casting*. Nesse método, a solução contendo o semicondutor orgânico é gotejada sobre um substrato idealmente posicionado na horizontal. Na Figura 13 pode ser observada uma ilustração da técnica de *drop casting*, assim como exemplos de diferentes filmes que podem ser obtidos através dessa técnica.

⁵⁹ Krebs, F. C.; *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2009**, 93, 394

A técnica de *drop casting* pode produzir filmes de boa qualidade e homogêneos (Figura 13c), heterogêneos (Figura 13b) e filmes que sofreram efeitos de precipitação durante a secagem do solvente (Figura 13d).

Para preparar filmes homogêneos de semicondutores orgânicos através da técnica *drop casting*, solventes apropriados devem ser usados para garantir que o processo de precipitação não ocorra durante o processo de secagem do filme depositado. *Drop casting* é uma técnica que permite a fabricação de filmes espessos, entretanto, o limitado controle sobre a espessura dos filmes resultantes caracterizam a principal desvantagem dessa técnica.

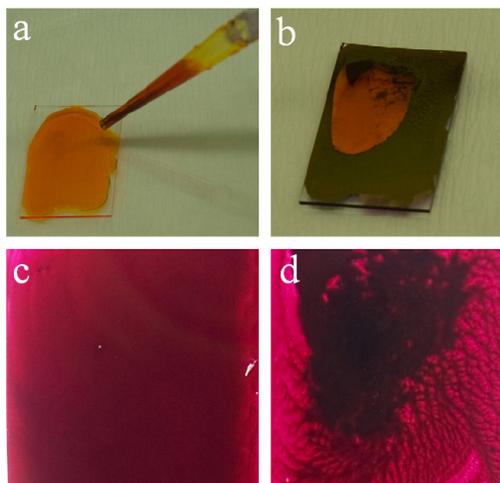


Figura 13. (a) Ilustração da técnica *drop casting* e exemplos de filmes de diferentes aspectos morfológicos obtidos através da técnica de *drop-casting* (b), (c) e (d).⁵⁹

1.4.3. Dip-casting

Dip casting é outra técnica simples usada para preparação de dispositivos eletrônicos a partir de soluções de semicondutores orgânicos. Nessa técnica os filmes orgânicos são depositados sobre os substratos por imersão desses em soluções contendo os semicondutores orgânicos. *Dip casting* é usada geralmente para deposição de filmes sobre substratos não convencionais tais como fibras. A

Figura 14 mostra uma ilustração de um novo tipo de célula solar orgânica baseada em fios de aço inox fabricada por Lee e cols. usando uma forma avançada da técnica de *dip casting*.⁶⁰

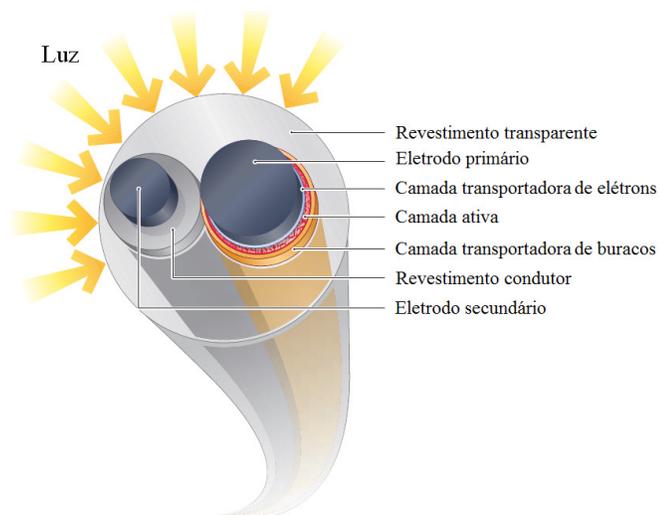


Figura 14. Ilustração de uma célula solar orgânica baseada em fios de aço inox. Adaptado da referência [60].

As camadas mostradas na Figura 14 foram depositadas de forma sequencial, a partir da passagem do eletrodo primário (aço inox) através de soluções contendo consecutivamente os materiais para a camada transportadora de elétrons, camada ativa e a camada transportadora de buracos.⁶⁰ As células solares resultantes com camadas ativas baseadas no polímero condutor P3HT e no derivado de fulereno PCBM alcançaram eficiências notáveis de 3,27%. *Dip casting* não é uma técnica muito empregada na deposição de filmes orgânicos a partir de solução no campo de eletrônica orgânica. Entretanto, para circunstâncias especiais como no subcampo dos dispositivos eletrônicos orgânicos baseados em fibras, *dip casting* pode ser uma técnica de fabricação muito útil.

⁶⁰ Lee, M. R.; Eckert, R. D.; Forberich, K.; Dennler, G.; Brabec, C. J.; Gaudiana, R. A.; *Science*, **2009**, 324, 232

1.4.4. Doctor blading

Doctor blading ou método do bastão de vidro é uma técnica de deposição de filmes a partir de solução que é reportada em pesquisas de eletrônica orgânica. A deposição dos filmes nessa técnica se dá pelo espalhamento de uma solução contendo os materiais de interesse ao longo de um substrato plano usando-se uma lamina ou bastão fixada a uma pequena distância acima do substrato. A

Figura 15 mostra um sistema comercial para deposição de filmes por *doctor blading*.



Figura 15. Ilustração de um sistema comercial de *doctor blading* Erichsen Coatmaster 509MC-I.⁵⁹

Uma das vantagens da técnica de *doctor blading* é que essa pode ser modificada para funcionar em um sistema de processamento *roll-to-roll* e produzir filmes em larga escala. Entretanto, para menores escalas como a laboratorial, a técnica de *spin coating* é mais empregada. A técnica *doctor blading* é mais lenta que a deposição por *spin coating*, tipicamente operando em velocidades de 1 mm a 100 mm por segundo. Devido às baixas velocidades de deposição da técnica *doctor blading*, a aglomeração dos materiais orgânicos nos filmes finais caracteriza-se como uma importante limitação da técnica.⁵⁹

1.4.5. Screen printing

Outra técnica de deposição de filmes a partir de solução é a *screen printing* (serigrafia). Essa é uma das mais antigas técnicas que permite a deposição de padrões predeterminados sobre substratos planos de diferentes naturezas. Nessa técnica, uma tela fina é mantida tensionada por uma moldura enquanto a tinta (material a ser depositado) é pressionada através da tela por meio de um rodo sobre um substrato de interesse. Para criar padrões, partes da tela são emulsificadas para impedir que a tinta seja depositada nessas áreas e para garantir a formação dos padrões, a emulsificação da tela deve obrigatoriamente ser impermeável a tinta usada durante o processo de impressão. Uma ilustração básica pode ser visualizada na Figura 16.

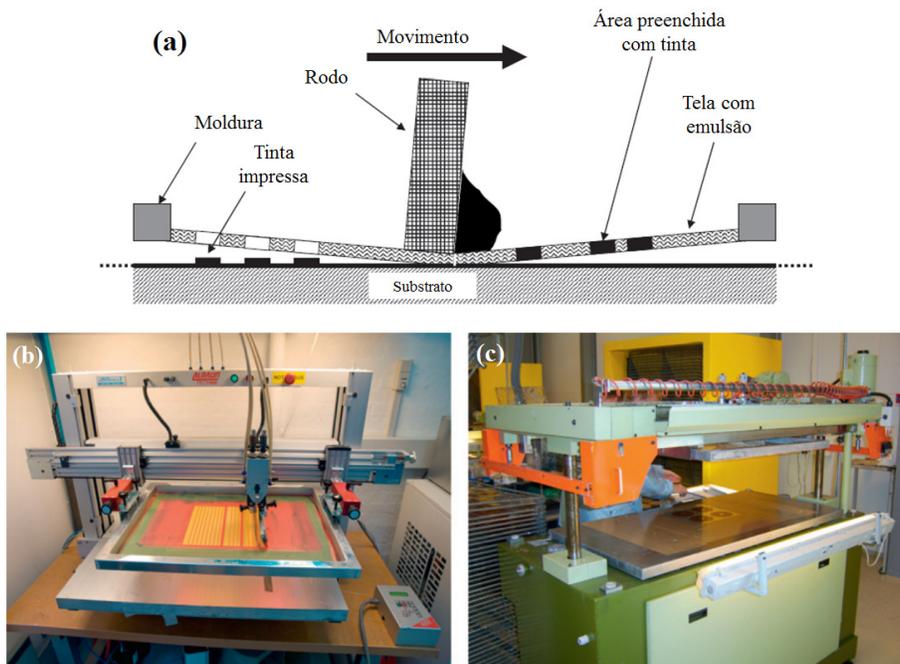


Figura 16. Ilustração do processo de *screen printing* (a) e exemplos de equipamentos de *screen printing* de escala laboratorial (b) e industrial (c).⁵⁹

A técnica de *screen printing* requer o uso de soluções de alta viscosidade, que é um fator limitante para o processamento de semicondutores orgânicos a partir de solução.⁵⁹

1.4.6. Roll-to-roll

A técnica de deposição de filmes finos a partir de solução mais promissora atualmente para a indústria de dispositivos fotovoltaicos orgânicos é o processo contínuo de impressão por rolo conhecido como *roll-to-roll*. O potencial das células solares orgânicas está relacionado ao menor custo que o processamento a partir de solução de dispositivo de grandes áreas apresenta. Os materiais orgânicos também apresentam propriedades mecânicas que fazem deles materiais únicos entre os demais semicondutores. Assim, o método de deposição *roll-to-roll* se beneficia das vantagens do processamento em solução e da flexibilidade mecânica dos materiais orgânicos para criar dispositivos eletrônicos orgânicos em larga escala e regime acelerado, reduzindo o custo geral de tais dispositivos.⁶¹ *Roll-to-roll* é também bastante flexível no que diz respeito à compatibilidade com outras técnicas de fabricação utilizadas no processamento de dispositivos eletrônicos orgânicos. Entre todas as técnicas largamente empregadas na fabricação desses dispositivos atualmente, a técnica de *spin coating* é provavelmente a única que não é compatível com o processamento contínuo *roll-to-roll*. Uma ilustração de algumas técnicas compatíveis com o processamento *roll-to-roll* é mostrada na Figura 17.

⁶¹ Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C.; *Materials Today* **2012**, *15*, 36

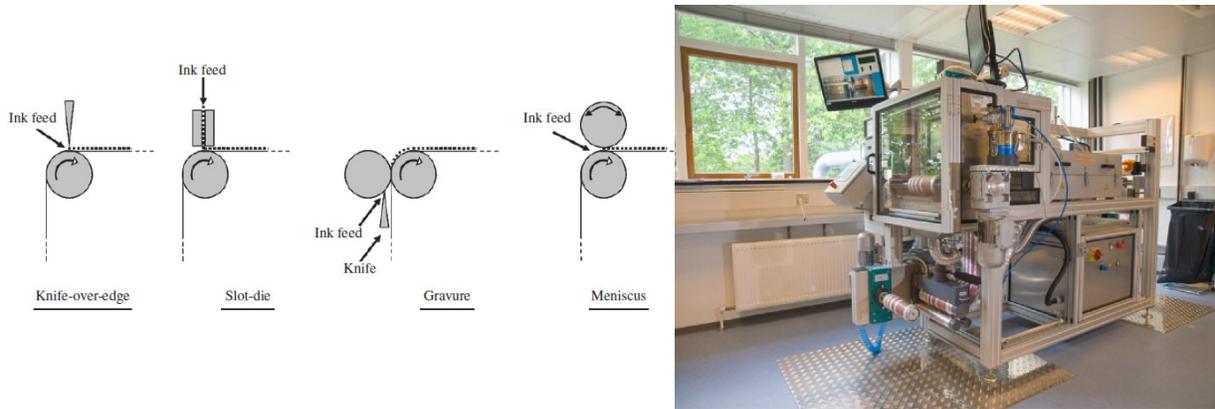


Figura 17. Técnicas de fabricação de filmes compatíveis com o processamento *roll-to-roll* (esquerda) e um sistema de deposição *roll-to-roll* de escala laboratorial do Solar Coating Machinery GmbH, Germany (direita).⁵⁹

1.4.7. Deposição camada-por-camada (layer-by-layer)

Uma técnica recente e ainda pouco empregada na fabricação de células solares orgânicas é a técnica de deposição camada por camada, também conhecida por deposição *layer-by-layer* (LbL). Essa técnica apresenta inúmeras vantagens tais como a utilização de soluções diluídas, proporcionando menor desperdício de materiais; possibilidade de utilização de substratos de diferentes formas e natureza, e controle preciso da espessura dos filmes.

A técnica de deposição camada por camada foi introduzida por Decher e cols,⁶²⁻⁶⁴ relatando a adsorção de camadas alternadas de policátions e poliânions em um substrato sólido com superfície eletricamente carregada, como ilustrado na Figura 18.

⁶² Decher, G.; Hong, J.D. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1430

⁶³ Decher, G.; Hong, J.D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, 210, 831

⁶⁴ Decher, G.; Lvov, Y.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1994**, 244, 772

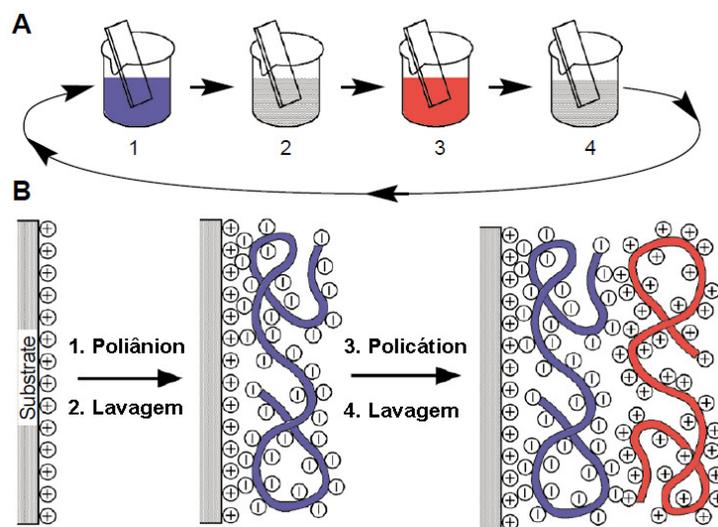


Figura 18. (A) Esquema do processo de deposição do filme sobre substrato sólido como vidro ou ITO. As etapas 1 e 3 representam a adsorção do poliânion e policátion, respectivamente, e 2 e 4 as etapas de lavagem. (B) Figura representativa do filme formado após a deposição da primeira bicamada de poliânion e policátion. Adaptado da referência [66]

A adsorção de monocamadas de espécies altamente carregadas como poliíons com elevada densidade de carga sobre um substrato carregado leva a uma reversão da carga da superfície. A agregação de mais de uma monocamada de uma espécie dissolvida sobre a superfície é evitada por repulsão eletrostática. Se as amostras forem imersas alternadamente em soluções com espécies de carga oposta, as atrações eletrostáticas permitirão a adsorção sequencial de multicamadas dessas espécies carregadas. Poliíons fortes são bastante eficientes, desde que todos os contra-íons sejam removidos dos seus respectivos grupos iônicos em solução aquosa, deixando assim uma alta carga líquida na molécula. As estruturas químicas de um policátion e poliânion, comumente empregados nesse processo de deposição, estão mostrados na Figura 19.

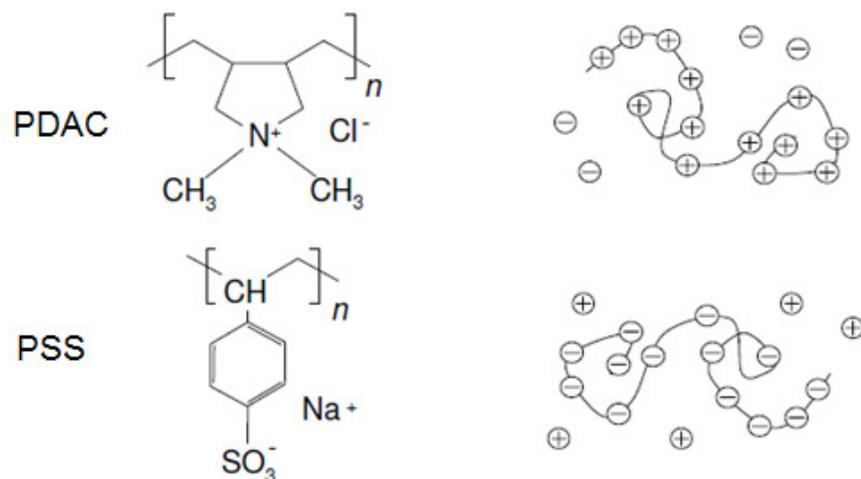


Figura 19. Estruturas químicas (esquerda) e representações da distribuição de carga em solução (direita) do cloreto de poli(dialildimetil amônio) (PDAC) e do poli(estireno sulfonato) de sódio (PSS).

Na maior parte dos casos a adsorção dos filmes é governada por interações eletrostáticas entre espécies com cargas opostas, mas interações secundárias também têm se mostrado importantes tais como Van der Waals e ligações de hidrogênio, interações π - π .⁶⁵

Além de permitir uma incorporação seletiva de camadas dos polycátions e poliânions ao longo da direção do crescimento de filmes ultrafinos, a técnica de deposição por LbL apresenta ainda a vantagem de proporcionar através das mudanças das propriedades físico-químicas, tais como força iônica e pH dos materiais estudados, um controle da espessura das camadas depositadas, ou quantidade de material adsorvida.⁶⁶ Um resumo das vantagens e desvantagens da técnica LbL e de outras mencionadas anteriormente é apresentado na Tabela 1.

⁶⁵ Fendler, H. J. *Chem. Mater.* **2007**, *13*, 3196

⁶⁶ Decher, G.; *Science* **1997**, *277*, 1232

Tabela 1. Vantagens e desvantagens de diferentes técnicas de deposição de filmes finos

| <i>Técnica de deposição</i> | <i>Vantagens</i> | <i>Desvantagens</i> |
|-----------------------------|--|--|
| <i>Spin-coating</i> | - Produção de filmes uniformes e homogêneos. | - Desperdício de reagentes; - Não produz filmes em grandes áreas; - Não é compatível com a técnica roll-to-roll. |
| <i>Drop-coating</i> | - Pode produzir filmes uniformes e espessos. | - Baixo controle de espessura. |
| <i>Dip-casting</i> | - Produção de filmes sobre substratos não convencionais como fibras. | - Aplicação para deposição de filmes em substratos específicos. |
| <i>Doctor blading</i> | - Produção de filmes de grandes áreas e compatível com a técnica roll-to-roll. | - Baixa velocidade de deposição, resultando em filmes com muitos agregados. |
| <i>Screen printing</i> | - Preparação de filmes sobre substratos planos de diferentes naturezas com padrões predeterminados. | - Utilização de soluções de alta viscosidade. |
| <i>Roll-to-roll</i> | - Produção de dispositivos em larga escala e regime acelerado; - Compatível com outras técnicas de processamento. | - Equipamentos de custo elevado. |
| <i>Layer-by-layer</i> | - Deposição controlada de filmes finos; - Diferentes materiais; (Bio/macromoléculas, nanopartículas, coloides) podem ser empregados na preparação dos filmes; - Diferentes substratos (qualquer tamanho ou forma); - Filmes auto-organizados; - Controle sobre a espessura dos filmes. | - Tempo de preparação dos filmes é proporcional ao número de etapas de deposição envolvidas no processo. |

Rubner e cols. demonstraram que a técnica de deposição camada por camada (LbL) é efetiva na formação de filmes multicamadas baseados em polímeros condutores, provando que é possível utilizá-la para fabricação de dispositivos optoeletrônicos e sensores.⁶⁷⁻⁶⁹ A adsorção sequencial de polieletrólitos aniônicos e catiônicos é uma técnica que vem sendo comumente aplicada na fabricação de filmes finos multicamadas para uma variedade de aplicações, tais como catálise, nanoreatores, transportadores de medicamentos, e sensores.⁷⁰ Entretanto, a aplicação de filmes multicamadas LbL para conversão de energia solar a partir de células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas orgânicas ainda é bastante limitada, sendo esse o principal objetivo deste trabalho.

1.5. Aplicação da técnica de deposição LbL na fabricação de células orgânicas.

A técnica de deposição LbL foi aplicada por Rubner e cols.⁷¹ pela primeira vez na preparação de filmes finos baseados em PPV (doador de elétrons) e derivados de fulereno (receptores de elétrons), que demonstraram eficiente supressão de luminescência do polímero, sendo então avaliados como camada ativa de células fotovoltaicas. Com a publicação desse trabalho pioneiro, outros grupos passaram a se interessar na aplicação da técnica LbL para preparação de células fotovoltaicas.⁷²⁻⁷⁵ No ano de 2000, Mattoussi e cols.⁷⁶ usaram a técnica de

⁶⁷ Cheung, J.H.; Fou, A.F.; Rubner, M.F. *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 985

⁶⁸ Ferreira, M.; Rubner, M.F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7107

⁶⁹ Fou, A.C.; Rubner, M.F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7115

⁷⁰ Martinez, K. L. M. *Tese de doutorado* (University of Southern California), **2009**, p. 160

⁷¹ Ferreira, M.; Rubner, M.F.; Hsieh, B.R.; *MRS Symp. Proc.* **1994**, *328*, 119.

⁷² Man, K. Y. K.; Wong, H. L.; Chan, W. K.; Kwong, C. Y.; Djuricic, A. B. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 365

⁷³ Durstock, M. F.; Spry, R. J.; Baur, J. W.; Taylor, B. E.; Chiang, L. Y. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3253

deposição LbL na fabricação de células contendo fulerenos modificados com grupos sulfônicos e amônio. A utilização de polieletrólitos isolantes na formação das bicamadas e a baixa quantidade do derivado de fulereno foram as prováveis causas da baixa eficiência dessa abordagem. Alguns anos depois, Mwaura e cols.⁷⁷ aplicaram a técnica de deposição LbL na fabricação de células fotovoltaicas baseadas em um derivado aniônico de poli(fenileno) como doador de elétrons e em um derivado catiônico de fulereno como receptor de elétrons (Figura 20).

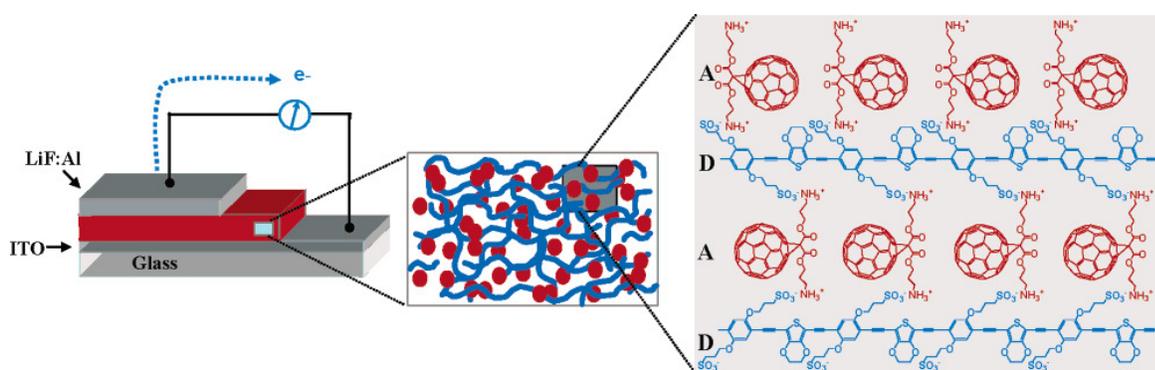


Figura 20. Representação esquemática da estrutura da célula fotovoltaica mostrando as camadas alternadas de doadores (D) e receptores (A) de elétrons, formando a camada ativa.⁷⁷

Eficiências de conversão de 0,04% foram obtidas para dispositivos com 40 bicamadas de material ativo, sendo para a época um recorde para células fotovoltaicas com camada ativa preparada exclusivamente pela técnica de deposição LbL.

⁷⁴ Durstock, M. F.; Taylor, B.; Spry, R. J.; Chiang, L.; Reulbach, S.; Heitfeld, K.; Baur, J. W. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 373

⁷⁵ Li, H.; Li, Y.; Zhai, J.; Cui, G.; Liu, H.; Xiao, S.; Liu, Y.; Lu, F.; Jiang, L.; Zhu, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6031-6038.

⁷⁶ Mattoussi, H.; Rubner, M. F.; Zhou, F.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; Chiang, L. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1540

⁷⁷ Mwaura J.K.; Pinto M.R.; Witker D.; Ananthakrishnan N.; Schanze K. S.; Reynolds J.R. *Langmuir* **2005**, *21*, 10119

Em 2008, a técnica de deposição camada por camada de derivados catiônico e aniônico de PPV foi empregada por Bente e cols.⁷⁸ na preparação de células fotovoltaicas orgânicas de tripla camada. Nesse caso uma camada de C₆₀ depositada por *spin-coating* foi adicionada visando aumentar a dissociação de éxcitons e, conseqüentemente, a eficiência de conversão. Eficiências de 0,26 % foram obtidas, entretanto, a camada ativa das células caracterizadas não eram mais preparadas apenas pela técnica LbL.

O grupo da professora Jillian Buriak do departamento de química da Universidade de Alberta tem usado filmes LbL baseados em polieletrólitos conjugados como camada modificadora do eletrodo condutor transparente ITO de células fotovoltaicas orgânicas.^{57,79,80} Em seu trabalho mais recente, filmes LbL baseados em um derivado catiônico de politiofeno [P3(TBP)HT] e no polímero aniônico PEDOT:PSS foram depositados sobre ITO. O eletrodo resultante foi utilizado na fabricação de células orgânicas, que apresentaram eficiências de conversão de até 5,6 % e boa estabilidade.

Mesmo sendo uma técnica promissora, a técnica de deposição LbL ainda é pouco explorada haja visto o reduzido número de trabalhos que vem sendo publicados. Nota-se que ainda há muito a ser melhorado nas aplicações dos filmes automontados em células solares, abrindo assim, espaço para novas pesquisas relacionadas a essa técnica.

Além de ser aplicada na preparação da camada ativa de células fotovoltaicas, a técnica de deposição LbL também vem sendo empregada na preparação de células solares fotoeletroquímicas. Esses dispositivos são mais robustos do que os

⁷⁸ Bente, H.; Ogawa, M.; Ohkita, H; Ito, S. *Adv. Funct. Materials* **2008**, *18*, 1563

⁷⁹ Chen, Q.; Worfolk, B. J.; Hauger, T. C.; Al-Atar, U.; Harris, K. D.; Buriak, J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3962

⁸⁰ Worfolk, B. J.; Hauger, T. C.; Harris, K. D.; Rider, D. A.; Fordyce, J. A. M.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Buriak, J. M. *Adv. Energy Mat.* **2012**, *2*, 361

fotovoltaicos e podem proporcionar um melhor entendimento dos processos de transferência de carga que ocorrem entre materiais doadores e receptores de elétrons. Por isso, as células fotoeletroquímicas têm recebido atenção crescente no campo de conversão de energia. O princípio de funcionamento e outros detalhes teóricos desses dispositivos serão apresentados na próxima seção.

Lu e cols.⁸¹ mostraram que células fotoeletroquímicas baseadas em filmes automontados de poli(*p*-fenileno vinileno) solúvel em água, o Na-PPV, e um derivado de fulereno modificado com grupo alquilamônio podem fornecer fotocorrente anódica de $2,5 \mu\text{Acm}^{-2}$.

As células solares fotoeletroquímicas podem também ser aplicadas a estudos fotoeletroquímicos de geração de fotocorrente em filmes baseados em materiais doadores e receptores, e assim, indicar o potencial desses para aplicação como camada ativa em células fotovoltaicas. Petrella e cols.⁸² realizaram estudos de geração de fotocorrente para o sistema MEH-PPV-CdS através de medidas cronoamperométricas. Eles mostraram que a fotoatividade desses foi maior, quando comparada aos filmes com apenas um material, devido ao grande número de interfaces, que aumentam a transferência de carga.

Estudos de transferência de carga têm sido aplicados a filmes preparados pela técnica *layer-by-layer*, como relatado por Guldi e cols.^{83,84} que fabricaram fotoeletrodos robustos a partir de filmes contendo uma supramolécula de fulereno e porfirina ($\text{H}_2\text{P-C}_{60}$, Figura 21) e outros polieletrólitos como PSS e PDDA. Eles

⁸¹ Lu, F.; Li, Y.; Liu, H.; Zhuang, J.; Gan, L.; Zhu, D. *Synth. Met.* **2005**, *153*, 317

⁸² Petrella, A.; Tamborra, M.; Cosma, P.; Curri, M. L.; Striccoli, M.; Comparelli, R.; Agostiano, A. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5010

⁸³ Guldi, D. M., Pellarini, F., Prato, M.; Granito, C.C.; Troisi, L. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 965

comprovaram a transferência de carga através das respostas de fotocorrente, propondo um mecanismo para tal.

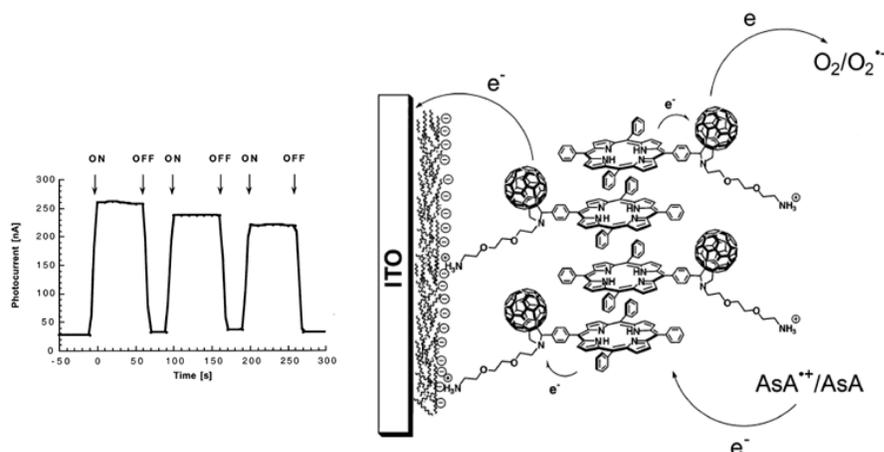


Figura 21. Respostas de fotocorrente para o fotoeletrodo de H₂P-C₆₀ (esquerda) e mecanismo de geração de fotocorrente em eletrodos contendo apenas uma camada de H₂P-C₆₀ (direita).⁸³

1.6. Princípios de funcionamento das células solares fotoeletroquímicas

Células fotoeletroquímicas são geralmente referidas como um dispositivo gerador de fotocorrente, contendo um semicondutor em contato com um eletrólito. Esses dispositivos consistem de um eletrodo de trabalho baseado em um semicondutor fotoativo (tipo-p ou tipo-n) e contra-eletrodo feito de metal (por exemplo, Pt) ou semicondutores. Ambos os eletrodos são imersos em um eletrólito contendo pares redox adequados. Em uma junção metal-eletrólito, a queda de potencial ocorre exclusivamente na solução, enquanto que em uma junção semicondutor-eletrólito, a queda de potencial ocorre tanto no semicondutor como na solução. A carga na camada de semicondutor é distribuída de forma não-superficial no semicondutor, criando uma região de cargas espaciais. Se a junção

do semicondutor-eletrólito é iluminada com uma luz de energia maior do que o *bandgap* do semicondutor, elétrons e buracos foto gerados são separados na região de carga espacial. Os portadores minoritários foto gerados chegam à interface do semicondutor-eletrólito, e os portadores majoritários se acumulam no lado oposto à interface semicondutor-eletrólito, ou seja, na parte de trás do semicondutor. Com o auxílio de fios conectores, portadores de carga majoritários são transportados através de um circuito para o contra-eletrodo, onde estes portadores reagem eletroquimicamente com o par redox do eletrólito.

Em 1839, o físico francês Becquerel realizou um experimento fotoeletroquímico pioneiro, no qual constatou a geração de fotocorrente entre eletrodos de platina imersos em um eletrólito contendo sais de haletos metálicos.⁶ Muitos anos mais tarde foi constatado que a fotosensibilidade poderia ser estendida a maiores comprimentos de onda pela adição de um corante a emulsões de haletos de prata.⁸⁵ Na Figura 22 são mostrados vários tipos de células fotoeletroquímicas. Com incidência de luz, reações de redução ocorrerão na superfície do semicondutor tipo-n, enquanto as reações de oxidação ocorrerão na superfície do semicondutor tipo-p. Na célula fotoeletroquímica, que é baseada em um semicondutor de *bandgap* pequeno e um par redox como mostrado na Figura 22a, a energia luminosa é convertida em energia elétrica sem alteração da energia livre do eletrólito redox ($\Delta G=0$).⁸⁶

⁸⁵ West, W. *Proc. Vogel Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng.* **1974**, 18, 35

⁸⁶ Wei, D.; Amaratunga, G. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, 2, 897

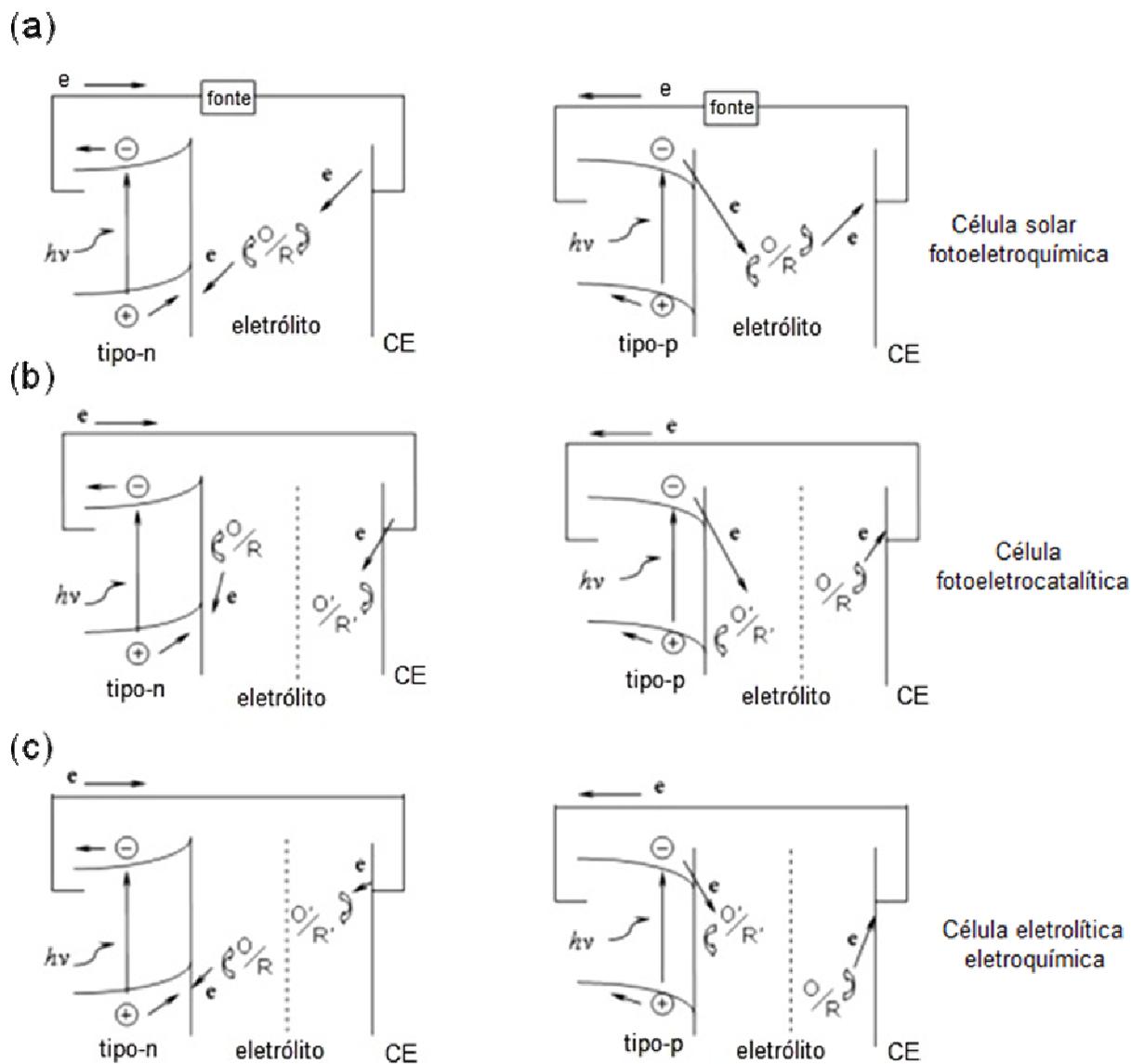


Figura 22. Diferentes tipos de células fotoeletroquímicas com eletrodo de trabalho baseado em semicondutores (tipo p ou n) e contra-eletródo (CE). Adaptado da referência [86].

A reação eletroquímica que ocorre no contra-eletródo (CE) é oposta a reação foto-assistida que ocorre no eletrodo de trabalho baseado em semicondutor. Por conseguinte, esses dispositivos são chamados células solares fotoeletroquímicas

regenerativas.⁸⁷⁻⁹⁰ Se a energia fotogerada é convertida em energia química, a energia livre do eletrólito apresentará uma mudança ($\Delta G \neq 0$). Dependendo da localização relativa dos potenciais dos pares redox (O/R e O'/R' na Figura 22b e c), células fotossintéticas contendo dois pares redox, podem ser assim classificadas como células fotocatalíticas ($\Delta G < 0$, Figura 22b), nas quais a luz serve meramente para acelerar a taxa de reação e células fotoeletrolíticas ($\Delta G > 0$, Figura 22c). Assim sendo, a reação da célula é conduzida pela luz em uma direção termodinamicamente desfavorável.⁸⁶

Em uma célula solar fotoeletroquímica, o eletrodo de semicondutor (fotoeletrodo) e o contra eletrodo são imersos em um eletrólito contendo um par redox. A luz incidente excita o semicondutor do fotoeletrodo e os elétrons e buracos fotogerados são separados na região de depleção (interface semicondutor-eletrólito), gerando assim uma fotocorrente e um potencial. Reações específicas ocorrem somente no semicondutor do fotoeletrodo e no metal do CE, como mostrado na Figura 22a. As células solares fotoeletroquímicas podem também ser aplicadas a estudos fotoeletroquímicos de geração de fotocorrente, ou seja, transferência de cargas fotoinduzidas em filmes baseados em materiais doadores e receptores de elétrons, e assim, indicar o potencial desses para aplicação como camada ativa em células fotovoltaicas.

⁸⁷ Ellis, A. B.; Kaiser, S. W.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1635

⁸⁸ Ellis, A. B.; Bolts, J. M.; Wrighton, M. S. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1603

⁸⁹ Hodes, G.; Manassen, J.; Cahen, D. *Nature* **1976**, 261, 403

⁹⁰ Miller B.; Heller, A. *Nature* **1976**, 262, 680

1.7. Objetivos e estrutura da tese

A proposta desta tese de doutorado surgiu a partir de um interesse de se aplicar uma técnica de deposição que não apresentasse as limitações da técnica de deposição mais empregada na construção de dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos orgânicos, a técnica de *spin-coating*. Logo veio a ideia de se usar uma técnica alternativa que superasse problemas como baixo controle de espessura e controle interfacial nos filmes depositados por *spin-coating*. A técnica escolhida foi a de deposição camada por camada (layer-by-layer) que até então tinha sido pouco explorada na preparação da camada ativa de dispositivos fotovoltaicos. Com isso, o objetivo principal deste trabalho foi preparar filmes finos baseados em semicondutores orgânicos através da técnica de deposição LbL, caracterizar e estudar a geração de fotocorrente nesses filmes quando aplicados como fotoeletrodos de células solares fotoeletroquímicas.

Os resultados foram divididos em 2 etapas. A primeira correspondeu a preparação de filmes LbL baseados no polímero condutor PPV (doador de elétrons) e nanotubos de carbono de parede única (SWNT, receptor de elétrons), e apresentada no Capítulo 2. O objetivo dessa etapa foi estudar o crescimento dos filmes, avaliar suas propriedades ópticas como absorção e luminescência, caracterizá-los morfologicamente e avaliar a geração de fotocorrente nas células solares fotoeletroquímicas preparadas com esses filmes. A outra etapa do trabalho teve como objetivo a preparação de filmes LbL baseados no polímero condutor PTEBS (derivado de politiofeno, doador de elétrons) e no derivado catiônico de fulereno (C₆₀-F, receptor de elétrons). O crescimento dos filmes foi estudado, assim como suas propriedades ópticas e morfológicas. A geração de fotocorrente para as células fotoeletroquímicas baseadas nesses filmes também foi avaliada.

Capítulo 2 - Aplicação de filmes LbL baseados em PPV e SWNT em células solares fotoeletroquímicas

2.1. Introdução

Nesse Capítulo será descrita a preparação e caracterização de filmes LbL baseados no polímero condutor polifenileno (PPV), material doador de elétrons, e nanotubos de carbono de parede única (SWNT), material receptor de elétrons. Detalhes do crescimento dos filmes serão apresentados, assim como o estudo fotofísico e morfológico. Por fim, as respostas de geração de fotocorrente das células fotoeletroquímicas baseadas nesses filmes serão apresentadas.

2.2. Nanotubos de carbono e suas propriedades

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima⁹¹, e em termos físicos, podem ser descritos como um cilindro muito longo formado por uma folha de grafite – isto é, uma rede de átomos de carbono com hibridização sp^2 – enrolada, com diâmetro externo tipicamente da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrometros. Os NTC podem ser divididos em duas categorias: nanotubos de carbono de parede única (SWNT, *single-wall carbon nanotube*), constituídos por apenas uma camada cilíndrica de

⁹¹ Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56

grafite, esses apresentam boa uniformidade em diâmetros (entre 0,7 e 2,0 nm) e são relativamente longos (alguns μm), e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT, *multi-wall carbon nanotube*), constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro^{92,93}.

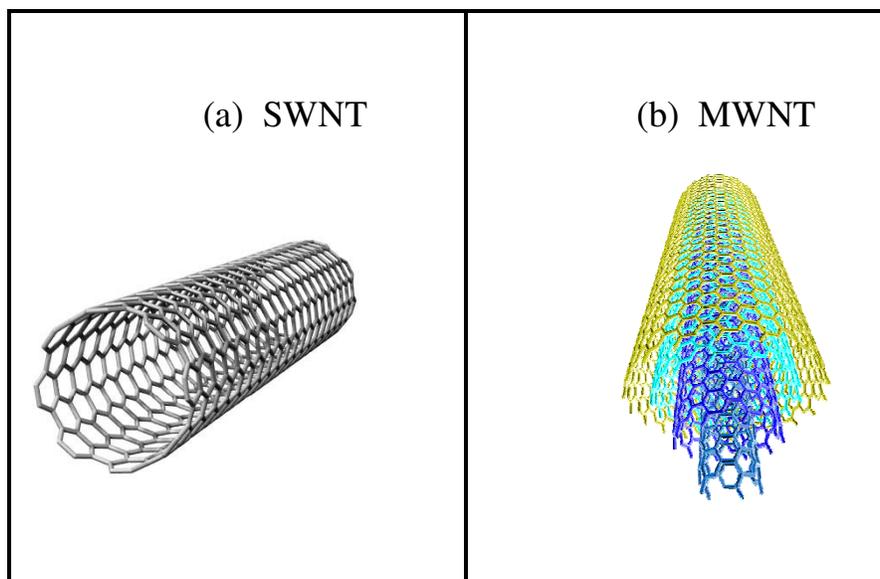


Figura 23. Representação ilustrativa de: (a) nanotubos de carbono de parede única (SWNT) e (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT)⁹⁴

Os NTC são frequentemente encontrados na forma de feixes agrupados (devido à estrutura semelhante a do grafite), os quais interagem entre si por fortes interações do tipo Van der Waals. As propriedades eletrônicas excepcionais dos NTC se devem ao confinamento quântico de elétrons ao longo do seu eixo principal, devido à grande razão comprimento/diâmetro que pode atingir

⁹² Herbst, M. H.; Macêdo, M. I. F.; Rocco, A. M. *Quim. Nova* **2004**, 27, 986

⁹³ Terrones, M.; Jorio, A.; Endo, M.; Rao, A. M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Terrones, H.; Charlier, J.-C.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Materials Today* **2004**, 7, 30

⁹⁴ Daenen, M. J. M.; de Fouw, R.; Hamers, B.; Jansen, P. G. A., Shouteden, K.; Veld, M. A. J. *Wondrous World of Carbon Nanotubes: “a review on current carbon nanotube technologies”*. Disponível em <http://students.chem.tue.nl/ifp03> (acessado em 18/05/2012)

aproximadamente 1000-10.000. Os SWNT podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo do diâmetro do tubo e de sua quiralidade. A maneira como a folha de grafite é enrolada, influencia diretamente a posição das bandas de valência e condução das nanoestruturas^{92,93}. Já o MWNT é predominantemente metálico e por isso muito utilizado em nanocompósitos com polímeros comerciais para obtenção de materiais com elevada condutividade elétrica.⁹⁵

Os compósitos baseados em nanotubos de carbono (NTC) e polímeros condutores apresentam-se também como alternativas promissoras em termos de uma nova interação eletrônica e melhora considerável das propriedades mecânicas do filme polimérico, uma vez que os NTC apresentam um baixo limite de percolação (elevada razão comprimento/diâmetro) associado a uma alta condutividade elétrica, promovendo assim um aumento significativo do transporte eletrônico a baixas concentrações (< 1 %).

Mesmo apresentando grande potencial, as aplicações dos nanotubos de carbono, principalmente os de parede única (SWNTs), esbarram na dificuldade de purificação em grande escala. As impurezas comumente encontradas em amostras de nanotubos de carbono após a produção são: grafite, carbono amorfo e partículas de catalisadores e com o intuito de eliminar essas impurezas, muitos métodos de purificação vêm sendo desenvolvidas, dentre as quais podem ser citados o tratamento ácido,⁹⁶ microfiltração⁹⁷ e ultrassom⁹⁸. Entre os tratamentos citados, o tratamento com ácidos fortes pode promover a purificação e também o corte dos

⁹⁵ Chakraborty, G.; Gupta, K.; Rana, D.; Meikap, A. K. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, 3, 035015.

⁹⁶ Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13838.

⁹⁷ Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8839.

⁹⁸ Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Letters* **1998**, 282, 429

nanotubos de carbono como descrito por Liu e cols.⁹⁹, que pode ser outra alternativa para se conseguir melhor desempenho em dispositivos eletrônicos.

2.2.1. Nanotubos de carbono em células solares orgânicas

Os nanotubos de carbono foram empregados por Kymakis e cols.¹⁰⁰ pela primeira vez como centro de dissociação de éxcitons e transportador de elétrons em células solares orgânicas de heterojunção dispersa. Nesse trabalho, a eficiência de conversão das células baseadas no sistema P3OT:SWNT foi de 0,04%. Após tratamento térmico (*annealing*), a eficiência dessas células solares aumentou significativamente, alcançando valor de 0,22%, com $J_{sc} = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,75 \text{ V}$ e $FF = 60\%$ para dispositivos com área de $0,25 \text{ cm}^2$.¹⁰¹

Em 2008, Lanzi e cols.¹⁰² obtiveram a célula solar orgânica de heterojunção dispersa baseada em nanotubos de carbono de maior eficiência para a época. Estes autores usaram um novo derivado de politiofeno contendo cadeias laterais com grupos ω -metóxi como material doador de elétrons. Esta nova classe de politiofeno é mais solúvel e resistente ao oxigênio e proporcionou células solares com J_{sc} , V_{oc} e FF de $1,93 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,48 \text{ V}$ e 42% , respectivamente. Consequentemente, eficiência de conversão de $0,53\%$ foi alcançada. Isso sugere que o desenvolvimento de novos materiais doadores com propriedades otimizadas (estabilidade química, absorção de luz estendida a maiores comprimentos de onda, elevada mobilidade, entre outras) é de fundamental importância para se fabricar dispositivos mais eficientes.

⁹⁹ Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shlimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Young-Seok Shon; Lee, T. R., Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Science* **1998**, *280*, 1253.

¹⁰⁰ Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 112.

¹⁰¹ Kymakis, E.; Koudoumas, E.; Franghiadakis, I.; Amaratunga, G. A. J. *J. Phys. D:Appl. Phys.* **2006**, *39*, 1058.

¹⁰² Lanzi, M.; Paganin, L.; Caretti, D. *Polymer*, **2008**, *49*, 4942.

Recentemente Ren e cols.¹⁰³ prepararam células orgânicas de heterojunção dispersa baseadas em nanotubos de carbono de parede única e no polímero poli-3-hexiltiofeno (P3HT) com eficiência de conversão de 0,72%, valor significativamente maior comparado ao previamente publicado (0,05%) para células com camada ativa constituída pelos mesmos materiais. Os pontos determinantes para a obtenção dessa elevada eficiência foram a ausência de nanotubos metálicos (responsáveis pelo aumento da recombinação elétron-buraco) na camada ativa e utilização de nanotubos semicondutores recobertos com uma camada de P3HT para aumentar a separação e transporte de cargas no dispositivo.

Apesar de apresentar resultados promissores tais como alto potencial de circuito aberto e absorção de luz estendida até o infravermelho próximo, a eficiência de conversão das células solares orgânicas constituídas apenas de nanotubos de carbono como material receptor de elétrons é ainda muito baixa, cerca de uma ordem de magnitude menor do que as células baseadas em fulerenos como receptor de elétrons. Para se ter uma idéia, basta comparar a eficiência das melhores células baseadas em nanotubos listadas anteriormente com as células fabricadas pelo grupo do Professor Yu (Universidade de Chicago) baseadas em blendas politiofeno:fulereno. Esses dispositivos apresentaram $J_{sc} = 14,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 0,78 \text{ V}$, $FF = 70 \%$ e $\eta = 7,4\%$.¹⁰⁴

Os fatores limitantes para a aplicação dos nanotubos como material receptor de elétrons são vários, incluindo a dissociação incompleta de éxcitons que está relacionada a baixa quantidade de nanotubos necessária para se atingir o limite de percolação. Por outro lado, aumentar a porcentagem de nanotubos de carbono na matriz polimérica visando aumentar a dissociação de éxcitons aumenta a

¹⁰³ Ren, S.; Bernardi, M.; Lunt, R. R.; Bulović, V.; Grossman, J.; Gradecak, S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5316.

¹⁰⁴ Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E135.

probabilidade de curto-circuito e recombinação no dispositivo devido a distribuição aleatória e elevada razão de aspecto que esses materiais apresentam.¹⁰⁵

O comportamento retificador limitado e a baixa eficiência podem também ser devido à heterogeneidade extrema dos nanotubos de carbono, muito embora a uniformidade possa ser melhorada através de estratégias como o crescimento controlado a partir de catalisadores mais específicos e funcionalizações específicas.¹⁰⁶ De fato, as amostras comerciais de nanotubos de carbono são geralmente um mistura de tubos metálicos e semicondutores, e essa diversidade eletrônica pode afetar a eficiência das células solares. Por exemplo, a presença de uma quantidade apreciável de nanotubos metálicos pode elevar a taxa de recombinação envolvendo seus estados eletrônicos de “meio gap”. Nesse caso, um efeito de supressão surge proveniente do decaimento dos elétrons do LUMO do doador para os estados de “meio gap” vazios dos tubos metálicos e/ou do nível de Fermi dos tubos metálicos para o HOMO do doador.¹⁰⁷

Os nanotubos de carbono podem também atuar como aditivos em camada ativa de células orgânicas de heterojunção dispersa. Enquanto as células com essa arquitetura proporcionam um grande aumento de área superficial, o mesmo não é observado para a mobilidade de cargas. Além da escassa mobilidade oferecida pelos semicondutores orgânicos, as células orgânicas de heterojunção dispersa apresentam uma deficiência de caminhos de percolação. Nesse contexto, os nanotubos de carbono são usados na camada ativa não apenas como receptor de elétrons, mas também como condutores que facilitam a migração de cargas nos eletrodos, melhorando então a extração dessas cargas para o circuito externo.

¹⁰⁵ Cataldo, S.; Salice, P.; Menna, E.; Pignataro, B. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5919.

¹⁰⁶ de Freitas, J. N.; Conturbia, G.; Almeida, L. C. P.; Freitas, F. S.; Gonçalves, A. D.; Nogueira, A. F. *Global J. Inorg. Chem.* **2011**, *2*, 157.

¹⁰⁷ Kanai, Y.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 908.

Chaudhary e cols.¹⁰⁸ demonstraram que a incorporação de SWNT em células solares orgânicas baseadas em P3HT/PCBM propiciou uma melhora significativa na eficiência de conversão, passando a mesma de 4 para 4,9%.

Compósitos multicomponentes de nanotubo de carbono/P3HT/PCBM foram usados como camada ativa de células de heterojunção dispersa por Bearson e cols.¹⁰⁹ Soluções diluídas de SWNT e MWNT foram preparadas e adicionadas a soluções de P3HT/PCBM. Esta mistura de três componentes, dissolvida em clorobenzeno, foi depositada por *spin-coating* para preparar a camada ativada dos dispositivos fotovoltaicos. Eficiência de conversão de 2,0% foi atingida para células com camada ativa de P3HT/PCBM (1:1) com 0,1% em massa de MWNT. Ainda nesse trabalho foi verificado que o tratamento térmico da camada doador-receptor foi necessário para garantir uma alta densidade de corrente. O tratamento térmico da camada ativa de células de heterojunção dispersa produz uma morfologia nanoestruturada que reduz a recombinação dos portadores de cargas devido a proximidade do material doador e receptor de elétrons. É importante também destacar que as soluções polímero/nanotubo usadas para preparar os filmes de heterojunção dispersa devem ser estáveis e livres de agregados de nanotubos. Isso pode ser obtido com polímeros conjugados cujas cadeias interagem com os nanotubos via emparelhamento π - π .¹¹⁰

Liu e cols.¹¹¹ investigaram células solares baseadas na blenda P3HT/PCBM contendo diferentes concentrações de SWNT (0, 1, 3 e 5% w/w). A partir de medidas de fotocorrente em função da intensidade de luz, os autores mostraram que o decréscimo no desempenho em altas concentrações de SWNT é devido a recombinação bimolecular, que ocorre na presença de nanotubos metálicos.

¹⁰⁸ Chaudhary, S.; Lu, H.; Müller, A. M.; Bardeen, C. J.; Ozkan, M. *Nano Lett.* **2007**, 7, 1973.

¹⁰⁹ Berson, S.; de Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S.; Joussetme, B. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3363.

¹¹⁰ Ratier, B.; Nunzi, J. N.; Aldissi, M.; Krafta, T. M.; Buncel, E. *Polym Int* **2012**, 61, 342

¹¹¹ Liu, L.; Stanchina, W. E.; Li, G. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 233309.

Recentemente, Kymakis e cols.¹¹² demonstraram um aumento de 40% na eficiência de células orgânicas de heterojunção dispersa pela incorporação de SWNTs na camada ativa P3HT/PCBM e na camada transportadora de buracos PEDOT:PSS. Esse aumento substancial foi atribuído a dissociação de éxcitons, transporte e coleta de buracos mais eficiente através dos caminhos de percolação dos nanotubos. A rede de SWNT na camada ativa aumenta a dissociação de éxcitons, suprime a taxa de recombinação, e melhora o transporte de buracos enquanto que os SWNT na camada transportadora de buracos proporciona um transporte balístico para os buracos na camada ativa serem transportados de forma mais eficiente através dos nanotubos para o respectivo eletrodo.

Os nanotubos de carbono têm sido também aplicados como material fotoativo de células solares fotoeletroquímicas. O grupo do professor Kamat (Universidade de Notre Dame, EUA) é um dos pioneiros na fabricação desses dispositivos.¹¹³⁻¹¹⁵ Em um de seus trabalhos, SWNT foram aplicados como material condutor em células fotoeletroquímicas baseadas em TiO₂ e foram responsáveis por aumentar a eficiência de fotoconversão por um fator de 2.¹¹⁶ Em outra abordagem, Hasobe e cols.¹¹⁷ prepararam células solares fotoeletroquímicas baseadas em estruturas organizadas de nanotubos de carbono (SWNT) e porfirinas (H₄P²⁺) depositadas sobre filmes de SnO₂ nanoestruturados. Os autores notaram que os dispositivos contendo os clusters organizados SWNT-H₄P²⁺ apresentam maior geração de fotocorrente do que os dispositivos baseados apenas em SWNT ou H₄P²⁺. Isso se deve ao fato de os clusters SWNT-H₄P²⁺ apresentarem maior

¹¹² Stylianakis, M. M.; Kymakis, E. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 093301

¹¹³ Kamat, P. V. *Nanotoday*, **2006**, 1, 20.

¹¹⁴ Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Kamat, P.V. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, 45, 755

¹¹⁵ Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17015.

¹¹⁶ Kongkanand, A.; Domínguez, R. M. Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2007**, 7, 676.

¹¹⁷ Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25477.

absorção de luz, dissociação de éxcitons e transporte de cargas mais efetivos que os apresentados pelos materiais SWNT e H_4P^{2+} isolados.

Sgobba e cols.¹¹⁸ prepararam fotoeletrodos baseados em filmes LbL contendo um derivado catiônico de politiofeno e nanotubos de carbono de parede única (SWNT) aniônico. Esses fotoeletrodos foram testados como eletrodo de trabalho em células fotoeletroquímicas, fornecendo IPCE monocromático de 8,2%. A preparação de células solares fotoeletroquímicas por meio da técnica de deposição LbL é ainda pouco estudada e, por isso, é um dos objetivos dessa tese.

2.3. Experimental

2.3.1. Materiais

Os principais materiais utilizados nessa etapa do trabalho foram: Poli(3,4-etilenodioxotiofeno)-poli(estirenosulfonato) – PEDOT:PSS (Solução aquosa 1,3% em massa – Aldrich), Polietilenimina – PEI (Aldrich), Poli(xililidenotetrahidrotiofeno) – PTHT (solução aquosa 0,25% em massa – Aldrich) e nanotubos de carbono de parede única funcionalizados com grupos carboxílicos – SWNT-COOH (Aldrich). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) da Figura xx mostram que essas amostras de nanotubos contêm impurezas (partículas de catalisadores e carbono amorfo) e se apresentam na forma de aglomerados.

¹¹⁸ Sgobba, V.; Troeger, A.; Cagnoli, R.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M.; Parenti, F.; Mucci, A.; Schenetti, L.; Guldi, D. M.; *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4319.

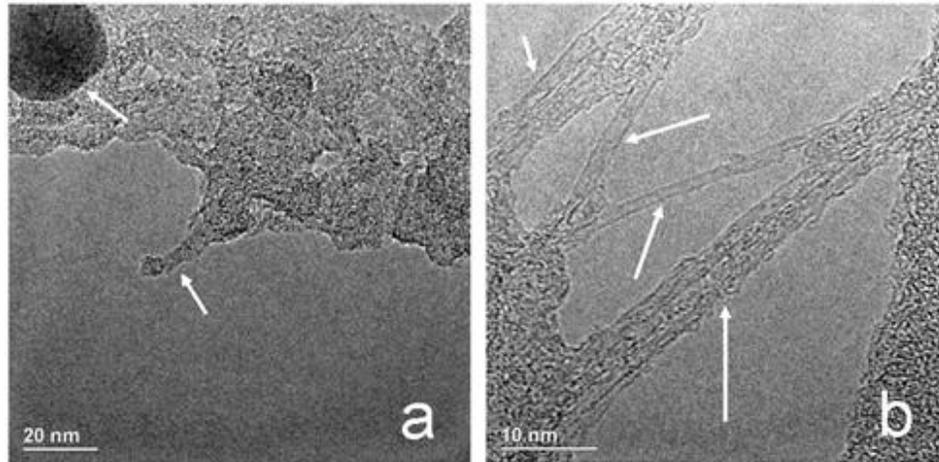


Figura 24. Imagens de HR-TEM para amostras de nanotubos de carbono usados nesse trabalho (a) destaque para a partícula de catalisador e um feixe de nanotubos, (b) destaque para os feixes de nanotubos de carbono saindo dos aglomerados

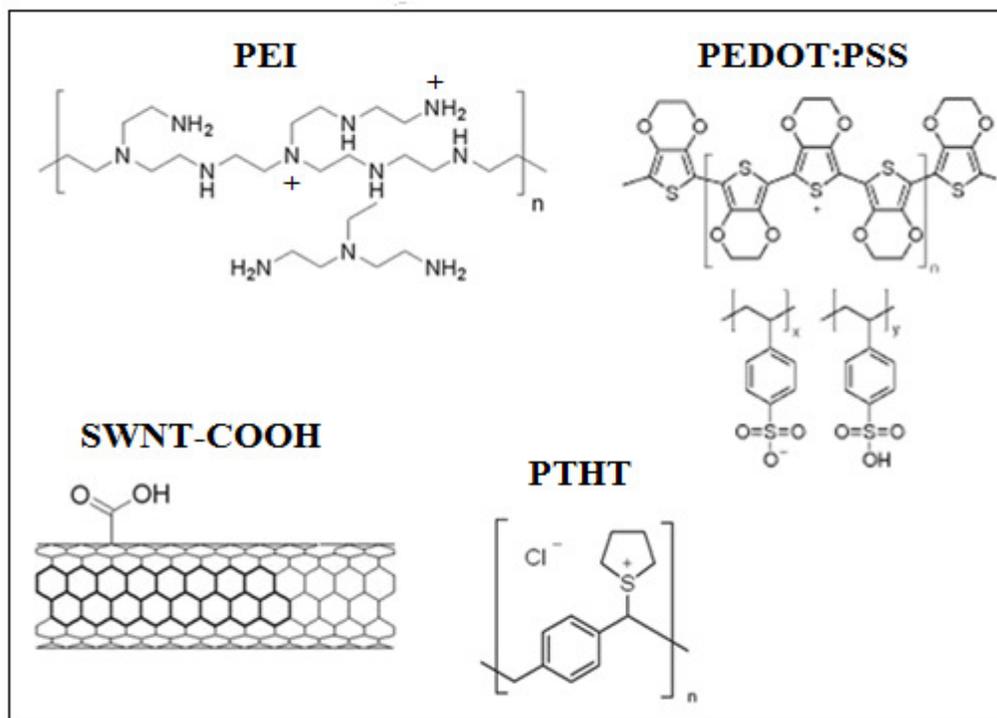


Figura 25. Estruturas dos polímeros carregados e nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos.

2.3.2. Preparação dos filmes automontados

Os filmes automontados foram preparados por deposição camada por camada de polieletrólitos catiônicos e aniônicos, ligados por interações eletrostáticas entre si. Vidros BK7 e ITO (óxido de estanho dopado com índio) previamente hidrofílicos foram utilizados como substratos sobre os quais os filmes foram crescidos. A hidrofílicização seguiu um procedimento padrão,¹¹⁹ iniciado pela imersão dos substratos em solução sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$, na proporção 7:3) seguido de aquecimento a 80°C por uma hora. Em seguida, os substratos foram lavados com água deionizada, e imersos em solução de NH_4OH , H_2O_2 e H_2O (na proporção 1:1:5) e aquecidos a 70°C durante mais uma hora. Após lavagem desses substratos com água deionizada, os mesmos apresentaram suas superfícies hidrofílicas, aptas para a deposição dos polieletrólitos carregados.

As soluções de polímero foram preparadas em água deionizada e desta forma utilizadas. Uma dispersão de nanotubos de carbono de parede única funcionalizados com grupos COOH (Aldrich) com caráter aniônico em água deionizada foi utilizada.

Os filmes automontados foram preparados com arquitetura em bloco, ou seja, deposição de camadas de polímero e camadas de nanotubos de carbono separados formando blocos de cada material. Todos os filmes foram armazenados em atmosfera de nitrogênio antes das caracterizações.

2.3.3. Filmes baseados em PTHT e SWNT-COOH

Inicialmente, blocos de polímeros foram preparados pela imersão dos substratos hidrofílicos em solução aquosa $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de cloreto de poli(xililidenotetrahidrotiofeno) (PTHT, Aldrich), um polímero catiônico durante 1

¹¹⁹ Kern, W. *Semiconductor International* **1984**, 7, 94

minuto, seguida de lavagem em água deionizada, com o intuito de se retirar o polímero não adsorvido e secagem com N₂ gasoso. Sobre a camada do precursor PTHT, uma camada do eletrólito aniônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS, Aldrich) foi depositada por imersão do substrato durante 1 minuto em sua respectiva solução aquosa com concentração igual a 3,48 mg mL⁻¹ (10⁻² mol L⁻¹), lavados em água deionizada e secos com N₂. Esse ciclo correspondeu à deposição de uma bicamada. Filmes com 100 bicamadas de PTHT/DBS preparados e sobre esses foram depositadas 3, 5 e 8 bicamadas de nanotubos de carbono de parede única modificados com grupos aniônicos COOH (SWNT-COOH, Aldrich) e PEI (polication), a partir da imersão dos substratos em dispersão aquosa de SWNT-COOH (0,6 mg mL⁻¹) seguida de lavagem em água deionizada e secagem com N₂. Posteriormente, os substratos foram imersos em solução aquosa do polication PEI (1 mg mL⁻¹) durante 1 minuto, lavados em água deionizada e secos com N₂ gasoso, ciclo esse que correspondeu a deposição de uma bicamada. Assim, foram obtidas arquiteturas do tipo: (PPV/DBS)₁₀₀:(SWNT-COOH/PEI)_n, com n igual a 3, 5 e 8.

Todos os filmes preparados foram aquecidos a 110 °C durante uma hora em atmosfera inerte de N₂ para conversão do PTHT em poli(p-fenilenovinileno) (PPV) de acordo com a reação mostrada a seguir.

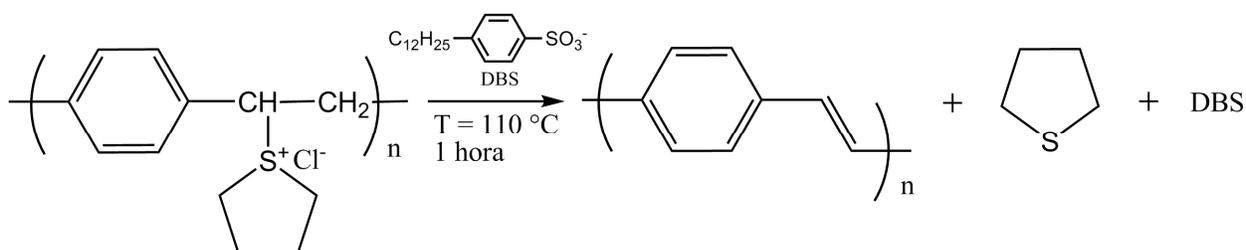


Figura 26. Representação esquemática do processo de conversão do PTHT em PPV na presença de DBS.¹²⁰

Além das arquiteturas citadas anteriormente, os filmes LbL foram também preparados sobre substrato recoberto com um filme fino insolúvel de PEDOT:PSS. Esse filme foi depositado por spin-coating (2800 rpm) a partir de uma solução aquosa do polímero contendo 0,25% em massa de etileno glicol (EG) (Aldrich) e aquecido durante 12 horas a 70°C em atmosfera ambiente, seguido de aquecimento em estufa a vácuo por 1 hora a 140°C para remover o excesso de água e EG do filme. Após esse procedimento obteve-se um filme de PEDOT:PSS insolúvel em água, sobre o qual se fez a deposição dos filmes LbL. Logo, obteve-se outra arquitetura de filme que foi apenas caracterizada fotoeletroquimicamente. A arquitetura em questão é: (PEDOT:PSS):(PPV/DBS)₁₀₀:(SWNT-COOH/PEI)_n, n = 3, 5 e 8.

2.3.4. Métodos

2.3.4.1. Espectroscopia de absorção

Os espectros de absorção dos filmes automontados foram obtidos no espectrofotômetro HP 8453. Estudos de adsorção também foram realizados a partir do monitoramento da absorbância em função da adsorção de cada bicamada de material.

¹²⁰ Marletta, A.; Gonçalves, D.; Oliveira Jr., O. N.; Faria, R. M.; Guimarães, F. E. G. *Macromolecules* **2002**, 33, 5886.

2.3.4.2. Espectroscopia de luminescência no estado estacionário

Os espectros de emissão no estado estacionário foram obtidos em um espectrofluorímetro ISS PCI Photon Counting Spectrofluorometer operando com lâmpada de xenônio. As amostras foram excitadas em comprimento de onda de 460 nm. Foram analisadas as mesmas amostras (soluções e filmes) empregadas na espectroscopia de absorção.

2.3.4.3. Microscopia de epifluorescência

As imagens de epifluorescência foram obtidas em um microscópio invertido Leica DM IRB acoplado por um cabo de fibra óptica a um espectrofluorímetro ISS-PC1. Foi empregada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (HBO-100 W) para a excitação no ultravioleta ou visível e uma lâmpada de halogênio de 12 V e 100 W para contrastar a mudança na cor de fundo da amostra. O comprimento de onda de excitação na faixa de 340-380 nm foi selecionado utilizando um filtro de barreira LP 425 e o espelho dicróico que transmite somente comprimentos de onda acima de 400 nm. Foram utilizadas lentes coletivas de 5 e 10 para obter aumento de 50 e 100 vezes respectivamente.

2.3.4.4. Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas em um microscópio Nanosurf FlexAFM operando no modo contato intermitente (*tapping mode*).

2.3.4.5 Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas corresponderam às medidas cronoamperométricas realizadas em um potenciostato Eco Chimie-Autolab PGSTAT 12. Foram realizadas usando-se uma célula fotoeletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo de trabalho ITO/filme automontado e contra eletrodo de platina) com caminho óptico de 10 mm e capacidade volumétrica de 10 mL. Os filmes multicamadas foram irradiados pelo lado do ITO (substrato/interface do eletrodo, SE). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl saturada com O_2 . A célula fotoeletroquímica foi colocada em um banco óptico consistindo de uma lâmpada Oriel de Xe(Hg) acoplada a um filtro AM 1.5 (Oriel), lentes colimadoras e filtro de água (Oriel). A intensidade da luz foi calibrada com um medidor de potência óptica modelo 1830-C (Newport) para 100 mW cm^{-2} , no entanto nenhuma correção foi feita compensar perdas por reflexão e de transmissão. Os ciclos de luz e escuro (on/off) para as medidas foram controlados manualmente através da colocação de um anteparo metálico na saída do feixe de luz.

2.4. Resultados e Discussão

2.4.1. Estudo de crescimento dos filmes

A Figura 27 evidencia o comportamento dos espectros de absorção dos filmes multicamadas de PPV/DBS. A banda larga de absorção situada na faixa de 350-500 nm é atribuída a transições π - π^* entre os estados deslocalizados acoplados com estados vibrônicos, e é caracteriza pela conversão efetiva do precursor não conjugado PTHT em PPV.¹²⁰

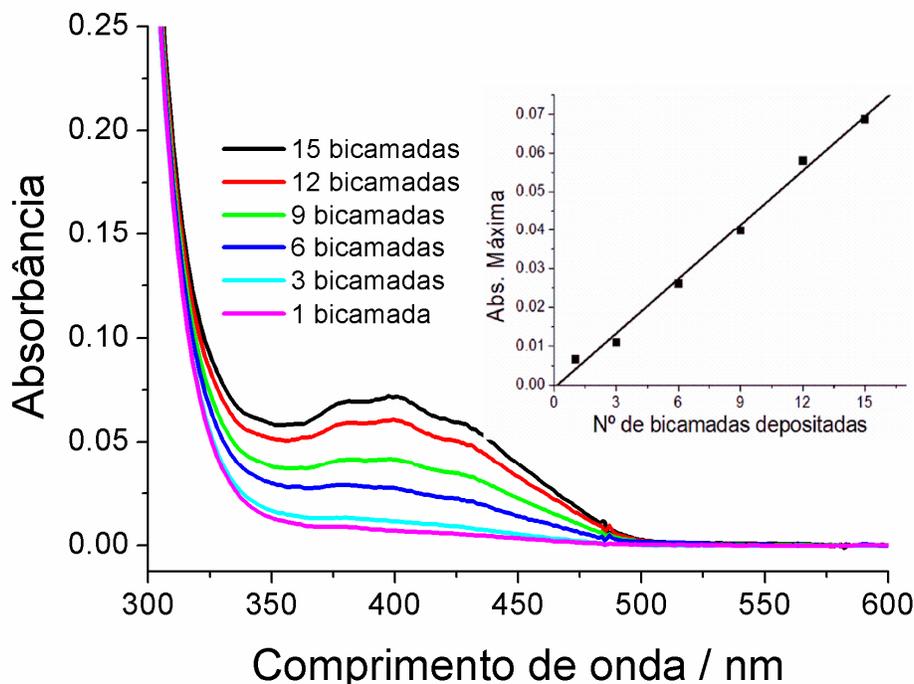


Figura 27. Espectros de absorção óptica na região do UV-Vis para os filmes (PPV/DBS)_n. O anexo mostra a variação da absorção máxima em 400 nm em função do número de bicamadas (PPV/DBS)_n.

O anexo da Figura 27 evidencia que a intensidade máxima (400 nm) da transição aumentou linearmente de acordo com o aumento do número de camadas depositadas, indicando que após cada etapa, uma mesma quantidade de material foi depositada sobre o substrato, sugerindo um controle de espessura preciso. A deposição de bicamadas de PEI/SWNT-COOH sobre o bloco (PPV/DBS)₁₂ também apresentou um comportamento linear (Figura 28), sugerindo que quantidades semelhantes de nanotubos de carbono e PEI foram depositadas. Nesse caso, a linearidade indica a deposição de filmes finos com acurado controle interfacial entre materiais com baixo potencial de ionização (doadores de elétrons) (PPV) e com alta afinidade eletrônica (receptores de elétrons), que é um parâmetro que está diretamente relacionado à eficiência de dispositivos eletrônicos como as células solares orgânicas.

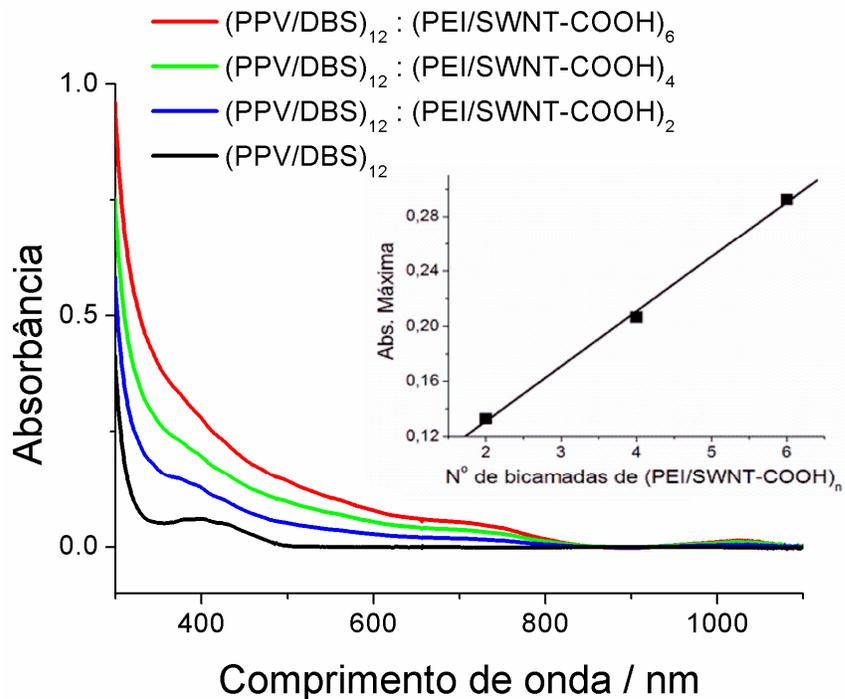


Figura 28. Espectros de absorção óptica para o filme (PPV/DBS)₁₂ e para os filmes (PPV/DBS)₁₂:(PEI/SWNT-COOH)_n (n = 2, 4 e 6). O anexo mostra a variação da absorção máxima em 400 nm em função do número de bicamadas (PEI/SWNT-COOH).

O crescimento dos filmes LbL (PPV/DBS) foi também monitorado por espectroscopia de fotoluminescência Figura 29a, e baseado na intensidade de emissão, o crescimento é linear até pelo menos 15 bicamadas. Esse resultado está em concordância com o observado na espectroscopia de absorção (Figura 27).

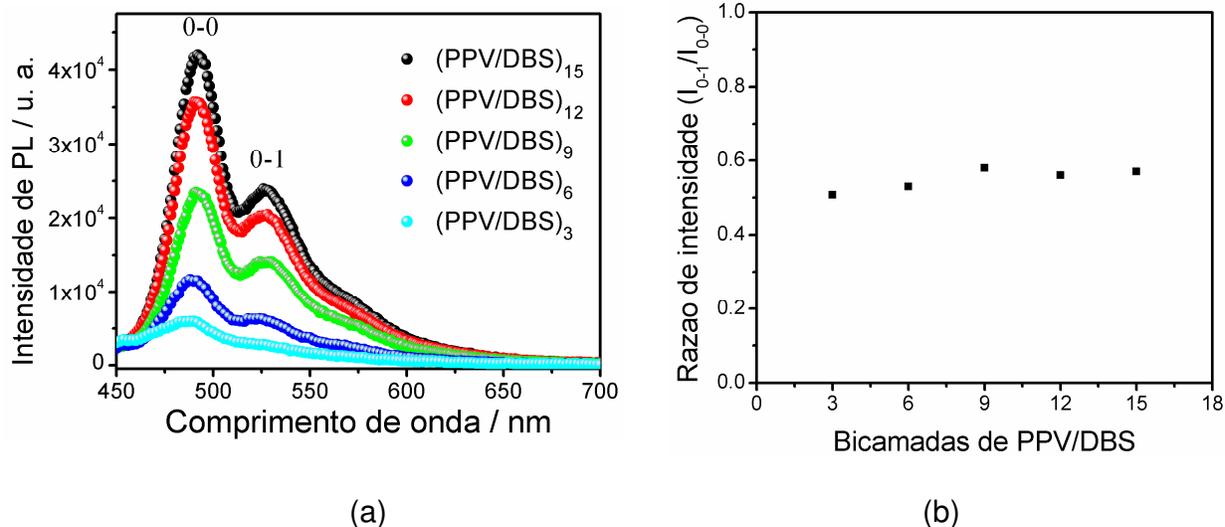


Figura 29. (a) Espectros de intensidade de fotoluminescência para os filmes $(PPV/DBS)_n$ e (b) razão das intensidades das bandas vibrônicas 0-1 e 0-0 em função do número de bicamadas de PPV/DBS.

Todos os espectros de emissão dos filmes PPV/DBS apresentaram os máximos na mesma posição com uma estrutura vibrônica bem resolvida, e uma banda de fônon 0-0 em 492 nm. O aumento gradual da intensidade de fotoluminescência (PL) dos filmes (PPV/DBS) com o aumento do número de bicamadas está relacionado ao aumento da concentração de material luminescente, que é geralmente citado como a razão para aumento de intensidade de PL.¹²¹ A estrutura vibrônica bem resolvida e a razão das intensidades vibrônicas praticamente constantes (Figura 29b) apresentada em todos os espectros sugerem que as cadeias de PPV estão emitindo como espécies isoladas e não estão passando por processos de transferência de energia nem formando espécies excímeros ou exciplex. Além disso, devido a grande intensidade da banda 0-0, efeito de filtro interno está praticamente ausente nesses filmes.

¹²¹ Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3a edição, Springer, 2007.

A partir desses resultados, iniciou-se a preparação e caracterização de filmes com maior número de camadas, ou seja, filmes de maior espessura. A aplicação de filmes mais espessos está diretamente relacionada à necessidade de se aumentar a absorção de luz, que é um parâmetro determinante para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos.¹²² Por isso, filmes com 100 bicamadas de PPV foram preparados e caracterizados.

2.4.2. Fotoluminescência dos filmes (PPV/DBS)₁₀₀:(PEI/SWNT-COOH)_n

O filme de PPV/DBS com 100 bicamadas apresentou absorção apropriada para a aplicação fotoeletroquímica, no entanto, ambos espectros de absorção e emissão apresentaram alterações consideráveis, como pode ser observado na Figura 30.

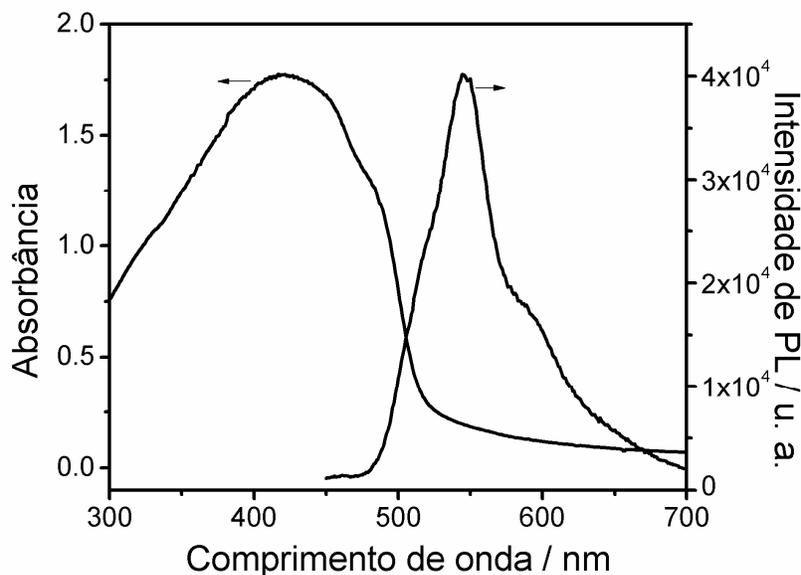


Figura 30. Espectro de fotoluminescência para o filme de (PPV/DBS) contendo 100 bicamadas excitado em 420 nm. O espectro de absorção também é mostrado.

¹²² Kim, Y.; Choulis, S.; Nelson, J.; Bradley, D.; Cook, S.; Durrant, J. *J. Mat. Sci.* **2005**, *40*, 1371.

Para este filme, a banda de absorção é mais larga e deslocada para maiores comprimentos de onda, o que é característico de espécies agregadas. O espectro de PL é também deslocado para maiores comprimentos de onda com uma emissão máxima em 550 nm, o qual pode ser atribuído a presença de agregados. O decréscimo considerável da banda fônion 0-0 em 492 nm pode ser atribuída a diferentes razões: a transferência de energia das formas isoladas para os agregados, o efeito de filtro interno devido a maior espessura do filme e o processo de transferência de energia ressonante não radiativa devido à interpenetração das cadeias do PPV entre camadas em filmes espessos.

Foram também estudados os espectros de PL dos filmes (PPV/DBS)₁₀₀ com camadas de (PEI/SWNT-COOH)_m (m = 3, 5 e 8), Figura 31a. Os espectros de PL mostraram que, com o aumento do número de bicamadas contendo SWNT-COOH sobre o filme (PPV/DBS)₁₀₀, um decréscimo da intensidade de fotoluminescência do PPV é observado, como indicado pelo gráfico de I_F/I_{F0} (550 nm) *versus* número de bicamadas, onde I_{F0} corresponde a intensidade em 550 nm do filme (PPV/DBS)₁₀₀ e I_F a intensidade em 550 nm do filme (PPV/DBS)₁₀₀ na presença de bicamadas de (PEI/SWNT-COOH) (Figura 32). Tal comportamento não é linear como esperado para filmes onde a interpenetração de cadeias de um bloco em direção ao bloco de carga oposta está ocorrendo.

A supressão de PL após a deposição de bicamadas (PEI/SWNT-COOH) sobre o bloco (PPV/DBS) pode ser uma consequência de processos de transferência de energia ou elétrons na interface entre estes materiais. Como a transferência de elétrons é um processo de curta distância¹²³, existe uma grande probabilidade de que ele será mais eficiente ao redor da interface (heterojunção) entre os blocos (PPV/DBS)₁₀₀ e (PEI/SWNT-COOH)_m. Este tipo de processo

¹²³ Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 3120.

envolvendo polímeros conjugados e fulerenos está bem estabelecido na literatura ³².

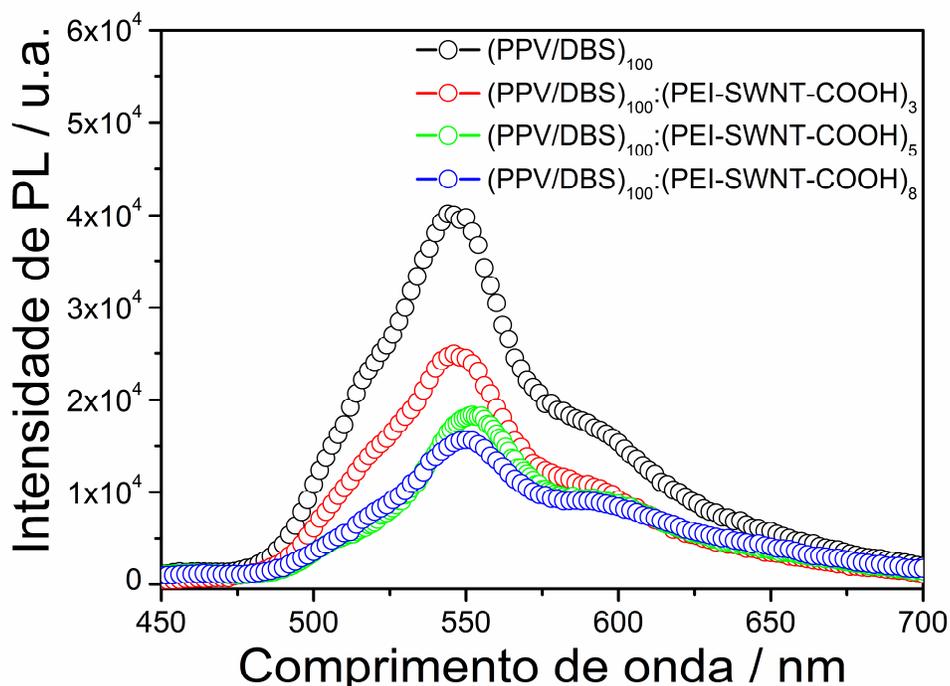


Figura 31. Espectros de fotoluminescência (PL) para os filmes $(\text{PPV/DBS})_{100}$ e $(\text{PPV/DBS})_{100}:(\text{PEI/SWNT-COOH})_n$, $n = 3, 5$ e 8 .

Embora a transferência de elétrons entre $(\text{PPV/DBS})_{100}$ e $(\text{PEI/SWNT-COOH})_m$ seja um processo plausível, transferência de energia trivial e processos não radiativos ressonantes envolvendo as camadas interpenetradas de (PPV/DBS) não podem ser descartados. Estes são provavelmente responsáveis pela mudança no perfil de emissão do polímero. Neste estudo, a transferência de energia pelo mecanismo Foster não pode ser considerada o efeito predominante no processo de supressão de PL uma vez que o processo de transferência de elétrons entre os estados excitados do polímero PPV e os nanotubos SWNT-COOH deve provavelmente ser a principal causa dessa observação. ^{124, 125}

¹²⁴ Baur, J. W.; Rubner, M. F.; Reynolds, J. R.; Kim, S. *Langmuir*, **1999**, *15*, 6460.

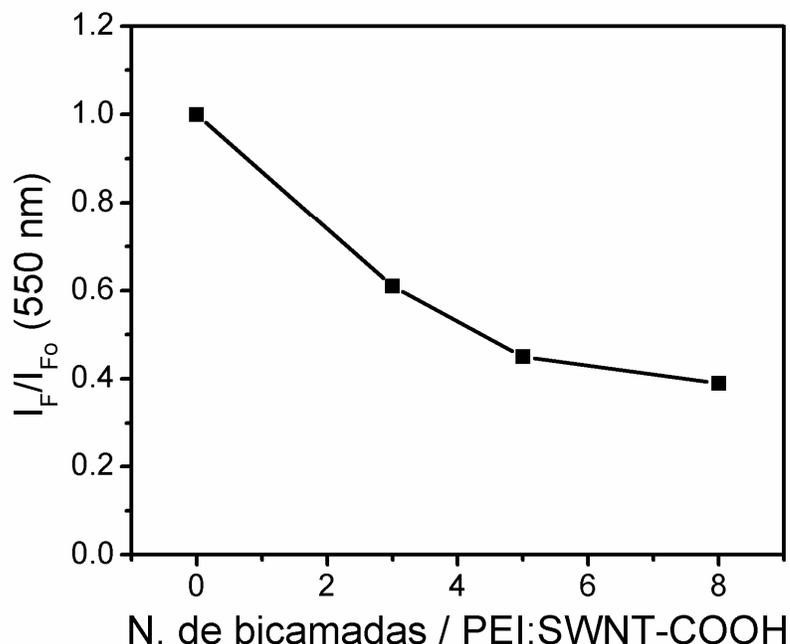


Figura 32. Razão I_F/I_{F0} das intensidades de fotoluminescência medida ($\lambda_{\max} = 550$ nm) em função do número de bicamadas de PEI/SWNT-COOH.

2.4.3. Microscopia de epifluorescência

A morfologia dos filmes LbL foi analisada a partir das seguintes arquiteturas: $(PPV/DBS)_{100}$ e $[(PPV/DBS)_{100}:(PEI/SWCNT)_n]$, sendo $n=3, 5$ e 8 . Na Figura 33 (a-d) estão ilustradas micrografias de epifluorescência para os filmes baseados nas arquiteturas mencionadas anteriormente.

O filme contendo apenas camadas de PPV (Figura 33a) mostrou um brilho amarelo homogêneo oriundo da emissão do polímero. Após a deposição de 3 camadas (PEI/SWNT) sobre o bloco (PPV/DBS), um decréscimo na emissão dos filmes foi observada. Este decréscimo na PL foi também observado ao longo de todo o filme, como pode ser visualizado na Figura 33b, indicando uma deposição homogênea dos nanotubos de carbono sobre o bloco de PPV. Com a deposição

¹²⁵ Wang, H. L.; McBranch, D. W.; Xu, S.; Kraabel, B.; Klimov, V. I.; Helgeson R.; Wudl, F. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 315, 173

subsequente de 5 e 8 bicamadas de (PEI/SWCNT), ou seja, aumentando-se a concentração de nanotubos de carbono, um decréscimo ainda mais acentuado na intensidade da PL foi observado. Esses resultados estão de acordo com os espectros de PL mostrados na Figura 31. O decréscimo na emissão é representado pelos domínios escuros que são evidentes nas imagens de epifluorescência (Figura 33b, c e d), e correspondem a presença de nanotubos de carbono sobre o bloco de PPV/DBS.

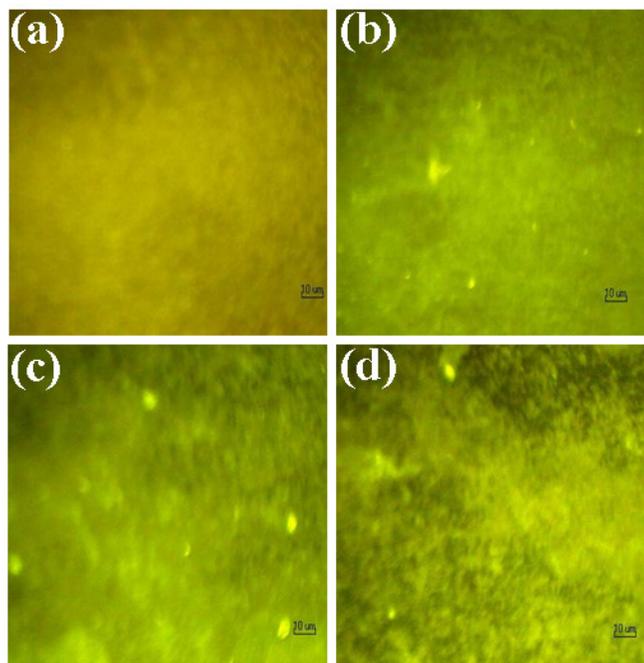


Figura 33. Imagens de epifluorescência para os filmes $(\text{PPV/DBS})_{100}$ (a) e $(\text{PPV/DBS})_{100}:(\text{PEI/SWNT-COOH})_m$, com $m = 3$ (b), $m = 5$ (c) e $m = 8$ (d). (Área estudada de $100 \times 100 \mu\text{m}$)

2.4.4. Microscopia de força atômica (AFM)

A uniformidade do processo de deposição e a morfologia dos filmes LbL foram também investigadas por microscopia de força atômica (AFM). As imagens foram obtidas no modo de não-contato e as áreas avaliadas foram de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$.

Na Figura 34a é mostrada a imagem de AFM para o filme (PPV/DBS)₁₀₀, na qual nota-se que quase toda a superfície do substrato (ITO) foi recoberta. No entanto, o alto valor de rugosidade média (41,27 nm) e a projeção tridimensional da superfície mostrada na Figura 34b sugerem a formação de uma deposição não uniforme. Isso indica que após certo número de bicamadas, torna-se difícil obterem-se monocamadas uniformes das moléculas de PPV e DBS. Esse fenômeno de não uniformidade nas deposições foi recentemente observado por Decher e cols.¹²⁶, o que fez com que a teoria das deposições LbL passasse a ser verificada com mais atenção. Outros efeitos como a remoção de certa quantidade de polieletrólitos, nesse caso PPV ou DBS, durante os processos de lavagem e secagem devem também ser levados em consideração.

Após adicionar-se 3 e 5 bicamadas (PEI/SWNT) sobre as bicamadas (PPV/DBS), uma nítida modificação na morfologia pode ser notada para ambos os filmes. Foi observado que aglomerados começam a aparecer sobre o filme de (PPV/DBS) após a adição de 3 bicamadas (PEI/SWNT), como ilustrado na Figura 35a. Foi também observado que a rugosidade média (41,83 nm) não sofreu alteração acentuada.

¹²⁶ Cini, N.; Tulun, T.; Decher, G.; Ball, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8264.

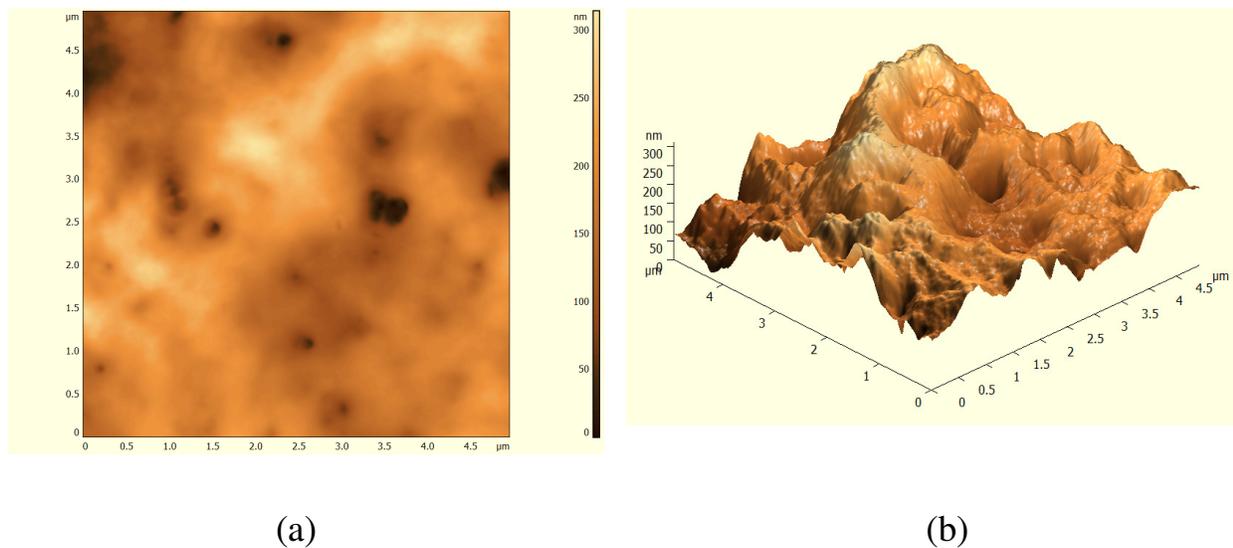


Figura 34. Imagens AFM para o filme $(PPV/DBS)_{100}$ (a) e sua respectiva projeção 3D (b).

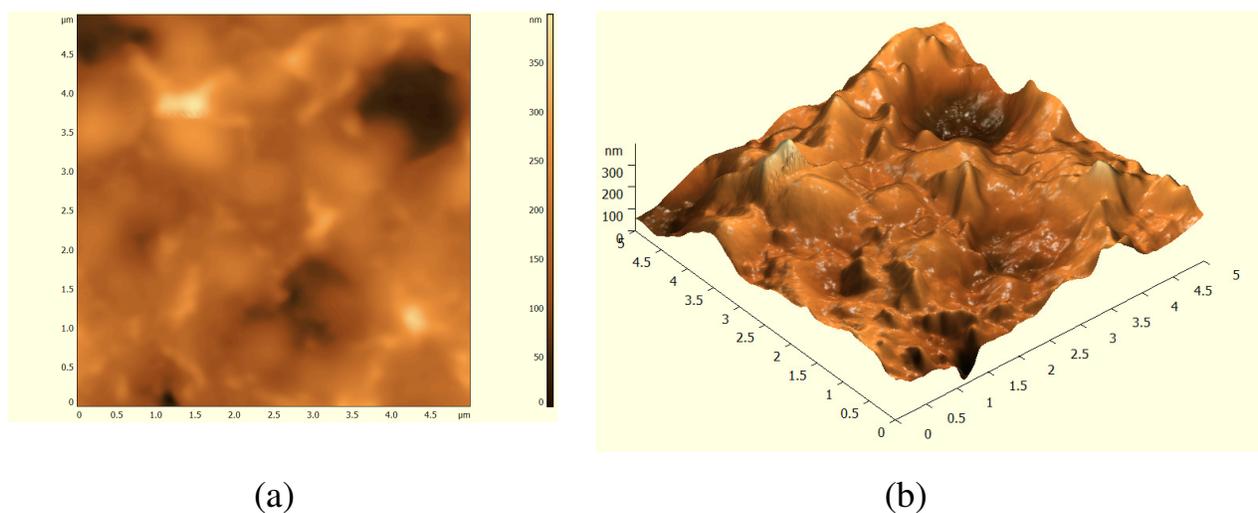


Figura 35. Imagens AFM para o filme $(PPV/DBS)_{100}:(PEI/SWNT)_3$ (a) e sua respectiva projeção 3D (b).

Quando 5 bicamadas (PEI/SWNT) foram depositadas, um maior aumento na densidade dos aglomerados e uma boa dispersão desses foram verificados (

Figura 36), estando a rugosidade média de 42,03 nm muito próxima dos valores mencionados anteriormente para os filmes $(PPV/DBS)_{100}$ e

(PPV/DBS)₁₀₀:(PEI/SWNT)₃. Com a deposição de 8 bicamadas, pequenos aglomerados de nanotubos de carbono foram visualizados embebidos com o polímero PEI, como pode ser visto na Figura 37a. A rugosidade média desse filme foi de 19,25 nm, valor muito inferior ao observado para os filmes anteriores. Isso indica que as 8 camadas de (PEI/SWNT) promoveram um recobrimento mais eficiente da superfície do filme de PPV/DBS, o que também está evidenciado na Figura 37b.

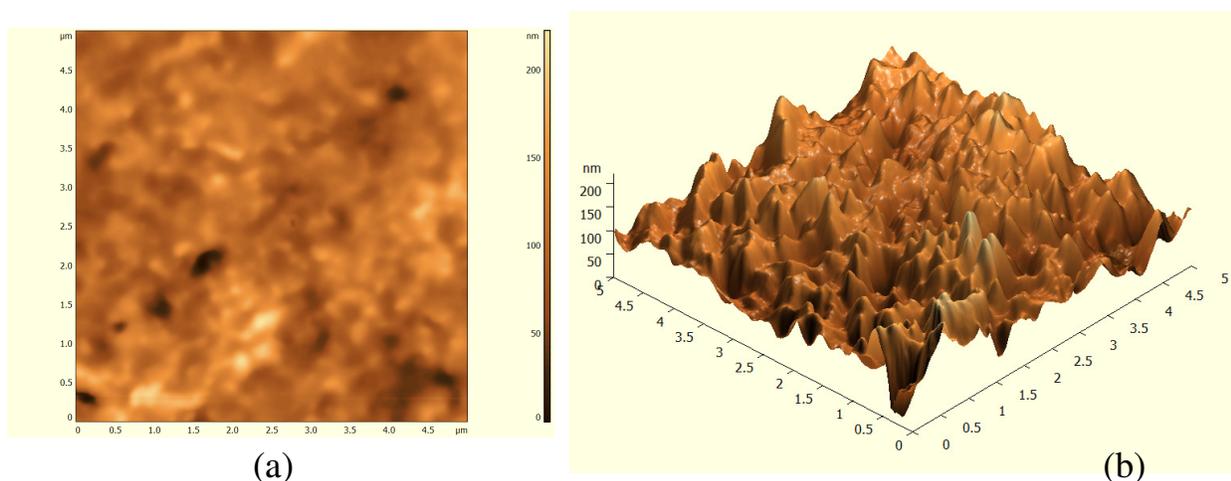


Figura 36. Imagens AFM para o filme (PPV/DBS)₁₀₀:(PEI/SWNT)₅ (a) e sua respectiva projeção 3D.

Os aglomerados observados nas Figura 35a, Figura 36a e Figura 37a, relacionados à presença dos nanotubos de carbono embebidos com polímero, estão em concordância com as imagens de epifluorescência mostradas na seção 2.4.3.

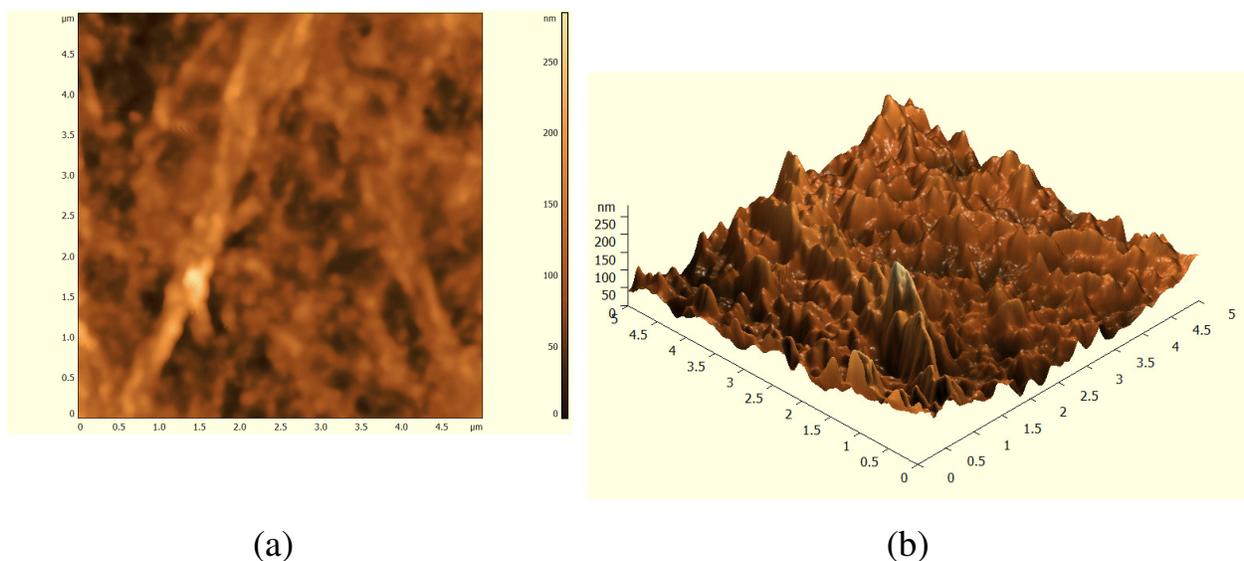


Figura 37. Imagens AFM para o filme $(\text{PPV}/\text{DBS})_{100}:(\text{PEI}/\text{SWNT})_8$ (a) e sua respectiva projeção 3D

2.4.5. Medidas fotoeletroquímicas

O desempenho fotoeletroquímico dos filmes LbL baseados em PPV a SWNT-COOH foi avaliado através de medidas de fotocorrente em função do tempo (fotocronoamperometria) em uma célula fotoeletroquímica de três compartimentos, empregando os filmes como fotoeletrodos. O eletrólito utilizado foi uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl em água deionizada saturada com O_2 , que atuou como um mediador redox. O filme contendo apenas camadas de PPV mostrou uma reduzida fotoatividade, ou seja, fotocorrente muito baixa ($\sim \text{nA}$), que possivelmente está relacionada a limitada dissociação excitônica nesse polímero de baixa constante dielétrica (Figura 38).

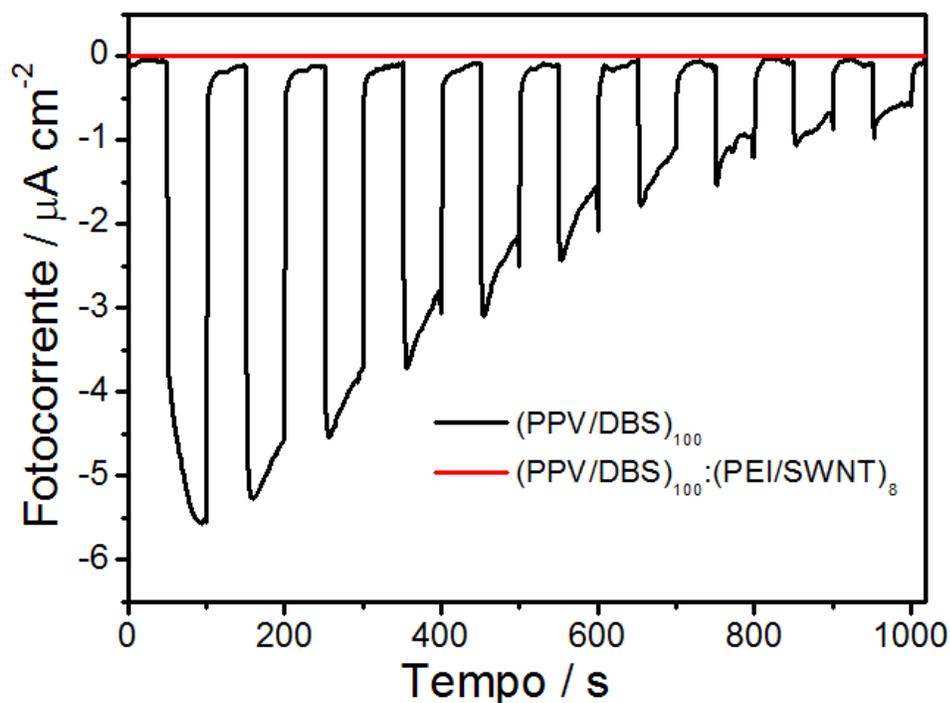


Figura 38. Medidas fotocronoamperométricas para os filmes LbL $(\text{PPV/DBS})_{100}$ e $(\text{PPV/DBS})_{100}:(\text{PEI/SWNT})_8$.

Para o filme de PPV contendo nanotubos de carbono como fotoeletrodo, valores apreciáveis de fotocorrente apareceram imediatamente sob iluminação e caíram instantaneamente quando essa foi cessada. Isso indica que os nanotubos podem estar atuando como centros de dissociação dos éxcitons gerados no PPV, aumentando o número de portadores de carga que chegam à interface do eletrólito.¹²⁷

A resposta fotoeletroquímica foi repetida várias vezes, entretanto, uma diminuição da fotocorrente com o tempo é um indício de que algum tipo de degradação ou dissolução da camada ativa do fotoeletrodo esteja ocorrendo. A partir da Figura 39, nota-se que os valores de fotocorrente aumentaram com o aumento do número de bicamadas contendo nanotubos de carbono, fato esse relacionado ao aumento na separação dos pares elétron-buraco. Outro fato

¹²⁷ Santos, M.J.L.; Giroto, E. M.; Nogueira, A. F. *Thin Solid Films* **2006**, 515, 2644.

marcante foi a estabilidade da fotocorrente gerada pelo fotoeletrodo de $(\text{PPV}/\text{DBS})_{100}:(\text{PEI}/\text{SWNT})_3$. Isto está relacionado a menor espessura do bloco contendo as bicamadas (PEI/SWNT) , que deixa o polímero PPV mais próximo do eletrólito, facilitando a regeneração do polaron pelo mediador redox.

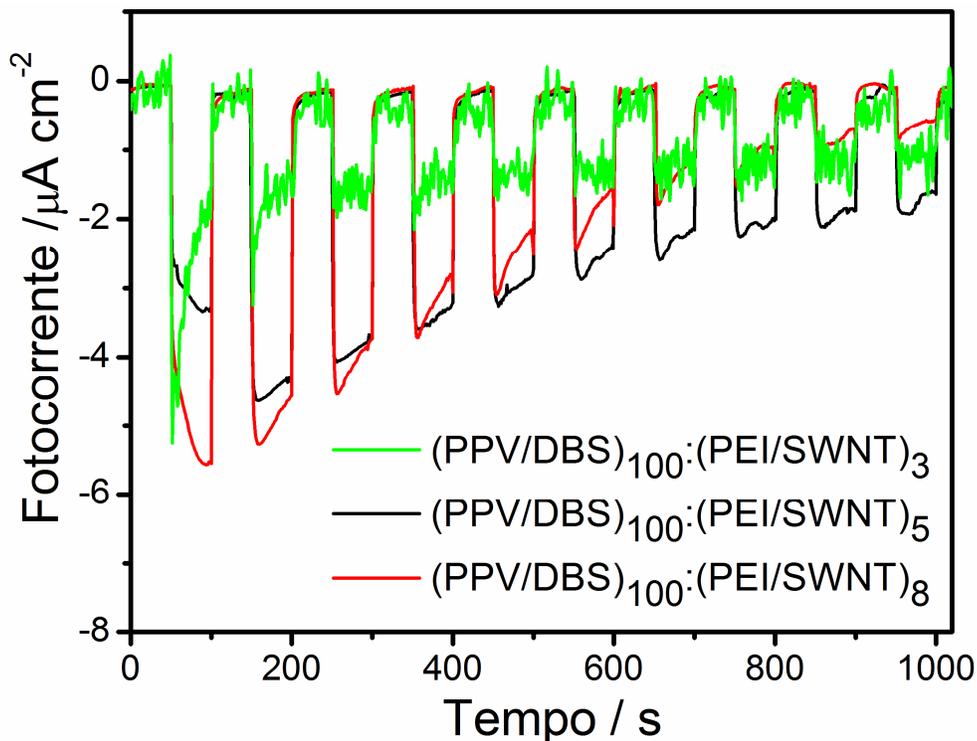


Figura 39. Medidas fotocronoamperométricas para os filmes LbL $(\text{PPV}/\text{DBS})_{100}$ e $(\text{PPV}/\text{DBS})_{100}:(\text{PEI}/\text{SWNT})_n$, $n = 3, 5$ e 8 .

A geração de fotocorrente corresponde possivelmente à transferência dos elétrons fotogerados do PPV para o nanotubo de carbono, fato este já sugerido pela espectroscopia de fotoluminescência apresentada anteriormente. Entretanto, Liu e cols.¹²⁸ demonstraram recentemente que os nanotubos de carbono de parede única podem também transportar buracos, o que sugere uma possível contribuição desse fenômeno para a geração de fotocorrente.

¹²⁸ Liu, L.; Li, G. *App. Phys. Lett.* **2010**, 96, 083302.

A análise da geração de fotocorrente em uma célula fotoeletroquímica é quase sempre um resultado complexo, visto que contribuições concorrentes de transporte de carga no filme e injeção de carga em direção aos eletrodos e/ou em direção ao eletrólito podem ocorrer. Conseqüentemente, a posição relativa dos níveis de energia de HOMO e LUMO dos materiais, morfologia e a natureza da superfície do filme em contato com a solução eletrolítica certamente desempenham um papel importante.

No caso dos filmes LbL de PPV contendo camadas de nanotubos de carbono, podemos assumir que as interfaces polímero/nanotubo de carbono podem permitir que os elétrons ou buracos fotogerados sejam transferidos facilmente do PPV para os nanotubos de carbono, competindo de forma eficaz com os processos de desativação no polímero condutor, otimizando assim a transferência de cargas.

Para os filmes LbL em estudo, enquanto a fase do PPV é quase totalmente contínua ao longo do filme (vide imagens de AFM da Figura 37), apenas uma fração de nanotubos está supostamente em contato com o polímero. Com isso pode-se afirmar que a fase polimérica oferece um maior número de caminhos possíveis para o transporte de carga (buracos). Por sua vez, a fase de nanotubos de carbono constituída por poucas camadas de tubos aglomerados, apresentará um transporte de cargas (elétrons) menos eficiente. Isso sugere que os valores de fotocorrente podem ser, portanto, limitados pelo transporte de elétrons, e não apenas buracos. Neste sentido, a morfologia e o nível de dispersão dos nanotubos podem desempenhar um relevante papel sobre o transporte de carga total no filme.

A fotocorrente catódica observada para todos os filmes multicamadas baseados em PPV e SWNT indica que o fluxo de elétrons ocorre em direção ao eletrólito, onde o mediador redox (O_2/O_2^-) é responsável por transportar os elétrons para o contra-eletrodo de platina (Figura 40).

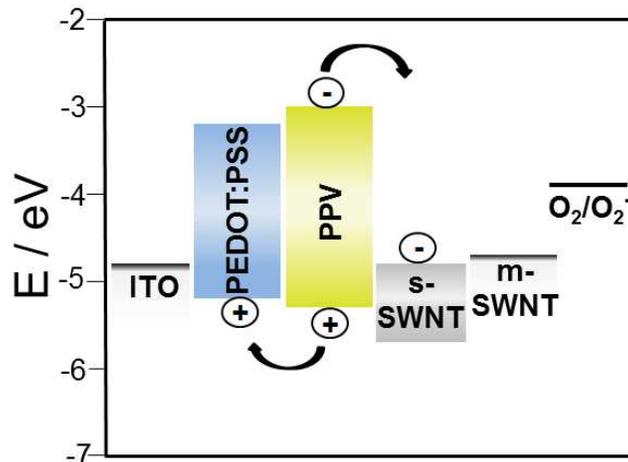


Figura 40. Diagrama de energia do PEDOT:PSS, PPV, nanotubos de carbono semicondutores (s-SWNT) e metálicos (m-SWNT) ilustrando o processo de geração de fotocorrente em células fotoeletroquímicas.

Os valores de fotocorrente nas células fotoeletroquímicas podem ser incrementados a partir da introdução de uma camada injetora de buracos entre a camada ativa e o eletrodo de ITO, o que geralmente aumenta a eficiência do transporte de buracos.¹²⁹⁻¹³¹ O PEDOT:PSS foi o material utilizado nesse trabalho, tendo sido introduzido entre o filme LbL e o ITO.

Na Figura 41 podem ser observadas as respostas fotoeletroquímicas dos filmes LbL com e sem camadas de PEDOT:PSS. Nitidamente, os filmes contendo o PEDOT:PSS apresentaram maior geração de fotocorrente e atividade fotoeletroquímica mais estável em comparação com os filmes sem a camada intermediária de PEDOT:PSS. Esta camada transportadora de buracos adicional pode estar melhorando a transferência de buracos para o eletrodo ITO e então

¹²⁹ Huynh, W. U.; Dittmer, J.J.; Teclerian, N.; Milliron, D.J.; Alivisatos, A.P. *Phys. Rev. B* **2001**, *67*, 115326.

¹³⁰ Petrella, A.; Tamborra, M.; Curri, M.L.; Cosma, P.; Striccoli, M.; Cozzoli, P.D.; Agostiano, A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1554.

¹³¹ Narayan, K. S.; Manoy, G.; Nanda, J.; Sarma, D. D. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 871.

diminuindo a recombinação elétron-buraco, fato que ajuda a explicar o aumento da fotocorrente das células fotoeletroquímicas.¹³²

Um fator determinante em medidas fotoeletroquímicas é a estabilidade espacial dos fotoeletrodos. Se durante uma medida fotoeletroquímica parte do material que constitui o eletrodo se destacar do substrato condutor (ITO), diminuição de geração de fotocorrente será provavelmente observada. Com isso, pode-se inferir que devido ao PEDOT:PSS ser um material com alta densidade de cargas positivas e negativas ao longo das cadeias dos polímeros PEDOT e PSS

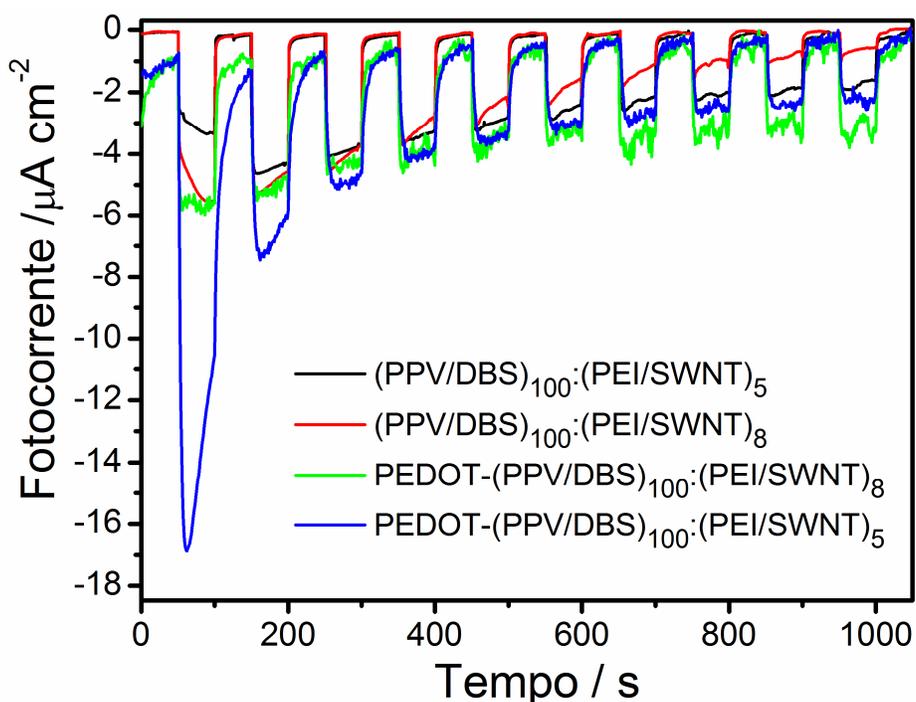


Figura 41. Medidas fotocronoamperométricas para os filmes LbL (PPV/DBS)₁₀₀:(PEI/SWNT-COOH)_n, n = 5 e 8, com e sem camada transportadora de buracos (PEDOT:PSS).

¹³² Almeida, L. C. P.; Zucolotto, V.; Domingues, R. A.; Atvars, T. D. Z.; Nogueira, A. F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1766.

2.5. Conclusão

Filmes automontados LbL baseados em SWNTs e PPV foram preparados com elevado número de bicamadas, com as seguintes arquiteturas: $(\text{PPV/DBS})_{100}$ e $(\text{PPV/DBS})_{100}:(\text{PEI/SWNT})_n$, onde $n=3, 5$ e 8 . Apreciável supressão de fotoluminescência foi observada para os filmes contendo camadas SWNT, sugerindo assim a ocorrência de transferência de cargas entre polímero e nanotubo. Tanto a microscopia de epifluorescência quanto a microscopia de força atômica indicaram variações morfológicas notáveis para os filmes LbL. Esse estudo morfológico também comprovou a incorporação dos nanotubos sobre os filmes $(\text{PPV/DBS})_{100}$. Os estudos fotoeletroquímicos desses filmes, através da geração de fotocorrente, comprovam a transferência de cargas entre polímero e nanotubo, corroborando assim com os resultados obtidos na espectroscopia de fotoluminescência.

Capítulo 3 - Preparação e aplicação de filmes LbL baseados em PTEBS e C₆₀-F em células solares fotoeletroquímicas

3.1. Introdução

Nesse capítulo será inicialmente descrita a síntese e caracterização de um derivado de fulereno catiônico que foi posteriormente utilizado na preparação de filmes LbL baseados nesse material e no polímero condutor derivado de politiofeno PTEBS. Detalhes do crescimento dos filmes serão apresentados, assim como o estudo fotofísico e morfológico. Por fim, as respostas de geração de fotocorrente das células fotoeletroquímicas baseadas nesses filmes serão discutidas.

3.2. Fulerenos: propriedades, síntese e aplicação em células solares

Os fulerenos constituem uma classe de nanomoléculas esferoidais estáveis formadas exclusivamente por átomos de carbono. Ao contrário das outras formas alotrópicas de carbono, como grafite, diamante e nanotubos, os fulerenos são uma forma molecular de carbono. Até hoje, oito fulerenos estáveis já foram isolados em quantidades significativas, sendo os mesmos denominados [60-*Ih*], [70-*D5h*], [76-*D2*], [78-*D3*], [78-*C2v*(I)], [78-*C2v*(II)], [84-*D2*(IV)] e [84-*D2d*(II)] em função do número de carbonos que os formam, do grupo pontual de simetria da molécula e do

número do possível regioisômero.^{133,134} Dentre estes fulerenos, a molécula de simetria I_h formada por 60 átomos de carbono, o buckminsterfulereno, fulereno[C₆₀] ou simplesmente C₆₀ é, sem dúvida, o mais abundante e representativo. O C₆₀ tem a estrutura de um icosaedro truncado não regular de 32 faces (20 hexágonos e 12 pentágonos) com 30 ligações carbono-carbono situadas nos vértices das fusões entre pentágonos e hexágonos. As ligações entre os anéis de seis membros [6-6] têm características de ligações π e são mais curtas (1,38 Å) do que as ligações [6-5] entre os anéis de seis e cinco membros (1,45 Å) que são melhores descritas como ligações σ (Figura 42).

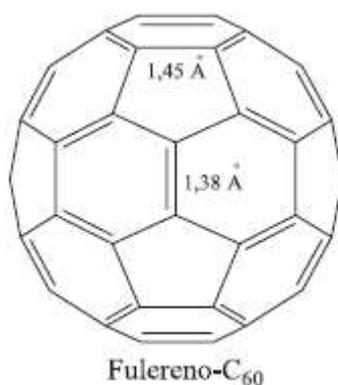


Figura 42. Estrutura do fulereno C₆₀ com simetria I_h .

A molécula de C₆₀ possui seis subunidades, denominadas piracelênicas, constituídas por dois pentágonos e dois hexágonos, sendo que é nesta parte da molécula que ocorrem as reações, geralmente na posição 1,2 (Figura 43). A maioria dos autores considera a molécula do C₆₀ como não sendo aromática e, por

¹³³ Hirsch, A.; Brettreich, M.; *Fullerenes Chemistry and Reactions*, 1st ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.

¹³⁴ Powell, H. W.; Cozzi, F.; Moss, G. P.; Thilgen, C.; Hwu, J. R.; Yerin, A. *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, 629

isso, não apresenta reatividade típica de arenos.¹³⁵ A não aromaticidade dos anéis de seis membros é resultado do desvio substancial do ângulo de 120° esperado para os carbonos sp^2 , que estão consideravelmente “piramidalizados”,¹³⁶ o que faz com que não possa existir uma superfície totalmente planar com possibilidade de circulação de elétrons. A tensão associada à piramidalização dos átomos é a razão da alta reatividade do C_{60} quando comparado a outras formas de carbono, uma vez que ao reagirem, estes átomos passam a ter hibridização sp^3 . As ligações [6-6] duplas são mais curtas do que as ligações [6-5] simples na molécula. Na verdade os anéis de seis membros se parecem com o ciclo-hexatrieno com duplas localizadas e os anéis de cinco são topologicamente relacionados com o [5]-radialeno.^{137,138}

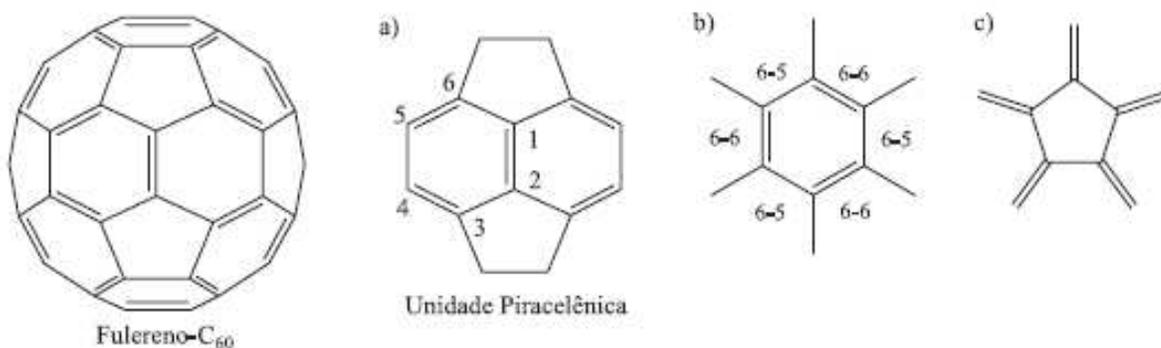


Figura 43. Molécula de C_{60} e seus fragmentos estruturais: a) unidade piracelênica; b) ciclohexatrieno e c) [5]-radialeno.¹³⁸

A habilidade do fulereno em aceitar elétrons faz com que a molécula se comporte quimicamente como uma olefina eletrodeficiente, fazendo com que toda a química de fulerenos seja baseada nesta importante propriedade. Assim, o

¹³⁵ Kunsagi-Mate, S.; Szabo, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollar, L.; *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 1390

¹³⁶ Troshin, P. A.; Lyubovskaya, R. N. *Russ. Chem. Rev.*, **2008**, 77, 305

¹³⁷ Diederich, F.; Thilgen, C. *Science*, **1996**, 271, 317

¹³⁸ dos Santos, L. J.; Rocha, G. P.; Alves, R. B.; de Freitas, R. P. *Quim. Nova*, **2010**, 33, 680

fulereno reage facilmente com nucleófilos em reações de adição, mas não sofre reações de adição eletrofílica típicas de alcenos simples.^{137,138}

Além das reações de adição nucleofílica e radicalar e das cicloadições, hidrogenações, reduções, oxidações e obtenção de complexos com metais de transição são bastante usuais.¹³⁹

Íldeos de azometina são espécies planares que mostram um caráter 1,3-dipolar e reage seletivamente com moléculas de C₆₀, fornecendo as fuleropirrolidinas.^{140,141,142,143} Esta reação foi descrita pela primeira vez por Prato e Maggini¹⁴⁰ e é atualmente um dos métodos mais empregados na funcionalização de C₆₀. A vasta utilização deste método é explicada pela boa seletividade (apenas as ligações [6,6] são atacadas) e uma grande variedade de adendos e grupos funcionais que podem ser inseridos na esfera do C₆₀. O átomo de nitrogênio das fuleropirrolidinas é cerca de seis ordens de grandeza menos básico e três ordens de grandeza menos reativo comparado às pirrolidinas sem C₆₀.^{144,145}

Os íldeos de azometina podem ser preparados a partir de vários materiais de partida. Uma das abordagens mais simples para produzir 1,3-dipolos envolve a descarboxilação de sais de imínio produzidos a partir da condensação de α -aminoácidos com aldeídos ou cetonas.^{140,141,142,146} A formação de um íldeo de azometina e de uma fuleropirrolidina são mostradas no Esquema 1.

¹³⁹ Taylor, R.; *Chimie*, **2006**, *9*, 982

¹⁴⁰ Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9798

¹⁴¹ Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Synlett* **2003**, 768.

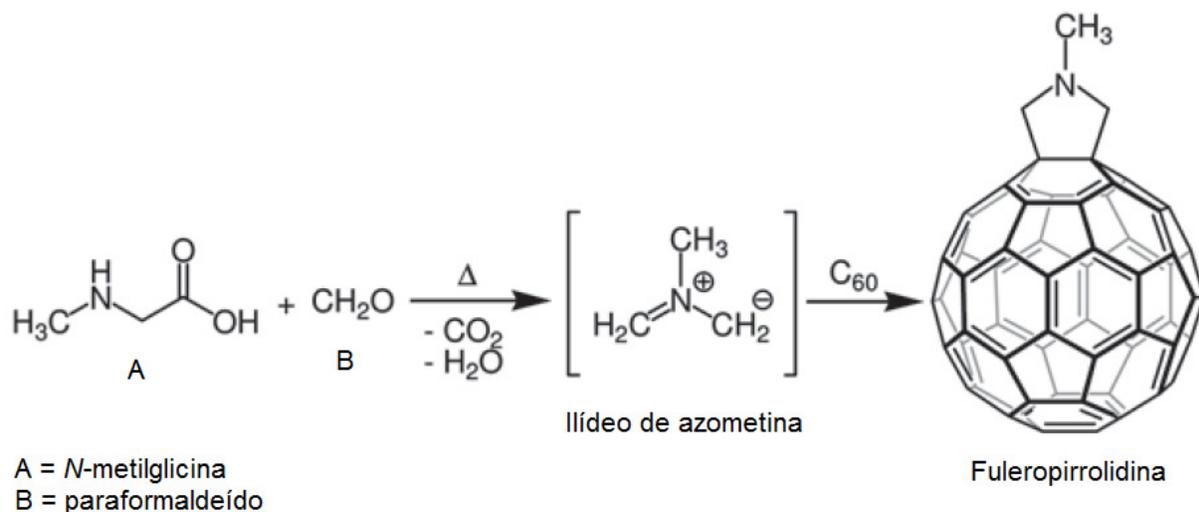
¹⁴² Prato, M.; Maggini, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519

¹⁴³ Bianco, A.; Da Ros, T.; Prato, M.; Toniolo, C. *J. Pept. Sci.*, **2001**, *7*, 208

¹⁴⁴ Bagno, A.; Claeson, S.; Maggini, M.; Martini, M. L.; Prato, M.; Scorrano, G. *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1015

¹⁴⁵ D'Souza, F.; Zandler, M. E.; Deviprasad, G. R.; Kutner, W. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 6887

¹⁴⁶ Wilson, S. R.; Schuster, D. I.; Nuber, B.; Meier, M. S.; Maggini, M.; Prato, M.; Taylor, R. *Full.: Chem., Phys. Technol.*, **2000**, 91



Esquema 1. Cicloadição de Ilídeos de azometina ao C₆₀ (reação de Prato).

Outros métodos têm sido empregados com sucesso na síntese de fulleropyrrolidinas, tais como desilanização térmica de derivados amino trimetilsilano ou por catálise ácida^{147,148}, tautomerização de α -aminoésteres de sais imínicos¹⁴⁹ e iminas¹⁵⁰, reação com aldeídos em presença de amônia¹⁵¹, ou reação fotoquímica com algum derivado amínico.^{152,153}

A molécula de fulereno C₆₀ é o receptor de elétrons mais usados em células solares orgânicas, podendo receber até seis elétrons por molécula. Os sessenta elétrons dos orbitais p_z dão origem ao sistema π deslocalizado similar ao observado para os polímeros condutores. Esse material apresenta mobilidade de elétrons de até 0,5

¹⁴⁷ Zhang, X.; Willems, M.; Foote, C. S. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8187.

¹⁴⁸ Iyoda, M.; Sultana, F.; Komatsu, M. *Chem. Lett.* **1995**, 1133.

¹⁴⁹ Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G. *Tetrahedron* **1996**, 52, 5221.

¹⁵⁰ Shu, L.-H.; Wang, G.-W.; Wu, S.-H. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3871.

¹⁵¹ Komori, A.; Kubota, M.; Ishida, T.; Niwa, H.; Nogami, T.; *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 4031

¹⁵² Liou, K.-F.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.* **1996**, 1423.

¹⁵³ Wu, S.-H.; Zhang, D.-W.; Wang, G.-W.; Shu, L.-H.; Wu, H.-M.; Xu, J.-F.; Lao, X.-F. *Synth. Commun.* **1997**, 27, 2289.

$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.^{154, 155} Em 1992 Sariciftci e cols.³² reportaram a descoberta da transferência de elétrons fotoinduzida entre um polímero condutor e o C_{60} . Logo após essa descoberta, a primeira célula solar de uma bicamada entre o polímero poli[2-metóxi,5-(2'etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV) e na molécula de C_{60} foram preparadas.¹⁵⁶ Esses dois trabalhos representaram um grande marco no desenvolvimento de células orgânicas mais eficientes.

Os fulerenos podem também ser aplicados como material receptor de elétrons em células solares fotoeletroquímicas e um dos trabalhos pioneiros nesse campo foi reportado por Miller e cols.¹⁵⁷ Eles investigaram as propriedades fotoeletroquímicas de filmes de C_{60} e notaram que o mesmo apresentou fotoatividade sob iluminação no visível. Alguns anos mais tarde, Licht e cols.¹⁵⁸ prepararam fotoeletrodos baseados em monocristais de fulereno e suas respectivas células fotoeletroquímicas apresentaram maior geração de fotocorrente do que as obtidas por Miller e cols.¹⁵⁷

Em uma abordagem bastante interessante, Kamat e cols.¹⁵⁹ depositaram filmes finos de *clusters* de C_{60} formados em solução de acetonitrila/tolueno sobre eletrodos de SnO_2 por meio de aplicação de campo elétrico. Esses filmes exibiram notável atividade fotoeletroquímica com a geração de fotocorrente ($0,14 \text{ mA cm}^{-2}$) duas ordens de grandeza maior do que o observado para fotoeletrodos baseados em fulerenos reportados anteriormente.

¹⁵⁴ Frankevich, E.; Maruyama, Y.; Ogata, H. *Chemical Physics Letters* **1993**, 214, 39.

¹⁵⁵ Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; Palstra, T. T. M.; Hebard, A. F.; Fleming, R. M. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 121.

¹⁵⁶ Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585.

¹⁵⁷ Miller, B.; Rosamilia, J. M.; Dabbagh, G.; Tycko, R.; Haddon, R. C.; Muller, A. J.; Wilson, W.; Murphy, D. W.; Hebard, A. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6291.

¹⁵⁸ Licht, S.; Khaselev, O.; Ramakrishnan, P. A.; Faiman, D.; Katz, E. A.; Shames, A.; Goren, S. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **1998**, 51, 9.

¹⁵⁹ Kamat, P. V.; Barazzouk, S.; Thomas, K. G.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4014.

Filmes finos baseados em compósitos de fulereno também vêm sendo estudados ao longo dos últimos anos e aplicados como fotoeletrodos de células solares fotoeletroquímicas, como reportado por Megensha e cols.¹⁶⁰ Nesse trabalho, os autores descreveram pela primeira vez a aplicação de filmes de poli(3-hexiltiofeno) e C₆₀ depositados por *spin-coating* como fotoeletrodos nesses dispositivos. Hasobe e cols.¹⁶¹ prepararam dispositivos semelhantes, entretanto, com fotoeletrodos baseados em compósitos supramoleculares de MEH-PPV e C₆₀ depositados por eletroforese sobre eletrodos nanoestruturados de SnO₂. Uma considerável absorção de luz foi observada, e conseqüentemente, uma conversão eficiente da luz absorvida em corrente por meio da transferência fotoinduzida de elétrons.

Até o presente momento, não há nenhum relato sobre células solares fotoeletroquímicas baseadas em polímeros condutores e fulereno preparadas pela técnica de deposição *layer-by-layer*, tornando esse tópico um dos objetivos desse trabalho. A seguir serão apresentados os resultados experimentais relacionados a preparação de filmes finos baseados no polímero PTEBS e no derivado de fulereno C₆₀-F e sua aplicação como fotoeletrodos de células fotoeletroquímicas.

3.3. Experimental

3.3.1. Materiais

Os principais materiais utilizados nessa etapa do trabalho foram o polímero aniônico poli[2-(3-tienil)-etoxi-4-butilsulfonato] de sódio (PTEBS, American Dye Sources) e o derivado catiônico de fulereno C₆₀-F, cuja síntese será descrita a seguir. As estruturas desses materiais estão ilustradas na figura abaixo.

¹⁶⁰ Mengesha, U.; Yohannes, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 3508.

¹⁶¹ Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V.; Murata, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 1223.

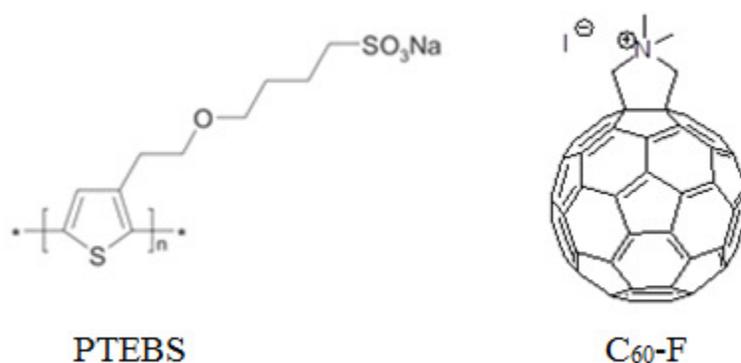
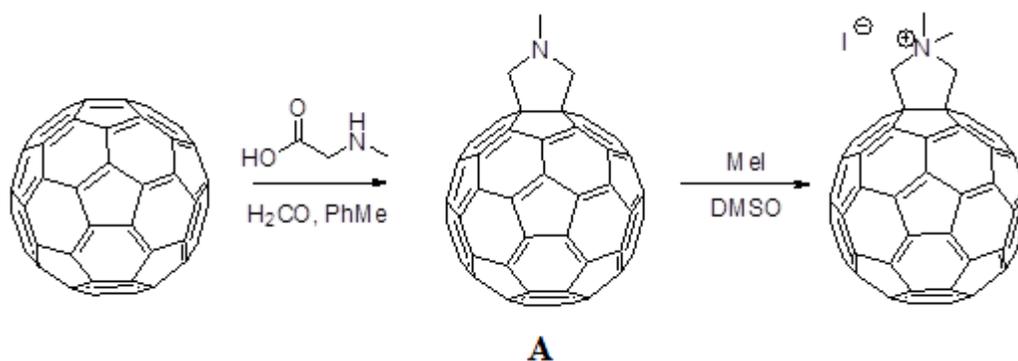


Figura 44. Estruturas do polímero PTEBS e derivado de fulereno C₆₀-F.

3.3.2. Síntese do derivado C₆₀-F

A síntese do derivado catiônico C₆₀-F foi realizada a partir de modificações de procedimentos previamente reportados por Prato e cols.¹⁴⁰ 500 mg de C₆₀, 104,1mg de paraformaldeído e 123,6 mg de N-metil-glicina foram dissolvidos em 50 mL de tolueno. A mistura resultante foi aquecida sob agitação e refluxo (~100°C) em atmosfera de N₂ durante 6 dias. Em seguida o solvente foi removido em evaporador rotativo. Após purificação por cromatografia em coluna de sílica gel usando tolueno como eluente, obteve-se o intermediário A (Esquema 2).



Esquema 2. Síntese do derivado catiônico de fulereno C₆₀-F.

O composto A foi então adicionado a uma mistura de 3 mL de iodometano e 3 mL de DMSO. A suspensão foi agitada à temperatura ambiente e mantida sob atmosfera de N₂ por 3 dias. Finalmente, o produto C₆₀-F foi obtido após a remoção do iodometano residual e DMSO em evaporador rotativo, com 18% de rendimento.

3.3.3. Filmes LbL baseados em PTEBS e C₆₀-F

Os filmes LbL foram preparados por deposição camada por camada de polieletrólitos catiônicos e aniônicos, ligadas entre si por interações eletrostáticas. Vidros BK7 previamente hidrofílicos foram utilizados como substratos sobre os quais os filmes foram crescidos. A hidrofílicização seguiu um procedimento padrão,¹¹⁹ iniciado pela imersão dos substratos em solução sulfonítrica (H₂SO₄:HNO₃, na proporção 7:3) seguido de aquecimento a 80°C por uma hora. Em seguida, os substratos foram lavados com água deionizada, e imersos em solução de NH₄OH, H₂O₂ e H₂O (na proporção 1:1:5) e aquecidos a 70°C durante mais uma hora. Após lavagem desses substratos com água deionizada, os mesmos apresentaram suas superfícies hidrofílicas, aptas para a deposição dos polieletrólitos carregados.

O polímero poli[2-(3-tienil)-etoxi-4-butilsulfonato] de sódio (PTEBS) foi utilizado como o polieletrólito aniônico, e os derivados de fulereno C₆₀-F e C₆₀-DT utilizados como eletrólito catiônico.

A solução do polímero PTEBS empregada na preparação dos filmes LbL foi preparada em meio aquoso (água deionizada) em uma concentração de 0,35 mg mL⁻¹. Algumas gotas de hidróxido de amônio (NH₄OH) diluído foram adicionadas a fim de se melhorar a dissolução do polímero. A solução foi mantida sob agitação durante 24 horas a 40°C.

As soluções dos derivados catiônicos de fulereno foram preparadas a partir de misturas de solventes devido à limitada solubilidade desses compostos em água. A solução do derivado C₆₀-F foi preparada em uma mistura de água deionizada/dimetilsulfóxido (H₂O/DMSO, 3:1) e a solução do derivado C₆₀-DT em uma mistura de água deionizada/*N,N*, -dimetilformamida (H₂O/DMF, 3:1). Ambas as soluções foram preparadas com concentração de 0,4 mg mL⁻¹.

Até o momento, apenas o derivado catiônico C₆₀-F foi utilizado na fabricação de filmes LbL. Esses foram preparados através da deposição alternada de camadas de PTEBS e C₆₀-F.

A preparação dos filmes iniciou-se com a imersão manual dos substratos previamente hidrofílicos na solução do polieletrólito aniônico PTEBS durante 5 minutos, seguida de lavagem em água deionizada por 3 minutos e secagem com N₂ gasoso. O substrato então contendo a camada inicial de PTEBS foi imerso em solução do eletrólito catiônico C₆₀-F durante 5 minutos, seguido de lavagem em água deionizada por 3 minutos e secagem com N₂ gasoso. Esse ciclo de deposição correspondeu a deposição de 1 bicamada PTEBS/C₆₀-F. Filmes com diferentes números de bicamadas (PTEBS/C₆₀-F)_n foram preparados e caracterizados.

3.3.4. Métodos

3.3.4.1. Espectrometria de massas

As análises de espectrometria de massas foram realizadas no equipamento Waters Micromass Quattro micro API Mass Spectrometer, utilizando a técnica de ionização por “electrospray” (EM-MS) no modo positivo.

3.3.4.2. Espectroscopia de absorção

A espectroscopia de absorção no UV-Vis foi empregada na caracterização do derivado de fulereno C₆₀-F e C₆₀. Os espectros foram obtidos a partir de soluções 5 mmol L⁻¹ em DMSO (C₆₀-F) ou tolueno (C₆₀) em cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1,0 cm em espectrofotômetro Hewlett-Packard HP-8453. Os filmes depositados sobre vidro BK7 também foram caracterizados por essa técnica.

3.3.4.3. Espectroscopia de luminescência no estado estacionário

Os espectros de emissão no estado estacionário foram obtidos em um espectrofluorímetro ISS PCI Photon Counting Spectrofluorometer operando com lâmpada de xenônio. As amostras foram excitadas em comprimento de onda de 460 nm. Foram analisadas as mesmas amostras (soluções e filmes) empregadas na espectroscopia de absorção.

3.3.4.4 Espectroscopia de luminescência resolvida no tempo

A fluorescência resolvida no tempo foi obtida utilizando um espectrofotômetro de contagem de fóton único dependente do tempo (TCSPC, Time Correlated Single Photon Counting) em um FL 900, da Edinburgh Analytical Instruments, Edinburgh, Inglaterra. A excitação foi executada por um laser de diodo pulsado. A amostra foi selada à vácuo em uma cubeta de quartzo. O decaimento da lâmpada para a deconvolução foi realizado através de um espalhador inerte (nujol). As análises de tempo de decaimento foram feitas baseadas na técnica de deconvolução matricial da função de resposta medida G(t) com a função da curva descrita pelo decaimento do diodo pulsado I(t) que é

chamado de IRF (Instrument Response File), gerando uma função resultante $R(t)$ que descreve o comportamento do sistema.

3.3.4.5. Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas em um microscópio Nanosurf FlexAFM operando no modo contato intermitente (*tapping mode*).

3.3.4.6. Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Eco Chimie-Autolab PGSTAT 12, usando-se uma célula fotoeletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo de trabalho ITO/filme automontado e contra eletrodo de platina) a temperatura ambiente. Os filmes LbL foram irradiados pelo lado do ITO (substrato/interface do eletrodo, SE). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl saturada com O_2 . A célula fotoeletroquímica foi colocada em um banco óptico consistindo de uma lâmpada Oriel de Xe(Hg) acoplada a um filtro AM 1.5 (Oriel), lentes colimadoras e filtro de água (Oriel). A intensidade da luz foi calibrada com um medidor de potência óptica modelo 1830-C (Newport) para 100 mW cm^{-2} , no entanto nenhuma correção foi feita compensar perdas por reflexão e de transmissão. Os ciclos de luz e escuro (on/off) para as medidas foram controlados manualmente através da colocação de um anteparo metálico na saída do feixe de luz.

3.4. Resultados e Discussão

3.4.1. Síntese e caracterização do derivado catiônico de fulereno (C₆₀-F)

A síntese do derivado C₆₀-F foi realizada seguindo uma reação bastante conhecida para modificação de fulerenos, a reação de Prato.¹⁴⁰ Essa reação fornece os derivados fuleropirrolidina, que geralmente são moléculas não carregadas (neutras) solúveis apenas em solventes orgânicos tais como clorofórmio e clorobenzeno. Com isso, uma etapa adicional de metilação fez-se necessária para a obtenção de derivados carregados solúveis ou parcialmente solúveis em água.

Espectrometria de massas com ionização positiva por “electrospray”

A principal técnica utilizada para caracterizar o derivado de fulereno sintetizado foi a espectrometria de massas com ionização por “electrospray” (EM-MS). O espectrograma de massa mostrado na Figura 45 confirma a síntese do derivado C₆₀-F. MS [*m/z*] de 792 (M⁺ - I) obtido para o derivado C₆₀-F corresponde ao calculado para C₆₄H₁₀N (792), confirmando a síntese do mesmo.

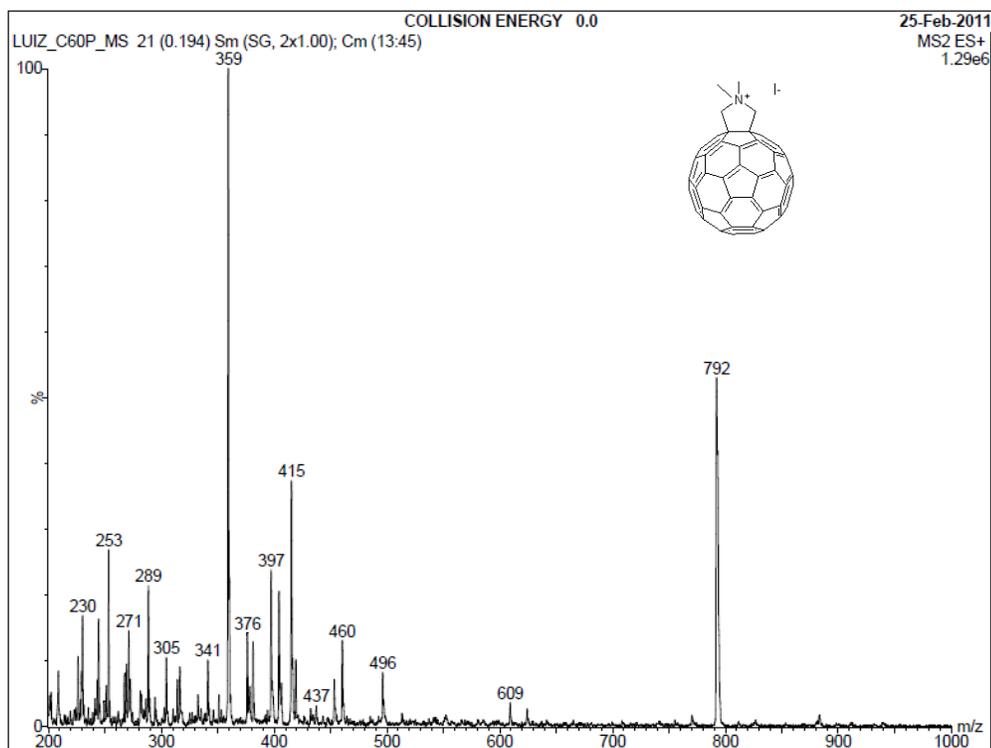


Figura 45. Espectrograma de massa para o derivado C₆₀-F.

Espectroscopia de absorção (UV-Vis)

As propriedades físico-químicas das fuleropirrolidinas são provenientes basicamente da combinação de dois fragmentos moleculares, o fulereno e a pirrolidina. Para qualquer aplicação, é de fundamental importância verificar quanto das principais propriedades do fulereno são mantidas em seus respectivos derivados, em particular as propriedades fotofísicas. Por essa razão, o derivado de fulereno foi também caracterizado por espectroscopia de absorção e seu respectivo espectro é mostrado na Figura 46.

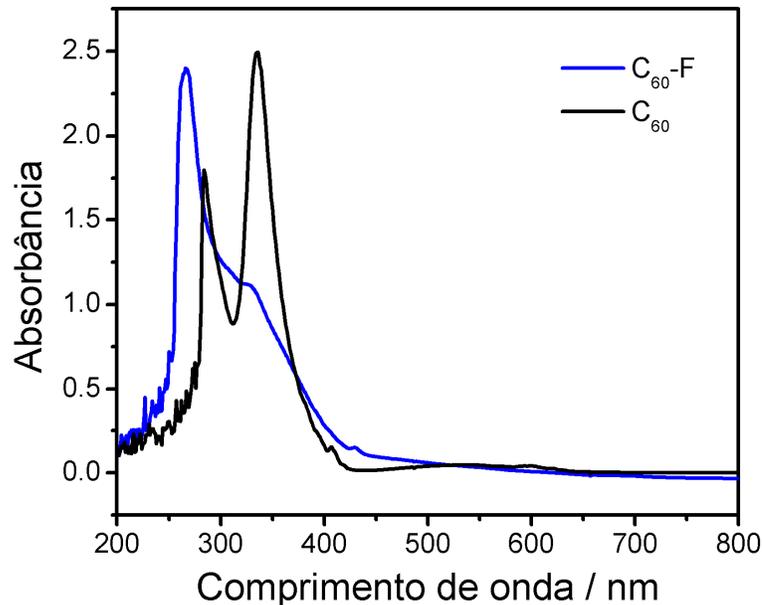


Figura 46. Espectros de absorção dos derivados de fulereno. C_{60} -F em dimetilsulfóxido e C_{60} em tolueno.

As propriedades eletrônicas das fuleropirrolidinas são tipicamente semelhantes à maioria dos monoadutos de C_{60} .¹⁶² Analogamente ao C_{60} , os espectros de absorção do derivado de pirrolidina apresentam fortes absorções na região ultravioleta (UV), as quais em moléculas de C_{60} correspondem a transições eletrônicas entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO).¹⁶³ Na região do visível, as fuleropirrolidinas mostram uma ampla faixa de absorção até aproximadamente 700 nm, entretanto, bem menor se comparada a absorção na região do ultravioleta.

De forma geral, os espectros de absorção evidenciam que o derivado de pirrolidina tem faixas de absorção semelhantes na região do UV-Visível às observadas para o C_{60} , no entanto, considerável alteração espectral é observada.

¹⁶² Foote, C. S. *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 347

¹⁶³ Leach, S.; Vervloet, M.; Despres, A.; Breheret, E.; Hare, J. P.; Dennis, T. J.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Chem. Phys.* **1992**, *160*, 451

A principal finalidade da modificação de moléculas de fulereno é melhorar sua solubilidade. Entretanto, quando essa síntese é empregada, a estrutura eletrônica da molécula ou o grau de deslocalização de carga dentro da rede tridimensional (3D) carbônica sofre alterações significativas. Logo, a adição de grupos pirrolidina à molécula de fulereno altera suas propriedades eletrônicas, modificando diretamente o bandgap desse material. Isso pode explicar as alterações das bandas de absorção do derivado fuleropirrolidina e pode ter como consequência alterações na resposta fotovoltaica ou fotoeletroquímica de dispositivos de conversão de energia empregando esse material como receptor de elétrons.

3.4.2. Caracterização fotofísica

Espectroscopia de absorção (UV-Vis)

A caracterização fotofísica foi realizada a partir da obtenção de espectros de absorção e emissão do polímero PTEBS, em solução aquosa, antes e após a adição do derivado C₆₀-F. Os espectros de absorção do PTEBS e C₆₀-F são apresentados na Figura 47. O PTEBS mostra uma banda de absorção característica entre 350-550 nm atribuída a transições $\pi - \pi^*$. Já as fuleropirrolidinas apresentam suas respectivas absorções em comprimentos de onda menor, na faixa de 240-400 nm, que também são atribuídas a transições $\pi - \pi^*$.

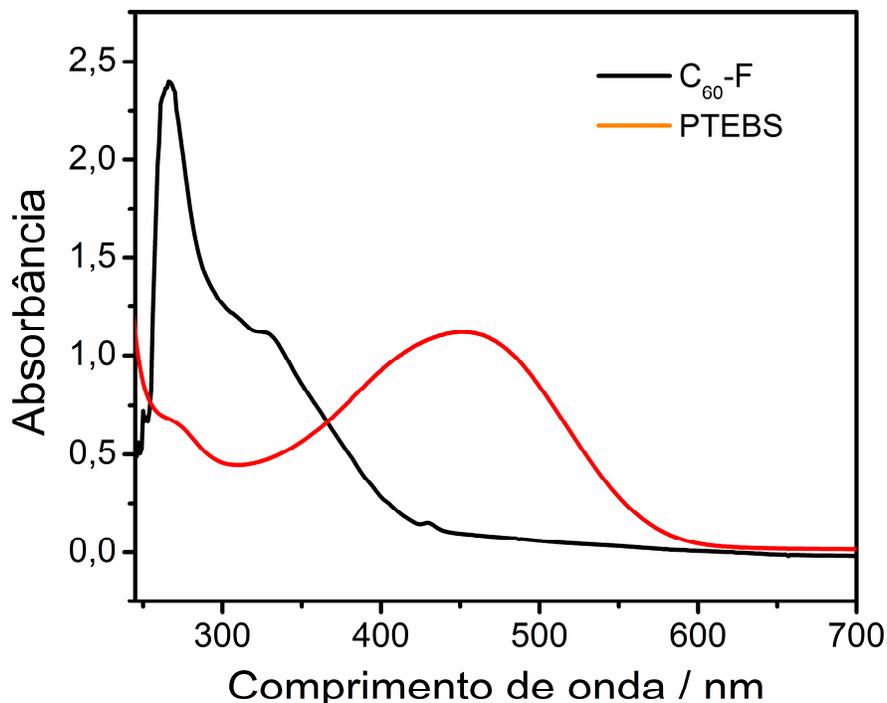


Figura 47. Espectros de absorção em solução do polímero PTEBS e do derivado C₆₀-F.

A adição de alíquotas das fuleropirrolidinas à solução do polímero PTEBS promoveu acentuada mudança nos espectros de absorção (Figura 48). Nessa figura, observa-se que a adição do derivado C₆₀-F não provocou nenhum deslocamento da banda de absorção do polímero PTEBS. Entretanto, para comprimentos de onda menores que 400 nm, notou-se um aumento de absorção comparado a absorção do PTEBS e uma nova banda em 340 nm foi observada devido a absorção do derivado C₆₀-F. Com isso, os espectros resultantes passaram a apresentar uma sobreposição das absorções do PTEBS e C₆₀-F.

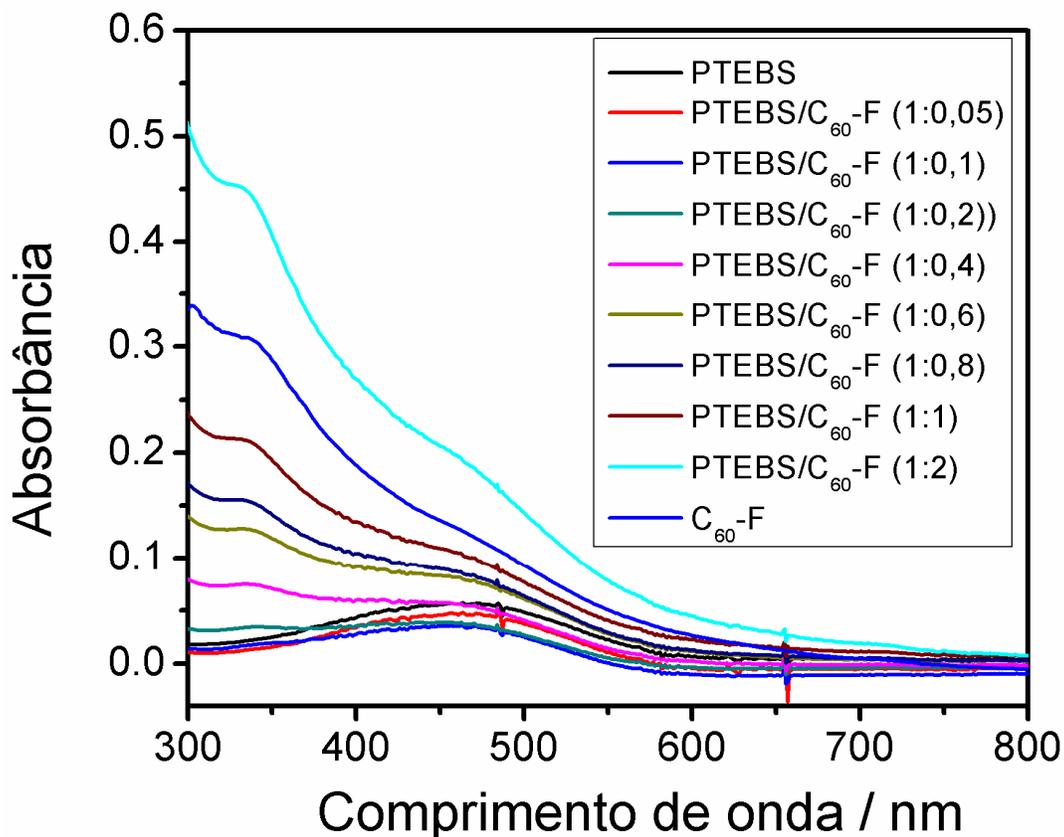


Figura 48. Espectros de absorção de soluções aquosas de PTEBS após adições do derivado C₆₀-F.

Espectroscopia de fotoluminescência no estado estacionário (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) é uma das principais técnicas empregadas em estudos fotofísicos, uma vez que essa técnica pode fornecer evidência direta da interação entre semicondutores orgânicos, tanto em solução, quanto em filme. A PL pode também ser um caminho bastante efetivo para se avaliar transferência de elétrons/energia fotoinduzida em uma mistura de materiais com afinidade eletrônica e energia de ionização diferentes. Em virtude dessas possibilidades apresentadas anteriormente, a espectroscopia de PL foi também empregada na caracterização dos sistemas PTEBS/fuleropirrolidinas.

Na Figura 49 são mostrados os espectros de PL de soluções aquosas de PTEBS, antes e após adições molares do derivado C₆₀-F. Como pode ser observado, o espectro do polímero PTEBS apresentou uma emissão característica entre 550-700 nm, que foi suprimida após a adição de C₆₀-F. Nesse sistema, a supressão total da emissão do polímero foi observada para soluções contendo razões molares de PTEBS/C₆₀-F maiores que 1:0,6. A partir desta razão molar, uma nova banda centrada em 530 nm começa a ser revelada nos espectros e pode ser atribuída a emissão do derivado de fulereno C₆₀-F.

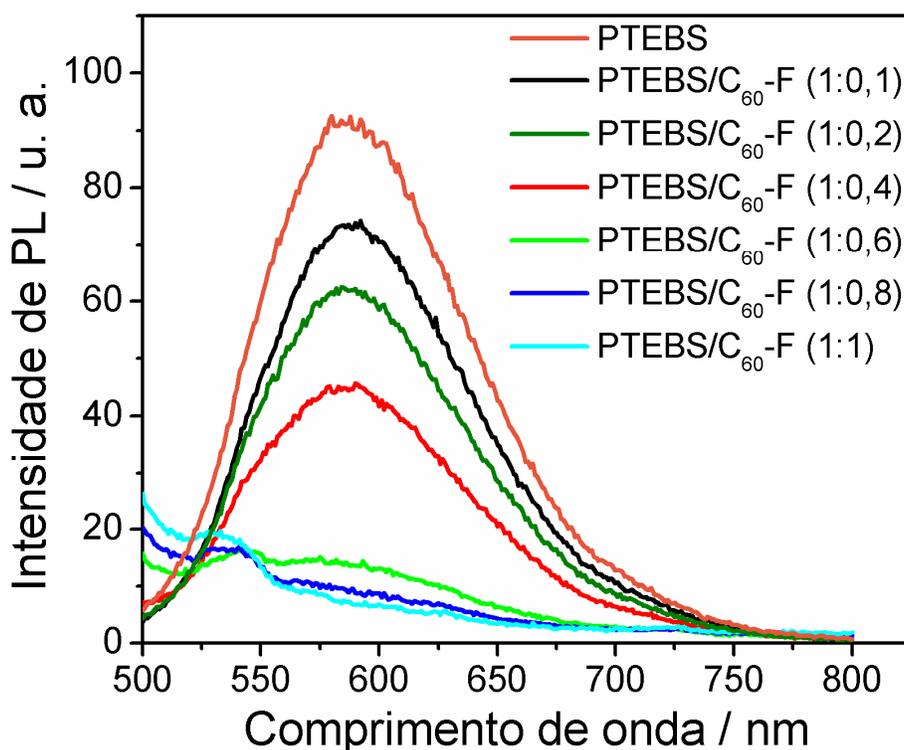


Figura 49. Espectros de fotoluminescência de soluções aquosas de PTEBS ($\lambda_{exc}=460$ nm) com adições do derivado C₆₀-F.

A supressão de PL pode ser atribuída à presença dos derivados de pirrolidina, de eletroafinidade pronunciada, que contribui para a redução da

população de éxcitons fotogerados no polímero PTEBS antes da recombinação radiativa. Isso sugere a ocorrência de uma possível transferência de elétrons ou energia entre o polímero PTEBS e as fuleropirrolidinas.

A fim de se avaliar qualitativamente a supressão de fluorescência do polímero PTEBS pela adição da fuleropirrolidina, foi plotado um gráfico de Stern-Volmer modificado e fitado para a equação de segunda ordem:

$$\frac{A_0}{A_i} = 1 + (K_D + K_E)[S] + K_D K_E [S]^2 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde A_0 é a área subentendida pela curva de emissão do polímero sem a presença de agentes supressores, A_i é a área da curva após a adição de supressores, $[S]$ é a concentração do agente supressor e K_D e K_S são as constantes de supressão dinâmica e estática, respectivamente.

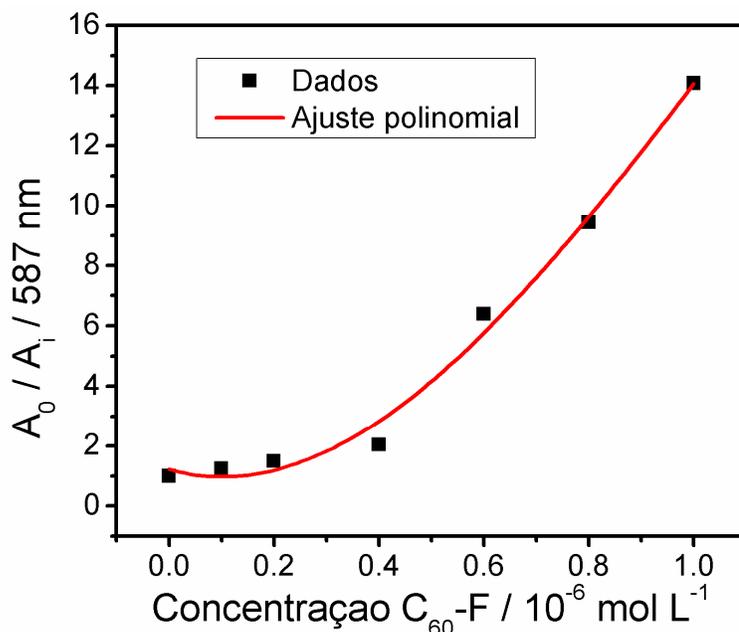


Figura 50. Gráfico de Stern-Volmer modificado para a supressão de luminescência do PTEBS em solução aquosa com adição de C_{60-F} .

Os dados de supressão de PL representados no gráfico da Figura 50 mostram uma curvatura côncava ascendente em direção ao eixo y. Essa é uma característica observada para materiais emissores que tem suas respectivas supressões de PL sendo regidas tanto pelo mecanismo dinâmico, relacionado a colisões moleculares, quanto pelo mecanismo de supressão estática, relacionado a formação de complexos estáveis entre moléculas emissoras e supressoras.^{121,164}

Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo.

O decaimento de luminescência do polímero PTEBS em solução aquosa, com e sem adição das fuleropirrolidinas, foi monitorado em três comprimentos de onda de excitação (370, 407 e 470 nm). Os sistemas estudados foram: polímero PTEBS, mistura PTEBS/C₆₀-F na razão molar de 1:0.1 e 1:0,2 e as curvas de decaimento para esse sistema estão mostradas nas Figura 51, Figura 52 e Figura 53. A Tabela 1 apresenta os valores de tempo de vida (τ) de decaimento de emissão do estado excitado do polímero PTEBS, obtidos após o ajuste teórico das curvas de decaimento, e suas variações após a adição do derivado C₆₀-F.

Como pode ser observado, há uma tendência de diminuição do tempo de vida com o aumento da concentração do agente supressor C₆₀-F. Esse fato corresponde a uma possível transferência de carga ou energia entre o polímero emissor PTEBS e o agente supressor C₆₀-F.

¹⁶⁴ Ciubotaru, M.; Ptaszek, L.M.; Baker, G.A.; Baker, S.N.; Bright, F.V.; Schatz, D.G.; *J. Biol. Chem.* **2003**, 278, 5584.

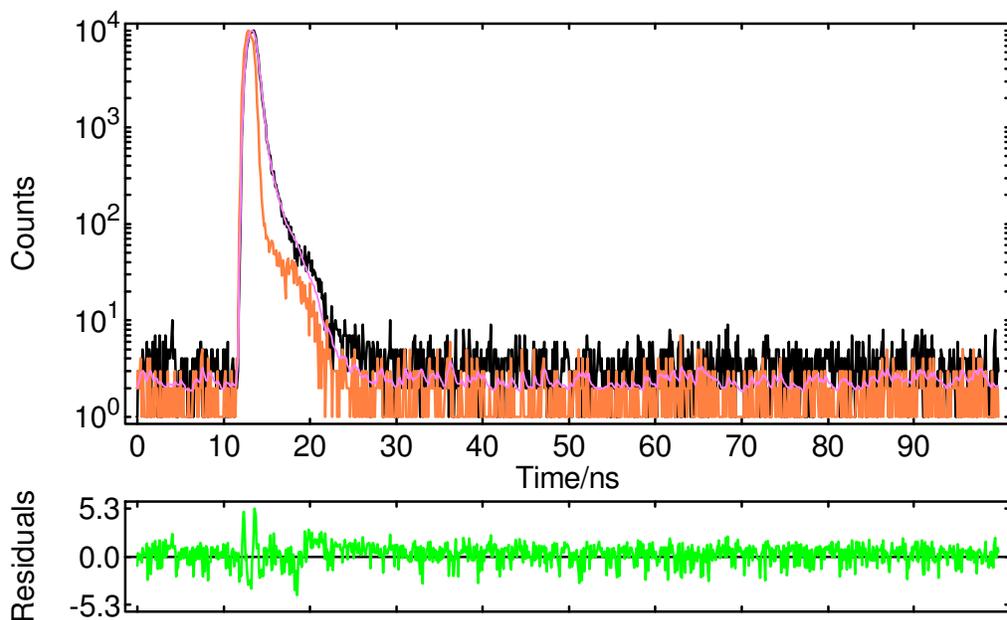


Figura 51. Curva de decaimento de fluorescência do sistema PTEBS/C₆₀-F na proporção de 1:0,2 em solução aquosa ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$ e $\chi^2 = 0,936$).

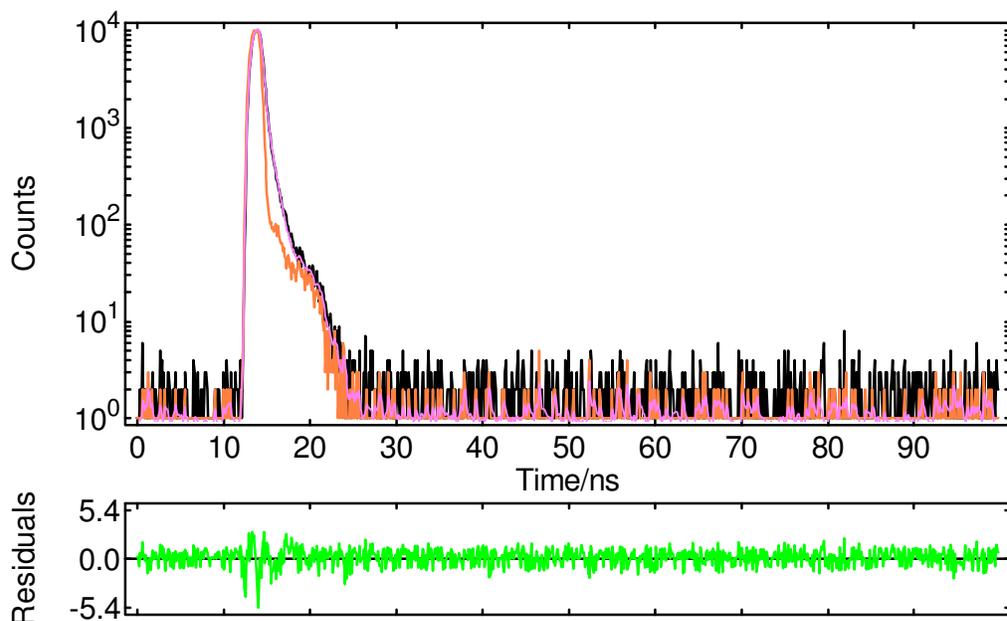


Figura 52. Curva de decaimento de fluorescência do sistema PTEBS/C₆₀-F na proporção de 1:0,1 em solução aquosa ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$ e $\chi^2 = 0,984$).

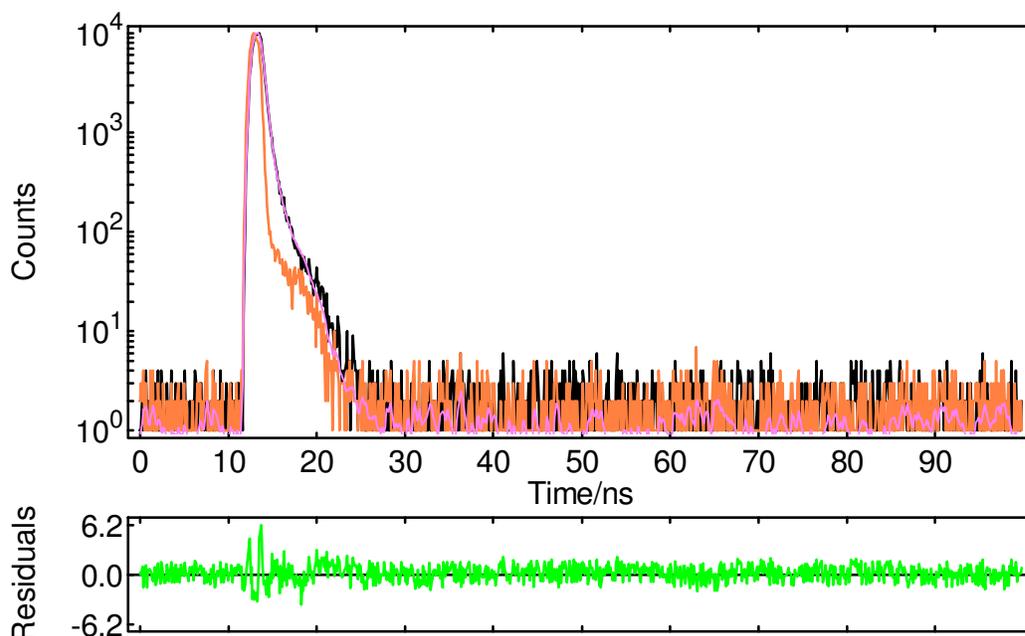


Figura 53. Curva de decaimento de fluorescência do polímero PTEBS em solução aquosa ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$ e $\chi^2 = 1,118$).

Tabela 1. Variação do tempo de vida de luminescência para soluções aquosas do polímero PTEBS, contendo diferentes concentrações do agente supressor C₆₀-F.

| | | PTEBS (ns) | PTEBS/C ₆₀ F 1:0,1 (ns) | PTEBS/C ₆₀ F 1:0,2 (ns) |
|-------------------------------|----------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Laser 370 nm | τ_1 | 0,84±0,07 (88,4%) | τ_1 0,89±0,1 (52,2%) | τ_1 0,81±0,01 (39,6%) |
| | τ_2 | 0,33±0,06 (11,6%) | τ_2 0,31±0,06 (47,8%) | τ_2 0,28±0,08 (56,4%) |
| | | | | τ_3 3,4±0,7 (4,05%) |
| | | PTEBS (ns) | PTEBS/C ₆₀ F 1:0,1 (ns) | PTEBS/C ₆₀ F 1:0,2 (ns) |
| Laser 407 nm | τ_1 | 0,62±0,05 (100%) | τ_1 0,40±0,03 (60,8%) | τ_1 0,57±0,07 (85,7%) |
| | | | τ_2 1,2±0,2 (39,2%) | τ_2 2,49±0,5 (14,3%) |
| | | PTEBS (ns) | PTEBS/C ₆₀ F 1:0,1 (ns) | PTEBS/C ₆₀ F 1:0,2 (ns) |
| Laser 470 nm | τ_1 | 0,54±0,03 (100%) | τ_1 0,24±0,05 (71,3%) | τ_1 0,25±0,04 (61,0%) |
| | | | τ_2 0,69±0,08 (28,7%) | τ_2 0,76±0,1 (39,0%) |

3.4.3. Estudo de crescimento dos filmes PTEBS/C₆₀-F

O crescimento dos filmes multicamadas PTEBS/C₆₀-F foi acompanhado por espectroscopia de absorção, e seus respectivos espectros são apresentados na Figura 54. O formato dos espectros indica a ocorrência de sobreposição espectral proveniente da absorção do derivado C₆₀-F e do polímero PTEBS. A faixa de absorção entre 300-400 nm corresponde a absorção do C₆₀-F e entre 400-650 nm corresponde a absorção do PTEBS. Esse fato comprova que ambos os materiais foram depositados efetivamente.

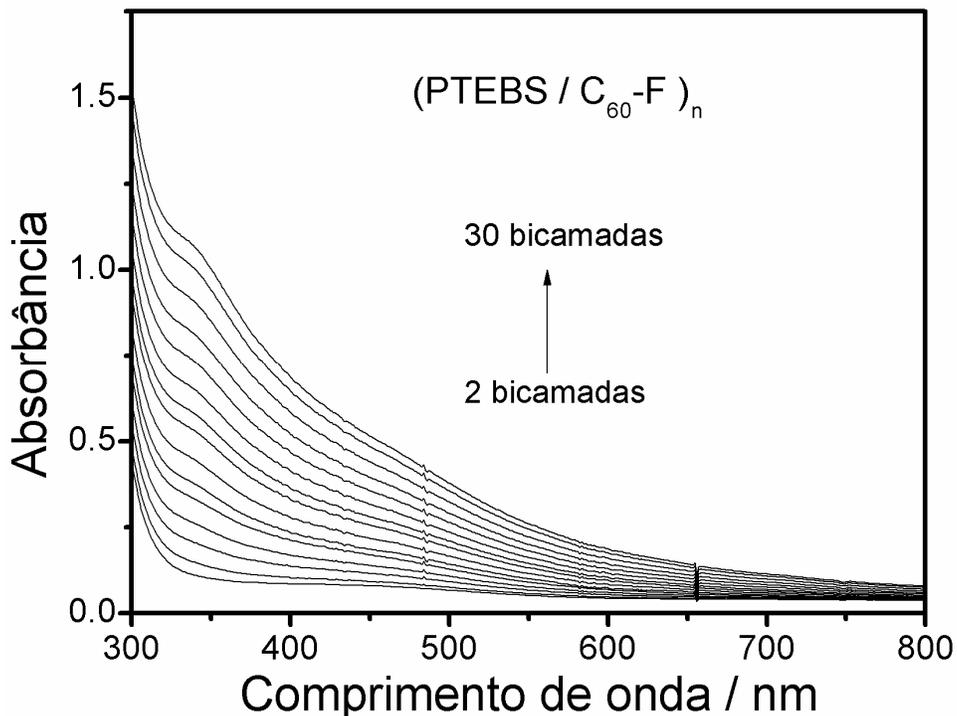


Figura 54. Espectros de absorção de filmes multicamadas (PTEBS/C₆₀-F)

O regime de crescimento dos filmes foi avaliado tomando-se como referência a absorção máxima do polímero PTEBS (460 nm). Como pode ser observado na Figura 55, a intensidade dessa absorção aumentou linearmente com o aumento do número de camadas depositadas até 30 bicamadas. Isso indica que

após cada ciclo de deposição, quantidades semelhantes de material foram depositadas sobre o substrato, garantindo um bom controle de espessura dos filmes. A espessura de cada bicamada (PTEBS/C₆₀-F), determinada por AFM, foi de 2,60 nm.

Vale ressaltar que todo o crescimento desses filmes foi realizado manualmente, o que torna o processo de deposição muito lento. Foram necessários cerca de 15 minutos para se completar a deposição de uma única bicamada e 3 dias para crescer um filme com 40 bicamadas.

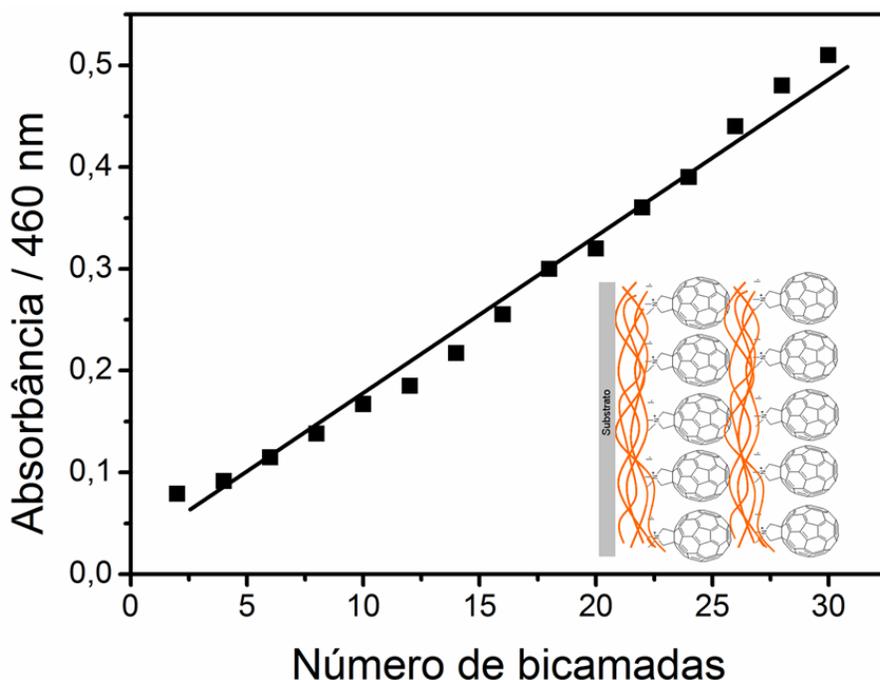


Figura 55. Absorbância em 460 nm versus número de bicamadas (PTEBS/C₆₀-F); Anexo: ilustra a formação de um filme LbL baseado no polímero PTEBS e no derivado C₆₀-F.

3.4.4. Microscopia de força atômica (AFM)

A morfologia dos filmes multicamadas (PTEBS/C₆₀-F)₃₀ foi investigada por microscopia de força atômica. As imagens foram obtidas no modo de não-contato e as áreas avaliadas foram de 10,0 x 10,0 μm².

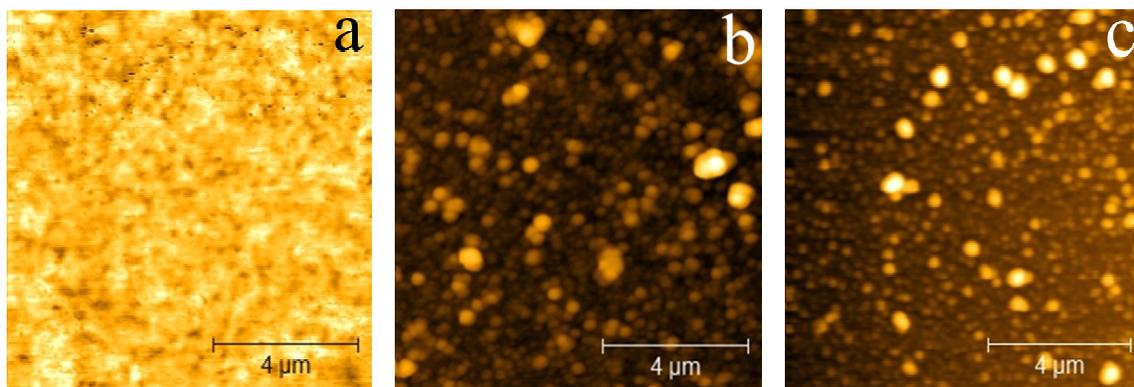


Figura 56. (a) Imagens de AFM do substrato condutor ITO e (b) do filme ITO/(PTEBS- C₆₀-F)₃₀ e (c) do filme ITO/(PTEBS/PDAC)

Como pode ser observado na Figura 56, notável modificação morfológica do substrato condutor ITO foi promovida com a deposição das bicamadas (PTEBS/C₆₀-F), fazendo com que a rugosidade média passasse de 3,1 nm para 39,7 nm. Essas imagens também mostram que o substrato ITO foi recoberto homogeneamente pelas 30 bicamadas (PTEBS/C₆₀-F), característica que é geralmente observada no crescimento de filmes automontados camada-por-camada.¹⁶⁵

Outro aspecto importante observado nas imagens de AFM é a presença de partículas nanométricas no filme automontado (PTEBS/C₆₀-F)₃₀, mostrado na Figura 56b. Inicialmente, poderia se chegar à conclusão de que tal morfologia poderia estar relacionada à formação de aglomerados do derivado C₆₀-F envolvidos pelo polímero PTEBS. Entretanto, a mesma morfologia foi observada para o filme

¹⁶⁵ Lvov, Y.; Decher, G.; Mohwald, H. *Langmuir* **1993**, 9, 481.

automontado (PTEBS/PDDA)₃₀ (Figura 56c), sem o derivado catiônico de fulereno. Logo, pode-se sugerir que tal morfologia está relacionada apenas a presença do polímero PTEBS.

3.4.5. Medidas fotoeletroquímicas

O desempenho fotoeletroquímico dos filmes LbL baseados em PTEBS e C₆₀-F foi avaliado através de medidas de fotocorrente em função do tempo (fotocronoamperometria) e curvas de densidade de corrente *versus* voltagem (JxV) em uma célula fotoeletroquímica de três compartimentos, empregando os filmes LbL como fotoeletrodos. O eletrólito utilizado foi uma solução 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ em água deionizada saturada com O₂, que atuou como um mediador redox.

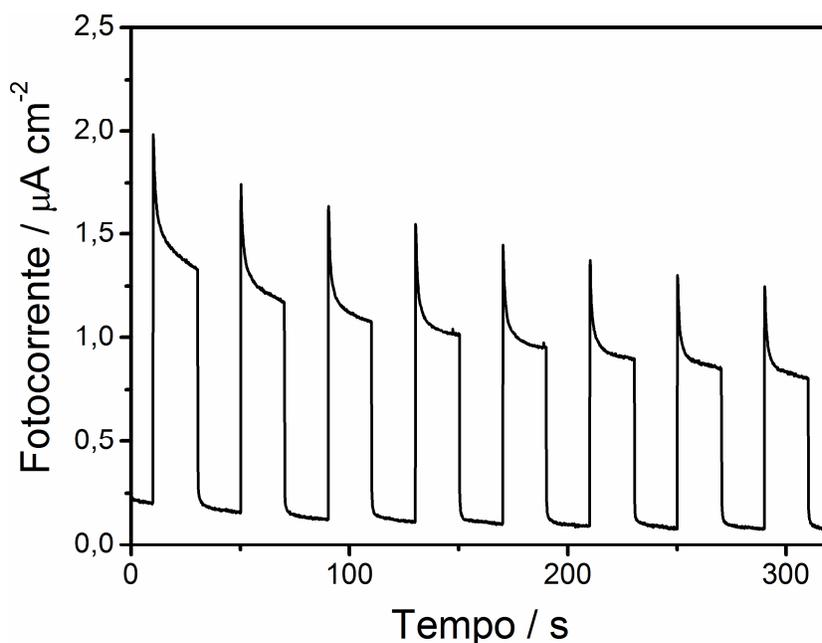


Figura 57. Medidas fotocronoamperométricas para o filme LbL (PTEBS/C₆₀-F)₃₀

A caracterização fotocronoamperométrica mostra que sob regimes de iluminação, valores consideráveis de fotocorrentes são alcançados, os quais

decrecem imediatamente em regimes sem iluminação (Figura 57). Isso indica que o derivado C_{60} -F atua como centro de dissociação dos éxcitons fotogerados no derivado de politiofeno PTEBS, aumentando o número de portadores de carga que chegam à interface do eletrólito, e conseqüentemente, ao contra-eletrodo de platina.¹²⁷ Outra informação importante obtida a partir das medidas de fotocronoamperometria foi a natureza anódica da corrente gerada, indicando que o fluxo de elétrons ocorre em direção ao eletrodo ITO.

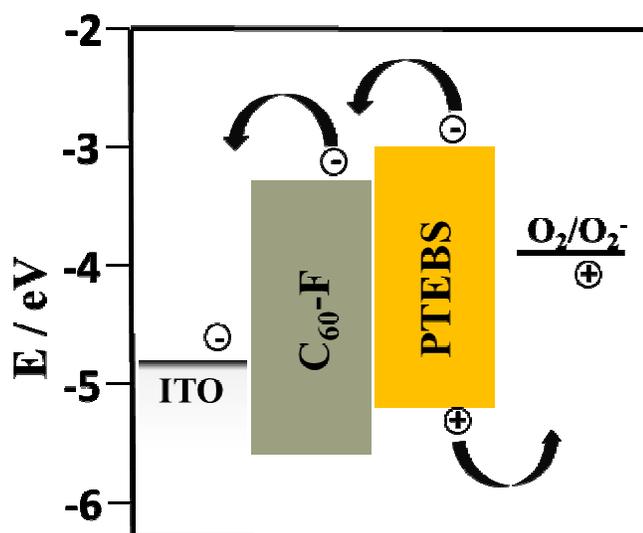


Figura 58. Diagrama de energia dos materiais fotoativos PTEBS e C_{60} -F ilustrando o processo de geração de fotocorrente em células fotoeletroquímicas.

Em contrapartida, os buracos são transportados em direção ao mediador redox (O_2/O_2^-), o qual é responsável por transportá-los para o contra-eletrodo de platina. Esse comportamento não era esperado, uma vez que Mengesha and Yohannes demonstraram que células solares fotoeletroquímicas com fotoeletrodos baseados no polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e fulereno (C_{60}) depositados por *spin-coating* geram corrente catódica. Isso pode estar relacionado a uma maior

concentração do derivado C₆₀-F no fotoeletrodo, que por ser um semiconductor do tipo-n, apresenta respostas de geração de corrente anódica. Hotta e cols.¹⁶⁶ observaram esse comportamento em células solares fotoeletroquímicas com fotoeletródos baseados em derivados de fulereno (fuleropirrolidinas) semelhantes ao utilizado nesse trabalho.

As curvas de corrente-voltagem (*I-V*) para as células fotoeletroquímicas contendo fotoeletródos baseados nos filmes multicamadas (PTEBS/C₆₀-F) foram obtidas sob iluminação em uma intensidade de luz de 100 mW cm⁻² (Figura 59), e os valores dos parâmetros elétricos estão listados na Tabela 2.

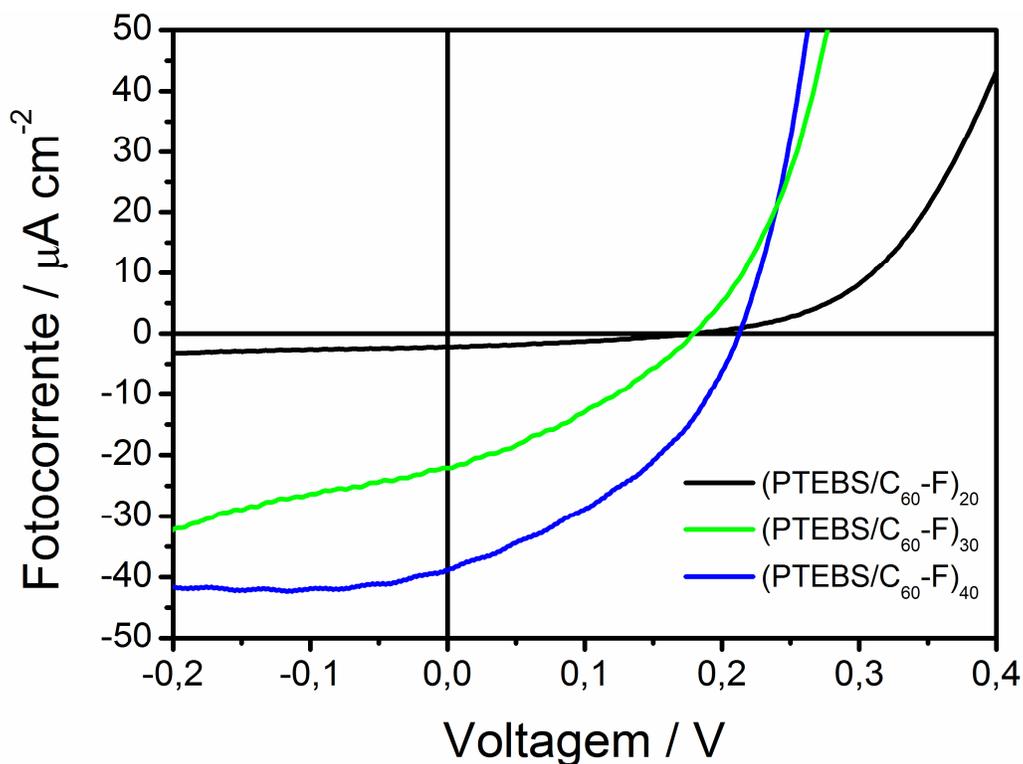


Figura 59. Curvas densidade de corrente versus potencial (*JxV*) para células fotoeletroquímicas preparadas com os filmes (PTEBS/C₆₀-F)_n, n = 20, 30 e 40.

¹⁶⁶ Hotta, H.; Kang, S.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Imahori, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5700.

Tabela 2. Parâmetros elétricos de células solares fotoeletroquímicas com fotoeletrodos baseados nos filmes automontados (PTEBS/C₆₀-F).

| Filmes | Espessura (nm) | J _{sc} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) | V _{oc} (V) | FF (%) | η (10^{-3} %) |
|-----------|-------------------|--|------------------------|-----------|--------------------------|
| 20 bicam. | 52 | 2,23 | 0,18 | 16 | 0,064 |
| 30 bicam. | 78 | 22,1 | 0,18 | 25 | 1,01 |
| 40 bicam. | 104 | 38,8 | 0,21 | 28 | 2,28 |

As células fotoeletroquímicas montadas com filmes (PTEBS/C₆₀-F) apresentaram resposta fotovoltaica promissora, alcançando valores de densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) de 38,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$, potencial de circuito aberto (V_{oc}) de 0,21 V e fator de preenchimento de 28 % para células com 40 bicamadas. Estes valores forneceram eficiência máxima de conversão de energia luminosa em elétrica (η) de aproximadamente 0,002%.

Todas as células fotoeletroquímicas preparadas nesta etapa do trabalho tinham suas camadas ativas constituídas pelo polímero PTEBS (material doador de elétrons) e C₆₀-F (material receptor de elétrons), fazendo com que os parâmetros fotovoltaicos fossem avaliados em função da espessura dos filmes (PTEBS/C₆₀-F).

Em células fotovoltaicas e fotoeletroquímicas há um desafio inerente ao efeito da espessura dos filmes que constituem suas camadas ativas. Filmes espessos são geralmente escolhidos para otimizar a absorção de luz do material, enquanto filmes finos são necessários para otimizar o transporte de éxcitons para as interfaces entre material doador-receptor e portadores de carga (elétron e buraco) para os eletrodos coletores. Para estudar o efeito da espessura sobre a eficiência de conversão de filmes LbL, células foram preparadas com 20, 30 e 40 bicamadas de PTEBS/C₆₀-F.

As três células preparadas apresentaram valores semelhantes de V_{oc} , mostrando que a espessura não exerce efeito considerável sobre esse parâmetro, que é originado pela diferença de energia entre o nível do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) do polímero conjugado (tipo-p) e o nível do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) do derivado de fulereno (tipo-n).¹⁶⁷ Em contrapartida, os valores de densidade de corrente variaram consideravelmente com a espessura dos filmes (PTEBS/C₆₀-F). Como pode ser visualizado na Figura 59, as células baseadas no filme (PTEBS/C₆₀-F)₂₀ de espessura igual a 52,0 nm apresentaram o menor valor de J_{sc} . Isto pode estar relacionado a baixa absorção de luz que limita a geração de éxciton e cargas livres ao longo do filme, reduzindo a geração de corrente pelo dispositivo. Aumentando o número de bicamadas de 20 para 30, a densidade de corrente passou de 2,23 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para 22,1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e foi a 38,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ quando filmes de 40 bicamadas foram empregados. Essa variação é atribuída ao aumento de espessura dos filmes que propicia uma absorção de luz mais eficiente e, conseqüentemente, torna o processo de geração e dissociação de éxcitons mais pronunciado.

O fator de preenchimento dos dispositivos estudados aumentou mediante a variação do número de bicamadas ou espessura dos filmes LbL (Tabela 2), entretanto, apresentou valores muito abaixo dos observados para sistemas baseados em derivados de politiofeno e fulereno.^{168, 169} O aumento da espessura torna os filmes de (PTEBS/C₆₀-F) mais condutores e, conseqüentemente, com maior habilidade para transportar cargas, resultando em dispositivos com maiores valores de FF.^{170,171}

¹⁶⁷ Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609.

¹⁶⁸ Mauer, R.; Howard, I. A.; Laquai, F. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 3500.

¹⁶⁹ Clarke, T. M.; Durrant, J. R. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6736.

¹⁷⁰ Forrest, S. R. *MRS. Bulletin* **2005**, *30*, 28.

3.5. Conclusão

A síntese do derivado catiônico de fulereno foi realizada com êxito e esse material foi também empregado, juntamente com o polímero aniônico PTEBS, na fabricação de filmes LbL. Estudos fotofísicos em solução mostraram que o derivado C₆₀-F atua de forma eficiente na supressão da fotoluminescência do polímero PTEBS, indicando que o primeiro atua como centro de dissociação de éxcitons fotogerados no polímero. A microscopia de força atômica evidenciou a variação morfológica dos filmes (PTEBS/C₆₀-F) em relação ao substrato condutor ITO. Essa técnica também mostrou que as camadas foram depositadas homogeneamente, com a formação de nanopartículas ao longo de todo o filme. Os filmes multicamadas (PTEBS/C₆₀-F) foram aplicados como fotoeletrodos de células solares fotoeletroquímicas e apresentaram considerável desempenho na geração de fotocorrente, sugerindo que esses são promissores para aplicação em conversão de energia.

¹⁷¹ Servaites, J. D.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 163302.

Capítulo 4 – Considerações finais e perspectivas

Essa tese de doutorado teve como objetivo principal a preparação de filmes LbL e sua aplicação como fotoeletrodos em células solares fotoeletroquímicas, representando o início de uma nova linha de pesquisa no Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar (LNES).

O trabalho se iniciou com a preparação de filmes LbL baseados no polímero PPV e SWNT-COOH. As células solares fotoeletroquímicas com fotoeletrodos baseados nesses filmes apresentaram considerável geração de fotocorrente, indicando o potencial do polímero PPV e dos nanotubos de carbono para conversão de energia. Embora apresente certo potencial, as respostas fotoeletroquímicas do sistema PPV/SWNT-COOH se mostraram ainda distantes dos valores encontrados na literatura para o sistema polímero/fulereno. Uma das razões para a baixa conversão de energia para o sistema polímero/ nanotubo de carbono está principalmente relacionada às características das amostras de nanotubos. A maior parte das amostras comerciais desses materiais corresponde a mistura de tubos semicondutores e metálicos com impurezas (partículas metálicas de catalisadores e carbono amorfo) provenientes do seu processo de preparação. Os tubos metálicos e as partículas metálicas podem atuar como centro de recombinação dos pares elétron-buraco, limitando assim a geração de fotocorrente pela célula fotoeletroquímica. A presença de carbono amorfo pode limitar o transporte de cargas ao longo do filme e, assim, diminuir o fator de preenchimento (FF) e a geração de fotocorrente dos dispositivos.

Essas limitações do sistema PPV/SWNT-COOH nos motivaram a tentar outra alternativa, o sistema PTEBS/C₆₀-F. Nesse caso, o fato mais importante foi a mudança do material receptor de elétrons, que passou a ser o derivado de fulereno C₆₀-F. Inúmeras vantagens podem ser listadas para os fulerenos e seus derivados: apresentam alta afinidade eletrônica, suas amostras podem ser facilmente modificadas e purificadas, apresentam boa solubilidade e seus filmes apresentam elevada mobilidade de elétrons. Fotocorrentes de quase 40 $\mu\text{A cm}^{-2}$ foram obtidas para esse sistema, evidenciando que esse é mais eficiente e promissor que o sistema PPV/SWNT-COOH.

Os sistemas estudados apresentaram resposta fotoeletroquímica e eficiência de conversão semelhantes ou superiores aos melhores trabalhos da literatura,^{77, 166, 172} indicando que um passo importante na direção do desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos baseados em filmes LbL foi dado. O próximo passo do grupo de pesquisa será a otimização do processo de deposição dos filmes e a utilização de novos materiais doadores e receptores de elétrons. Nesse cenário, o grafeno desponta como um material bastante recente e com propriedades muito promissoras para aplicação em conversão de energia.

Devido a grande versatilidade dos filmes LbL, outras aplicações para estes estão começando a ser estudadas em nosso grupo de pesquisa com grande esperança de se conseguir resultados inovadores, principalmente na área de dispositivos sensoriais.

¹⁷² Baba, A.; Matsuzawa, T.; Sriwichai, S.; Ohdaira, Y.; Shinbo, K.; Kato, K.; Phanichphant, S.; Kaneko, F. J. Phys. Chem. C, **2010**, *114*, 14716.

Referências Bibliográficas

1. Hess, G. *Chem. Eng. News, Energy Bill Set* **2005**, 83, 12.
2. Lewis, N. S. *MRS Bulletin, Powering The Planet*, **2007**, 32, 808.
3. Hourdakis, E.; Nassiopoulou, A. G.; Parisini, A.; Reading, M. A.; van den Berg, J. A.; Sygellou, L.; Ladas, S.; Petrik, P.; Nutsch, A.; Wolf, M.; Roeder, G. *J. Vac. Sci. Technol. A, Electrical and Structural Properties of Ultrathin SiON Films on Si Prepared by Plasma Nitridation*, **2011**, 29, 022201.
4. Lewis, N. S. *Eng. Sci, Powering The Planet*. **2007**, 2, 13.
5. Archer, C. L.; Jacobson, M. Z. *J. Geophys. Res., Evaluation of Global Wind Power*, **2005**, 110, D12110.
6. Becquerel, A. E.; *C. R. Acad. Sci., Recherches Sur Les Effects de la Radiation Chimique de la Lumiere Solaire au Moyen des Courants Electriques*, **1839**, 9, 145.
7. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys., A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*, **1954**, 25, 676.
8. International Energy Agency. Electricity/heat in world in 2009 (acessado em 20/05/2012) <http://www.iea.org/stats/index.asp>
9. Solar Cell Technologies. *Solarbuzz*, (acessado em 22/05/2012) <http://www.solarbuzz.com/node/19>
10. Jelle, B. P.; Breivik, C.; Røkenes, H. D. *Sol. Energ. Mat. Sol. C., Building integrated photovoltaic products: A state-of-the-art review and future research opportunities*. **2012**, 100, 69.
11. Peng, K-Q.; Lee, S-T.; *Adv. Mater, Silicon Nanowires for Photovoltaic Solar Energy Conversion* **2011**, 23, 198.
12. National Renewable Energy Laboratory, "Best Research Cell Efficiencies," (acessado em 27/05/2012) <http://www.nrel.gov/ncpv/>
13. Hegedus, S. S.; Luque, A. (2003). Status, trends, challenges, and the bright future of solar electricity from photovoltaics. In Luque, A; Hegedus, S. S. (Eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (pp. 1-43). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
14. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl., Solar Cells Efficiency Tables (Version 37)*, **2011**; 19, 84.
15. Green, M. A. *J. Mater. Sci. Mater. Electron., Thin-Film Solar Cells: Review of Materials, Technologies and Commercial Status*, **2007** 18, S15.
16. Schmela, M.; Kruitmann, A. *Photon Int.* **2002**, 4, 38.
17. Schmela, M. *Photon Int.* **2003**, 1, 22.
18. Andersson, B. A. *Prog. Photovolt: Res. App., Materials Availability for Large-Scale Thin-Film Photovoltaics*, **2000**, 13, 61.
19. Kurtz, S.; Geisz, J. *Opt. Express, Multijunction solar cells for conversion of concentrated sunlight to electricity*, **2010**, 18, A73.
20. O'Regan, B.; Grätzel, M., *Nature, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, **1991** 353, 737.
21. Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. *Nature Photonics, The Renaissance of Dye-Sensitized Solar Cells*, **2012**, 6, 162.
22. Yella, A.; Lee, H-S.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W-G.; Yeh, C-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science, Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt(II/III) – Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency*, **2011**, 334, 629.

23. Almeida, L. C. P.; de Freitas, J. N.; Freitas, F. S.; Nogueira, A. F. Organic and Hybrid Solar Cells Based on Small Molecules, In Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology; Zang, L., Ed.; Springer-Verlag, London, **2011**; pp 57-114.
24. Heliatek GmbH, Heliatek sets new world record efficiency of 10.7 % for its organic tandem cell; (acessado em 25/05/2012) <http://www.heliatek.com/?p=1923&lang=en>
25. National Renewable Energy Laboratory, "Best Research Cell Efficiencies," (acessado em 10/06/2012) [http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVEff\(rev100921\).jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:PVEff(rev100921).jpg).
26. Pope, M.; Swenberg, C. *Electronic Processes in Organic Crystals*, **1982**, 1st ed., Oxford University Press.
27. Brütting, W. (Ed.) *Physics of Organic Semiconductors*, (**2005**) Wiley-VCH, Weinheim.
28. Hill, I. G.; Kahn, A.; Soos, Z. G.; J. Pascal Jr.; R.A., *Chem. Phys. Lett., Charge-Separation Energy in Films of π -Conjugated Organic Molecules*, **2000**, 327, 181.
29. Knupfer, M.; *Appl. Phys. A, Exciton Binding Energis in Organic Semiconductors*, **2003**, 77, 623.
30. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, **2005**, 8th ed., John Wiley & Sons.
31. Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett., Two-Layer Organic Photovoltaic Cell*, **1986**, 48, 183.
32. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science, Photoinduced Electron Transfer From a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*, **1992**, 258, 1474.
33. Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzatti, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Chem. Phys. Lett., Tracing Photoinduced Electron Transfer Process Conjugate Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction in Real Time*, **2001**, 340, 232.
34. Nogueira, A. F.; Montanari, I.; Nelson J.; Durrant, J. R.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *J. Phys. Chem. B, Charge Recombination in Conjugated Polymer/Fullerene Blended Films Studied by Transient Absorption Spectroscopy*, **2003**, 107, 1567.
35. Sun, S.; Sariciftci, N. S. *Organic photovoltaics : mechanisms, materials, and devices*, **2005**, Taylor & Francis, USA.
36. Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater., Conjugated Polymer Photovoltaic Cells*, **2004**, 16, 4533.
37. Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater.Res., Organic Solar Cells : An Overview*, **2004**, 19, 1924.
38. Thompson, B. C. ; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed., Polymer-Fullerene Composite Solar Cells*, **2008**, 47, 58.
39. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science, Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*, **1995**, 270, 1789.
40. Peet, J.; Senatore, M. L.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Adv. Mater., The Role of Processing in the Fabrication and Optimization of Plastic Solar Cells*, **2009**, 21, 1521.
41. Amb, C. M.; Chen, S.; Graham, K. R.; Subbiah, J.; Small, C. E.; So, F.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc., Dithienogermole As a Fused Electron Donor in Bulk Heterojunction Solar Cells*, **2011**, 133, 10062
42. Chu, T. Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J. R. Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc., Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%*, **2011**, 133, 4250
43. Service R. F., *Science, Outlook Brightens for Plastic Solar Cells*, **2011**, 332, 293

44. Nguyen, L. H.; Hoppe, H.; Erb, T.; Gunes, S.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater., Effects of Annealing on the Nanomorphology and Performance of Poly(alkylthiophene):Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*, **2007**, *17*, 1071
45. Sivula, K.; Luscombe, C. K.; Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc., Enhancing the Thermal Stability of Polythiophene:Fullerene Solar Cells by Decreasing Effective Polymer Regioregularity* **2006**, *128*, 13988.
46. Verploegen, E.; Mondal, R.; Bettinger, C. J.; Sok, S.; Toney, M. F.; Bao, Z. A. *Adv. Funct. Mater., Effects of Thermal Annealing Upon the Morphology of Polymer–Fullerene Blends*, **2010**, *20*, 3519.
47. Jo, J.; Kim, S. S.; Na, S. I.; Yu, B. K.; Kim, D. Y. *Adv. Funct. Mater., Time-Dependent Morphology Evolution by Annealing Processes on Polymer:Fullerene Blend Solar Cells*, **2009**, *19*, 866
48. Chen, L. M.; Hong, Z. R.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Mater., Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells*, **2009**, *21*, 1434.
49. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends*, **2005**, *4*, 864
50. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater., Efficiency Enhancement in Low-Bandgap Polymer Solar Cells by Processing With Alkane Dithiols*, **2007**, *6*, 497
51. Clarke, T. M.; Ballantyne, A. M.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Durrant, J. R. *Adv. Funct. Mater., Free Energy Control of Charge Photogeneration in Polythiophene/Fullerene Solar Cells: The Influence of Thermal Annealing on P3HT/PCBM Blends*, **2008**, *18*, 4029
52. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*, **2007**, *107*, 1324
53. Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; *Appl. Phys. Lett., 2.5% efficient organic plastic solar cells*, **2001**, *78*, 841
54. Martens, T.; D'Haen, J.; Munters, T.; Beelen, Z.; Goris, L.; Manca, J.; D'Olieslaeger, M.; Vanderzande, D.; De Schepper, L.; Andriessen, R. *Synth. Met., Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV:PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM*, **2003**, *138*, 243
55. Yang, X.; Loos, J. *Macromolecules, Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control*, **2007**, *40*, 1353
56. Brabec, C. J.; Heaney, M.; McCulloch, I.; Nelson, J.; *Chem. Soc. Rev., Influence of Blend Microstructure on Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Performance*, **2011**, *40*, 1185
57. Rider, D. A.; Worfolk, B. J.; Harris, K. D.; Lalany, A.; Shahbazi, K.; Fleischauer, M. D.; Brett, M. J.; Buriak, J. M. *Adv. Funct. Mater., Stable Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells Using a Cationic Polythiophene Modified PEDOT:PSS Cathodic Interface*, **2010**, *20*, 2404
58. Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem., Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives*, **1995**, *60*, 532
59. Krebs, F. C.; *Sol. Energ. Mat. Sol. C., Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques*, **2009**, *93*, 394
60. Lee, M. R.; Eckert, R. D.; Forberich, K.; Dennler, G.; Brabec, C. J.; Gaudiana, R. A.; *Science, Solar Power Wires Based on Organic Photovoltaic Materials*, **2009**, *324*, 232

61. Søndergaard, R.; Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C.; *Materials Today, Roll-to-Roll Fabrication of Polymer Solar Cells*, **2012**, *15*, 36
62. Decher, G.; Hong, J.D. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., Buildup Of Ultrathin Multilayer Films By a Self-Assembly Process .2. Consecutive Adsorption of Anionic And Cationic Bipolar Amphiphiles And Polyelectrolytes On Charged Surfaces*, **1991**, *95*, 1430
63. Decher, G.; Hong, J.D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films, Buildup of Ultrathin Multilayer Films by Self-Assembly Process: III. Consecutively Alternating Adsorption of Anionic and Cationic Polyelectrolytes on Charged Surfaces*, **1992**, *210*, 831
64. Decher, G.; Lvov, Y.; Schmitt, J. *Thin Solid Films, Proof of Multilayer Structural Organization in Self-Assembled Polycation-Polyanion Molecular Films*, **1994**, *244*, 772
65. Fendler, H. J. *Chem. Mater., Chemical Self-Assembly for Electronic Applications*, **2001**, *13*, 3196
66. Decher, G.; *Science, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites*, **1997**, *277*, 1232
67. Cheung, J.H.; Fou, A.F.; Rubner, M.F. *Thin Solid Films, Molecular Self-Assembly of Conducting Polymers*, **1994**, *244*, 985
68. Ferreira, M.; Rubner, M.F. *Macromolecules, Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 1. Layer-by-Layer Manipulation of Conjugated Polyions*, **1995**, *28*, 7107
69. Fou, A.C.; Rubner, M.F. *Macromolecules, Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 2. Layer-by-Layer Manipulation of In-Situ Polymerized p-Type Doped Conducting Polymers*, **1995**, *28*, 7115
70. Martinez, K. L. M. *Tese de doutorado* (University of Southern California), **2009**, p. 160
71. Ferreira, M.; Rubner, M.F.; Hsieh, B.R.; *MRS Symp. Proc., Luminescence Behavior of Self-Assembled Multilayer Heterostructures of Poly(phenylenevinylene)*, **1994**, *328*, 119.
72. Man, K. Y. K.; Wong, H. L.; Chan, W. K.; Kwong, C. Y.; Djuricic, A. B. *Chem. Mater., Efficient Photodetectors Fabricated From a Metal-Containing Conjugated Polymer by a Multilayer Deposition Process*, **2004**, *16*, 365
73. Durstock, M. F.; Spry, R. J.; Baur, J. W.; Taylor, B. E.; Chiang, L. Y. *J. Appl. Phys., Investigation of Electrostatic Self-Assembled As a Means To Fabricate And Interfacially Modify Polymer-Based Photovoltaic Devices*, **2003**, *94*, 3253
74. Durstock, M. F.; Taylor, B.; Spry, R. J.; Chiang, L.; Reulbach, S.; Heitfeld, K.; Baur, J. W. *Synth. Met., Electrostatic Self-Assembly As a Means To Create Organic Photovoltaic Devices*, **2001**, *116*, 373
75. Li, H.; Li, Y.; Zhai, J.; Cui, G.; Liu, H.; Xiao, S.; Liu, Y.; Lu, F.; Jiang, L.; Zhu, D. *Chem. Eur. J., Photocurrent Generation in Multilayer Self-Assembly Films Fabricated From Water-Soluble Poly(phenylene vinylene)*, **2003**, *9*, 6031-6038.
76. Mattoussi, H.; Rubner, M. F.; Zhou, F.; Kumar, J.; Tripathy, S. K.; Chiang, L. Y. *Appl. Phys. Lett., Photovoltaic Heterostructure Devices Made of Sequentially Adsorbed Poly(phenylene vinylene) and Functionalized C₆₀*, **2000**, *77*, 1540
77. Mwaura J.K.; Pinto M.R.; Witker D.; Ananthakrishnan N.; Schanze K. S.; Reynolds J.R. *Langmuir, Photovoltaic Cells Based on Sequentially Adsorbed Multilayers of Conjugated Poly(9p-Phenylene Ethynylene)s and a Water-Soluble Fullerene Derivative*, **2005**, *21*, 10119
78. Benten, H.; Ogawa, M.; Ohkita, H.; Ito, S. *Adv. Funct. Materials, Design of Multilayered Nanostructures and Donor-Acceptor Interfaces in Solution-Processed Thin-Film Organic Solar Cells*, **2008**, *18*, 1563

79. Chen, Q.; Worfolk, B. J.; Hauger, T. C.; Al-Atar, U.; Harris, K. D.; Buriak, J. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces, Finely Tailored Performance of Inverted Organic Photovoltaics through Layer-by-Layer Interfacial Engineering*, **2011**, 21, 3962
80. Worfolk, B. J.; Hauger, T. C.; Harris, K. D.; Rider, D. A.; Fordyce, J. A. M.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Buriak, J. M. *Adv. Energy Mat., Work Function Control of Interfacial Buffer Layers for Efficient and Air-Stable Inverted Low-Bandgap Organic Photovoltaics*, **2012**, 2, 361
81. Lu, F.; Li, Y.; Liu, H.; Zhuang, J.; Gan, L.; Zhu, D. *Synth. Met., Synthesis and Self-Assembled Fil Fabricated from Water-Soluble Poly(P-phenylene vinylene) and Fullerene Derivative*, **2005**, 153, 317
82. Petrella, A.; Tamborra, M.; Cosma, P.; Curri, M. L.; Striccoli, M.; Comparelli, R.; Agostiano, A. *Thin Solid Films, Photocurrent Generation in a CdS Nanocrystals/Poly[2-methoxy-5-(2'ethyl-xyloxy)phenylene vinylene] Electrochemical Cell*, **2008**, 516, 5010
83. Guldi, D. M.; Pellarini, F.; Prato, M.; Granito, C.; Troisi, L. *Nano Lett., Layer-by-Layer Construction of Nanostructured Porphyrin–Fullerene Electrodes*, **2002**, 2, 965
84. , da 83 pula para a 85)
85. West, W. *Proc. Vogel Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng., First Hundred Years of Spectral Sensitization*, **1974**, 18, 35
86. Wei, D.; Amaratunga, G. *Int. J. Electrochem. Sci., Photoelectrochemical Cell And Its Applications in Optoelectronics*, **2007**, 2, 897
87. Ellis, A. B.; Kaiser, S. W.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc., Visible Light To Electrical Energy Conversion. Stable Cadmium Sulfide And Cadmium Selenide Photoelectrodes In Aqueous Electrolytes*, **1976**, 98, 1635
88. Ellis, A. B.; Bolts, J. M.; Wrighton, M. S. *J. Electrochem. Soc., Characterization of n-Type Semiconducting Indium Phosphide Photoelectrodes: Stabilization to Photoanodic Dissolution In Aqueous Solutions of Telluride and Ditelluride Ions*, **1977**, 124, 1603
89. Hodes, G.; Manassen, J.; Cahen, D. *Nature, Photoelectrochemical energy conversion and storage using polycrystalline chalcogenide electrodes*, **1976**, 261, 403
90. Miller B.; Heller, A. *Nature, Semiconductor Liquid Junction Solar Cells Based On Anodic Sulfide Films*, **1976**, 262, 680
91. Iijima, S. *Nature, Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, **1991**, 354, 56
92. Herbst, M. H.; Macêdo, M. I. F.; Rocco, A. M. *Quim. Nova, Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de Uma Área Multidisciplinar*, **2004**, 27, 986
93. Terrones, M.; Jorio, A.; Endo, M.; Rao, A. M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Terrones, H.; Charlier, J.-C.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Materials Today, New Direction In Nanotube Science*, **2004**, 7, 30
94. Daenen, M. J. M.; de Fouw, R.; Hamers, B.; Jansen, P. G. A.; Shouteden, K.; Veld, M. A. J. Wondrous World of Carbon Nanotubes: “a review on current carbon nanotube technologies”. Disponível em <http://students.chem.tue.nl/ifp03> (acessado em 18/05/2012)
95. Chakraborty, G.; Gupta, K.; Rana, D.; Meikap, A. K. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes On Electrical Conductivity and Magnetoconductivity of Polyaniline*, **2012**, 3, 035015.
96. Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. B, Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes*, **2003**, 107, 13838.
97. Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C. *J. Phys. Chem. B, Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration*, **1997**, 101, 8839.

- 98.** Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Letters, Purification of Single-Wall Carbonnanotubes by Ultrasonically Assisted Filtration*, **1998**, 282, 429
- 99.** Liu, J.; Rinzler, A. G.; Dai, H.; Hafner, J. H.; Bradley, R. K.; Boul, P. J.; Lu, A.; Iverson, T.; Shelimov, K.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F.; Young-Seok Shon; Lee, T. R., Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Science* **1998**, Fullerene Pipes, 280, 1253.
- 100.** Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J. *Appl. Phys. Lett., Single-Wall Carbon Nanotube/Conjugated Polymer Photovoltaic Devices*, **2002**, 80, 112.
- 101.** Kymakis, E.; Koudoumas, E.; Franghiadakis, I.; Amaratunga, G. A. J. *J. Phys. D:Appl. Phys., Post-fabrication Annealing Effects In Polymer-Nanotube Photovoltaic Cells*, **2006**, 39, 1058.
- 102.** Lanzi, M.; Paganin, L.; Caretti, D. *Polymer, New Photoactive Oligo-and Poly-alkylthiophenes*, **2008**, 49, 4942.
- 103.** Ren, S.; Bernardi, M.; Lunt, R. R.; Bulović, V.; Grossman, J.; Gradecak, S. *Nano Lett. Toward Efficient Carbon Nanotube/P3HT Solar Cells: Active Layer Morphology, Electrical, and Optical Properties*, **2011**, 11, 5316.
- 104.** Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater., For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%*, **2010**, 22, E135.
- 105.** Cataldo, S.; Salice, P.; Menna, E.; Pignataro, B. *Energy Environ. Sci., Carbon Nanotubes And Organic Solar Cells*, **2012**, 5, 5919.
- 106.** de Freitas, J. N.; Conturbia, G.; Almeida, L. C. P.; Freitas, F. S.; Gonçalves, A. D.; Nogueira, A. F., *Incorporation of carbon nanotubes and inorganic nanoparticles into polymer solar cells: A review*, *Global J. Inorg. Chem.* **2011**, 2, 157.
- 107.** Kanai, Y.; Grossman, J. C. *Nano Lett., Role Of Semiconducting And Metallic Tubes in P3HT/Carbon-Nanotube Photovoltaic Heterojunction: Density Functional Theory Calculations*, **2008**, 8, 908.
- 108.** Chaudhary, S.; Lu, H.; Müller, A. M.; Bardeen, C. J.; Ozkan, M. *Nano Lett., Herarchical Placement And Associated Optoelectronic Impact Of Carbon Nanotubes In Polymer-Fullerene Solar Cells*, **2007**, 7, 1973.
- 109.** Berson, S.; de Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S.; Joussetme, B. *Adv. Funct. Mater., Elaboration of P3HT/CNT/PCBM Composites for Organic Photovoltaic Cells*, **2007**, 17, 3363.
- 110.** Ratier, B.; Nunzi, J. N.; Aldissi, M.; Krafta, T. M.; Buncel, E. *Polym Int., Organic Solar Cell Materials and Active Layer Designs—Improvements With Carbon Nanotubes: A Review*, **2012**, 61, 342
- 111.** Liu, L.; Stanchina, W. E.; Li, G. *Appl. Phys. Lett., Effects Of Semiconducting and Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes On Performance Of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells*, **2009**, 94, 233309.
- 112.** Stylianakis, M. M.; Kymakis, E. *Appl. Phys. Lett., Efficiency Enhancement Of Organic Photovoltaics By Addition Of Carbon Nanotubes Into Both Active And Hole Transport Layer*, **2012**, 100, 093301
- 113.** Kamat, P. V. *Nanotoday, Harvesting Photons With Carbon Nanotubes*, **2006**, 1, 20.
- 114.** Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Kamat, P.V. *Angew. Chem. Int. Edit., Stacked-Cup Carbon Nanotubes for Photoelectrochemical Solar Cells*, **2006**. 45, 755

- 115.** Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B, Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A Prompt Response to Visible-Light Irradiation*, **2004**, 108, 17015.
- 116.** Kongkanand, A.; Domínguez, R. M. Kamat, P. V. *Nano Lett., Single Wall Carbon Nanotube Scaffold for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons*, **2007**, 7, 676.
- 117.** Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B, Organized Assemblies of Single Wall Carbon Nanotubes and Porphyrin for Photochemical Solar Cells: Charge Injection from Excited Porphyrin Into Single-Wall Carbon Nanotubes*, **2006**, 110, 25477.
- 118.** Sgobba, V.; Troeger, A.; Cagnoli, R.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M.; Parenti, F.; Mucci, A.; Schenetti, L.; Guldi, D. M.; *J. Mater. Chem., Electrostatic Layer-by-Layer Construction and Characterization of Photoelectrochemical Solar Cells Based on Water Soluble Polythiophenes and Carbon Nanotubes* **2009**, 19, 4319.
- 119.** Kern, W. *Semiconductor International, Purifying Si and SiO₂ Surface With Hydrogen Peroxide*, **1984**, 7, 94
- 120.** Marletta, A.; Gonçalves, D.; Oliveira Jr., O. N.; Faria, R. M.; Guimarães, F. E. G. *Macromolecules, Highly Oriented Langmuir-Blodgett Films of Poly(p-Phenylenevinylene) Using a Long Chain Sulfonic Counterion*, **2002**, 33, 5886.
- 121.** Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3a edição, Springer, 2007.
- 122.** Kim, Y.; Choulis, S.; Nelson, J.; Bradley, D.; Cook, S.; Durrant, J.; *J. Mat. Sci., Composition And Annealing Effects in Polythiophene/Fullerene Solar Cells*, **2005**, 40, 1371.
- 123.** Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett., Exciton Diffusion And Dissociation In a Poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ Heterojunction Photovoltaic Cell*, **1996**, 68, 3120.
- 124.** Baur, J.W.; Rubner, M. F.; Reynolds, J. R.; Kim, S. *Langmuir, Förster Energy Transfer Studies of Polyelectrolyte Heterostructures Containing Conjugated Polymers: A Means To Estimate Layer Interpenetration*, **1999**, 15, 6460
- 125.** Wang, H. L.; McBranch, D. W.; Klimov, V. I.; Helgeson, R.; Wudl, F. *Chem. Phys. Lett., Controlled Unidirectional Energy Transfer In Luminescent Self-Assembled Conjugated Polymer Superlattices*, **1999**, 315, 173
- 126.** Cini, N.; Tulun, T.; Decher, G.; Ball, V. *J. Am. Chem. Soc., Step-by-Step Assembly of Self-Patterning Polyelectrolyte Films Violating (Almost) All Rules of Layer-by-Layer Deposition*, **2010**, 132, 8264
- 127.** Santos, M.J.L.; Giroto, E. M.; Nogueira, A. F. *Thin Solid Films, Photoelectrochemical Properties of Poly(terthiophene) Films Modified With a Fullerene Derivative*, **2006**, 515, 2644.
- 128.** Liu, L.; Li, G. *App. Phys. Lett., Electrical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes In Organic Solar Cells By Kelvin Probe Force Microscopy*, **2010**, 96, 083302.
- 129.** Huynh, W. U.; Dittmer, J.J.; Teclmariam, N.; Milliron, D.J.; Alivisatos, A.P. *Phys. Rev. B, Charge Transport in Hybrid Nanorod-Polymer Composite Photovoltaic Cells*, **2001**, 67, 115326.
- 130.** Petrella, A.; Tamborra, M.; Curri, M.L.; Cosma, P.; Striccoli, M.; Cozzoli, P.D.; Agostiano, A. *J. Phys. Chem. B, Colloidal TiO₂ Nanocrystals/MEH-PPV Nanocomposites: Photo(electro)chemical Study*, **2005**, 109, 1554.
- 131.** Narayan, K. S.; Manoy, G.; Nanda, J.; Sarma, D. D. *Appl. Phys. Lett., Dual Function Hybrid Polymer-Nanoparticle Devices*, **1999**, 74, 871.

- 132.** Almeida, L. C. P.; Zucolotto, V.; Domingues, R. A.; Atvars, T. D. Z.; Nogueira, A. F. *Photochem. Photobiol. Sci., Photoelectrochemical, Photophysical and Morphological Studies of Electrostatic Layer-by-Layer Thin Films Based On Poly(p-Phenylenevinylene) And Single-Walled Carbon Nanotubes*, **2011**, *10*, 1766.
- 133.** Hirsch, A.; Brettreich, M.; *Fullerenes Chemistry and Reactions*, 1st ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2005**.
- 134.** Powell, H. W.; Cozzi, F.; Moss, G. P.; Thilgen, C.; Hwu, J. R.; Yerin, A. *Pure Appl. Chem., Nomenclature for the C60-Ih and C70-D5h(6) fullerenes (IUPAC Recommendations 2002)*, **2002**, *74*, 629
- 135.** Kunsagi-Mate, S.; Szabo, K.; Bitter, I.; Nagy, G.; Kollar, L.; *Tetrahedron Lett., Complex Formation Between Water-Soluble Sulfonated Calixarenes And C60 Fullerene*, **2004**, *45*, 1390
- 136.** Troshin, P. A.; Lyubovskaya, R. N. *Russ. Chem. Rev., Organic Chemistry of Fullerenes: The Major Reactions, Types of Fullerene Derivatives and Prospects For Their Practical Use*, **2008**, *77*, 305
- 137.** Diederich, F.; Thilgen, C. *Science, Covalent Fullerene Chemistry*, **1996**, *271*, 317
- 138.** dos Santos, L. J.; Rocha, G. P.; Alves, R. B.; de Freitas, R. P. *Quim. Nova, Fullerene C60: Chemistry and Applications*, **2010**, *33*, 680
- 139.** Taylor, R.; *Chimie, Addition Reactions of Fullerenes*, **2006**, *9*, 982
- 140.** Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc., Addition of azomethine Ylides to C60: Synthesis, Characterization and Functionalization of Fullerene Pyrrolidines*, **1993**, *115*, 9798
- 141.** Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Synlett, The Addition of Azomethine Ylides to [60]fullerene Leading to Fulleropyrrolidines*, **2003**, 768.
- 142.** Prato, M.; Maggini, M., *Acc. Chem. Res., Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives*, **1998**, *31*, 519
- 143.** Bianco, A.; Da Ros, T.; Prato, M.; Toniolo, C. *J. Pept. Sci., Fullerene-Based Amino Acides and Peptides*, **2001**, *7*, 208
- 144.** Bagno, A.; Claeson, S.; Maggini, M.; Martini, M. L.; Prato, M.; Scorrano, G. *Chem. Eur. J., [60]Fullerene As A Substituent*, **2002**, *8*, 1015
- 145.** D'Souza, F.; Zandler, M. E.; Deviprasad, G. R., Kutner, W. J. *Phys. Chem. A, Acid-Base Properties of Fulleropyrrolidines: Experimental and Theoretical Investigations*, **2000**, *104*, 6887
- 146.** Wilson, S. R.; Schuster, D. I.; Nuber, B.; Meier, M. S.; Maggini, M.; Prato, M.; Taylor, R. *Full.: Chem., Phys. Technol., Organic Chemistry of Fullerenes*, **2000**, 91
- 147.** Zhang, X.; Willems, M.; Foote, C. S. *Tetrahedron Lett., 1,3-Dipolar Cycloaddition Of N-benzyl Azomethine Ylide to C60: Formation of a C60-Fused N-benzylpyrrolidine*, **1993**, *34*, 8187.
- 148.** Iyoda, M.; Sultana, F.; Komatsu, M. *Chem. Lett., Reactions of C60 With α -Silylamine Derivatives – Two Types of (3+2) Additions of Azomethine Ylides to C60*, **1995**, 1133.
- 149.** Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G. *Tetrahedron* **1996**, *Synthesis and Electrochemical Properties of Substitued Fulleropyrrolidines*, *52*, 5221.
- 150.** Shu, L.-H.; Wang, G.-W.; Wu, S.-H. *Tetrahedron Lett., 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction of [60]Fullerene and Imines of α -amino Acid Esters: Formation of Fullerene-Fused Proline Derivatives* **1995**, *36*, 3871.

- 151.** Komori, A.; Kubota, M.; Ishida, T.; Niwa, H.; Nogami, T.; *Tetrahedron Lett., Unusual Reactions of C60 With Aldehydes In The Presence of Aqueous Ammonia*, **1996**, 37, 4031
- 152.** Liou, K.-F.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun., Photoinduced Reactions of Tertiary Amines With [60]Fullerene, Addition of An α -C-H Bond of Amines to [60]Fullerene*, **1996**, 1423.
- 153.** Wu, S.-H.; Zhang, D.-W.; Wang, G.-W.; Shu, L.-H.; Wu, H.-M.; Xu, J.-F.; Lao, X.-F. *Synth. Commun., Photoinduced Reaction of [60]fullerene with Tertiary Amine: Synthesis of [60] Fulleropyrrolines* **1997**, 27, 2289.
- 154.** Frankevich, E.; Maruyama, Y.; Ogata, H. *Chem. Phys. Lett., Mobility of Charge Carriers in Vapor-Phase Grown C60 Single Crystal*, **1993**, 214, 39.
- 155.** Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; Palstra, T. T. M.; Hebard, A. F.; Fleming, R. M. *Appl. Phys. Lett., C60 Thin Films Transistors*, **1995**, 67, 121.
- 156.** Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett., Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions: Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells*, **1993**, 62, 585.
- 157.** Miller, B.; Rosamilia, J. M.; Dabbagh, G.; Tycko, R.; Haddon, R. C.; Muller, A. J.; Wilson, W.; Murphy, D. W.; Hebard, A. F. *J. Am. Chem. Soc., Photoelectrochemical Behavior of C60 Films*, **1991**, 113, 6291.
- 158.** Licht, S.; Khaselev, O.; Ramakrishnan, P. A.; Faiman, D.; Katz, E. A.; Shames, A.; Goren, S. *Sol. Energ. Mat. Sol. C., Fullerene Photoelectrochemical Solar Cells*, **1998**, 51, 9.
- 159.** Kamat, P. V.; Barazzouk, S.; Thomas, K. G.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B, Electrodeposition of C60 Cluster Aggregates on Nanostructured SnO2 Films for Enhanced Photocurrent Generation*, **2000**, 104, 4014.
- 160.** Mengesha, U.; Yohannes, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Photoelectrochemical Solar Energy Conversion Based On Blend Of Poly(3-hexylthiophene) And Fullerene*, **2006**, 90, 3508.
- 161.** Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V.; Murata, H. *Jpn. J. Appl. Phys., Fullerene-Based Supramolecular Nanoclusters With Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] For Light Energy Conversion*, **2008**, 47, 1223.
- 162.** Foote, C. S. *Top. Curr. Chem., Photophysical and Photochemical Properties of Fullerene* **1994**, 169, 347
- 163.** Leach, S.; Vervloet, M.; Despres, A.; Breheret, E.; Hare, J. P.; Dennis, T. J.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Chem. Phys., Electronic Spectra And Transitions of The Fullerene C60*, **1992**, 160, 451
- 164.** Ciubotaru, M.; Ptaszek, L.M.; Baker, G.A.; Baker, S.N.; Bright, F.V.; Schatz, D.G.; *J. Biol. Chem., RAG1-DNA Binding in V(D)J Recombination: SPecificity And DNA-Induced Conformational Changes Revealed By Fluorescence And CD Spectroscopy*, **2003**, 278, 5584.
- 165.** Lvov, Y.; Decher, G.; Mohwald, H. *Langmuir, Assembly, Structural Chracterization, and Thermal Behavior Of Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Films of Poly(vinyl sulfat) And Poly(allylamine)*, **1993**, 9, 481.
- 166.** Hotta, H.; Kang, S.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Imahori, H. *Effects of Fullerene Substituents on Structure and Photoelectrochemical Properties of Fullerene Nanoclusters Electrophoretically Deposited on Nanostructured SnO2 Electrodes*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 5700.
- 167.** Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Ingana's, O. *Appl. Phys.Lett.* **2004**, 84, 1609.

- 168.** Mauer, R.; Howard, I. A.; Laquai, F. J. *Phys. Chem. Lett.*, *Effect of Nongeminate Recombination on Fill Factor in Polythiophene/Methanofullerene Organic Solar Cells*, **2010**, *1*, 3500.
- 169.** Clarke, T. M.; Durrant, J. R. *Chem. Rev.*, *Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*, **2010**, *110*, 6736.
- 170.** Forrest, S. R. *MRS. Bulletin*, *The limits to organic photovoltaic cell efficiency*, **2005**, *30*, 28.
- 171.** Servaites, J. D.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Appl. Phys. Lett.*, *Practical efficiency limits in organic photovoltaic cells: Functional dependence of fill factor and external quantum efficiency*. **2009**, *95*, 163302.
- 172.** Baba, A.; Matsuzawa, T.; Sriwichai, S.; Ohdaira, Y.; Shinbo, K.; Kato, K.; Phanichphant, S.; Kaneko, F. *J. Phys. Chem. C*, *Enhanced Photocurrent Generation in Nanostructured Chromophore/Carbon Nanotube Hybrid Layer-by-Layer Multilayers*, **2010**, *114*, 14716.