

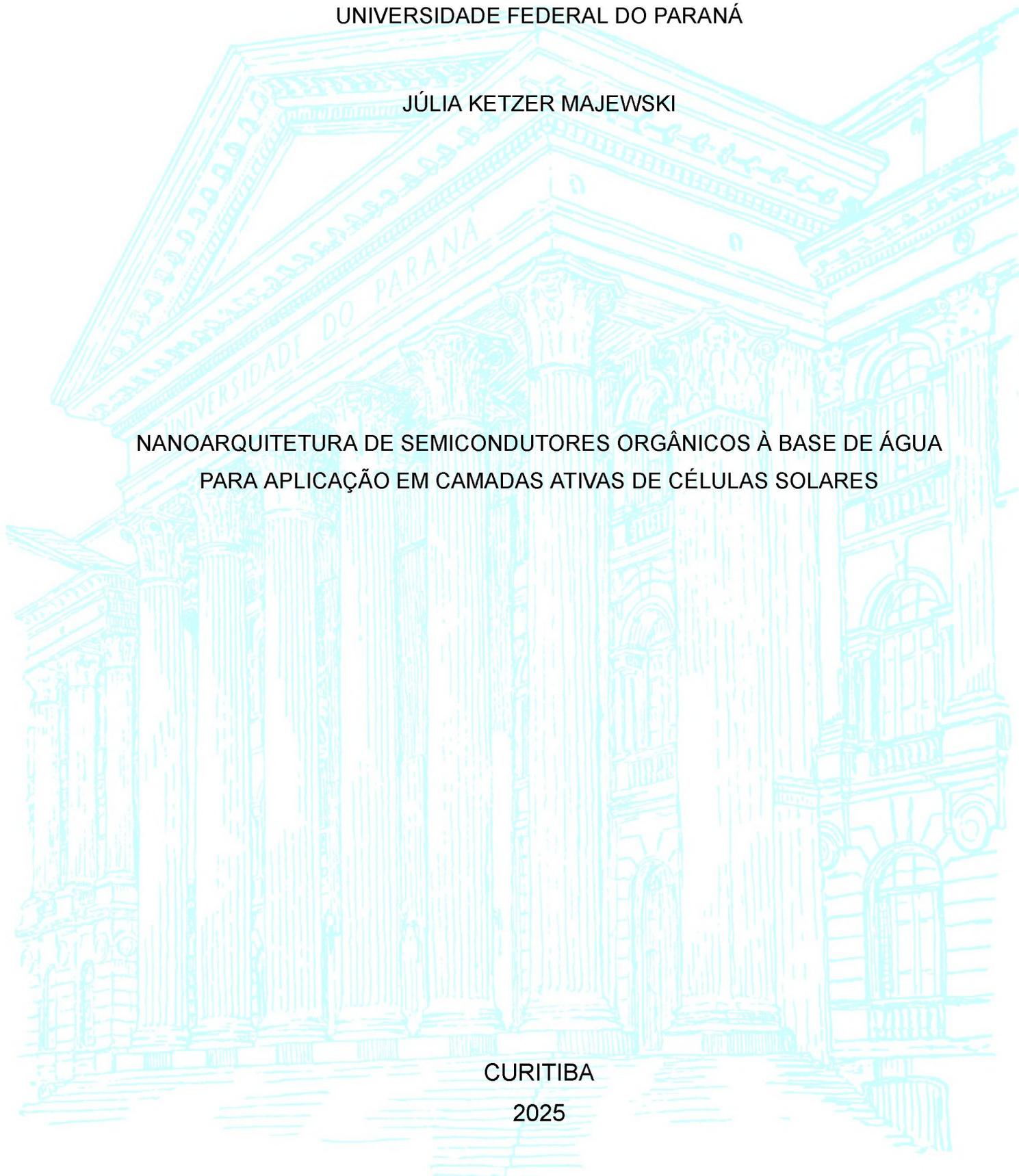
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÚLIA KETZER MAJEWSKI

NANOARQUITETURA DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS À BASE DE ÁGUA  
PARA APLICAÇÃO EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES

CURITIBA

2025



JÚLIA KETZER MAJEWSKI

NANOARQUITETURA DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS À BASE DE ÁGUA  
PARA APLICAÇÃO EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES

Dissertação apresentada como conclusão do Mestrado, do Programa de Pós Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profª Drª Lucimara Stolz Roman

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Majewski, Júlia Ketzer

Nanoarquitetura de semicondutores orgânicos à base de água para aplicação em camadas ativas de células solares. / Júlia Ketzer Majewski. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman

1. Nanopartículas. 2. Semicondutores. 3. Sistemas de energia fotovoltaica. 4. Células solares. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Roman. Lucimara Stolz. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

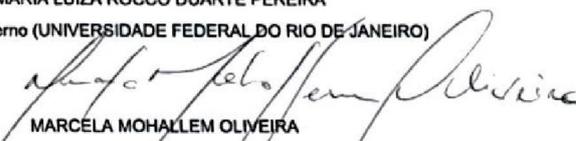
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de JÚLIA KETZER MAJEWSKI intitulada: "Nanoarquitetura de Semicondutores Orgânicos à Base de Água para Aplicação em Camadas Ativas de Células Solares", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2025.

  
LUCIMARA STOLZ ROMAN  
Presidente da Banca Examinadora

  
MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

  
MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

## AGRADECIMENTOS

À professora Lucimara Stolz Roman pela orientação e inspiração ao longo de toda minha graduação e mestrado.

À dra. Maiara Bassi Gobara pela coorientação e todos os ensinamentos dentro e fora do laboratório.

Aos professores Marlus Koehler e Guinther Kellermann por aceitarem participar da banca de qualificação.

Às professoras Marcela Mohallem e Maria Luiza Rocco por aceitarem participar da banca de defesa.

À minha família por todo o apoio sempre.

Aos colegas e amigos do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados pelos conselhos durante minha caminhada.

Aos colegas da Graduação e Pós Graduação por todos os momentos que vivemos durante esses anos.

Aos professores da graduação e pós graduação por todo o conhecimento repassado.

Às minhas amigas por estarem comigo em todos os momentos.

Ao grupo extensão por sempre serem meu porto seguro.

Aos grupos de química de materiais (GQM) e de biopolímeros e coloides (BIOPOL) da Universidade Federal do Paraná pela disponibilidade dos equipamentos.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pela disponibilidade e dedicação.

A Capes pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Dispersões de materiais semicondutores usados para a produção de fotovoltaicos orgânicos são comumente feitas à base de solventes orgânicos, como clorofórmio ou clorobenzeno que apresentam altos riscos à saúde e ao meio ambiente. Em maiores quantidades, esses solventes podem ser letais e exigem manuseio especializado, o que eleva os custos de produção nas fábricas. O objetivo principal deste estudo foi a síntese de nanopartículas doadoras, aceitadoras e doadoras:aceitadoras em dispersão estável em água, um solvente atóxico e ambientalmente amigável, adequadas para deposição de filmes fotovoltaicos. Esse trabalho comparou dois métodos de síntese de nanopartículas: por miniemulsão e reprecipitação, estudando também a variação de solventes e surfactantes, incluindo alternativas não comuns como o BCF e o GO. Este trabalho também comparou o desempenho de aceitadores de fulereno e não-fulereno nas soluções de nanopartículas e foram produzidos dispositivos fotovoltaicos orgânicos para avaliar o uso prático desses materiais como camadas ativas. A deposição dos filmes foi realizada com êxito por métodos como Drop Casting, Spin Coating, Blade Coating e Slot Die Coating, tanto em substratos de vidro quanto flexíveis, indicando a viabilidade de adaptação para impressão em rolo a rolo. A análise morfológica das deposições dos filmes de nanopartículas apresentou filmes de nanopartículas homogêneos e bem distribuídos pelos filmes por diversos métodos de deposição. Nanopartículas com diâmetros controlados de 6 nm a 100 nm foram obtidas e confirmadas pela técnica de DLS. As dispersões obtidas são altamente estáveis, com potenciais zeta atingindo -35 mV e algumas com mais de 3 anos de estabilidade. A caracterização óptica evidenciou a transferência de carga entre todos os materiais doadores e aceitadores dentro das nanoestruturas. As nanopartículas obtidas possuem alta estabilidade sob iluminação, temperatura e umidade, tanto em filmes como em dispositivos completos. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos fabricados com as nanopartículas à base de água mostraram parâmetros de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) promissores, confirmando a viabilidade dos materiais para aplicações.

**Palavras Chave:** Nanopartículas Poliméricas, Tinta Semicondutora Aquosa, Células Solares Orgânicas.

## ABSTRACT

Dispersions of semiconductor materials used for the production of organic photovoltaics are commonly based on organic solvents, such as chloroform or chlorobenzene, which pose significant health and environmental risks. In larger quantities, these solvents can be lethal and require specialized handling, increasing production costs in factories. The main objective of this study was the synthesis of donor, acceptor, and donor:acceptor nanoparticles in a stable water dispersion, a non-toxic and environmentally friendly solvent suitable for the deposition of photovoltaic films. This work compared two methods of nanoparticle synthesis: miniemulsion and reprecipitation, also studying variations in solvents and surfactants, including uncommon alternatives like BCF and GO. The study also compared the performance of fullerene and non-fullerene acceptors in nanoparticle solutions, and organic photovoltaic devices were produced to evaluate the practical use of these materials as active layers. The deposition of the films was successfully carried out using methods such as drop casting, spin coating, blade coating, and slot die coating, on both glass and flexible substrates, indicating the viability of adapting for roll-to-roll printing. The morphological analysis of the nanoparticle film deposits revealed homogeneous and well-distributed films obtained by various deposition methods. Nanoparticles with controlled diameters ranging from 6 nm to 100 nm were obtained and confirmed by DLS technique. The dispersions obtained are highly stable, with zeta potentials reaching -35 mV and some showing over 3 years of stability. Optical characterization demonstrated effective charge transfer between all donor and acceptor materials within the nanostructures. The nanoparticles obtained exhibit high stability under light, temperature, and humidity, both in films and in complete devices. The organic photovoltaic devices made with the water-based nanoparticles as the active layer showed promising open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ) and short-circuit current density ( $J_{sc}$ ) parameters, confirming the viability of the materials for practical applications.

**Keywords:** Polymer Nanoparticles, Water-Based Semiconductive Ink, Organic Solar Cells.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da agenda 2030 da ONU.....	24
Figura 2: Investimento em energias renováveis, mundo 2015 a 2023, adaptada de [3].....	25
Figura 3: Patentes do mundo em energias limpas e em energias fósseis, figura adaptada de [3].....	26
Figura 4: Divisão das patentes de energia do Brasil entre 2000 e 2023, figura adaptada de [3].....	27
Figura 5: Divisão das patentes no mundo, figura adaptada de [3].....	28
Figura 6: Divisão das patentes por tecnologia no Brasil e no mundo respectivamente, figura adaptada de [3].....	29
Figura 7: Produção de energia solar no Brasil em novembro de 2024, figura adaptada de [4]... 30	
Figura 8: Produção de energia por combustível no Brasil, figura adaptada de [4].....	31
Figura 9: Potencial de geração de energia solar no Brasil nos próximos 5 anos, apresentando o caso da previsão comum e da previsão acelerada, figura adaptada de [5].....	32
Figura 10: Gráfico da NREL apresentando recordes de eficiência de diversas tecnologias de fotovoltaicos, com destaque em tecnologias emergentes (em vermelho) e mostrando o recorde de eficiência de fotovoltaicos orgânicos em 2023, de 19,2%, figura adaptada de [8]... 33	
Figura 11: Foto e desenho esquemático da aplicação de fotovoltaicos orgânicos nas estações tubo de Curitiba, retirado de [9].....	35
Figura 12: Guia GSK de sustentabilidade de solventes, adaptado de [10].....	36
Figura 13: Gráfico apresentando os maiores valores de eficiência de conversão de potência (PCE) em função do valor obtido do guia de sustentabilidade GSK para diversos solventes comumente utilizados.....	37
Figura 14: Gráfico apresentando os recordes dos valores de eficiência de conversão de potência (PCE) e densidade de corrente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em nanopartículas em cada ano, onde C/S representa as nanopartículas produzidas com surfactante e S/S representa as nanopartículas produzidas sem surfactante.....	39
Figura 15: Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em monocamada, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, a cor rosa	

representa a camada ativa, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato..... 40

Figura 16: Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em heterojunção em bicamada, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, a cor rosa representa o material aceitador, a cor roxa representa o material doador, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato..... 41

Figura 17: a) Diagrama de bloco de materiais tipo-p e tipo-n e seus níveis de energia, b) Diagrama de bloco de uma junção p-n, ou aceptadores-doador (A-D) e seu nível de energia, onde BV representa a banda de valência e BC a banda de condução..... 42

Figura 18: a) Níveis de energia de materiais usados em uma célula fotovoltaica orgânica de bicamada, b) deslocamento e separação do par elétron-buraco (éxciton) no dispositivo..... 43

Figura 19: Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em heterojunção em volume, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, a cor rosa representa o material aceitador, a cor roxa representa o material doador, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato..... 44

Figura 20: Desenho esquemático representando as camadas de um OPV baseado em nanopartículas, onde temos em azul o substrato transparente, em verde o eletrodo transparente, em cinza o eletrodo metálico e em rosa a camada ativa de nanopartículas, que pode ser trabalhada de diversas formas a incluir os materiais aceitador e doador..... 45

Figura 21: Representação da organização de fases de nanopartículas com estrutura core-shell à esquerda onde temos representado em rosa o material aceitador e em roxo o polímero doador, e à direita a representação da alteração da morfologia do filme com esse processo, adaptado de [17]..... 46

Figura 22: Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico com intercamadas, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, o azul petróleo representa o ETL, a cor rosa representa a camada ativa, a cor azul representa o HTL, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato..... 47

Figura 23: Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em arquitetura invertida, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, o azul petróleo representa o ETL, a cor rosa representa a camada ativa, a cor azul representa o HTL, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato..... 48

Figura 24: Representação de um gráfico de uma curva  $I \times V$  e seus principais parâmetros, onde a linha contínua representa a curva obtida pelo dispositivo exposto à luz, e a linha pontilhada o dispositivo no escuro..... 50

Figura 25: Tabela com comparação de métodos de produção de nanopartículas e seus principais parâmetros, do melhor (laranja) ao pior (azul) e a relação dessas características com algumas aplicações, onde a escala de cores representa quão bom é o controle de cada

característica em cada método, sendo laranja ótimo, rosa bom, roxo razoável e azul ruim, adaptado de [16].....	52
Figura 26: Representação dos estágios da emulsão por ultrasonicação, adaptado de [16]..	56
<b>Figura 27: Representação dos mecanismos de estabilização das nanopartículas por EDL e surfactantes, e das partes hidrofóbicas e hidrofílicas de uma molécula de surfactante.....</b>	<b>59</b>
Figura 27: Representação das quatro categorias de surfactantes a) surfactante aniônico, b) surfactante catiônico, c) surfactante anfotérico e d) surfactante não iônico.....	60
Figura 28: Representação estrutural das moléculas de surfactantes comumente utilizados para a produção de nanopartículas, adaptado da referência [17].....	61
Figura 29: Representação tridimensional de uma micela.....	62
Figura 30: Formação das micelas em relação a CMC.....	62
Figura 31: Representação da transferência ao estado colapsado de polímeros conjugados durante a reprecipitação, adaptado de [51].....	64
<b>Figura 32: Ilustração esquemática das estruturas de nanopartículas puras, de um e multicomponentes. Figura adaptada de [17].....</b>	<b>66</b>
Figura 33: Diagrama esquemático da segregação interna de componentes durante a formação de estruturas core-shell, onde as cores rosa e laranja representando os materiais A e B nesse caso podem ser atribuídas aos materiais P3HT e PCBM respectivamente, por exemplo. Figura adaptada de [56].....	67
Figura 34: Desenho esquemático do desvio para o vermelho do espectro de absorção de soluções e filmes de nanopartículas orgânicas quando comparados aos materiais dissolvidos em solventes orgânicos.....	69
Figura 35: Desenho esquemático mostrando o aparecimento de novos picos secundários no espectro de absorção de filmes de nanopartículas orgânicas quando comparados às suas soluções em solventes orgânicos.....	70
Figura 36: Formula estrutural dos polímeros polietilenos cis e trans, adaptado de [67].....	71
Figura 37: Representação da hibridização do carbono na molécula de etileno. Adaptado de [67].....	72
Figura 38: Densidade de estados gaussianiana em função da energia de um semiconductor orgânico, onde $I_p$ é o potencial de ionização e $E_a$ é a afinidade eletrônica, adaptado de [67]... 73	73
Figura 39: Estrutura química e de bandas nas três formas de sólitons.....	74

Figura 40: Diagrama esquemático da estrutura de bandas do polaron elétron e do polaron buraco.....	75
Figura 41: Diagrama esquemático da estrutura de bandas de dois polarons e bipolarons.....	76
Figura 42: Esquema ilustrativo dos tipos de éxcitons: a) éxciton de Frenkel; b) éxciton de Wannier-Mott. Os círculos representam as unidades moleculares.....	77
Figura 43: Diagrama de Perrin-Jablonski. Figura adaptada da referência [72].....	78
Figura 44: Ilustração esquemática do quenching de fotoluminescência, onde na esquerda temos o processo de acoplamento e desacoplamento do quencher, e na direita temos um gráfico de fotoluminescência, onde a seta indica uma melhor eficiência de quenching com a diminuição dos picos representados.....	79
Figura 45: Representação estrutural do polímero de P3HT.....	80
Figura 46: Representação estrutural do polímero F8T2.....	80
Figura 47: Representação estrutural da organização dos átomos de carbono na molécula de C60.....	81
Figura 48: Representação estrutural da molécula de PCBM.....	82
Figura 49: Representação estrutural da molécula de PC71BM.....	82
Figura 50: Representação estrutural da molécula de ITIC.....	83
Figura 51: Representação estrutural da molécula de clorofórmio.....	84
Figura 52: Representação estrutural da molécula de tolueno.....	85
Figura 53: Representação estrutural da molécula de THF.....	85
Figura 54: Representação estrutural do óxido de grafeno.....	86
Figura 55: Análises de DLS e microscopias eletrônicas de varredura de diversas concentrações e pHs e suas representações de morfologia (reproduzido de [81]).....	87
Figura 56: Representação estrutural da molécula de BCF.....	88
Figura 57: Representação do método de deposição por drop casting.....	89
Figura 58: Representação do método de deposição por spin coating.....	89
Figura 59: Representação do método de deposição por Slot Die, onde a seta representa o movimento da mesa.....	90
Figura 60: Foto da impressora slot die do laboratório DiNE.....	91

Figura 61: Representação do método de deposição por Blade Coating, onde em azul temos o material a ser depositado e o cilindro representando a lâmina.....	91
Figura 62: Foto do equipamento de Blade Coating.....	92
Figura 59: Representação da estrutura de um espectrofotômetro, retirado da referência [86]...	93
Figura 60: Representação da estrutura do fluorímetro, retirado da referência [87].....	94
Figura 61: Representação da estrutura do microscópio eletrônico de varredura, retirado da referência [89].....	95
Figura 62: Representação do canal da amostra para cálculo da condutividade.....	96
Figura 63: Esquema representando a medida por espectroscopia raman [90].....	97
Figura 64: representação de como são realizadas as medidas de tamanho de partículas utilizando o DLS, adaptado de referência [91].....	98
Figura 65: a) Solução contendo o polímero e o solvente orgânico, b) solução contendo água e surfactante e c) mistura das duas soluções e formando gotas e surfactante excedente.....	99
Figura 66: a) Solução em água e solvente orgânico com gotas e surfactante excedente e b) solução com pequenas gotículas e o surfactante excedente após a sonicação de alta potência.....	100
Figura 67: a) Solução em água e solvente orgânico com nanopartículas e surfactante excedente e b) solução com nanopartículas em água e surfactante excedente após a evaporação do solvente orgânico.....	100
Figura 68: a) Solução em água de nanopartículas e surfactante excedente e b) solução de nanopartículas após a filtragem do surfactante excedente.....	101
Figura 69: Representação dos materiais precursores para a síntese por reprecipitação, a) polímero dissolvido em solvente orgânico, b) água.....	103
Figura 70: a) nanopartículas em meio de água com solvente orgânico, b) nanopartículas em água.....	103
Figura 71: MEV das nanopartículas de P3HT por reprecipitação com solução inicial de 3 mg/ml em THF, depositadas no vidro.....	109
Figura 72: Foto das soluções logo após o processo de produção (à direita) e após passagem pelo filtro individual (à esquerda).....	110
Figura 73: Foto das soluções obtidas de P3HT:GO a partir das concentrações iniciais de 3 mg/ml e 0,5 mg/ml respectivamente de P3HT em THF.....	111

Figura 74: Nanopartículas de P3HT:GO partindo da solução de 0,5 mg/ml de P3HT em THF, depositadas por slot die em vidro. As figuras (a) e (b) representam diferentes magnificações da mesma amostra.....	111
Figura 75: Nanopartículas de P3HT:GO partindo da solução de 3 mg/ml de P3HT em THF, depositadas por slot die em vidro, onde (a), (b) e (c) representam diferentes magnificações da mesa imagem.....	112
Figura 76: MEV das nanopartículas de P3HT por reprecipitação com solução inicial de 0,5 mg/ml em THF, depositadas no vidro.....	113
Figura 77: MEV das amostras de nanopartículas de P3HT com GO.....	114
Figura 78: Espectroscopia Raman das nanopartículas de P3HT:GO, da solução de P3HT utilizada e da solução de GO utilizada.....	114
Figura 79: Sinal de deconvolução do espectro Raman, mostrando as bandas D e G características do óxido de grafeno, obtida a partir do espectro obtido para a amostra GO.	115
Figura 80: Foto dos filmes de nanopartículas de a) P3HT e b) P3HT:PCBM depositadas em acetato com tratamento de superfície.....	116
Figura 81: Foto do filme de nanopartículas de P3HT em água depositados por slot-die em acetato.....	116
Figura 82: Fotos dos filmes das nanopartículas de a) P3HT sem tratamento de superfície, b) P3HT com tratamento de superfície, c) P3HT:PCBM sem tratamento de superfície e d) P3HT:PCBM com tratamento de superfície.....	117
Figura 83: MEV das nanopartículas de P3HT depositadas por slot die com tratamento de superfície de plasma no vidro.....	118
Figura 84: MEV das nanopartículas de P3HT depositadas por slot die com tratamento de superfície de plasma no acetato.....	118
Figura 85: Medidas de absorção dos filmes de nanopartículas de P3HT e de um filme fino de P3HT somente solubilizado no solvente orgânico para comparação.....	119
Figura 86: Medidas de absorção dos filmes de nanopartículas de P3HT:PCBM e de um filme fino de P3HT:PCBM somente solubilizado no solvente orgânico para comparação.....	120
Figura 87: Medidas de fotoluminescência das amostras de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM.....	121
Figura 88: Gráfico obtido pelas espectroscopias Raman das amostras produzidas por drop casting de P3HT, nanopartículas de P3HT e nanopartículas de P3HT:PCBM.....	122
Figura 89: MEV da amostra de nanopartículas de P3HT produzidas por drop casting próximo a uma ranhura.....	123

Figura 90: MEV das nanopartículas de P3HT depositadas por slot die.....	124
Figura 91: MEV das amostras de nanopartículas de P3HT:PCBM depositadas por slot die.....	125
Figura 92: Histograma representando a distribuição de diâmetros das nanopartículas de P3HT considerando a média de 29 análises.....	125
Figura 93: Foto do dispositivo produzido por Slot Die Coating mostrando sua alta transparência.....	126
Figura 94: Foto do dispositivo preparado por Slot Die Coating após ser separado e medido, onde a parte da esquerda foi medida instantaneamente e a da direita foi degradada.....	127
Figura 95: Gráfico das curvas de JxV obtidas a partir dos dispositivos, onde em verde e laranja temos os dispositivos iniciais de nanopartículas de P3HT e somente o P3HT em solvente orgânico respectivamente, e em azul e rosa temos os dispositivos degradados por 1h de nanopartículas e somente em solvente orgânico respectivamente.....	127
Figura 96: Foto das soluções e filmes depositados por blade coating das nanopartículas a base de água por reprecipitação com 3 mg/ml de F8T2, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente em THF.....	129
Figura 97: Gráfico obtido pela espectroscopia de UV-VIS para a transmitância dos filmes de nanopartículas de F8T2, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC obtidos pelo blade-coating.....	130
Figura 98: Absorção obtida para os filmes de nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC.....	130
Figura 99: Fotoluminescência das nanopartículas de F8T2.....	131
Figura 100: Foto da solução de nanopartículas de F8T2 ao ser iluminada com luz ultravioleta, apresentando a cor característica verde.....	132
Figura 101: Fotoluminescência das nanopartículas doadoras e das blendas.....	133
Figura 102: Foto das soluções obtidas de nanopartículas de F8T2 com concentração inicial de a) 16,5 mg/ml e b) 0,5 mg/ml.....	134
Figura 103: Microscopia óptica com aumento de aproximadamente 300x dos filmes produzidos partindo das soluções de 16,5 mg/ml e 0,5 mg/ml iniciais de nanopartículas de F8T2, mostrando a distribuição de nanopartículas nas duas amostras.....	135
Figura 104: Resultados obtidos partindo da solução de 3 mg/ml de F8T2 em THF, a) foto da solução obtida, b) microscopia óptica das nanopartículas obtidas com aproximadamente 300x de aumento, c) microscopia eletrônica de varredura panorâmica da amostra, d) microscopia eletrônica de varredura mostrando os aglomerados na amostra e e) microscopia eletrônica de varredura focando no fundo da amostra.....	136
Figura 105: Resultados obtidos a partir da produção de nanopartículas de F8T2 por reprecipitação partindo da solução de 3 mg/ml em clorofórmio. a) foto da solução obtida, b)	

microscopia óptica com aumento de aproximadamente 300x, c) microscopia eletrônica de varredura panorâmica da amostra e d) microscopia eletrônica de varredura focando nos aglomerados.....	137
Figura 106: resultados obtidos para a síntese de nanopartículas de F8T2 em água partindo da solução de 3 mg/ml em tolueno, a) foto da solução obtida, b) microscopia óptica com aproximadamente 300x de aumento, c) microscopia eletrônica de varredura apresentando uma panorâmica da amostra e d) microscopia eletrônica de varredura com maior aumento em um ponto da amostra.....	139
Figura 107: Foto das dispersões de nanopartículas a base de água por reprecipitação com 3 mg/ml a base de toluol de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente.....	140
Figura 108: a) Resultados obtidos para dispositivos fotovoltaicos de nanopartículas de F8T2:PCBM partindo de 3 mg/ml em THF com variações na produção, e b) foto de um dos dispositivos obtidos.....	141
Figura 109: Histograma mostrando a distribuição de diâmetros das nanopartículas de F8T2:PCBM partindo de 3 mg/ml em THF com 1 ml em 5 minutos na sonicação de banho após 6 meses de armazenamento.....	142
Figura 110: Foto dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos de nanopartículas de F8T2:ITIC, de F8T2:PCBM e de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente, produzidos por Blade Coating... 143	
Figura 111: Gráfico obtido a partir das medidas de IxV dos dispositivos de nanopartículas por reprecipitação de F8T2:PCBM, F8T2:ITIC.....	144
Figura 112: Gráfico obtido a partir das medidas de IxV dos dispositivos de nanopartículas por reprecipitação de F8T2:PCBM, F8T2:ITIC e de F8T2:ITIC e F8T2:PCBM.....	144
Figura 113: Foto das soluções de nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente, antes dos processos de diálise, que atingiram concentrações finais de 60 mg/ml.....	146
Figura 114: Histogramas das distribuições de diâmetros das nanopartículas obtidas a partir da medida de DLS para as nanopartículas de a) F8T2:PCBM e b) F8T2:ITIC com variações de concentrações de surfactante, onde o valor representado por XS na legenda indica X mg/ml de surfactante.....	147
Figura 115: Histogramas das distribuições de diâmetros das nanopartículas obtidas a partir da medida de DLS para as nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC com variações de concentrações de surfactante, onde a) 1 mg/ml, b) 2 mg/ml e c) 5 mg/ml.....	147
Figura 116: Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com 5 mg/ml de surfactante de (a,b) F8T2:ITIC e (c,d) F8T2:PCBM.....	149
Figura 117: Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com 2 mg/ml de	

surfactante de (a,b) F8T2:ITIC e (c,d) F8T2:PCBM.....	150
Figura 118: Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com 1 mg/ml de surfactante de (a,b) F8T2:ITIC e (c,d) F8T2:PCBM.....	151
Figura 119: Representação esquemática da formação de nanobowls e nanodonuts a partir da atração eletrostática do surfactante e sua possível organização core-shell.....	152
Figura 120: Foto dos dispositivos fotovoltaicos obtidos com as nanopartículas por miniemulsão baseadas em blendas com F8T2, a) F8T2:ITIC, b) F8T2:PCBM e c) F8T2:ITIC@F8T2:PCBM.....	153
Figura 121: Gráfico dos resultados obtidos para os dispositivos de nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC por miniemulsão.....	153
Figura 122: Gráfico dos resultados obtidos para os dispositivos de nanopartículas de F8T2:ITIC, F8T2:PCBM e F8T2:PCBM@F8T2:ITIC por miniemulsão.....	154
Figura 123: Representação esquemática do possível acoplamento entre as estruturas toroidais de F8T2:ITIC e as esféricas de F8T2:PCBM.....	155
Figura 124: Gráfico referente a medida de IPCE dos dispositivos fotovoltaicos de nanopartículas de F8T2:ITIC e F8T2:PCBM.....	156
Figura 125: Gráfico apresentando as medidas normalizadas dos picos de absorção das amostras de F8T2 em clorofórmio, F8T2 em nanopartículas por miniemulsão e reprecipitação quando expostas a luz e quando armazenadas no escuro.....	157
Figura 126: Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas partindo da solução de 3 mg/ml de F8T2 em clorofórmio assistida com o BCF.....	158
Figura 127: Espectro de absorbância normalizado para filmes finos de F8T2 feitos somente com o solvente orgânico clorofórmio (rosa), e nanoparticulado por miniemulsão (amarelo), e por reprecipitação sem (em vermelho) e com a molécula de BCF (laranja).....	159
Figura 128: Aumento do gráfico obtido na figura 127 na região de 420 a 520 nm para uma melhor observação do comportamento dos principais picos obtidos para as amostras de F8T2.....	160
Figura 129: Espectros de fotoluminescência normalizados para os filmes finos de F8T2 em solvente orgânico, nanoparticulado por miniemulsão, nanoparticulado por reprecipitação com e sem a molécula de BCF.....	162
Figura 130: Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas partindo da solução de 3mg/ml de F8T2 em THF assistida com o BCF.....	163
Figura 131: Espectro de absorbância normalizado para filmes finos de F8T2 feitos por reprecipitação partindo do solvente orgânico THF sem (azul claro) e com (azul escuro) a	

molécula de BCF.....	164
Figura 132: Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas partindo da solução de 3mg/ml de F8T2 em tolueno assistida com o BCF.....	165
Figura 133: Espectro de absorbância normalizada para filmes finos de F8T2 feitos por reprecipitação partindo do solvente orgânico toluol sem (rosa claro) e com (rosa escuro) a molécula de BCF.....	166
Figura 134: Espectro de absorbância normalizado para filmes finos de F8T2 feitos por reprecipitação partindo dos solventes orgânicos clorofórmio, toluol e THF sem e com a molécula de BCF.....	167
Figura 135: Resultados obtidos com a medida de fotoluminescência das nanopartículas de F8T2 após degradação de 2h, a) sem o BCF e b) com o BCF em diversos solventes, onde a letra D na legenda dos gráficos indicam os espectros obtidos para as amostras após o período de degradação.....	168

## SUMÁRIO

<b>1. APRESENTAÇÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
<b>3. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>26</b>
3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	26
3.1.1 Energias renováveis.....	26
3.1.2 Energia solar.....	28
3.1.3 Projeções de energia no Brasil.....	33
3.1.4 Energia solar orgânica.....	35
3.2 FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS.....	36
3.2.1 Classificação quanto às camadas.....	41
3.2.1.1 Monocamada.....	41
3.2.1.2 Heterojunção em bicamada.....	42
3.2.1.3 Heterojunção de volume.....	45
3.2.1.4 OPVs de Nanopartículas.....	46
3.2.1.5 Intercamadas.....	48
3.2.1.6 Células de Arquitetura Invertida.....	49
3.2.2 Princípio de operação.....	50
3.2.3 Caracterização de OPVs.....	51
3.3 NANOPARTÍCULAS.....	52
3.3.1 Produção pelo método de miniemulsão.....	56
3.3.2 Estabilidade e surfactantes.....	59
3.3.3 Produção pelo método de reprecipitação.....	65
3.3.4 Estrutura de Nanopartículas Orgânicas.....	67

3.3.5 Comportamento óptico de Nanopartículas Orgânicas.....	70
3.4 MATERIAIS.....	72
3.4.1 Polímeros semicondutores.....	72
3.4.1.1 P3HT.....	81
3.4.1.2 F8T2.....	82
3.4.2 Aceitadores fulerenos.....	83
3.4.2.1 C60.....	83
3.4.2.2 PCBM.....	83
3.4.2.3 PC71BM.....	84
3.4.3 Aceitadores não fulerenos.....	85
3.4.3.1 ITIC.....	85
3.4.4 Solventes.....	86
3.4.4.1 Cloroformio (CF).....	86
3.4.4.2 Tolueno (TL).....	86
3.4.4.3 Tetrahidrofurano (THF).....	87
3.4.5 Óxido de grafeno.....	88
3.4.6 BCF.....	90
3.5 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO.....	90
3.5.1 Drop Casting.....	90
3.5.2 Spin Coating.....	91
3.5.3 Slot Die Coating.....	92
3.5.4 Blade Coating.....	93
3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	94
3.6.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV VIS).....	94
3.6.2 Fotoluminescência (PL).....	95
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	96

3.6.4 Análise Elétrica.....	98
3.6.5 Eficiência Quântica Externa (IPCE).....	99
3.6.7 Espectroscopia Raman.....	99
3.6.8 Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	99
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>101</b>
4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR MINIEMULSÃO.....	101
4.1.1 Nanopartículas de P3HT e P3HT:PC61BM.....	103
4.1.2 Nanopartículas de F8T2, F8T2:PC71BM e F8T2:ITIC.....	103
4.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS COM GO POR MINIEMULSÃO.....	104
4.2.1 P3HT:GO em Cloroformio (CF).....	104
4.2.2 P3HT:GO em Tolueno (TL).....	104
4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR REPRECIPITAÇÃO.....	104
4.3.1 Nanopartículas de F8T2 em THF.....	106
4.3.2 Nanopartículas de F8T2 em Clorofórmio.....	106
4.3.3 Nanopartículas de F8T2 em Tolueno.....	106
4.3.4 Nanopartículas de F8T2 com BCF.....	106
4.3.5 Nanopartículas de P3HT:GO em THF.....	107
4.4 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO.....	108
4.4.1 Drop Casting.....	108
4.4.2 Spin Coating.....	108
4.4.3 Blade Coating.....	109
4.4.4 Slot Die Coating.....	109
4.5 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE.....	109
4.5.1 Tratamento de plasma.....	109
4.5.2 Tratamento de luz UV.....	109
4.6 PRODUÇÃO DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	110

4.6.1 Dispositivos fotovoltaicos de arquitetura tradicional.....	110
4.6.2 Dispositivos fotovoltaicos de arquitetura invertida.....	110
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>111</b>
5.1 NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM P3HT.....	111
5.1.1 Nanopartículas de P3HT por reprecipitação.....	111
5.1.1.1 Nanopartículas por reprecipitação de P3HT em THF.....	111
5.1.1.2 Nanopartículas por reprecipitação de P3HT:GO em THF.....	111
5.1.2 Nanopartículas de P3HT por miniemulsão.....	115
5.1.2.1 Nanopartículas por miniemulsão de P3HT:GO em tolueno.....	115
5.1.2.2 Deposição de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM por Slot Die Coating.....	118
5.1.2.3 Nanopartículas por miniemulsão de P3HT e P3HT:PCBM.....	121
5.1.2.4 Dispositivos de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM.....	128
5.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM F8T2.....	130
5.2.1 Nanopartículas de F8T2, F8T2:PC71BM e F8T2:ITIC por reprecipitação.....	130
5.2.1.1 Variações de concentração na reprecipitação.....	135
5.2.1.2 Variação de solventes na reprecipitação.....	137
5.2.1.3 Variações de sonicação na síntese por reprecipitação.....	142
5.2.1.4 Dispositivos de nanopartículas produzidas por reprecipitação.....	144
5.2.2 Síntese de nanopartículas de F8T2, F8T2:PC71BM e F8T2:ITIC por miniemulsão.....	148
5.2.2.1 Variação de surfactante na miniemulsão de nanopartículas baseadas em F8T2.....	148
5.2.2.2 Dispositivos de nanopartículas produzidas por miniemulsão.....	154
5.2.3 Estabilidade das soluções de nanopartículas de F8T2.....	158
5.3 Síntese de nanopartículas de F8T2 por reprecipitação assistida com BCF.....	160
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>172</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>173</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>174</b>



## 1. APRESENTAÇÃO

Com o rápido aumento da demanda energética, e a diminuição em recursos fósseis, a busca por fontes renováveis de energia vêm sendo um foco de diversos setores. Dentre elas, destaca-se a energia solar, que possui grande potencial de produção devido a alta potência emitida pelo sol que pode ser convertida em corrente elétrica. A tecnologia de produção de energia solar por fotovoltaicos orgânicos apresenta uma forma de produção renovável, limpa e sustentável, utilizando em seus princípios materiais orgânicos e tendo o potencial de ser mais barata, semi flexível, semi transparente e leve. As soluções de materiais semicondutores usados para a produção de fotovoltaicos orgânicos são comumente feitas à base de solventes orgânicos, como clorofórmio ou clorobenzeno, que apresentam altos riscos à saúde e ao meio ambiente. Solventes orgânicos em maiores quantidades podem ser letais e exigem manuseio especializado, o que eleva os custos de produção nas fábricas.

O objetivo principal deste estudo foi a síntese de nanopartículas doadoras, aceitadoras e doadoras:aceitadoras em suspensão estável em água, um solvente atóxico e ambientalmente amigável, adequadas para deposição de filmes fotovoltaicos. Este trabalho também comparou o desempenho de aceitadores de fulereno e não-fulereno nas soluções de nanopartículas e foram produzidos dispositivos fotovoltaicos orgânicos para avaliar o uso prático desses materiais como camadas ativas. Foram também produzidas nanopartículas pelo método de miniemulsão e reprecipitação, com variações de solventes. As nanopartículas dos materiais doadores e aceitadores, e também as nanopartículas com ambos os materiais combinados dentro da mesma nanoestrutura foram produzidas e estabilizadas com sucesso. A deposição dos filmes foi realizada com êxito por métodos como drop casting, spin coating, blade coating e slot-die coating, tanto em substratos de vidro quanto flexíveis, como acetato, indicando a viabilidade de adaptação para impressão em rolo a rolo. A análise morfológica das deposições dos filmes de nanopartículas apresentou nanopartículas maiores com 100 nm e menores de até 6 nm, enquanto a

caracterização óptica evidenciou a transferência de carga eficaz entre os materiais doador e aceitador dentro das nanoestruturas. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos fabricados com as nanopartículas à base de água como camada ativa mostraram parâmetros de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) promissores, confirmando a viabilidade dos materiais para aplicações práticas.

Para uma maior organização do trabalho, os resultados foram divididos em três grandes grupos, primeiramente os resultados referentes às nanopartículas baseadas em P3HT (e subdividido nos dois métodos de síntese, por reprecipitação e miniemulsão respectivamente), em seguida os resultados referentes às nanopartículas baseadas em F8T2 (também novamente dividido entre os dois métodos de síntese), e por último os resultados referentes às nanopartículas contendo a adição da molécula de BCF.

Esse estudo foi desenvolvido no período de março de 2023 a março de 2025 no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) localizado na Universidade Federal do Paraná, no Programa de Pós-Graduação em Física, sob a orientação da prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucimara Stolz Roman. A bolsa de estudos foi subsidiada pela CAPES.

## 2. OBJETIVOS

Realizar a síntese e caracterização de nanopartículas de materiais semicondutores orgânicos dispersos em água, suas deposições por diversos métodos de revestimento e a produção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as nanopartículas de P3HT, F8T2, P3HT:PCBM, F8T2:PCBM E F8T2:ITIC dispersas em água, estudando diversas proporções e concentrações para o materiais propostos e suas interações.
- Estudar as sínteses de nanopartículas por miniemulsão e reprecipitação, variando diversos parâmetros em ambas rotas de síntese
- Estudar o uso e impacto da concentração e variação dos surfactantes nas sínteses de nanopartículas, além do uso de materiais não convencionais como surfactantes e a possibilidade de sínteses sem surfactantes.
- Depositar filmes homogêneos e contínuos de nanopartículas por blade coating em vidro para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.
- Depositar nanopartículas à base de água por slot die coating em vidro e acetato, formando filmes homogêneos e reproduzíveis.
- Realizar a caracterização química, óptica e morfológica das nanopartículas e dos filmes produzidos, com suas diversas variações em materiais, rotas de síntese, parâmetros de produção, e métodos de deposição.
- Produzir dispositivos fotovoltaicos com nanopartículas a base de água como camada ativa utilizando diversos métodos de revestimento incluindo spin coating, blade coating e slot die coating.
- Comparação do uso de materiais aceitadores fulerenos e não fulerenos como aceitadores em nanopartículas e seus efeitos em sua morfologia.
- Avaliar a possibilidade do uso da molécula de BCF como um aditivo a nanopartículas e suas possíveis vantagens.

### 3. INTRODUÇÃO

#### 3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

##### 3.1.1 Energias renováveis

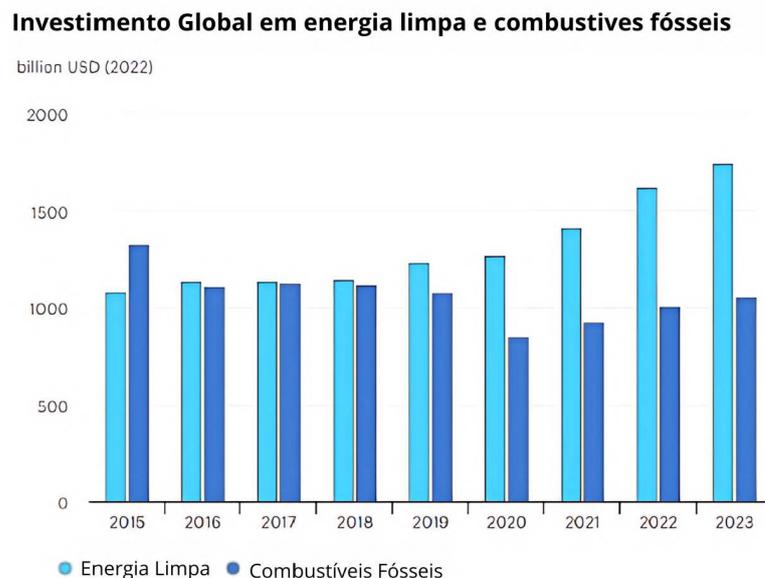
A importância das energias renováveis tem se tornado cada vez mais aparente à medida que temos um maior foco nas mudanças climáticas e mais estudos sobre os danos causados por fontes de energias não renováveis e não sustentáveis [1]. O desenvolvimento de energias renováveis engloba diversos objetivos do desenvolvimento sustentável da agenda 2030 da ONU, representados na figura 1, como os objetivos 4, 7, 9, 11 e 12, por exemplo. As emissões de gases de efeito estufa são um dos maiores contribuintes para alterações climáticas e aquecimento global, e o uso de energias renováveis pode ajudar a reduzir essas emissões. Além disso, também contribuem com a diminuição da poluição atmosférica e não dependem de recursos finitos, sendo menos propensas a crises devido a esgotamentos por desastres naturais ou problemas geopolíticos, por exemplo [2].



**Figura 1:** Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da agenda 2030 da ONU.

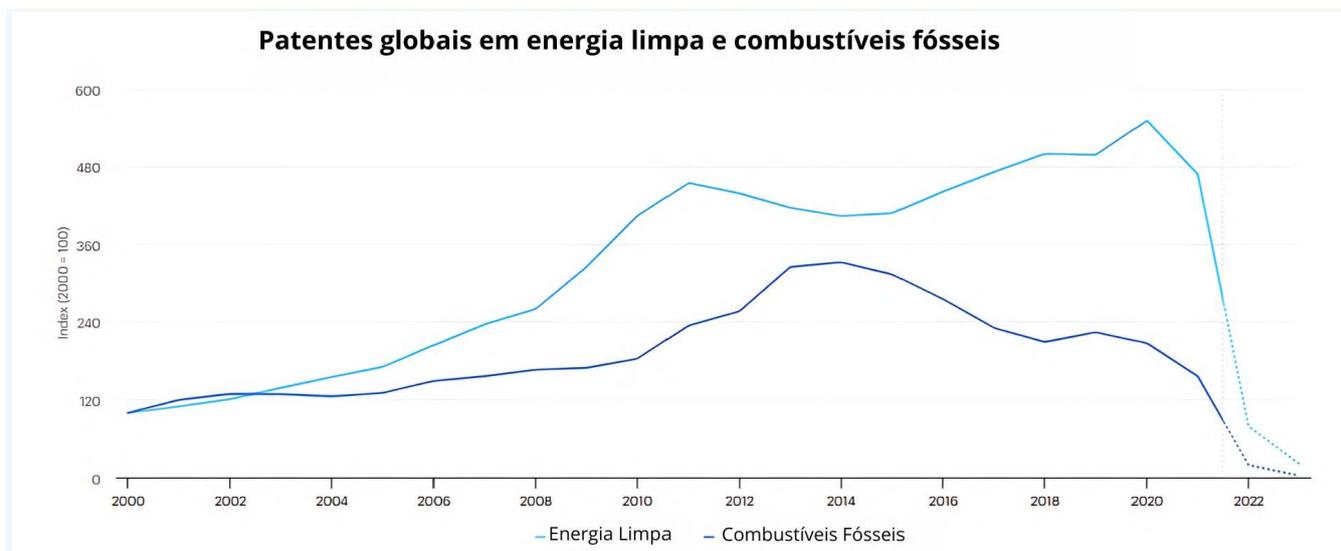
No mundo, a capacidade de produção de energias renováveis atingiu 507 GW em 2023, valor quase 50% maior que em 2022, sendo liderado principalmente pela China, que teve uma expansão de 116% de seu mercado para energia solar. Nos EUA a expansão é acelerada devido ao IRA (*US Inflation Reduction Act*), enquanto na União Europeia temos diversas políticas de incentivo à descarbonização. Na Índia, diversas políticas progressivas financiam a energia renovável. Na América Latina diversas políticas apoiam a transição para energias renováveis. A expansão de energia renovável também se acelera no Oriente Médio e no norte da África, com muitas políticas de incentivo que tiram vantagem da competitividade de custo de energias como fotovoltaica e eólica principalmente. Embora a capacidade de energias renováveis tenha aumentado rápido na África Subsaariana, essa região ainda apresenta uma performance baixa considerando a potencial disponibilidade de recursos [3 a 5].

O investimento mundial anual em energias limpas teve um aumento de 24% entre 2021 e 2023, comparado com um aumento de 15% de investimento em energias fósseis ao longo do mesmo período, como apresentado na figura 2, que mostra a inversão do investimento em combustíveis fósseis para fontes de energia limpas.



**Figura 2:** Investimento em energias renováveis, mundo 2015 a 2023, adaptada de [3].

Além dos crescentes investimentos, a quantidade de patentes publicadas relacionadas a energias limpas em comparação às patentes relacionadas à energias fósseis também cresceu no mundo, tendo um grande pico em 2020, como é possível ver na figura 3.



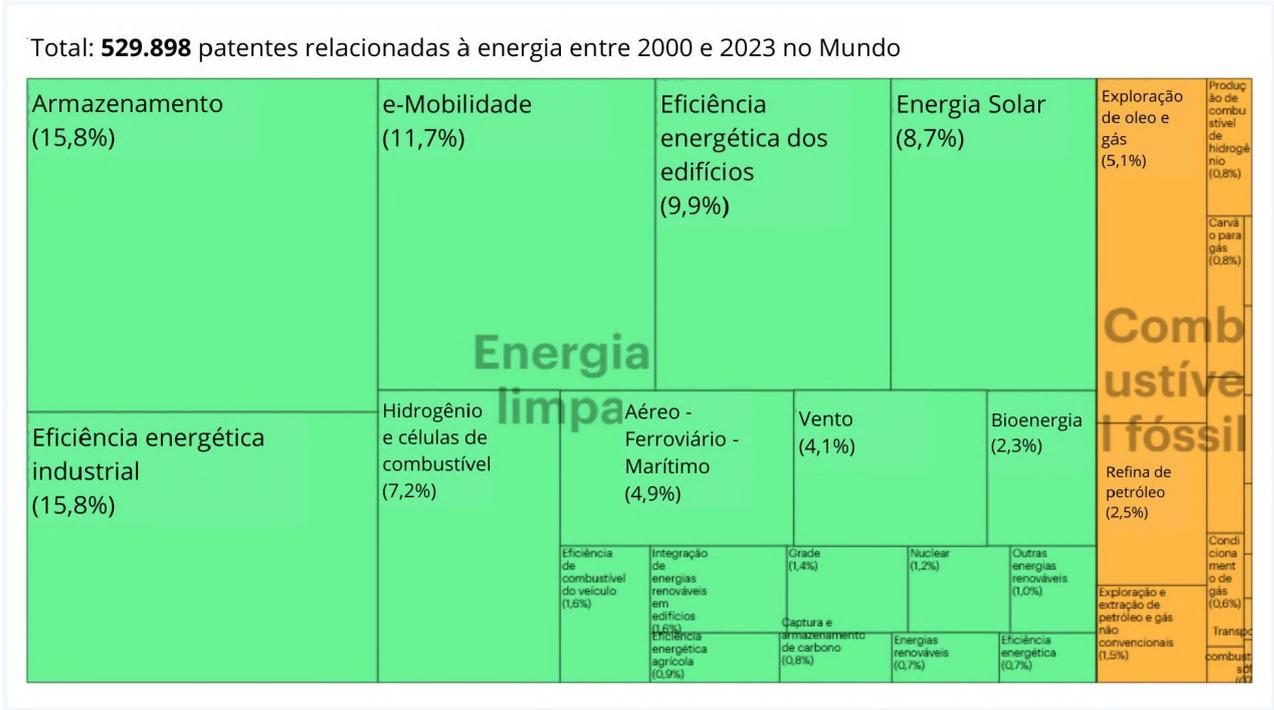
**Figura 3:** Patentes do mundo em energias limpas e em energias fósseis, figura adaptada de [3].

Com os crescentes investimentos financeiros e também o aumento na quantidade de patentes sendo publicadas relativas a energias de fontes renováveis, é possível ver que esse é um campo de pesquisa muito promissor que tende a continuar crescendo nos próximos anos.

### 3.1.2 Energia solar

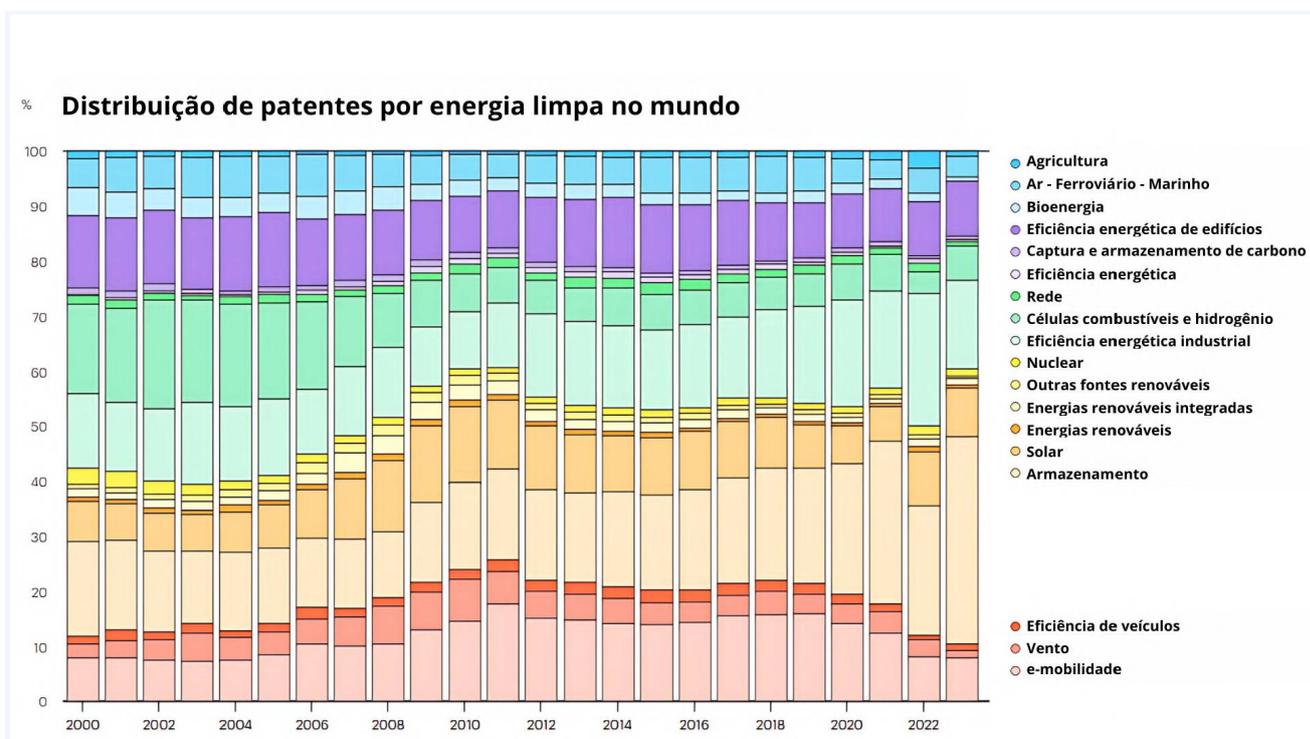
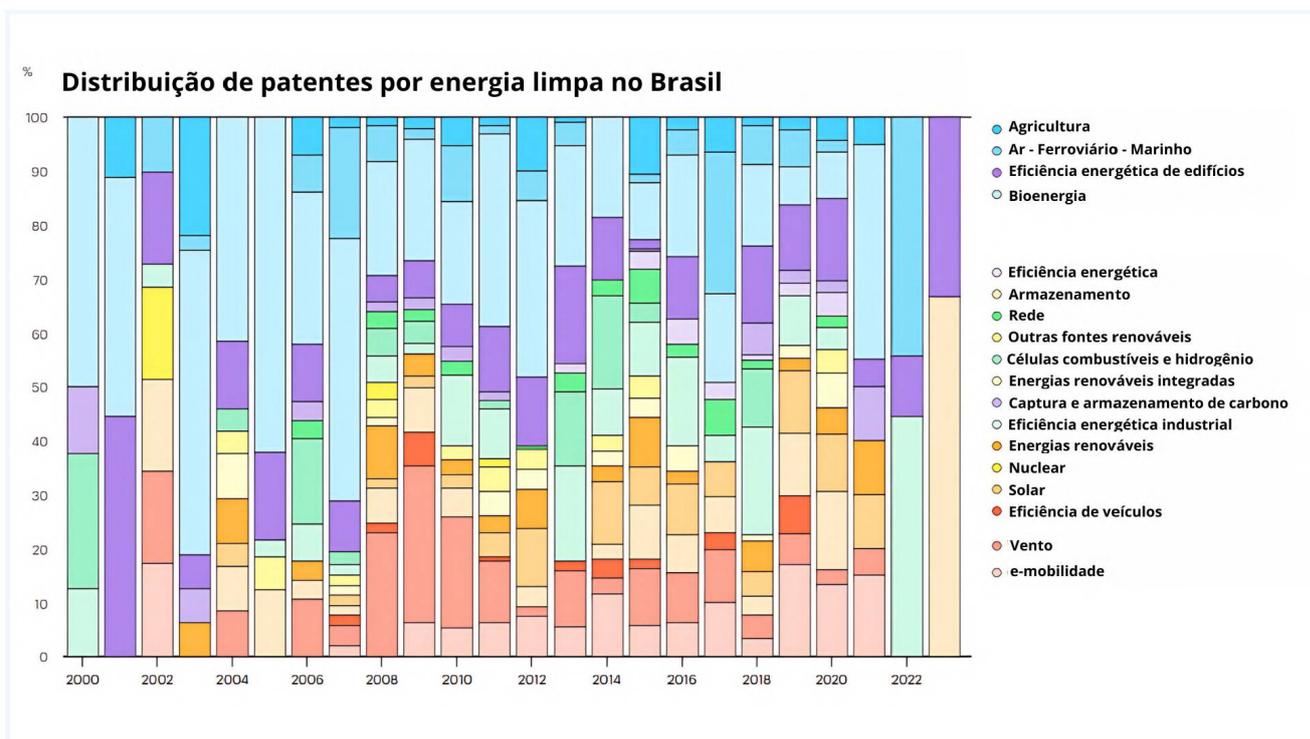
O aproveitamento da energia solar é considerado uma das possibilidades de fontes de energia renovável mais promissora. O sol fornece cerca de 120000 TW/ano de potência para a superfície da Terra, o que representa aproximadamente 6000 vezes o consumo anual do mundo. A energia solar é uma forma de energia limpa e renovável, que pode ser utilizada de diversas formas, incluindo aquecimento, iluminação e geração de energia comparada com outras formas de produção de energia. Também possui uma instalação e manutenção relativamente fáceis, que permite sua instalação em áreas urbanas ou rurais [6].





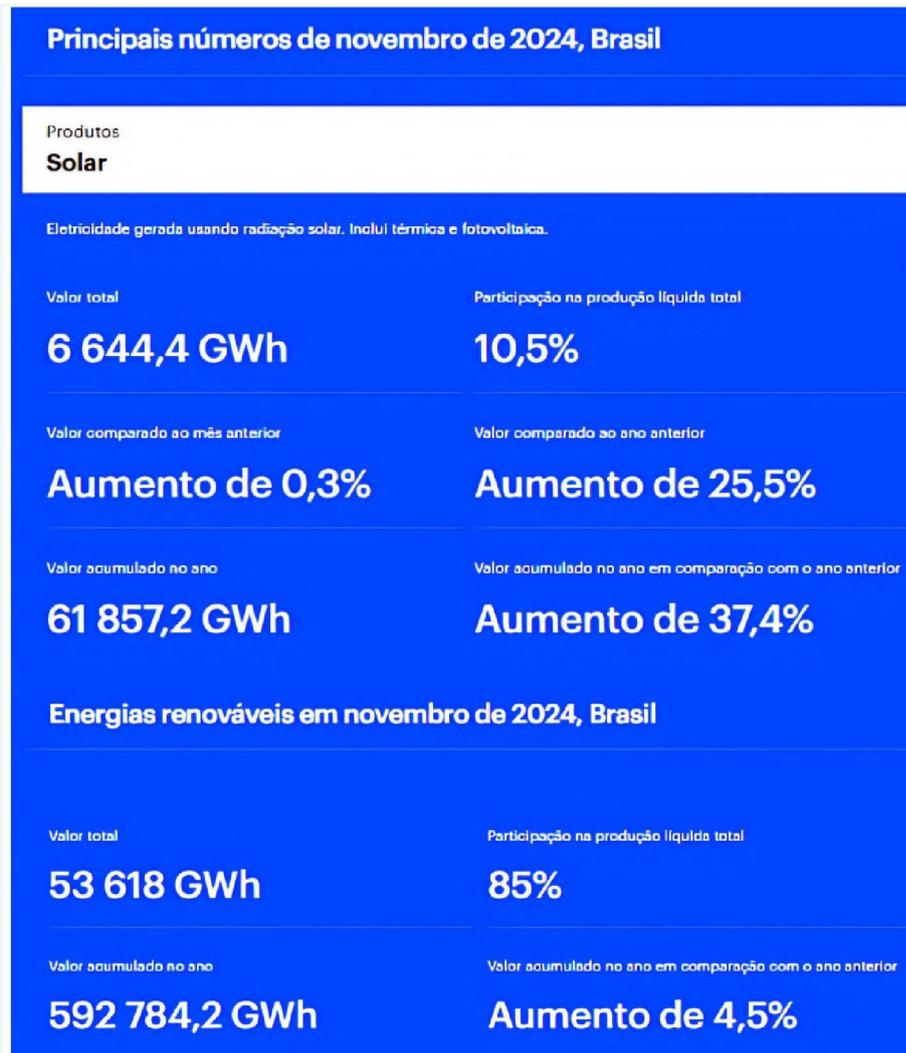
**Figura 5:** Divisão das patentes no mundo, figura adaptada de [3].

Ao olharmos o quadro que representa a divisão dessas patentes por tecnologia no Brasil e no mundo, na figura 6 é possível ver que no Brasil essa distribuição varia muito ao longo dos anos. Porém as patentes em energia solar, sempre presentes, apresentam valores próximos a 10% nos últimos anos. No mundo é possível ver que os valores para tecnologias solares também se mantém estável em torno de 10% ao longo dos últimos anos, mostrando que embora o Brasil esteja abaixo da média em produção mundial de patentes relacionadas a energia, a produção relacionada a energia solar acompanha a proporção média do mundo.

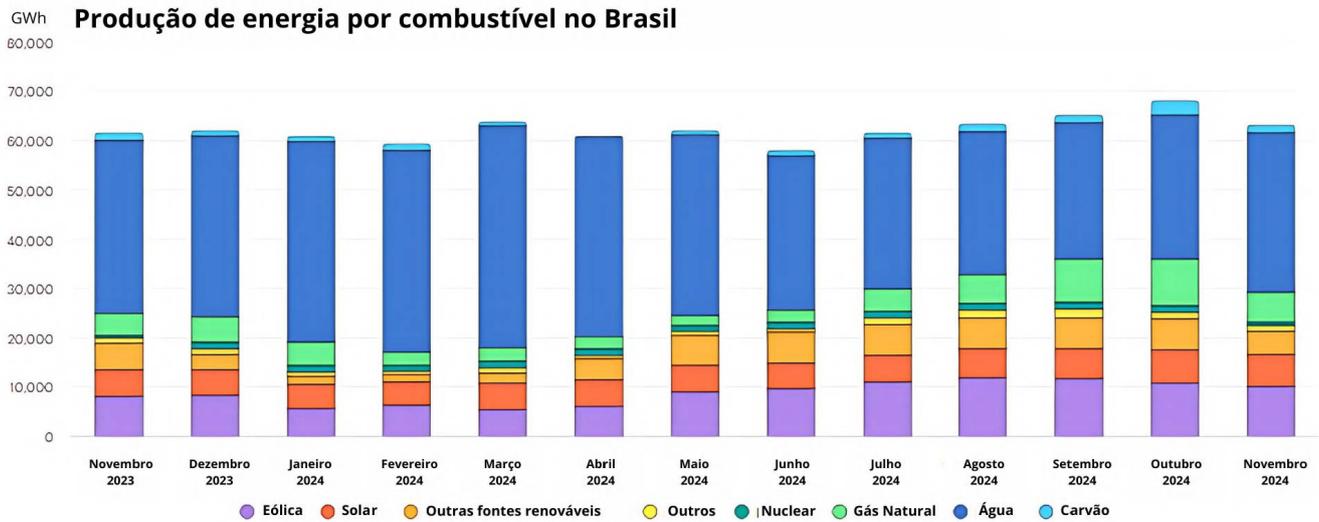


**Figura 6:** Divisão das patentes por tecnologia no Brasil e no mundo respectivamente, figura adaptada de [3].

Quando olhamos mais atentamente a produção de energia solar no Brasil apresentada na figura 7, vemos um grande crescimento (37% de aumento entre 2023 e 2024), que se repete ao longo dos anos (68,8% de 2022 a 2023 e 79% entre 2021 e 2022 por exemplo [4]).



**Figura 7:** Produção de energia solar no Brasil em novembro de 2024, figura adaptada de [4].

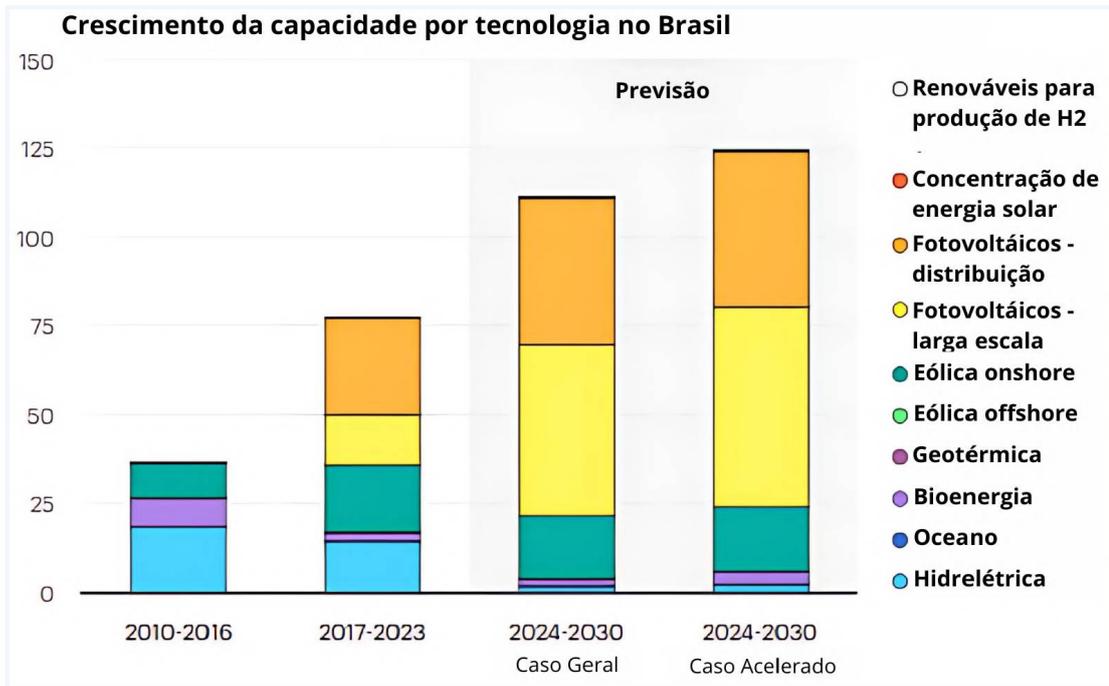


**Figura 8:** Produção de energia por combustível no Brasil, figura adaptada de [4].

A crescente produção de energia por fonte de energia solar no Brasil, como é possível ver na figura 8, é o reflexo de diversos investimentos e políticas públicas para incentivar esse setor. Essa crescente produção também é um grande incentivo para o desenvolvimento de novas tecnologias que possam possivelmente ser ainda mais acessíveis e rentáveis.

### 3.1.3 Projeções de energia no Brasil

O Brasil possui um grande potencial de geração de energias renováveis. Atualmente as energias renováveis representam 88% da geração de energia no Brasil, mas possui potencial de chegar a 96% em 2028, como é possível ver na figura 9 [5]. Para comparação, atualmente temos 29% da geração sendo renovável no mundo com o potencial de chegar a 42% em 2028. A projeção é de que 110 GW de capacidade renovável serão adicionados pelo Brasil nesse período, liderados pela energia solar (82%), quase dobrando o crescimento do último período de 5 anos [5]. Essa projeção é especialmente alta devido à contínua demanda de recursos fotovoltaicos apesar da eliminação progressiva de incentivos, e a alta demanda do mercado.

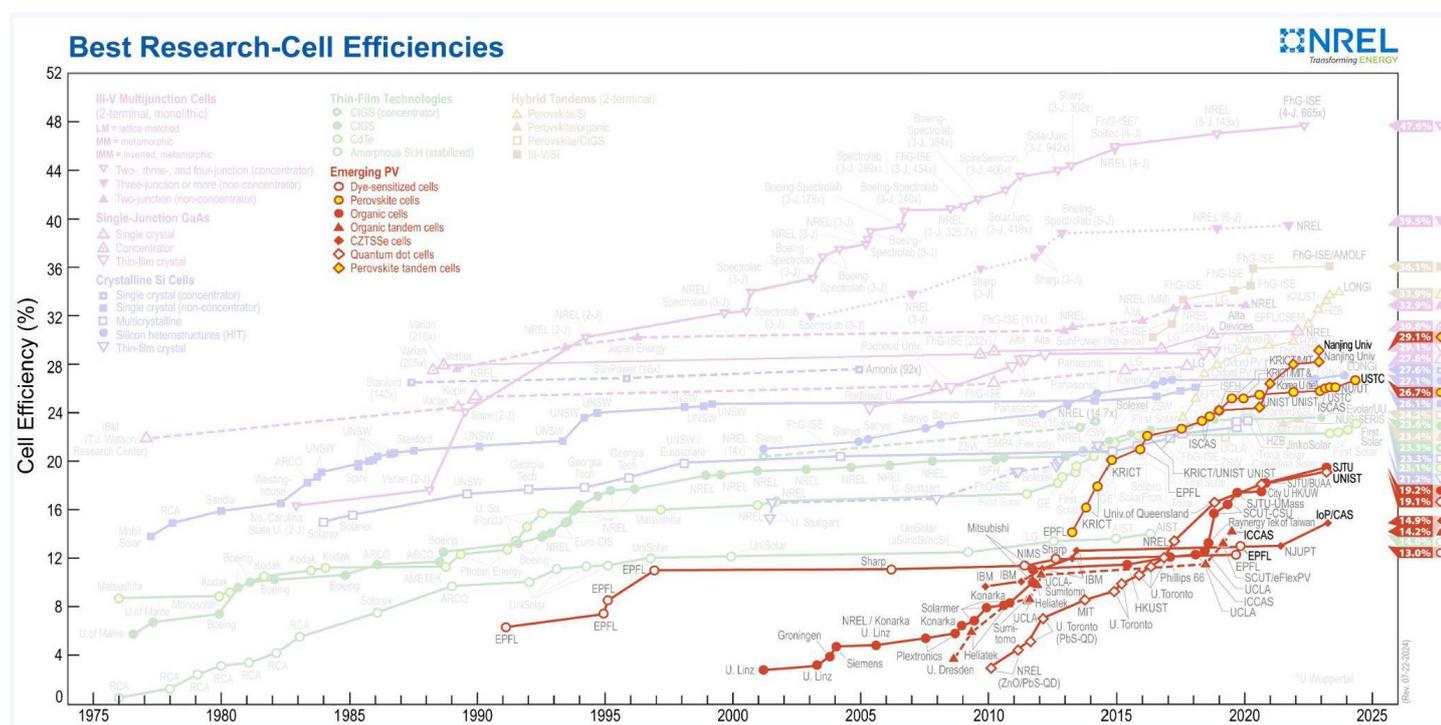


**Figura 9:** Potencial de geração de energia solar no Brasil nos próximos 5 anos, apresentando o caso da previsão comum e da previsão acelerada, figura adaptada de [5].

As maiores dificuldades do mercado de energia solar do Brasil incluem dificuldades na integração dos sistemas, uma vez que o crescente mercado aumenta as filas de ligação do sistema na rede de distribuição e prolonga os prazos de execução dos projetos. No entanto, novos projetos para linhas de transmissão de alta tensão entraram em execução em 2023 com outros projetos agendados para 2024, que possuem previsão de conclusão dentro do período de 5 anos. Caso esses projetos sejam completados a tempo, essas linhas podem facilitar o acesso a transmissão e facilitar novas expansões. Além disso, a crescente procura de eletricidade poderia levar a maiores volumes de projetos, o que apoiaria a futura demanda de energias renováveis. Caso esses critérios sejam cumpridos, o país passa da previsão comum para a previsão acelerada, que aumentaria ainda mais, em 10%, a previsão de produção de energias renováveis do Brasil [5].

### 3.1.4 Energia solar orgânica

As células fotovoltaicas de silício são as mais comuns atualmente, podendo ser cristalinas ou policristalinas. Elas são altamente eficientes e duráveis porém podem possuir altos custos para sua produção. As células fotovoltaicas orgânicas são uma tecnologia recente, a base de polímeros semicondutores, que podem ser mais leves, mais baratas, flexíveis e semi transparentes. Em comparação com as células solares de silício, no momento elas possuem valores mais baixos de eficiência, como é possível ver na figura 10, e menores tempos de vida. Apesar dessas limitações, diversos estudos e investimentos têm sido feitos em relação às células solares orgânicas, que possuem um grande potencial no futuro da energia solar mundial [7].



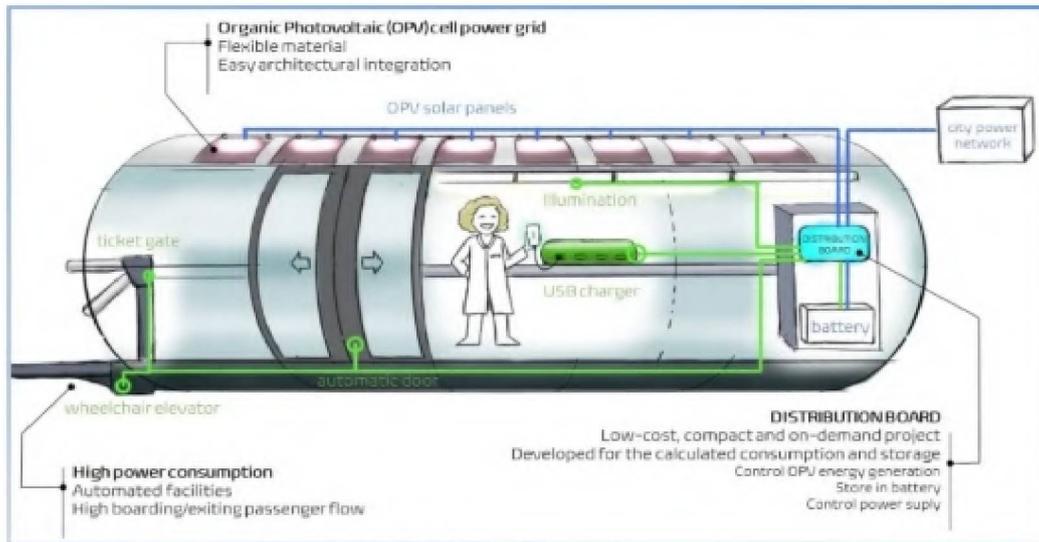
**Figura 10:** Gráfico da NREL apresentando recordes de eficiência de diversas tecnologias de fotovoltaicos, com destaque em tecnologias emergentes (em vermelho) e mostrando o recorde de eficiência de fotovoltaicos orgânicos em 2023, de 19,2%, figura adaptada de [8].

Além das dificuldades em relação a eficiências e tempo de vida, os semicondutores orgânicos utilizados como camada ativa dos fotovoltaicos orgânicos, em geral precisam de

solventes tóxicos para serem solubilizados. Esses solventes, além de serem danosos ao meio ambiente, podem também elevar os custos das fábricas, visto que precisam de profissionais com alto grau de especialização para manuseá-los. A partir disso também surgem estudos em produção de fotovoltaicos orgânicos a base de solventes menos tóxicos e danosos, ou até mesmo à base de água, que seria o solvente mais amigável ao meio ambiente e menos tóxico.

### 3.2 FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Dentre as diversas tecnologias para a produção de energia solar temos os fotovoltaicos orgânicos, comumente abreviados para OPVs (do inglês *organic photovoltaics*) ou OSC (do inglês *organic solar cells*). Normalmente quando pensamos em painéis solares, vem à mente a imagem de um painel à base de silício: um grande, rígido e pesado retângulo azul que é possível ver em alguns telhados. Ao contrário dos painéis de silício, os OPVs podem ser produzidos em diversos tamanhos, formatos e cores. Eles possuem uma massa média consideravelmente menor (aproximadamente 500 g por metro quadrado, enquanto os de silício possuem em média 11 kg por metro quadrado). Os painéis orgânicos também podem ser instalados na vertical ou horizontal, dependendo pouco do ângulo de incidência solar, o que não ocorre nos de silício, que precisam ser instaladas em um ângulo que varia de acordo com a latitude do local. Por serem semitransparentes, os OPVs podem ser instalados também como insulfilmes, e por absorverem também o espectro infravermelho, retêm o calor. Essas características permitem, por exemplo, que os OPVs sejam instalados em janelas na fachada de prédios. E além disso, eles são flexíveis, abrindo uma diversa gama de aplicações, como em mobiliários urbanos, por exemplo as estações tubo de Curitiba, como é possível ver na figura 11, com o exemplo da estação de pesquisa Tubo de Ensaio da UFPR [9].



**Figura 11:** Foto e desenho esquemático da aplicação de fotovoltaicos orgânicos nas estações tubo de Curitiba, retirado de [9].

Um dos principais problemas na produção de painéis fotovoltaicos orgânicos é o uso de solventes aromáticos ou halogenados, como o tetraidrofurano (THF), o tolueno (TL), o clorofórmio (CF), o clorobenzeno (CB) e o diclorobenzeno (DCB) em sua fabricação, que são tóxicos e causam diversos problemas à saúde.

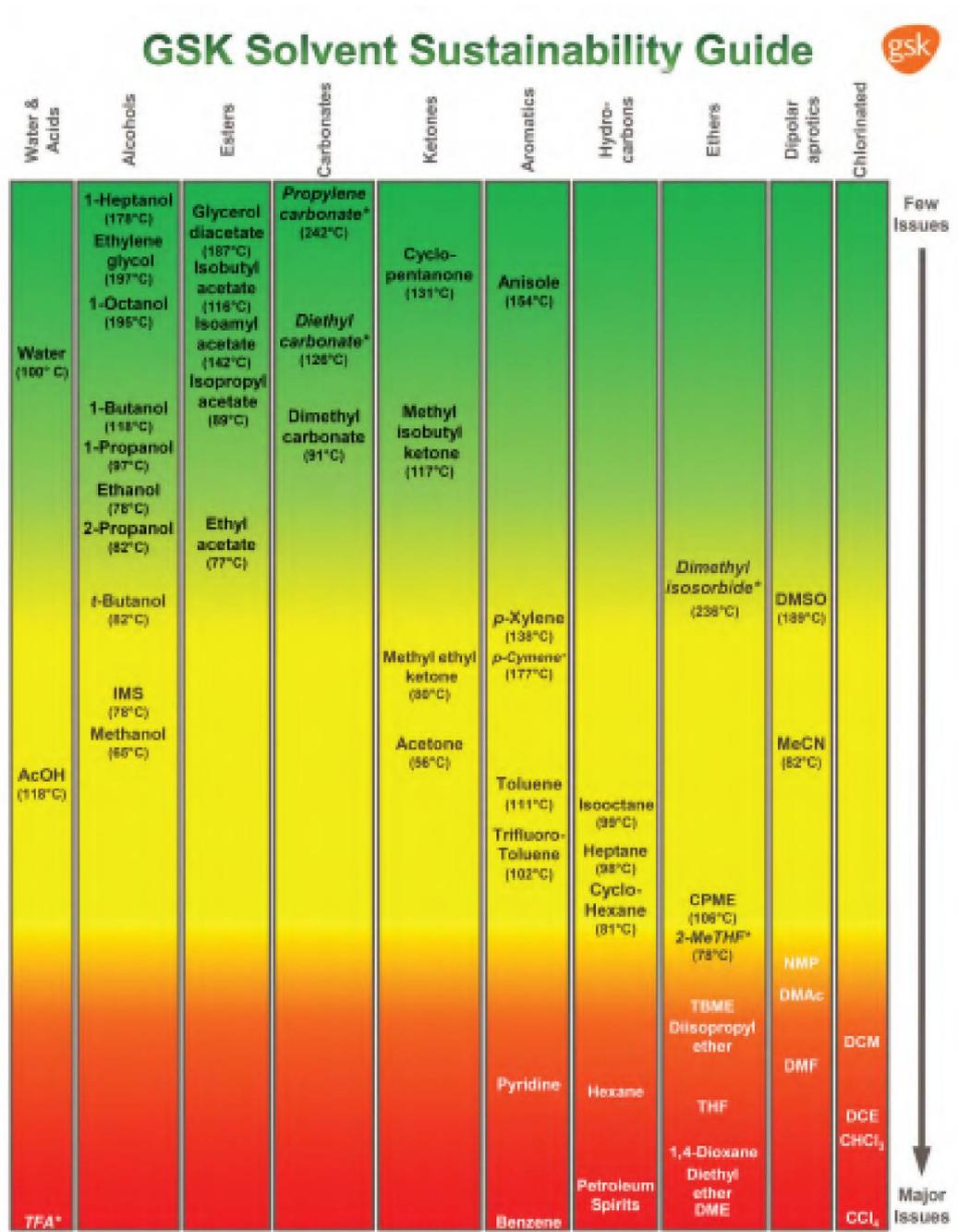
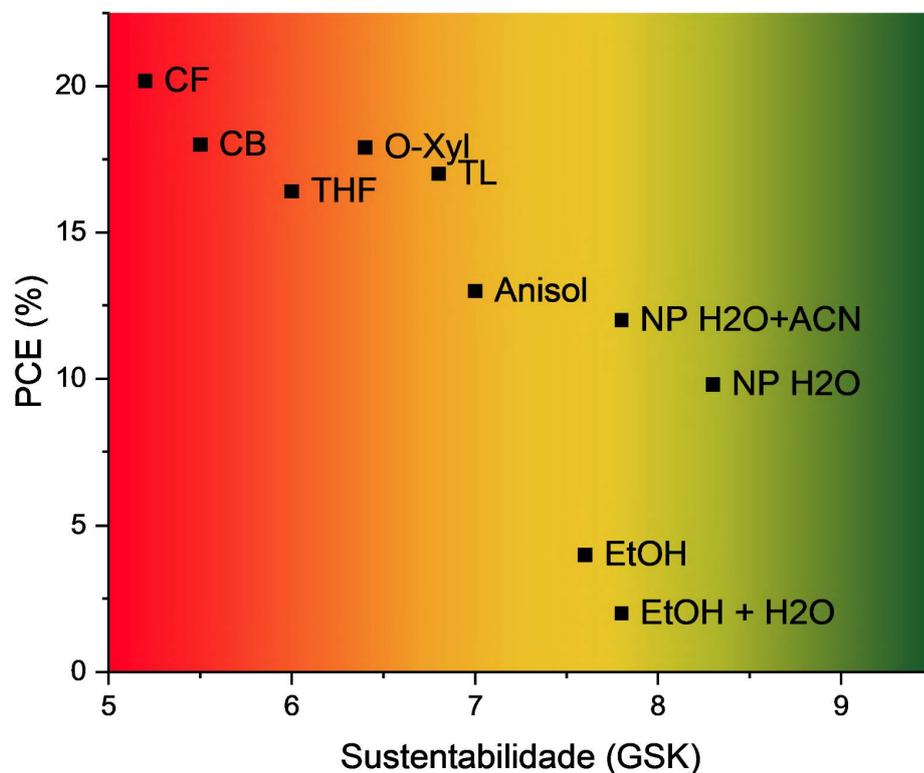


Figura 12: Guia GSK de sustentabilidade de solventes, adaptado de [10].

O guia “GlaxoSmithKline” (GSK) [10] de sustentabilidade de solventes, apresentado na figura 12, é um método de quantificação da sustentabilidade de solventes comumente utilizados. Diferentemente de diversos trabalhos que consideram “solventes verdes”

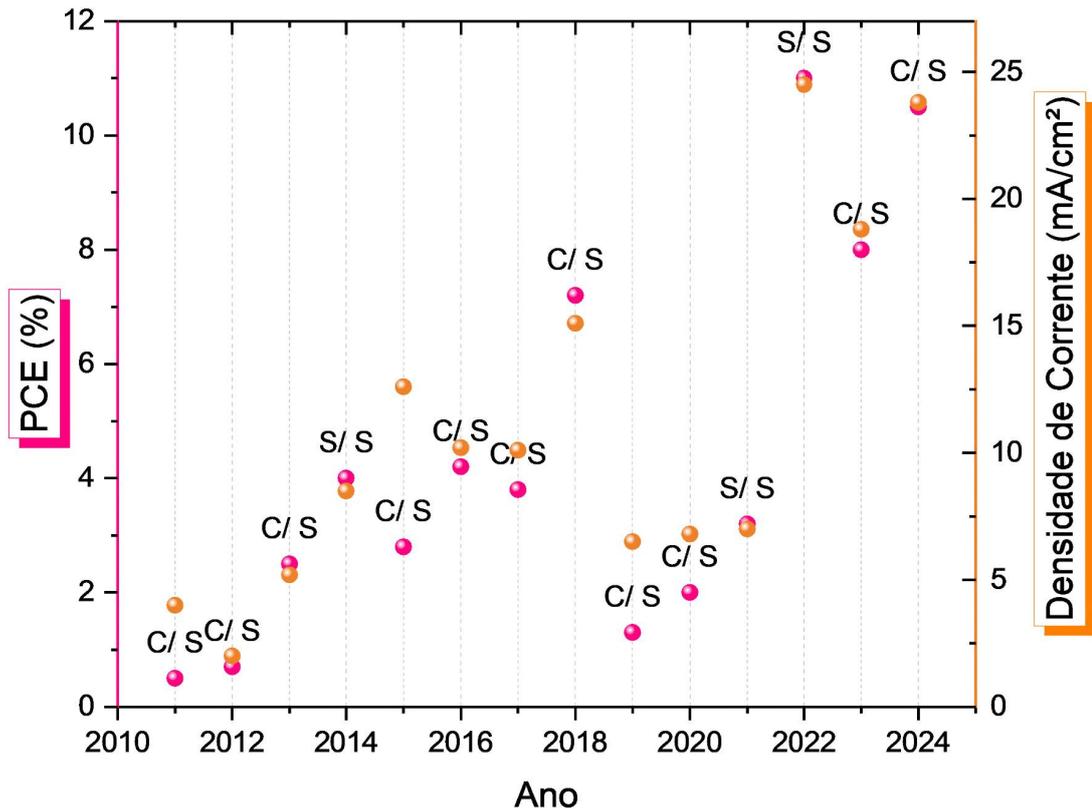
avaliando somente sua toxicidade, o GSK leva em consideração diversos fatores como descarte (avaliado como potencial de incineração, reciclagem, tratamento e emissão de compostos orgânicos voláteis), meio ambiente (que leva em consideração o impacto desse solvente no ar e na água), saúde (contabilizando o potencial de gerar doenças e de exposição) e segurança (considerando o potencial de inflamabilidade, a reatividade e estabilidade).

Quando observamos a sustentabilidade do solvente em função da máxima eficiência de conversão de potência (PCE) obtido para dispositivos fotovoltaicos orgânicos com diversos solventes (apresentado na figura 13), é possível ver que as melhores eficiências são obtidas com solventes menos sustentáveis. Isso se dá pela boa solubilidade de materiais semicondutores orgânicos nesses solventes, resultando em filmes e morfologias homogêneas.



**Figura 13:** Gráfico apresentando os maiores valores de eficiência de conversão de potência (PCE) em função do valor obtido do guia de sustentabilidade GSK para diversos solventes comumente utilizados.

Com o desenvolvimento do conceito de nanopartículas (NP) de materiais semicondutores orgânicos é possível produzir dispersões estáveis desses materiais em solventes mais sustentáveis como a água. A possibilidade do uso de nanopartículas orgânicas apresenta um grande salto na eficiência com solventes verdes, porém elas ainda possuem um grande obstáculo, que são os baixos valores de eficiência de conversão de potência (PCE) em dispositivos solares orgânicos quando comparados aos solventes orgânicos. A evolução das eficiências de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em nanopartículas pode ser vista na figura 14. Em 2024, 9,98% de eficiência de dispositivos de nanopartículas baseados somente em água foi alcançado com a utilização de nanopartículas de PTQ-10:Y6 pela técnica de miniemulsão [11], que é 85% da eficiência atingida em dispositivos similares formulados com os solventes aromáticos. Também em 2024 a eficiência de 10,14% foi atingida com os mesmos materiais, utilizando o método de nanoprecipitação assistido pelo surfactante SDS, atingindo 88% da eficiência do dispositivo similar de clorofórmio [12]. Em 2022 foi atingida a eficiência de 11,1% em dispositivo de nanopartículas pelo método de nanoprecipitação assistida por F127 com os materiais PM6:BTP-eC9, e é a maior eficiência já atingida até hoje em dispositivos de nanopartículas, porém a dispersão do estudo é realizada em acetonitrila, não em água, trazendo um problema para a proposta de sustentabilidade [13].



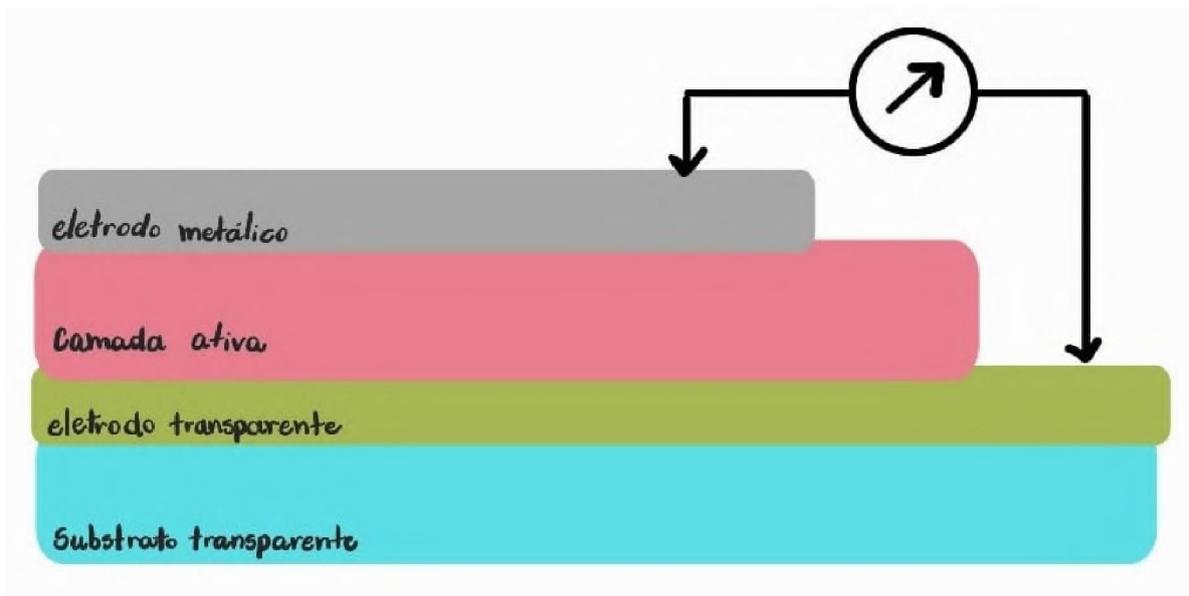
**Figura 14:** Gráfico apresentando os recordes dos valores de eficiência de conversão de potência (PCE) e densidade de corrente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em nanopartículas em cada ano, onde C/S representa as nanopartículas produzidas com surfactante e S/S representa as nanopartículas produzidas sem surfactante.

### 3.2.1 Classificação quanto às camadas

#### 3.2.1.1 Monocamada

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos mais simples são chamados de monocamada. A forma básica desses dispositivos consiste em um substrato, um ânodo, uma camada ativa de polímeros semicondutores e um catodo. O substrato deve ser transparente, por ser por onde ocorre a entrada de luz nos dispositivos, absorvendo o menos possível da luz para que ela chegue nas camadas ativas. Comumente o vidro é utilizado como substrato, mas pode também ser substituído por um material flexível como o PET. Sobre o substrato é depositado um eletrodo transparente, que geralmente possui altos valores de função trabalho para a

coleta de buracos, como o ITO e o FTO que são transparentes na região do visível. Sobre o eletrodo transparente é depositada a camada ativa polimérica semicondutora, onde ocorre a formação dos excitons. Para o cátodo objetivando a coleta de elétrons, são comumente utilizados eletrodos metálicos com função trabalho de valores mais baixos, como Ca, Mg e Al. O metal do cátodo é depositado sobre a camada ativa por evaporação térmica sob condição de alto vácuo.

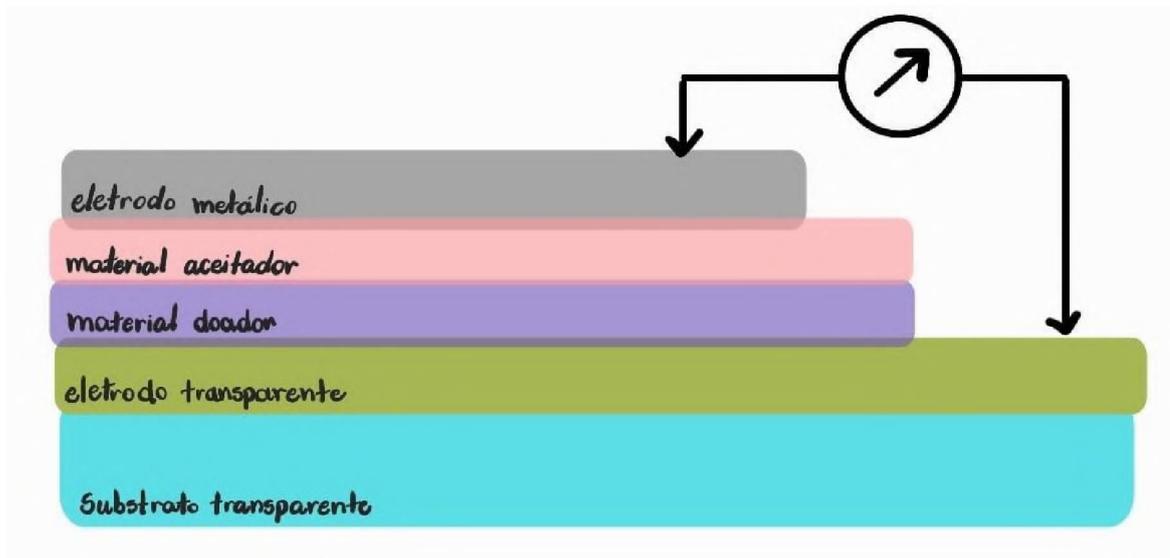


**Figura 15:** Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em monocamada, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, a cor rosa representa a camada ativa, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato.

### 3.2.1.2 Heterojunção em bicamada

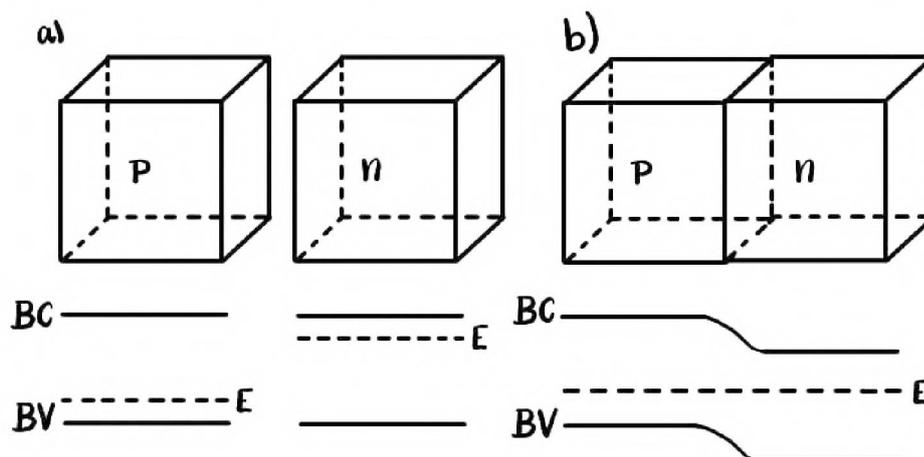
A estrutura básica de um dispositivo fotovoltaico orgânico em bicamada é primeiramente dada pelo substrato transparente, por onde ocorre a entrada da luz, podendo ser flexível ou não. Sobre o substrato se tem o eletrodo transparente, que será o contato para as cargas positivas, ou seja o ânodo. Em seguida temos a camada ativa, que é dividida em duas camadas ensanduichadas, sendo uma parte formada por um polímero com caráter doador de elétrons e uma de uma molécula com caráter aceitador de elétrons, o que facilita a dissociação das cargas quando comparado aos dispositivos em monocamada. Essa

heterojunção é usada para maximizar a área de interface entre os componentes doador e aceitador, para melhorar a dissociação do éxciton em cargas livres [14]. Então é depositado o eletrodo metálico, o contato para cargas negativas, ou seja o cátodo. Após todas essas etapas pode ser inserido um invólucro ou encapsulamento que tem como objetivo a preservação da célula solar orgânica e assim o aumento do seu tempo de vida [15].



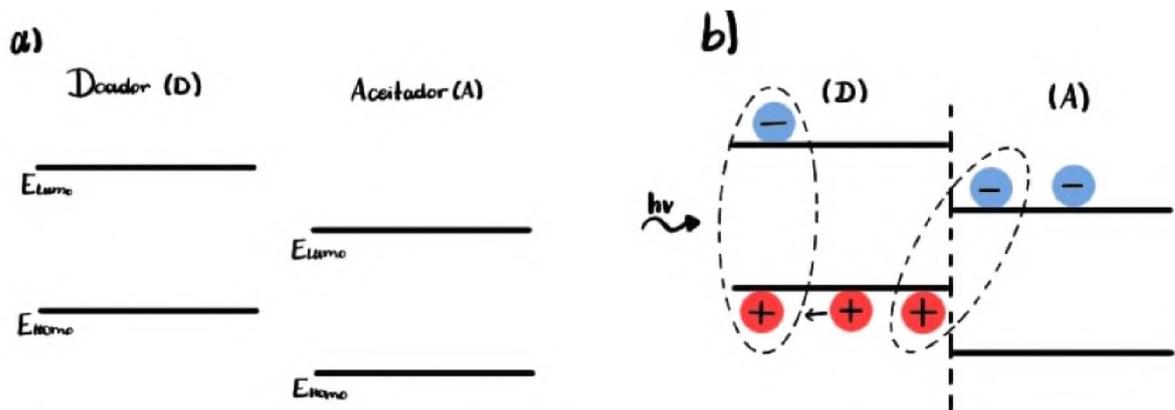
**Figura 16:** Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em heterojunção em bicamada, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, a cor rosa representa o material aceitador, a cor roxa representa o material doador, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato.

Esse dispositivo em bicamada pode ser relacionado a uma junção p-n, ou seja, um material doador dopado com excesso de elétrons, e um material aceitador dopado com excesso de buracos. Assim alteramos a denominação de junção p-n para A:D (Aceitador:Doador)



**Figura 17:** a) Diagrama de bloco de materiais tipo-p e tipo-n e seus níveis de energia, b) Diagrama de bloco de uma junção p-n, ou aceitadores-doador (A-D) e seu nível de energia, onde BV representa a banda de valência e BC a banda de condução.

Os materiais da camada ativa são escolhidos de modo que se obtenha um acoplamento dos níveis HOMO e LUMO, permitindo a absorção de luz e o transporte das cargas para os respectivos eletrodos. A absorção ocorre basicamente no polímero doador, onde é formado o éxciton. Esse éxciton então é transportado por processos de difusão até a interface entre os materiais doador e aceitador (interface D:A). O éxciton chegando à interface, é dissociado por um processo de transferência de carga entre doador e aceitador, onde o elétron vai para o material aceitador e o buraco permanece no doador. Essas cargas são então atraídas para os respectivos eletrodos. Esse processo deve ocorrer antes que as cargas sofram processo de recombinação.

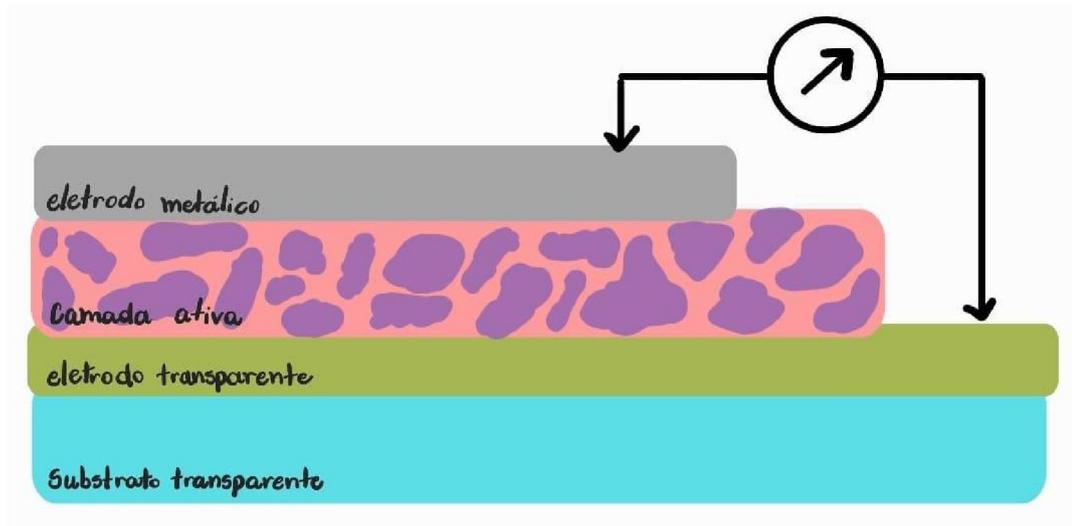


**Figura 18:** a) Níveis de energia de materiais usados em uma célula fotovoltaica orgânica de bicamada, b) deslocamento e separação do par elétron-buraco (exciton) no dispositivo.

### 3.2.1.3 Heterojunção de volume

Nos materiais inorgânicos a energia de ligação dos excitons é muito baixa, porém nos materiais orgânicos essa energia de ligação é muito alta, portanto os excitons não se dissociam tão facilmente. A dissociação das cargas ocorre na interface D:A e para isso os excitons devem ser gerados próximo a essa interface, a uma distância dada por seu comprimento de difusão característico, para que se dissocie antes que ocorra a recombinação. Para aumentar a interface D:A, foi desenvolvida a heterojunção em volume, que consiste basicamente na mistura dos materiais doadores e aceitadores em uma mesma solução e conseqüentemente em uma mesma camada. Esse processo faz com que alguns fatores que interfiram na área de interface sejam a solubilidade dos materiais e sua subsequente separação de fase, além da morfologia formada no filme final devido a seu método de deposição.

Assim, os dispositivos fotovoltaicos orgânicos em heterojunção de volume consistem basicamente das seguintes camadas ensanduchadas: o substrato transparente, o ânodo semi transparente, a camada ativa contendo ambos materiais doador e aceitador, e o catodo.

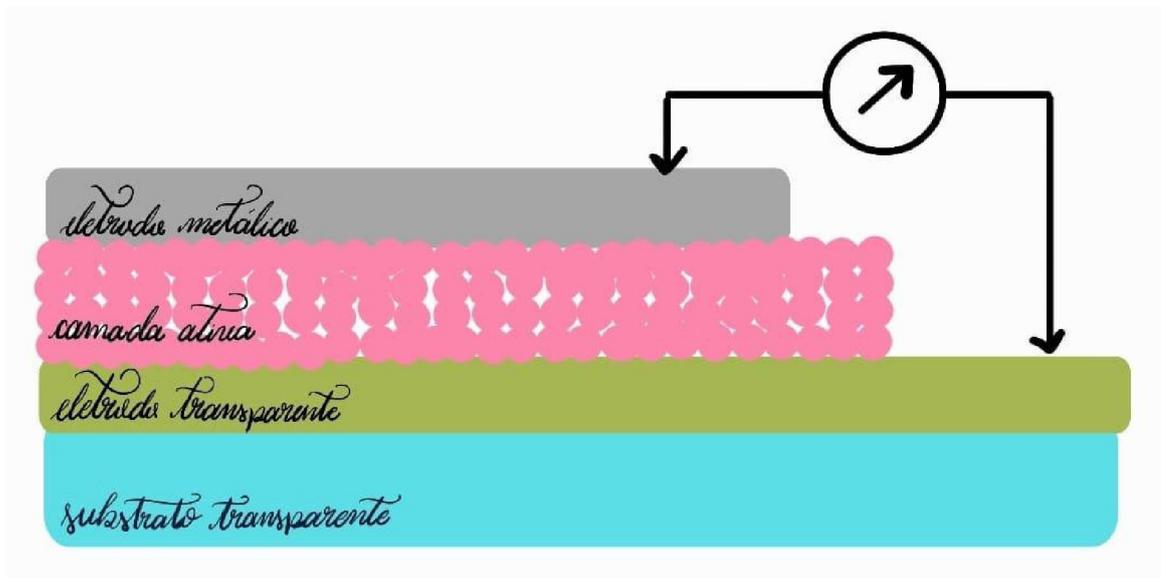


**Figura 19:** Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em heterojunção em volume, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, a cor rosa representa o material aceitador, a cor roxa representa o material doador, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato.

#### 3.2.1.4 OPVs de Nanopartículas

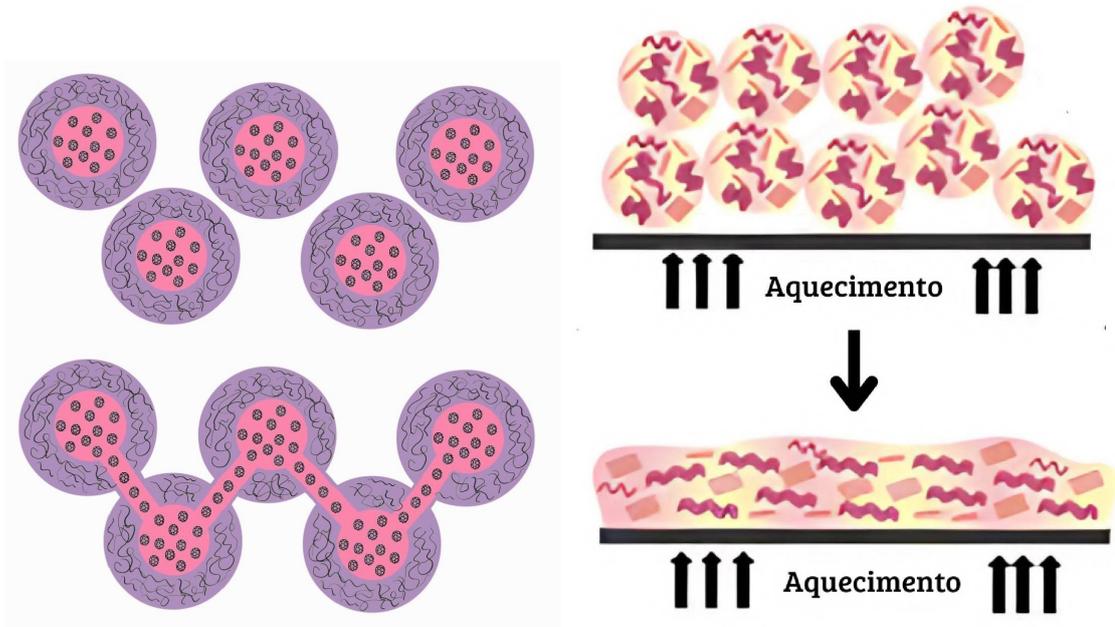
Como foi visto anteriormente, a interface entre os materiais doador e aceitador, onde ocorre a dissociação do exciton, é um fator determinante para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. As nanopartículas poliméricas surgem nesse contexto como uma alternativa que permite unir os dois materiais doador e aceitador dentro de uma mesma nanoestrutura, possibilitando assim uma área de contato e, portanto, interface D:A mais efetiva. Diferentemente da heterojunção de volume, que é uma camada ativa contínua, a camada ativa de nanopartículas é discreta, de modo que a geração de excitons, a dissociação e o transporte das cargas acontecem dentro do volume de uma única nanopartícula que contenha os materiais aceitador e doador. Isso acontece pois as camadas ativas baseadas em nanopartículas poliméricas podem promover um alto grau de organização e controle de morfologia, visto que seus parâmetros como diâmetro, concentração e proporção de materiais D:A podem ser altamente controlados [16]. Atualmente estudos também reportam até mesmo a possibilidade de controle da organização dos materiais dentro dessas nanoestruturas, que será abordado mais profundamente na

seção 3.3. O controle dos parâmetros das nanopartículas é realizado principalmente por variação de rotas ou parâmetros de síntese, enquanto a variação da organização interna desses materiais se dá basicamente pelo controle das energias de superfície dos materiais precursores das nanopartículas, podendo assim serem controlados [11].



**Figura 20:** Desenho esquemático representando as camadas de um OPV baseado em nanopartículas, onde temos em azul o substrato transparente, em verde o eletrodo transparente, em cinza o eletrodo metálico e em rosa a camada ativa de nanopartículas, que pode ser trabalhada de diversas formas a incluir os materiais aceitador e doador.

As nanopartículas orgânicas também possuem a possibilidade de coalescência, representado na figura 21, por métodos de síntese ou tratamentos térmicos, onde suas bordas são ligeiramente mescladas ou fundidas, melhorando o contato entre cada nanopartícula. O processo de coalescência das nanopartículas facilita o transporte de cargas nas nanoestruturas e pode melhorar parâmetros como o *Fill Factor* de OPVs desses materiais [11].

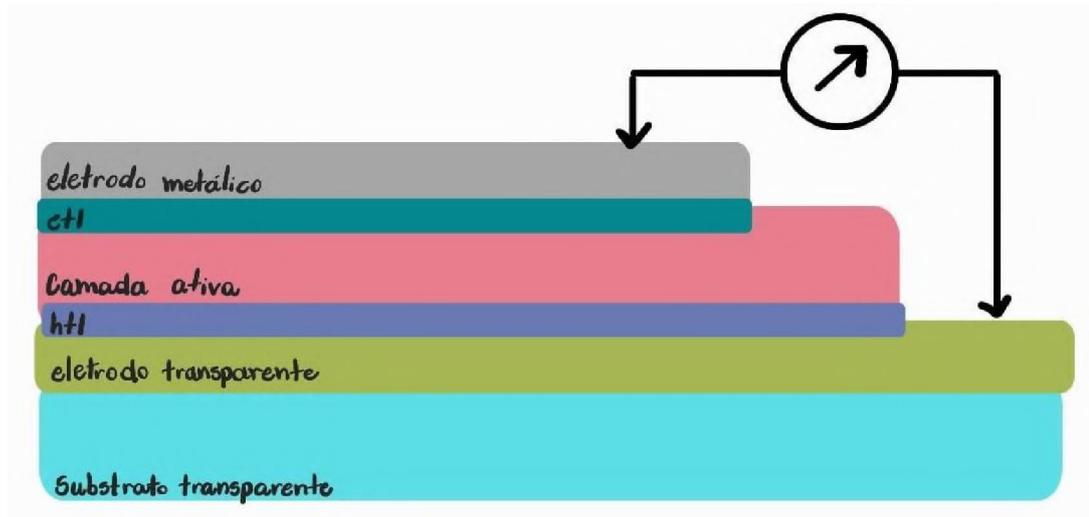


**Figura 21:** Representação da organização de fases de nanopartículas com estrutura core-shell à esquerda onde temos representado em rosa o material aceitador e em roxo o polímero doador, e à direita a representação da alteração da morfologia do filme com esse processo, adaptado de [17].

A estrutura de uma célula solar orgânica à base de nanopartículas permite um profundo controle da morfologia do filme e da interação da interface D:A, representando grande potencial para um aumento nos valores de eficiências desses dispositivos.

### 3.2.1.5 Intercamadas

Além das camadas doadoras e aceitadoras e seus respectivos eletrodos, outras camadas podem ser adicionadas ao dispositivo com a intenção de facilitar o transporte de cargas entre a camada ativa e seus eletrodos. A camada de transporte de buracos, ou HTL (do inglês *"hole transport layer"*) é utilizada para facilitar o transporte dos buracos, e a camada transportadora de elétrons, ou ETL (do inglês *"electron transport layer"*) é responsável por facilitar o transporte dos elétrons.



**Figura 22:** Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico com intercadas, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, o azul petróleo representa o ETL, a cor rosa representa a camada ativa, a cor azul representa o HTL, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato.

Além disso, as intercadas também podem desempenhar um papel importante na eficiência do dispositivo por determinarem diversos parâmetros internos, como o campo elétrico interno, a morfologia das camadas e a taxa de recombinação dos portadores de carga [15], facilitando a separação das respectivas cargas.

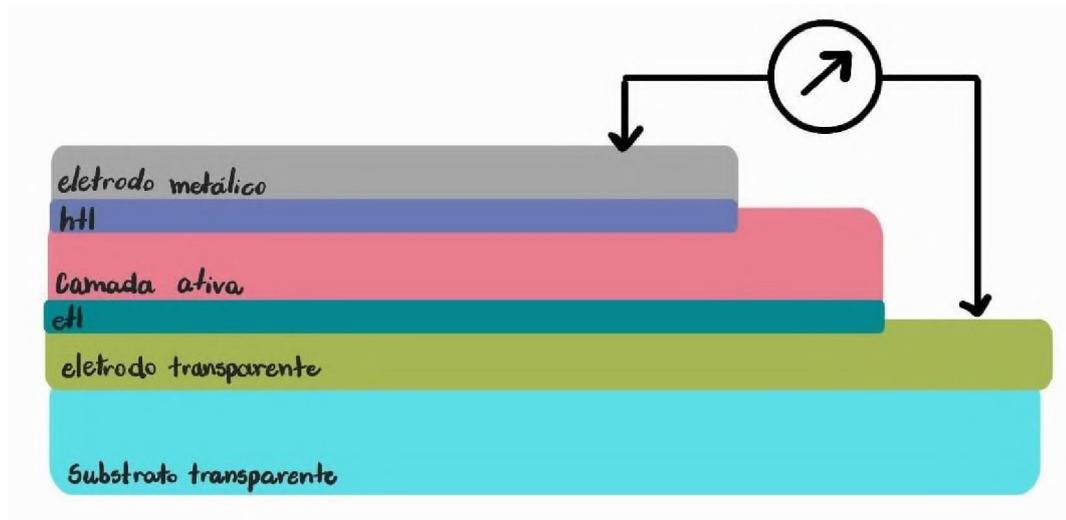
Exemplos de HTL incluem polímeros tipo p como o PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) dopado com PSS (poly(styrene sulfonate)) (PEDOT:PSS) ou a polianilina (PANI) e vários óxidos  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{NiO}$ , por exemplo. Como ETL podemos também ter óxidos como o  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_x$ , ou metais alcalinos de baixa função trabalho, como o fluoreto de lítio ( $\text{LiF}$ ) ou carbonato de célio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) por exemplo

### 3.2.1.6 Células de Arquitetura Invertida

As células solares de arquitetura invertida surgiram a partir da necessidade da troca do eletrodo de topo de metais de baixa função trabalho para materiais de alta função trabalho, visto que os metais de baixa função trabalho são muito sensíveis ao oxigênio e a umidade, e assim resultando em um baixo tempo de vida para os fotovoltaicos orgânicos.

Assim foi proposto uma inversão da chamada arquitetura tradicional dos fotovoltaicos orgânicos, onde o eletrodo semi transparente (ITO ou FTO) irá se comportar como cátodo, e um metal de alta função trabalho é utilizado como eletrodo metálico, se comportando como ânodo. Nesse caso os materiais mais comuns a serem usados como eletrodo são a prata (Ag) e ouro (Au) [18].

No caso das células solares de arquitetura invertida também há a necessidade de inverter as intercamadas em relação à arquitetura tradicional, para que o HTL fique em contato com o anodo e ETL com o catodo.



**Figura 23:** Desenho esquemático mostrando as camadas de um dispositivo fotovoltaico orgânico em arquitetura invertida, onde a cor cinza representa o eletrodo metálico, o azul petróleo representa o ETL, a cor rosa representa a camada ativa, a cor azul representa o HTL, a cor verde representa o eletrodo semitransparente e o azul o substrato.

### 3.2.2 Princípio de operação

Para a geração da fotocorrente, primeiramente ocorre a absorção do fóton, que deve chegar até a camada ativa com uma mínima taxa de reflexão pelo eletrodo transparente. Como os polímeros possuem uma alta taxa de absorção, é possível a construção de dispositivos com espessuras muito pequenas, da ordem de 100 nm, facilitando a dissociação das cargas. A absorção ocorrerá basicamente no material doador, com a exceção do caso

dos materiais aceitadores não fulerenos (NFA), que também podem contribuir na absorção de luz, com a formação de um par de cargas de sinais opostos, o elétron-buraco, ou exciton. Após a formação dos excitons, eles serão transportados por processos de difusão até a interface entre os materiais doador e aceitador de elétrons. Quando o exciton atinge a interface, ocorre a dissociação do exciton, onde o elétron é transferido para o material aceitador e o buraco permanece no material doador. Para que a dissociação aconteça, a diferença entre as energias LUMO dos materiais doador e aceitador deve ser maior que a energia de ligação do exciton, que nos materiais orgânicos possui valores típicos entre 100 e 500 mEV [19]. Após a dissociação as cargas são atraídas até seus respectivos eletrodos, onde serão coletadas.

### 3.2.3 Caracterização de OPVs

A caracterização dos dispositivos fotovoltaicos se dá principalmente a partir de um gráfico obtido por uma curva de corrente por tensão, como representado na figura 24, e os parâmetros que podem ser obtidos a partir desse gráfico.

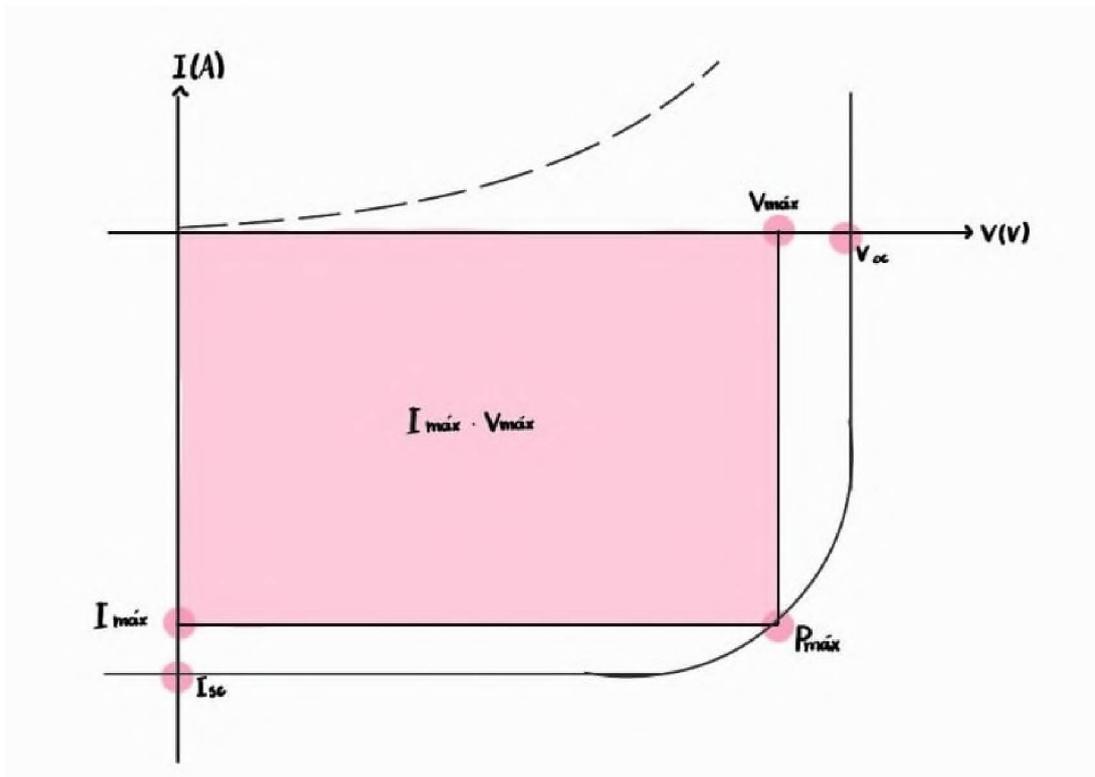
O principal parâmetro para a caracterização do desempenho de uma célula fotovoltaica é sua eficiência de conversão de potência (Comumente abreviado para PCE do inglês *Power Conversion Efficiency*). Esse fator é dado pela razão entre a potência máxima, dada pelo produto máximo da densidade de corrente  $J$  pela tensão  $V$ , e a potência incidente, dada pela irradiância em  $W/m^2$ .

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J \times V}{Irradiância}$$

Outro fator para ser analisado é o fator de preenchimento FF (do inglês *Fill Factor*), ele analisa o quão próximo o dispositivo está de uma célula ideal, e é dado por:

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

onde  $J_{max}$  é o valor da densidade de corrente quando a potência é máxima,  $V_{max}$  é o valor da tensão quando a potência é máxima,  $J_{sc}$  é a densidade de corrente de curto circuito (*short circuit*), dado pela densidade de corrente quando a tensão é zero, e  $V_{oc}$  é a tensão de circuito aberto (*open circuit*), dado pela tensão quando a densidade de corrente vale zero.



**Figura 24:** Representação de um gráfico de uma curva  $I \times V$  e seus principais parâmetros, onde a linha contínua representa a curva obtida pelo dispositivo exposto à luz, e a linha pontilhada o dispositivo no escuro.

### 3.3 NANOPARTÍCULAS

Os nanocompósitos podem ser divididos em três grandes grupos: os orgânicos, inorgânicos, e os alótropos de carbono [20]. As nanopartículas orgânicas são biodegradáveis e não tóxicas, dentro dessa categoria temos nanopartículas a base de polímeros e outras partículas biológicas como micélios e lipossomos. Suas características únicas como

tamanho, composição e superfície morfológica fazem com que sejam boas para aplicações com transportes de medicamentos.

As nanopartículas inorgânicas são aquelas que não incluem carbono em sua composição. Geralmente são compostas de metais e óxidos metálicos. Entre suas propriedades temos tamanhos de 10 a 100 nm, grande área superficial em relação ao volume, carga superficial, estruturas cristalinas e amorfas, cores, reatividade, sensibilidade a fatores como ar, umidade, calor e luz, entre outros.

Os nanocompósitos baseados em alótropos de carbono são feitos completamente de carbono. Entre elas temos fulerenos, grafenos, nano tubos de carbono, nano fibras de carbono e negro de carbono (carbon black), cada um com suas propriedades específicas.

As nanopartículas orgânicas têm ganhado grande foco nos últimos anos, principalmente pela possibilidade da formulação de polímeros sem o uso de solventes orgânicos. As nanopartículas também permitem um melhor controle da deposição, a partir de um controle do diâmetro das partículas, e assim um maior controle da morfologia final dos filmes obtidos.

As nanopartículas possuem diversas aplicações devido às suas propriedades diversas, dentre elas, além dos orgânicos fotovoltaicos já citados acima temos a aplicação na área de cosméticos [21], na indústria alimentícia [22], e diversas aplicações na área da saúde, como por exemplo na odontologia [23], e até mesmo no tratamento de tumores [24], dentre diversas outras aplicações. As nanopartículas de polímeros também vêm sendo um grande foco da indústria de produção de hidrogênio por fotocatalise [25], onde são referidas por *polymer dots*, ou Pdots.

As nanopartículas de polímeros podem ser produzidas a partir de métodos *top down* (ou seja, partindo do grande ao pequeno), onde temos um polímero já formado a ser nanoestruturado, ou por métodos *bottom up* (ou seja, partindo do pequeno ao grande), onde se parte do monômero em uma polimerização até que se atinja um tamanho desejado a ser controlado. No caso de nanopartículas poliméricas, esses métodos também podem ser denominados pós-polimerização e polimerização direta respectivamente[16].

Os principais métodos de produção de nanopartículas orgânicas se dividem em dois grandes grupos: os por emulsão ou por precipitação. Dentre os métodos por emulsão temos

o método *top down* de miniemulsão e os métodos *bottom up* de polimerização por emulsão, microemulsão e miniemulsão. Os métodos por precipitação se dividem basicamente no método *top down* de nanoprecipitação e de *bottom up* de polimerização por dispersão. Os principais métodos de produção de nanopartículas poliméricas, suas principais características e importância dessas respectivas características em algumas aplicações estão representados na tabela da figura 25.

	VERSATILIDADE	TAMANHO	DISPERSÃO	CRISTALINIDADE	IMPUREZAS
Polimerização por emulsão					
Polimerização por microemulsão					
Polimerização por miniemulsão					
Miniemulsão					
Polimerização por dispersão					
Nanoprecipitação					
Flash Nanoprecipitação					
OFETs	Eficiência de coalescência		Hopping de elétrons		Sítios ativos
OPVs	Comprimento de difusão do exciton	Eficiência de coalescência	Comprimento de difusão do exciton		Sítios ativos
Bioaplicações	Penetração de tecidos e circulação de sangue	Sensitividade de alvo			Toxicidade

**Figura 25:** Tabela com comparação de métodos de produção de nanopartículas e seus principais parâmetros, do melhor (laranja) ao pior (azul) e a relação dessas características com algumas aplicações, onde a escala de cores representa quão bom é o controle de cada característica em cada método, sendo laranja ótimo, rosa bom, roxo razoável e azul ruim, adaptado de [16].

Antes de entrar mais profundamente em cada método de produção, aqui serão abordados alguns dos conceitos básicos utilizados e a teoria de formação de nanopartículas.

Dependendo do tamanho das partículas a serem dispersadas ( $r$ ), o sistema da dispersão podem ser divididos em molecular (quando  $r < 1$  nm, e podem também ser chamadas de soluções), coloidais ( $1 \text{ nm} < r < 1000 \text{ nm}$ ), e grosseiros ( $r > 1000 \text{ nm}$ ). Quando temos nanopartículas orgânicas com tamanhos menores que 10 nm elas também podem ser

chamadas de nanodots (NDs). Neste trabalho serão consideradas nanopartículas (NP) com tamanhos de 1 a 1000 nm, visto que partículas com tamanhos de poucas centenas de nanômetros também podem ser estáveis e ter propriedades coloidais [26].

A teoria clássica de nucleação (CNT, do inglês “*classical nucleation theory*”) foi inicialmente proposta por Gibbs [27] e é muito comumente utilizada para descrever a formação de nanopartículas. O decréscimo na energia livre de Gibbs é a força inicial para a formação de nanopartículas. Quando as condições de contorno como alteração de temperatura, ou a adição de um aditivo ou dopante, a energia livre começa a alterar, tornando a separação de fase mais energeticamente favorável. Os componentes do sistema (sejam íons, moléculas, monômeros ou polímeros) coalescem formando aglomerados, resultando na formação de núcleos devido a separação de fase. Então o crescimento ocorre à medida que os componentes se agregam ou mesclam ao núcleo, aumentando seu tamanho. De acordo com a teoria, a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) durante o processo de formação de nanopartículas pode ser descrito por:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v,$$

onde  $r$  é o raio do núcleo,  $\Delta G_s$  é a energia livre de superfície,  $\Delta G_v$  é a energia livre do volume,  $\gamma$  é a tensão superficial entre as duas fases e  $\Delta g_v$  é a energia livre de Gibbs por unidade de volume.

À medida que  $\Delta G$  varia com o aumento do tamanho da partícula, ele atinge um máximo ( $\Delta G^*$ ), e um raio de núcleo crítico  $r^*$  é definido pelo raio no ponto máximo de  $\Delta G$ . As partículas de raio menor que  $r^*$  irão se dissolver, enquanto as maiores que  $r^*$  se estabilizam e começam a crescer.

Os processos de nucleação podem ser divididos em homogêneo ou heterogêneo, de acordo com a presença de corpos estranhos (que podem ser aditivos, poeira, bolhas, etc.). Comparado com a nucleação homogênea, a nucleação heterogênea ocorre em uma taxa mais rápida. Isso ocorre pois em comparação com a nucleação homogênea ( $\Delta G_{ho}^*$ ), a barreira

de energia para a nucleação heterogênea ( $\Delta G_{he}^*$ ) é menor devido ao coeficiente de correção  $\phi$ , de forma que  $\Delta G_{he}^* = \phi \Delta G_{ho}^*$ . O coeficiente de correção  $\phi$  é relacionado ao ângulo de contato das fases  $\theta$  para a nucleação heterogênea de acordo com:

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

Com a presença do núcleo, a formação da nanopartícula requer um crescimento desse núcleo. O crescimento de Ostwald (OR do inglês “*Ostwald ripening*”) é o mecanismo mais adotado para esse crescimento. OR envolve as maiores partículas crescendo e consumindo as menores, o que reduz o número de partículas à medida que as menores desaparecem. Os principais fatores influenciando o OR são as propriedades de solubilidade e difusão das partículas e a diferença de tensão de superfície entre os meios [28].

Com o grande desenvolvimento de nanopartículas, as teorias não clássicas de nucleação (NCNTs) foram desenvolvidas para descrever o comportamento complexo que não pode ser explicado pela CNT [29]. Como descrito anteriormente, na CNT a nucleação ocorre em uma etapa concisa que inclui a formação de núcleos termodinamicamente estáveis e seu crescimento espontâneo. Em contraste, as NCNTs envolvem diversas etapas para descrever estados intermediários. Os mecanismos mais comuns de NCNTs são a nucleação em duas etapas e os aglomerados pré-nucleação (PNC).

### 3.3.1 Produção pelo método de miniemulsão

A IUPAC define uma microemulsão como uma dispersão formada por água, óleo e surfactante, que é um sistema isotrópico e termodinamicamente estável com diâmetros de dispersão dominantes entre 1 e 100 nm [30].

Uma emulsão é um sistema heterogêneo, onde pelo menos um líquido imiscível é disperso em outro na forma de gotas. O processo de miniemulsão consiste na formação de pequenas gotículas a partir de duas substâncias com hidrofobicidades diferentes, e então na quebra dessas pequenas gotículas em nanopartículas sem modificar sua composição. O

aumento na área superficial dessas partículas gera um sistema termodinamicamente instável, o que pode ser visto a partir da seguinte equação:  $\Delta G = \gamma \Delta A$ , onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\gamma$  é tensão superficial e  $\Delta A$  é a variação da área superficial das nanopartículas [31], onde variações positivas de  $\Delta G$  representam um aumento da instabilidade no sistema. Para alcançar a emulsão duas estratégias podem ser adotadas, compensar a alta  $\Delta G$  com a inserção de uma alta energia externa, ou diminuir  $\gamma$  com a adição de um surfactante. Ambas estratégias podem ser adotadas e não são necessariamente independentes.

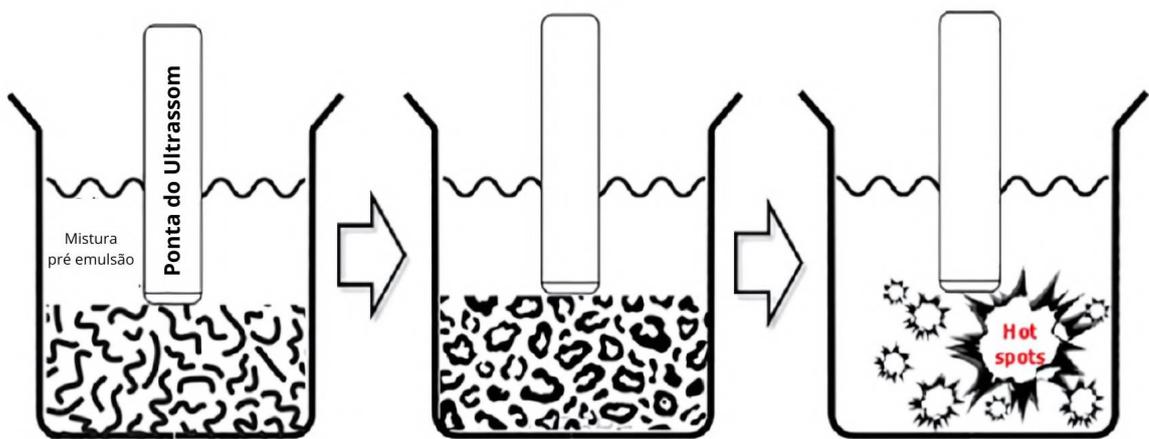
Na primeira etapa da miniemulsão, são formadas as maiores gotículas de tamanhos de 1 a 10  $\mu m$ , que são formadas por um sistema contendo a fase que forma as gotículas (fase dispersa), o líquido não miscível (fase contínua), e um surfactante (que agirá na estabilidade das gotículas). Essa primeira etapa é chamada de macroemulsão. Quando agitamos um fluido heterogêneo que contém surfactante, sempre temos a formação de gotículas de diversos tamanhos.

Para a formação de uma miniemulsão, precisamos formar primeiramente essas gotículas grandes, com a fase dispersa e a fase contínua. Então as gotículas serão quebradas, aumentando suas áreas superficiais, de forma a serem estabilizadas pelo surfactante. A energia a ser transferida para que as gotículas possam ser quebradas em menores deve ser proporcional à sua tensão superficial e à variação de sua área superficial como visto anteriormente [32].

Nos primeiros artigos da área, a quebra das gotículas era realizada por agitação mecânica, com agitações de aproximadamente 10000 rpm. Porém, as emulsões preparadas por agitação, não resultam em uma boa dispersão, pois a energia transferida por essa técnica não é suficiente para obter uma distribuição pequena o suficiente, além de não ser homogênea. Isso acontece porque durante a agitação, a maior parte da energia é absorvida pela resistência devido à viscosidade do material.

Para que possamos obter uma maior transferência de energia, o método recomendado para uma pequena quantidade de material é o uso de um ultrassom. O primeiro registro do uso de um ultrassom para o método de miniemulsão é de 1927 [33]. O processo de quebra das gotículas por meio do ultrassom ainda não é completamente

compreendido, porém teorias recentes sugerem que a propagação das ondas de som pela mistura de dois líquidos imiscíveis cause a formação, crescimento e colapso por implosão de micro bolhas, o que ocorre diretamente devido às flutuações de pressão, como representado na figura 26. Esse colapso causa uma turbulência e uma grande liberação de calor, e a vizinhança dessa temperatura elevada é chamada de *hot spot*. A formação desses *hot spots* produz ondas de choque, microjatos e micro agitações, quebrando as gotículas da emulsão na região [34].



**Figura 26:** Representação dos estágios da emulsão por ultrasonicação, adaptado de [16].

As primeiras gotículas formadas após a ultrasonicação são muito pequenas, mas instáveis, enquanto as gotículas maiores são muito mais estáveis. Isso significa que a miniemulsão depende muito das condições aplicadas (quantidade de surfactante, temperatura, salinidade, pH...) para que as nanopartículas atinjam um equilíbrio entre estabilidade e instabilidade. Por isso, logo após a homogeneização, a miniemulsão é chamada de criticamente estabilizada [31, 32], e depende muito do surfactante para manter sua estabilidade.

Um fator que influencia no tamanho da partícula é a área por molécula de surfactante na superfície da partícula. Isso reflete o fato de que partículas pequenas possuem uma maior molhabilidade relativa, e uma alta densidade de camadas de surfactantes para serem coloidalmente estáveis. Como a densidade de camadas de surfactante também influencia a química das partículas, por exemplo, no enriquecimento de componentes polares dentro da

gotícula, certos efeitos e reatividades podem depender do tamanho da gotícula e funcionam melhor com partículas maiores.

Com a variação da quantidade relativa de surfactante podemos variar o tamanho da partícula em uma larga escala [35]. Podemos determinar o tamanho final da partícula por métodos de espalhamento de luz, como o espalhamento de luz dinâmico (DLS), ou de microscopia, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), pois a dispersão pode ser diluída sem a alteração do tamanho da partícula. Para a escolha da proporção de surfactante para aplicações em nanopartículas semicondutoras é também importante salientar que as moléculas de surfactante em geral possuem um caráter isolante, dificultando suas aplicações em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, a miniemulsão de polímeros requer uma quantidade relativamente pequena de surfactante, entre 0,25 e 25% relativo à fase do monômero.

Normalmente o surfactante usado é o dodecilsulfato de sódio (SDS), mas também existe a possibilidade de usar surfactantes catiônicos, como o brometo de octadecil piridínio, que vêm sendo estudados desde 1976. Estudos recentes mostram que miniemulsões preparadas com surfactantes catiônicos e não iônicos produzem partículas estáveis, inclusive o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAM-Br) resulta em partículas de tamanhos similares ao SDS [36].

Na miniemulsão polimérica, no caso de um polímero ramificado, ou seja aquele que possui uma cadeia lateral longa em seu monômero, como por exemplo o polímero P3HT, ele pode agir ao mesmo tempo como um surfactante, o que é muito importante para a indústria [37]. Como esses polímeros não são facilmente dissolvidos em água, somente em solventes halogenados, os polímeros estarão muito localizados na intersecção entre o solvente e a água, podendo formar as estruturas core-shell citadas anteriormente.

### 3.3.2 Estabilidade e surfactantes

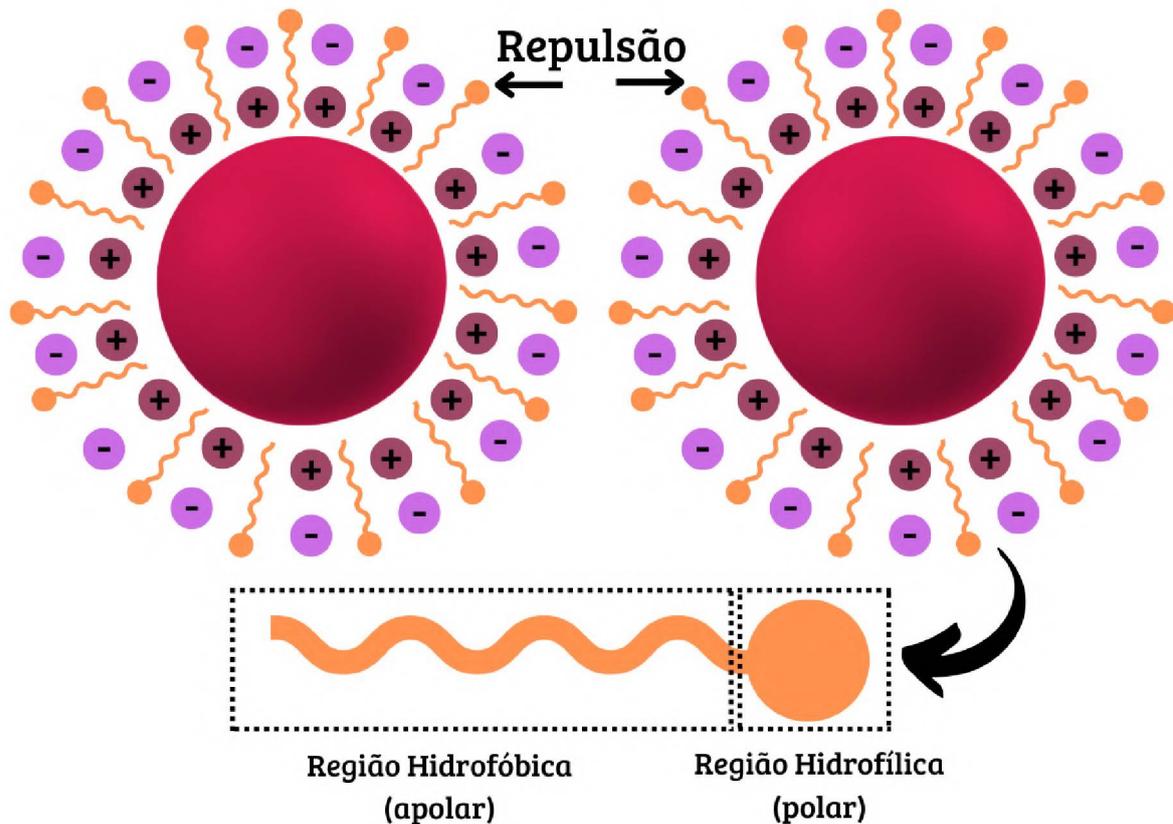
Uma nanosuspensão é um sistema multifásico altamente disperso, tendo grandes interfaces entre fases e portanto sendo um sistema termodinamicamente instável. Essas nanopartículas têm uma tendência de automaticamente se agregarem, o que é chamado de instabilidade de aglomeração. Portanto, para garantir um maior tempo de vida dessas dispersões coloidais, uma alta estabilidade é desejada. A estabilidade da nanopartícula

depende do equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas que variam com a proximidade das nanopartículas uma com as outras. A força atrativa das nanopartículas é essencialmente a mesma que as forças de van der Waals entre moléculas. A repulsão eletrostática ou a estabilização estérica agem como a força repulsiva para estabilizar as nanopartículas, sendo portanto cruciais para o sucesso da síntese de nanopartículas [38].

A estabilização eletrostática é principalmente efetiva em soluções aquosas, que se origina da força eletrostática repulsiva entre as cargas da superfície das nanopartículas. As propriedades elétricas de nanopartículas foram claramente compreendidas após a formulação da teoria das camadas elétricas duplas. Na interface entre as nanopartículas e o meio líquido, a superfície das nanopartículas e o líquido vizinho possuem duas camadas com o mesmo número de íons, mas com propriedades elétricas opostas, formando, assim, uma camada elétrica dupla. Em 1850, o modelo da camada elétrica dupla (EDL do inglês '*electrical double layer*') foi proposto por Helmholtz, também conhecido como o modelo de Helmholtz ou condensador de placas paralelas [39]. Esse modelo é composto por duas camadas paralelas que carregam quantidades iguais, mas opostas, de carga. As cargas próximas à superfície são chamadas de cargas de superfície, e os outros íons livres no meio dispersante são contra-íons. A representação da EDL nas nanopartículas pode ser vista na figura 27.

A relação entre as forças de atração e repulsão de van der Waals entre duas nanopartículas pode ser expressa pela teoria de Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) [40]. Quando a distância entre as nanopartículas é grande, as camadas elétricas de carga não se sobrepõem, enquanto a força de atração causa uma energia potencial negativa. Quando as nanopartículas se aproximam tanto que as camadas elétricas duplas se sobrepõem, a força de repulsão passa a desempenhar um papel maior, fazendo com que a energia potencial aumente significativamente. No entanto, ao mesmo tempo, a força de atração entre as nanopartículas também aumenta com o encurtamento da distância. À medida que as nanopartículas continuam a se aproximar, a atração induz predominantemente uma diminuição na energia potencial. Uma grande energia negativa é gerada durante esse processo, o que pode resultar em uma agregação irreversível.

Ao contrário da estabilização eletrostática, a estabilização estérica é adequada tanto para meios aquosos quanto não aquosos. O princípio da estabilização estérica baseia-se na repulsão entre as moléculas adsorvidas nas nanopartículas vizinhas, como surfactantes e dopantes. Moléculas com cadeias longas (por exemplo, surfactantes) adsorvidas nas nanopartículas atuam como uma camada protetora, funcionando como molas, impedindo sua agregação [41].



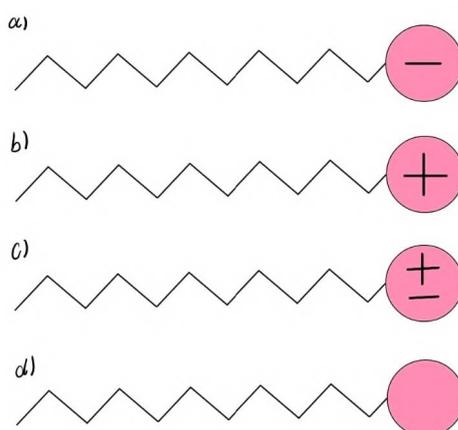
**Figura 27:** Representação dos mecanismos de estabilização das nanopartículas por EDL e surfactantes, e das partes hidrofóbicas e hidrofílicas de uma molécula de surfactante.

Para quantificar a carga superficial de nanopartículas a medida típica é a de potencial zeta. O potencial zeta é referente a diferença de potencial entre a EDL das partículas e a camada em volta dessa partícula. Em geral, suspensões com valores de potencial zeta próximos ou maiores que 25 mV são consideradas eletrostaticamente estáveis. Mesmo que o mecanismo de estabilidade do surfactante ainda não seja completamente compreendido

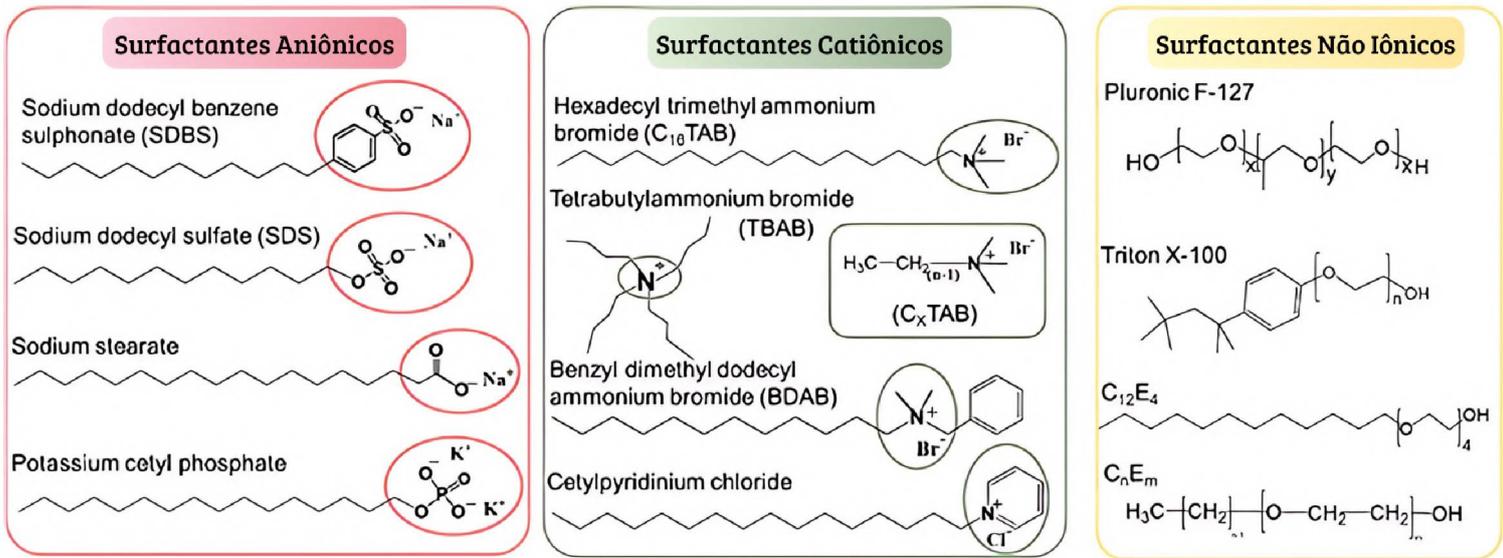
[42], diversos estudos relatam o aumento da estabilidade das nanopartículas com o uso de surfactantes [43, 44, 45, 46, 47].

Surfactantes são compostos anfifílicos, ou seja, interagem com compostos polares e apolares. Isso é devido a eles possuírem uma parte hidrofóbica, normalmente formada por uma cadeia carbônica possuindo 8 a 18 átomos, que interage com compostos apolares, e uma região hidrofílica que interage com os compostos polares, como é possível ver na figura 27.

Os surfactantes podem ser divididos em quatro diferentes categorias de acordo com a carga de sua região hidrofílica, e podem ser vistos na figura 28. Os surfactantes aniônicos possuem uma carga negativa e, ao serem dissolvidos em água, formam um ânion. Um exemplo de surfactante aniônico é o dodecilsulfato de sódio, comumente abreviado para SDS, representado na figura 29. O surfactante catiônico, com uma carga positiva, ao ser dissolvido em água forma um cátion. O anfotérico apresenta um grupo carboxila e um grupo amônio quaternário, que dependendo do pH pode possuir um comportamento aniônico, catiônico ou não iônico. O não iônico possui uma carga neutra, assim ao ser dissolvido em água, não se ioniza.



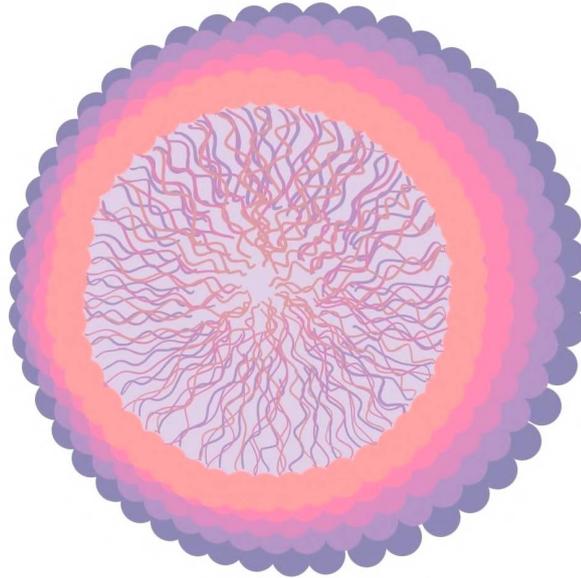
**Figura 27:** Representação das quatro categorias de surfactantes a) surfactante aniônico, b) surfactante catiônico, c) surfactante anfotérico e d) surfactante não iônico.



**Figura 28:** Representação estrutural das moléculas de surfactantes comumente utilizados para a produção de nanopartículas, adaptado da referência [17].

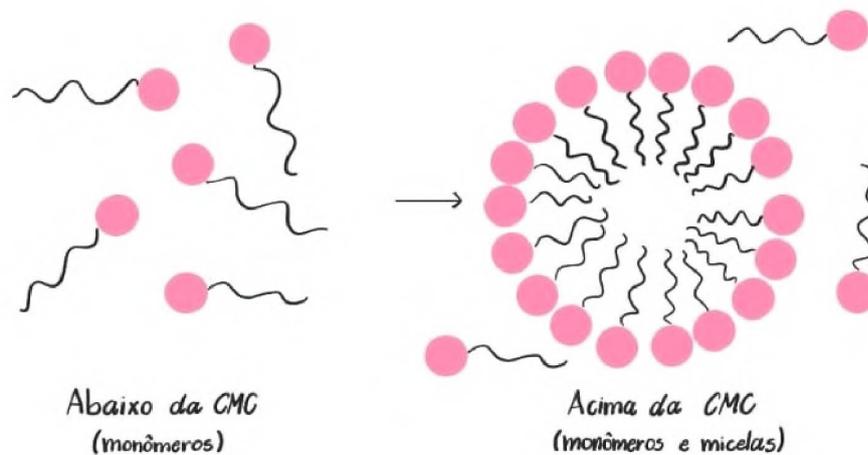
Quando as nanopartículas são formadas por surfactantes, a carga da cabeça polar da molécula é o que determina se seu potencial zeta será positivo ou negativo, ou seja, por exemplo, nanopartículas formuladas com SDS como surfactante devem apresentar um potencial zeta negativo.

Outra característica importante dos surfactantes é sua capacidade de formar micelas, que são aglomerados de moléculas de surfactantes em formato esférico, de acordo com a figura 29.



**Figura 29:** Representação tridimensional de uma micela.

As micelas são formadas em uma solução a partir de uma certa concentração crítica abreviada para CMC (do inglês *critical micelle concentration value*). Abaixo da CMC, o surfactante estará concentrado na forma de monômeros. Abaixo, mas próximo da CMC, temos um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. E acima da CMC temos a formação das micelas, como é possível ver na figura 30.



**Figura 30:** Formação das micelas em relação a CMC.

A CMC depende do tamanho da cadeia do hidrocarboneto do surfactante e das condições experimentais, como força iônica, contra-íons e temperatura. As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC.

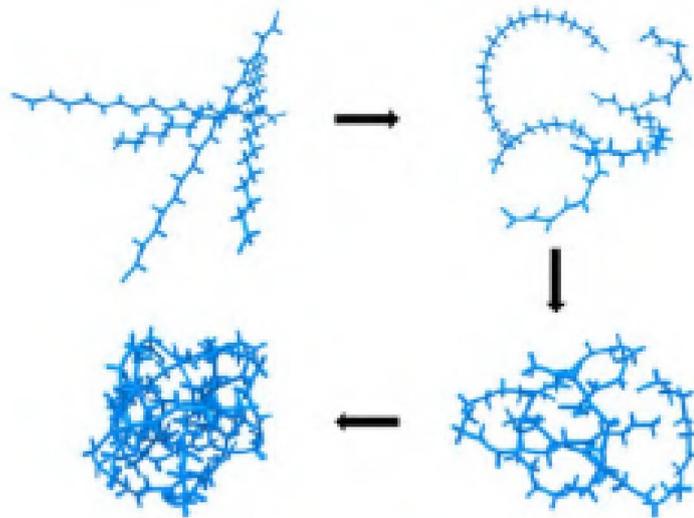
A condutividade do sistema está diretamente ligada a distribuição das moléculas livres de surfactante. Ao aumentar o número de gotículas com a ultrassonicação, diminuem o número de moléculas livres de surfactante, o que aumenta a condutividade do sistema.

### 3.3.3 Produção pelo método de reprecipitação

O processo de nanoprecipitação ou reprecipitação é um dos métodos de produção de nanopartículas emergente mais promissor. Essa técnica consiste na diminuição da qualidade de solubilidade a partir da mistura de dois líquidos miscíveis. Grande parte dos trabalhos atuais reporta a água como meio de dispersão final e o solvente orgânico miscível em água comumente utilizado é o tetrahidrofurano (THF). Devido a proporção de água e solvente utilizada nesse método, a dispersão de nanopartículas resultante acaba muito diluída [48,49]. Para aliviar esse problema e estabilizar melhor a dispersão, podem ser utilizadas baixas taxas de surfactantes, como o Pluronic F127 por exemplo, nesse caso o método é conhecido como reprecipitação assistida [50]. Porém comumente as nanopartículas produzidas pelo método de reprecipitação em geral não utilizam surfactantes, visto que normalmente ele é um estabilizante isolante [48].

Portanto, a produção por reprecipitação em geral se dá pelas seguintes etapas: primeiramente o polímero é dissolvido no solvente orgânico miscível em água, que comumente é o THF. Então a solução é rapidamente adicionada à água é agitada ou sonicada, formando as nanopartículas. Após esse processo, o solvente é evaporado resultando somente em água.

Apesar da ausência de estabilizantes, a estabilidade coloidal pode ser automaticamente atingida durante uma mudança da conformidade da estrutura rígida ao longo das cadeias poliméricas conjugadas. Durante a alta transferência de energia da ultrassonicação, as ligações desses polímeros são quebradas e rearranjadas, alterando o polímero de um estado estendido para um estado colapsado como apresentado na figura 31.



**Figura 31:** Representação da transferência ao estado colapsado de polímeros conjugados durante a reprecipitação, adaptado de [51].

Esse processo acontece devido a alta tensão superficial entre a água e o polímero conjugado, que alteram o perfil de energia livre do polímero, levando a uma preferência pela forma colapsada [51,52].

Eventualmente essas mudanças resultam na oxidação do polímero, como a adsorção de espécies iônicas nas crescentes superfícies da partícula, gerando efeitos hidrofílicos [53]. Esses defeitos químicos geram cargas negativas na superfície das partículas, proporcionando um potencial zeta negativo e assim atingindo a estabilidade coloidal [54].

Em geral, os processos de reprecipitação geram nanopartículas maiores porém muitas vezes abaixo de 100 nm. O diâmetro das nanopartículas pode ser controlado pela concentração inicial de polímero na solução orgânica, a concentração final da solução e a taxa de mistura dos solventes: maiores taxas de sonicação ou agitação em geral resultam em nanopartículas menores devido a maior transferência de energia; maiores concentrações iniciais de polímeros geram nanopartículas maiores devido a maior concentração de soluto; e quanto maior a quantidade de água em relação ao solvente orgânico, menor será a nanopartícula devido à supersaturação.

A nanoprecipitação possui alto potencial de escalabilidade, devido à baixa quantidade de processos e tempo de preparo, porém a baixa reprodutibilidade, e a relativa baixa taxa de distribuição de tamanhos ainda são fatores determinantes [54].

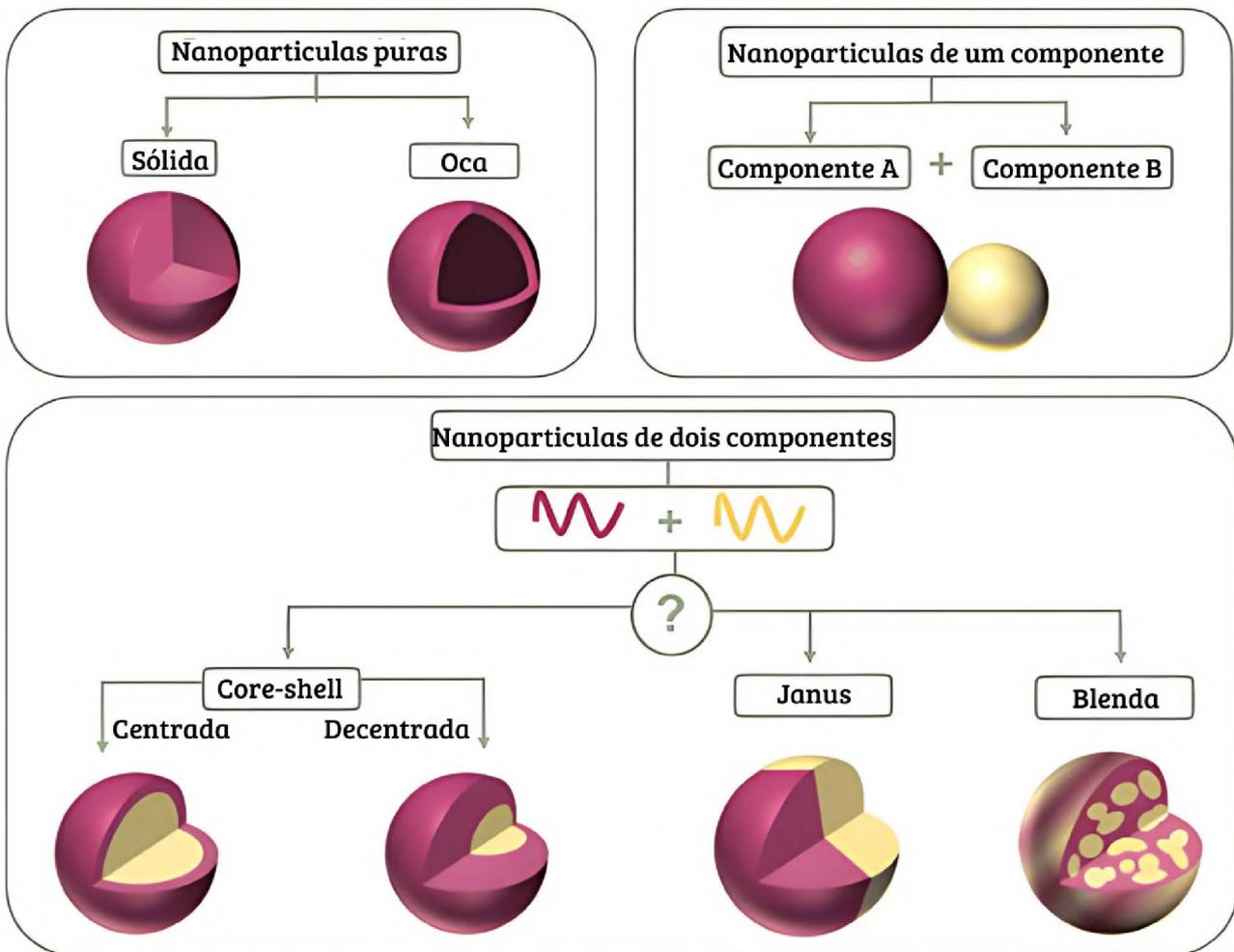
Outros métodos de nanoprecipitação, como flash nanoprecipitation (FNP) e síntese por microfluídica, vêm sendo desenvolvidos para maior controle desses parâmetros gerando a supersaturação em um fluxo de mistura turbulento [55].

### 3.3.4 Estrutura de Nanopartículas Orgânicas

Quando utilizamos somente um material semiconductor orgânico na nanopartícula, ela pode ser determinada nanopartícula pura (como apresentado na figura 32). Quando a nanopartícula contém dois materiais diferentes (A e B), elas podem ser separadas em dois tipos principais: as soluções de nanopartículas de um componente, que consiste de quando as soluções são misturadas após a etapa de ultrasonicação, e as soluções de nanopartículas de dois ou mais componentes, ou multicomponentes, onde os materiais são misturados antes da etapa de ultrasonicação.

No caso das nanopartículas de multicomponentes, elas podem ser classificadas de acordo com a distribuição dos materiais A e B dentro de sua estrutura, podendo ser classificadas mais comumente como core-shell, Janus, de blenda, porém possuindo também outras estruturas mais complexas [56]. Em geral, a nanoestrutura formada depende principalmente de dois fatores: a diferença de energia de superfície dos materiais A e B e o método de síntese.

As nanopartículas de Janus são nomeadas a partir do deus romano de duas faces Janus, devido à sua estrutura assimétrica e diferentes propriedades de dois componentes. As nanopartículas de blenda são as onde há uma alta taxa de mistura entre os dois materiais dentro da nanopartícula.

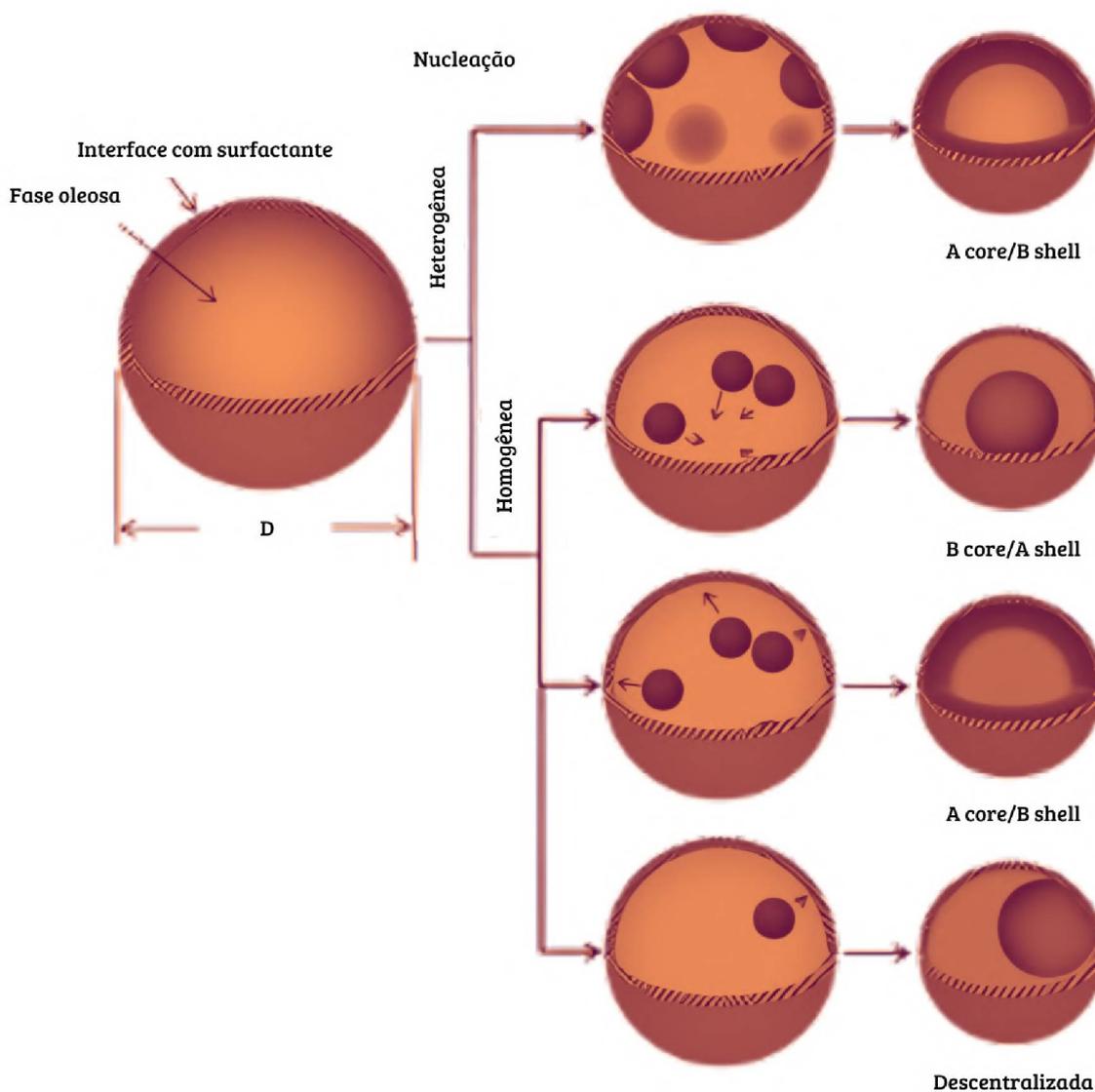


**Figura 32:** Ilustração esquemática das estruturas de nanopartículas puras, de um e multicomponentes.  
Figura adaptada de [17].

As nanopartículas core-shell constituem nanopartículas multicomponentes onde um componente é principalmente distribuído no centro da nanopartícula (core) enquanto o outro é principalmente distribuído próximo de suas extremidades (shell). As estruturas core-shell podem ser formadas de forma centrada ou descentrada, dependendo do posicionamento de seu centro, como apresentado na figura 33.

As estruturas core-shell são muito encontradas principalmente em nanopartículas de P3HT:PCBM, onde a alta tendência de aglomeração do PCBM faz com que ele se aglomere

no centro das nanopartículas, porém estruturas de core-shell inverso (ou seja, P3HT core-PCBM shell) também já foram reportadas.



**Figura 33:** Diagrama esquemático da segregação interna de componentes durante a formação de estruturas core-shell, onde as cores rosa e laranja representando os materiais A e B nesse caso podem ser atribuídas aos materiais P3HT e PCBM respectivamente, por exemplo. Figura adaptada de [56]

Devido aos altos valores de energia de superfície atribuídos aos materiais aceitadores derivados de fulerenos, nanopartículas produzidas por miniemulsão com esses materiais

costumam apresentar uma estrutura core-shell com centros de fulerenos e cascas de polímeros doadores. No caso específico dos materiais aceitadores não fulerenos (NFAs), temos moléculas com uma grande variedade de energias de superfície, possibilitando o caso do core-shell invertido em sínteses por miniemulsão. A síntese por miniemulsão adaptada com materiais com propriedades de solubilidade diferentes também pode converter nanoestruturas core-shell às de Janus.

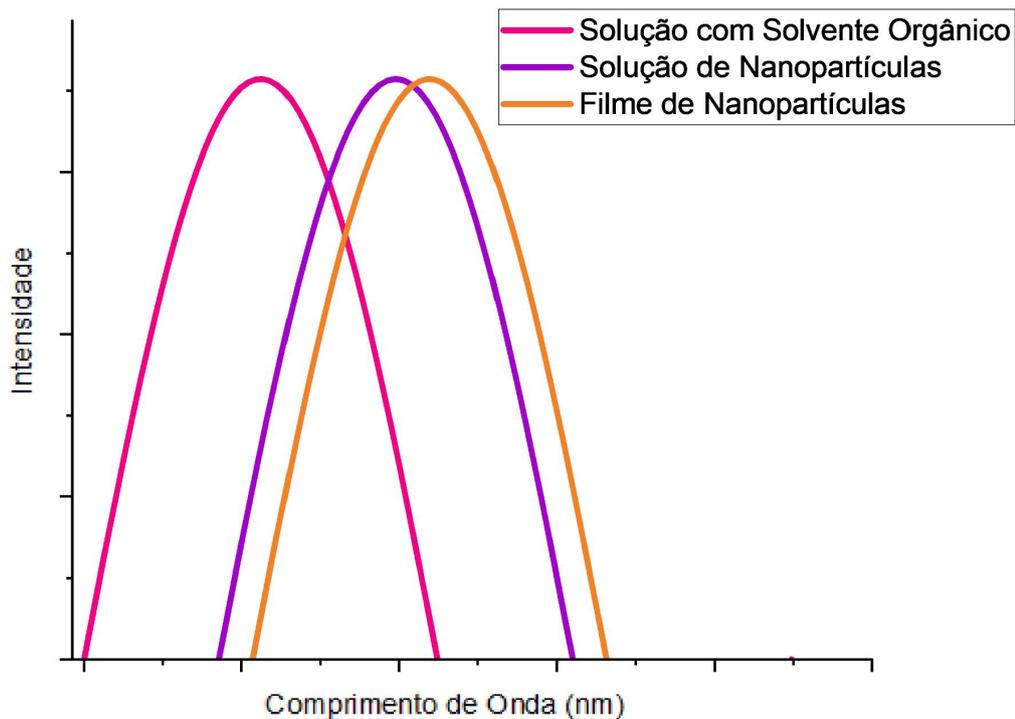
No caso das sínteses por nanoprecipitação, suas estruturas normalmente formam nanopartículas de blendas, porém também podem ser modificadas para formarem estruturas de core-shell e de Janus.

Para explorar a morfologia interna de nanopartículas, algumas técnicas de caracterização podem ser aplicadas, com foco em altas resoluções e a possibilidade de contraste de materiais, como por exemplo EFTEM, CryoTEM, NEXAFS e STXM.

A forma das nanopartículas nem sempre é esférica. Diversos estudos já reportaram nanopartículas não esféricas [57,58,59,60]. A variação de formas das nanopartículas é comumente atribuída a diferentes arranjos internos de cadeias poliméricas.

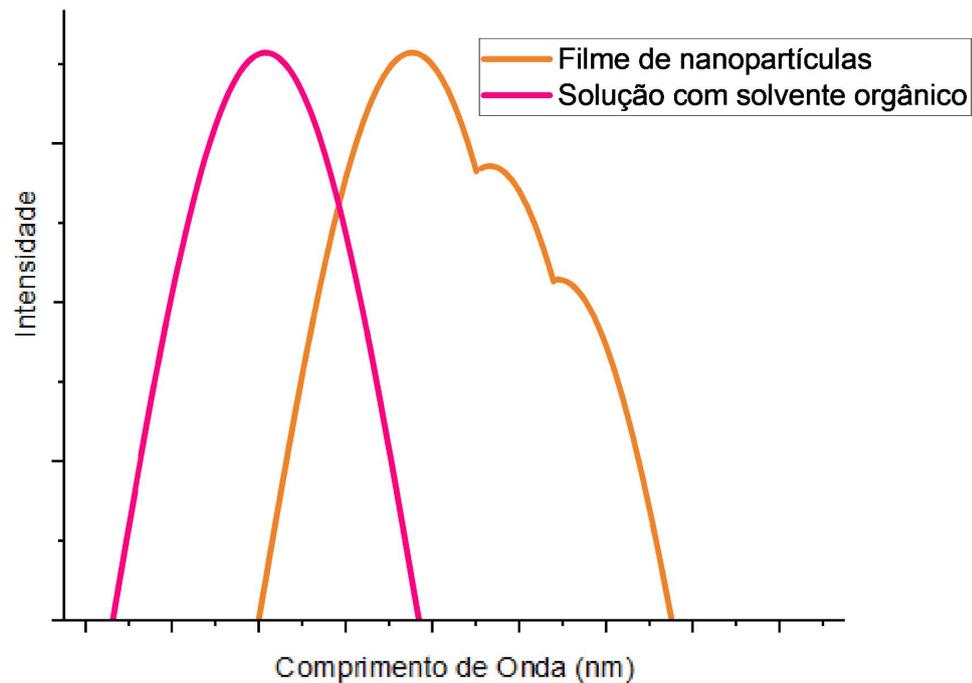
### 3.3.5 Comportamento óptico de Nanopartículas Orgânicas

Em comparação com os espectros comuns de soluções orgânicas, as nanosuspensões orgânicas possuem um comportamento comum de desvio para o vermelho de seus espectros de absorção, como representado na figura 34. Esse desvio para o vermelho é atribuído a um maior comprimento de conjugação nos materiais semicondutores da solução, assim como uma melhor interação intermolecular entre esses materiais [61]. Além disso, esse processo costuma se repetir quando comparamos as análises de soluções de nanopartículas orgânicas às de filmes de nanopartículas, indicando uma organização ainda maior desses materiais.



**Figura 34:** Desenho esquemático do desvio para o vermelho do espectro de absorção de soluções e filmes de nanopartículas orgânicas quando comparados aos materiais dissolvidos em solventes orgânicos.

Além dos desvios para o vermelho nos espectros de absorção, diversos estudos também reportam o aparecimento de novos picos secundários tanto nos espectros de absorção como nos espectros de fotoluminescência de filmes de nanopartículas orgânicas [62]. Esses novos picos secundários são comumente atribuídos ao surgimento de novos domínios cristalinos nos materiais ao serem nanoestruturados.



**Figura 35:** Desenho esquemático mostrando o aparecimento de novos picos secundários no espectro de absorção de filmes de nanopartículas orgânicas quando comparados às suas soluções em solventes orgânicos.

### 3.4 MATERIAIS

#### 3.4.1 Polímeros semicondutores

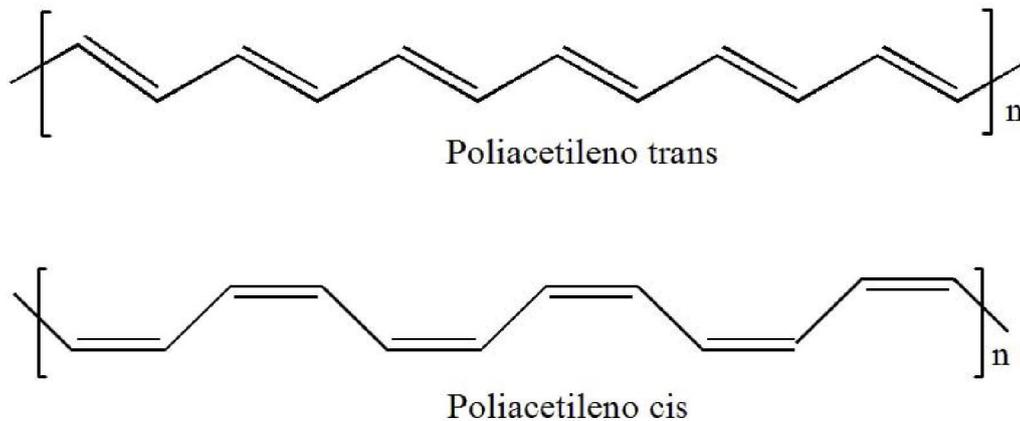
Polímeros são moléculas de grande massa molecular, que se caracterizam pela repetição de uma unidade chamada “mero”. A cadeia central de um polímero é, em geral, constituída de carbonos com diversas variações entre ramificações, isomerias e defeitos estruturais que caracterizam cada polímero, dando suas formas únicas.

No processo de polimerização, que forma os polímeros, meros com estruturas iguais (homopolímeros) ou diferentes (copolímeros) são colocados em sequência.

O princípio dos trabalhos com macromoléculas como os polímeros datam de 1920, com Herman Straudinger [63]. Ao longo das décadas seguintes ocorreram diversos avanços na área, como a síntese dos primeiros polímeros sintéticos, dos primeiros polímeros vinílicos, das poliamidas aromáticas, fluorpolímeros e termoplásticos elastoméricos.

Os materiais poliméricos com propriedades eletrônicas são os chamados polímeros conjugados, ou seja, apresentam alternância entre as ligações duplas e simples ao longo da cadeia.

Em torno de 1970, os trabalhos de Shirakawa [64] adaptaram um método de polimerização de Ziegler-Natta de 1950 [65] e desenvolveram filmes de cis-poliacetileno e trans-poliacetileno (figura 32), um polímero conjugado com condutividades intrínsecas de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$  S/m. Em 1977, Shirakawa, MacDiarmid e Heeger [66] desenvolveram o tratamento que chamaram de dopagem, que tornaram os filmes de poliacetileno  $10^9$  vezes mais condutores. Esse trabalho rendeu aos autores o prêmio Nobel de Química do ano de 2000.

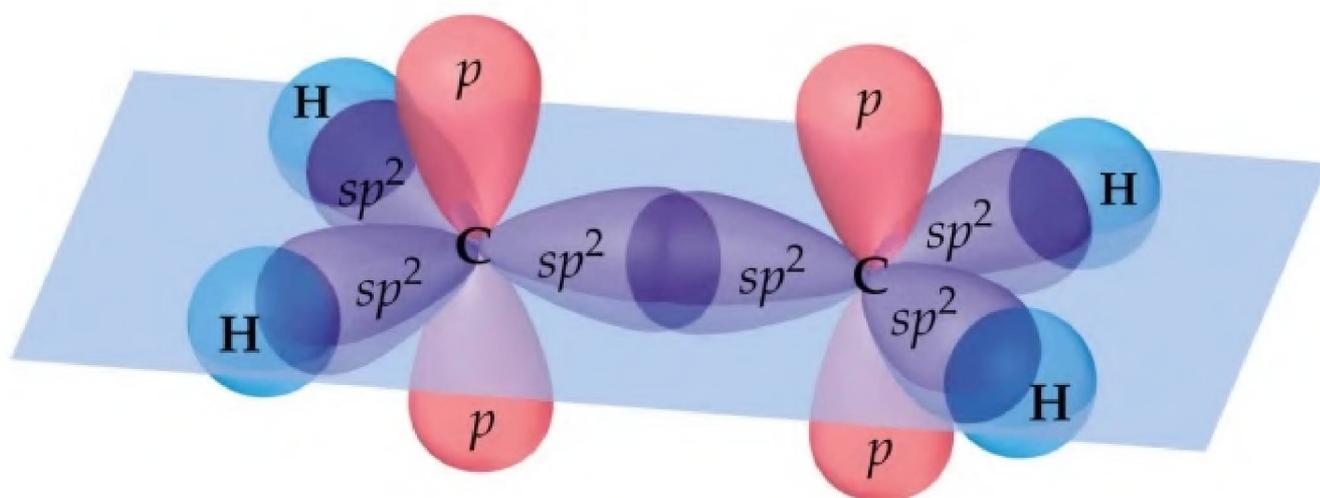


**Figura 36:** Fórmula estrutural dos polímeros polietilenos cis e trans, adaptado de [67].

Os semicondutores orgânicos são materiais que tem como principal átomo em sua composição o carbono principalmente por sua facilidade de hibridização  $sp^2$  em estruturas moleculares grandes e estáveis. Os seis elétrons do carbono estariam distribuídos entre os orbitais  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ . O carbono poderia fazer apenas duas ligações covalentes a partir dessa configuração, porém um dos elétrons  $2s$  é promovido para um orbital  $p$ , formando orbitais híbridos resultantes de uma combinação linear entre os orbitais  $2s$  e  $2p$ .

As ligações entre dois átomos de carbono podem gerar os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  dependendo do seu tipo de hibridização. Essa hibridização pode ocorrer entre quatro, três ou dois orbitais

moleculares. As ligações  $\sigma$  são originárias dos orbitais moleculares  $\sigma$ , e de modo similar para as ligações  $\pi$ , que são formadas a partir da interação entre os orbitais  $p$  que não foram hibridizados [68].



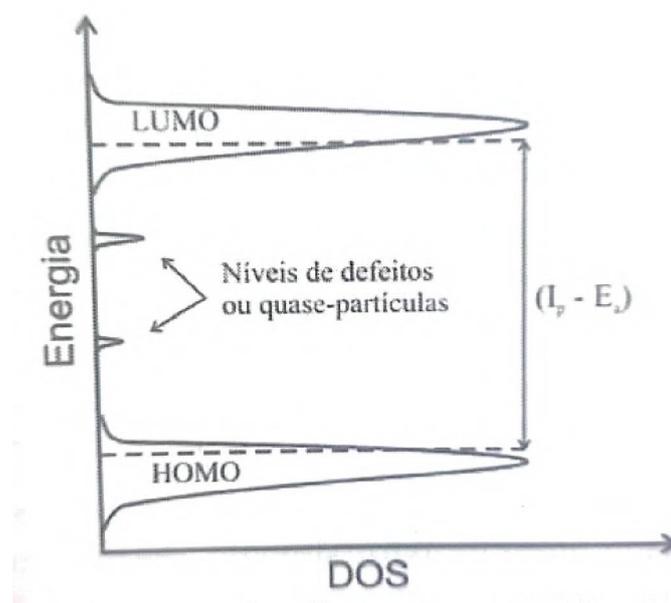
**Figura 37:** Representação da hibridização do carbono na molécula de etileno. Adaptado de [67]

Nos polímeros conjugados, os quatro elétrons de valência do carbono sofrem hibridização, formando orbitais ( $sp^2 + p_z$ ). A sobreposição dos orbitais híbridos  $sp^2$  formam as ligações  $\sigma$ , que unem os átomos de carbono nas cadeias poliméricas principais, enquanto a sobreposição dos orbitais  $p_z$  formam as ligações  $\pi$  (que seria equivalente à ligação dupla), originando os orbitais moleculares ocupados  $\pi$  e desocupados  $\pi^*$ . A ligação  $\pi$  caracteriza um estado mais deslocalizado, de acordo com a instabilidade de Peierls, o que possibilita a formação das bandas  $\pi$  [69]. Essas bandas  $\pi$  são o que dão um caráter semicondutor ao polímero conjugado [67].

A banda  $\pi$  pode se desdobrar em duas sub-bandas: a banda  $\pi$  completamente ocupada que equivale a banda de valência em semicondutores inorgânicos cujo último nível ocupado é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), e a sub-banda  $\pi^*$  completamente desocupada que equivale a banda de condução em semicondutores

inorgânicos cujo primeiro nível desocupado é denominado LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital*). O gap de energia entre os níveis HOMO e LUMO determina as propriedades ópticas do material [70].

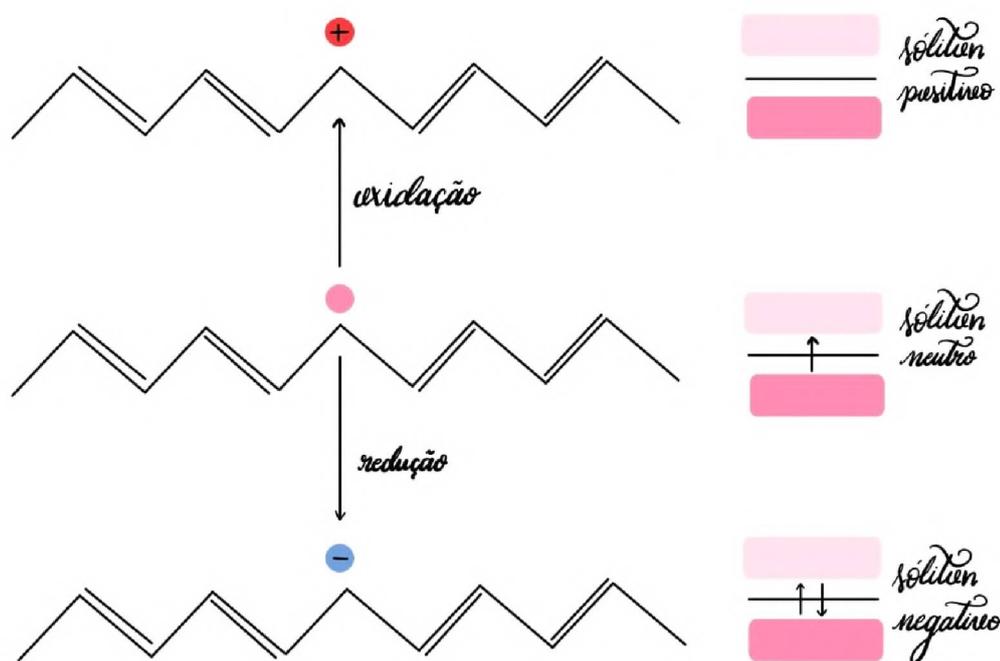
A similaridade dos sistemas orgânicos quanto a formação das estruturas de banda, ou seja, com o surgimento de um gap, é estabelecida aproximando os polímeros para cadeias infinitas, sem segmentações. A representação mais adequada da estrutura de bandas nos semicondutores orgânicos considera uma distribuição gaussiana entre os estados HOMO e LUMO, com outros níveis de energia entre eles, associados a defeitos estruturais [71]. As quebras de conjugação devido a defeitos ou torções da cadeia localizam os estados eletrônicos. Como as regiões conjugadas irão possuir dimensões diferentes devido a desordem, as energias características irão variar, criando essa distribuição de estados, como é possível ver na figura 38.



**Figura 38:** Densidade de estados gaussiana em função da energia de um semicondutor orgânico, onde  $I_p$  é o potencial de ionização e  $E_a$  é a afinidade eletrônica, adaptado de [67].

O trans-poliacetileno (figura 36) possui uma degenerescência no estado fundamental, ou seja, duas configurações com a mesma energia. Durante a sua polimerização pode ocorrer um defeito estrutural denominado sóliton, o que faz com que a estrutura altere entre

essas duas configurações. O sóliton faz surgir um estado no meio do gap, que pode ser positivo, neutro ou negativo, sendo que o soliton positivo surge após o sóliton neutro sofrer uma perda de elétron (oxidação) e o soliton negativo após o neutro ganhar um elétron (redução). Se supuséssemos que as ligações simples e duplas entre os carbonos dessa estrutura tivessem o mesmo comprimento, cada átomo de carbono contribuiria com somente um elétron para a formação da banda  $\pi$ , assim esse polímero se comportaria como um metal (com seus elétrons de valência podendo se movimentar livremente). Essa situação não ocorre pois durante a polimerização ocorre a dimerização, ou seja, a quebra de simetria entre esses sistemas para diminuir sua energia. A dimerização faz com que a banda  $\pi$  seja subdividida em ligante ( $\pi$ ) e antiligante ( $\pi^*$ ), o que faz surgir um gap entre essas bandas.

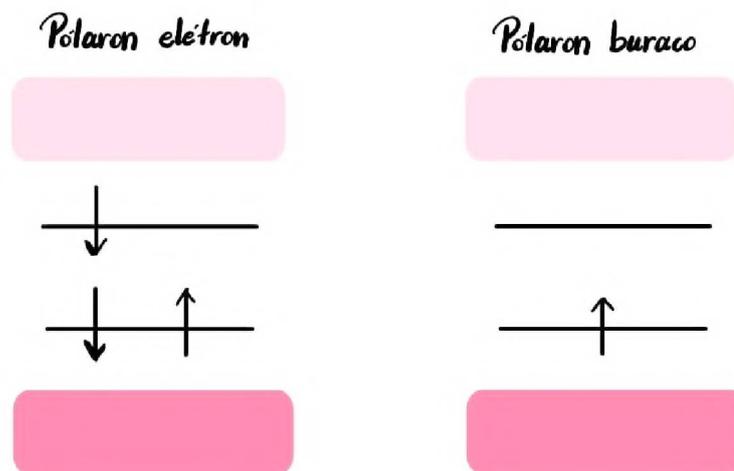


**Figura 39:** Estrutura química e de bandas nas três formas de sólitons.

Alguns polímeros, como por exemplo os heterocíclicos (como PPV e PANI), não possuem degenerescência dos estados fundamentais. Um exemplo disso são os polímeros que alteram suas formas entre aromáticas ou quinoides (como o politiofeno ou o PEDOT). A condução nesses polímeros não pode, portanto, ser explicada através de sólitons. A

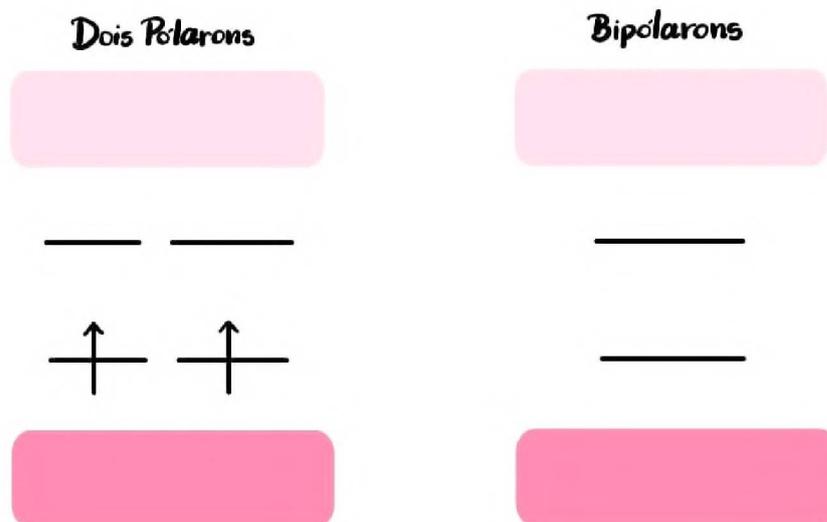
condução nesses polímeros envolve a formação de quase partículas como polarons, bipolarons e excitons.

Uma molécula em seu estado excitado é chamada de polaron. Se esse polaron perde um elétron, o denominamos como polaron buraco, enquanto se um elétron é adicionado a ele denominamos como polaron elétron. Os polarons são quase-partículas que dão origem a novos estados com energias bem definidas dentro do gap.



**Figura 40:** Diagrama esquemático da estrutura de bandas do polaron elétron e do polaron buraco.

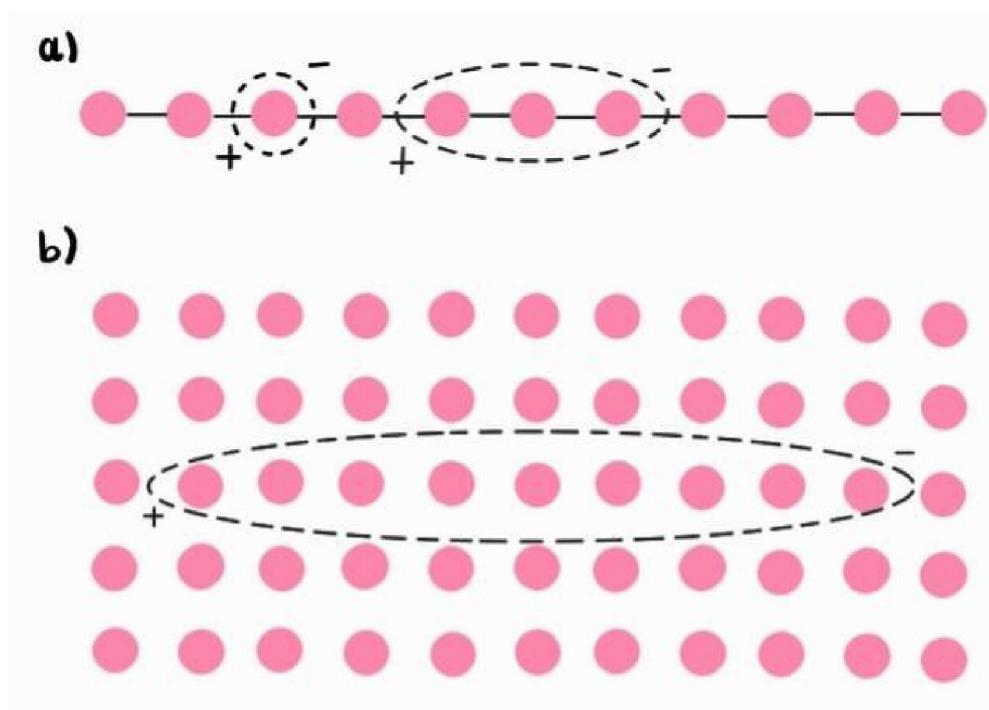
Um segundo elétron pode ser removido dessa cadeia polimérica, o que pode resultar em duas situações: o surgimento de mais um polaron, ou o polaron já existente levar ao surgimento de um bipolaron. O bipolaron pode ser definido como um par de cargas similares e sua formação é favorecida comparada a formação de dois polarons, já que o ganho de energia das duas cargas interagindo com a cadeia é maior que a repulsão coulombiana entre as duas cargas.



**Figura 41:** Diagrama esquemático da estrutura de bandas de dois polarons e bipolarons.

Após a excitação pela absorção de um fóton na molécula, um elétron é promovido do HOMO para a LUMO, deixando um buraco na HOMO. Forças colombianas fazem com que esse elétron e esse buraco se liguem, formando um exciton. O exciton também pode ser formado a partir da interação entre um polaron-elétron e um polaron buraco. Após a formação do exciton ocorre um processo de desequilíbrio e uma redistribuição da densidade eletrônica da molécula.

O diâmetro do exciton nos polímeros semicondutores é de aproximadamente 3 meros, o que os faz serem caracterizados como excitons de Frenkel, enquanto nos semicondutores inorgânicos tradicionais, devido a sua alta constante dielétrica, o que diminui a energia de ligação entre a carga positiva e negativa, eles podem ser mais deslocalizados, ou chamados de excitons de Mott-Wannier.



**Figura 42:** Esquema ilustrativo dos tipos de éxcitons: a) exciton de Frenkel; b) exciton de Wannier-Mott. Os círculos representam as unidades moleculares.

O spin do buraco e do elétron do exciton podem se combinar de três maneiras diferentes de modo que o spin total seja 1, esses excitons são chamados de tripleto. Quando essa combinação resulta em spin total 0, esse exciton é chamado de singleto.

Os éxcitons singletos são os maiores responsáveis pelas propriedades luminescentes dos polímeros conjugados. A promoção de elétrons do estado HOMO para o LUMO pode ocorrer pela injeção de cargas ou luz. A excitação do material com energia bem definida gera o fenômeno de fotoluminescência (PL). A fotoluminescência ocorre a partir do decaimento de um exciton singleto emitindo um fóton (figura 43). Somente os éxcitons singletos podem ser formados pela excitação por luz e todos podem decair emitindo luz.

Quando temos a injeção de cargas no material temos o processo de eletroluminescência, onde os excitons tripleto também podem decair, emitindo um fóton, porém esse processo é mais lento e chamado de fosforescência. A fosforescência é muito importante para analisar a eficiência de dispositivos como OLEDs (diodos emissores de luz orgânicos).

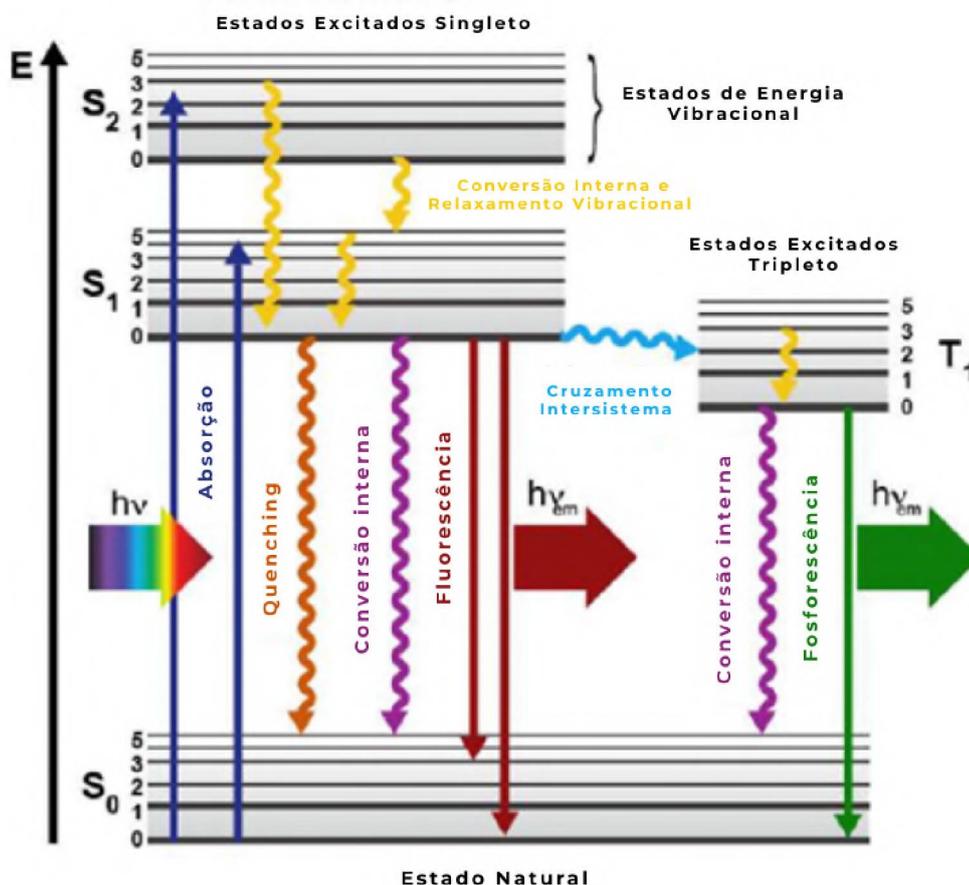
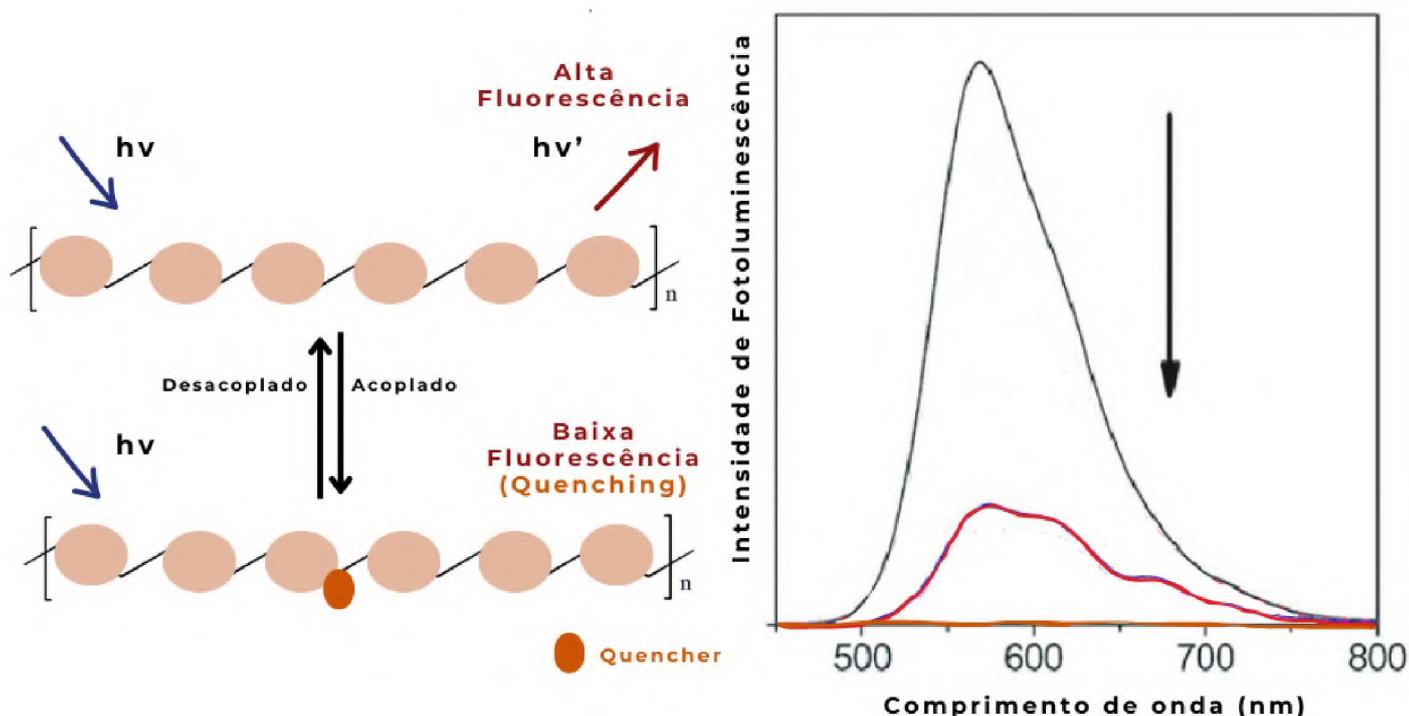


Figura 43: Diagrama de Perrin-Jablonski. Figura adaptada da referência [72].

Dependendo do mecanismo de relaxação, a aplicação final do polímero conjugado pode ser determinada. Por exemplo, em algumas bioaplicações, imagens ópticas podem ser obtidas pela fotoluminescência, e terapia fototérmica, pelo decaimento não radiativo como calor.

Quando um polímero semiconductor entra em contato com um material aceitador em sua proximidade, a relaxação da absorção ocorre não pela reemissão de luz (fotoluminescência), mas pela transferência de energia ao aceitador (figura 44). Esse processo é chamado de quenching de fotoluminescência, e quando detectado pode ser um indicativo da qualidade de transferência de carga entre os materiais doador e aceitador, onde o elétron age como o quencher.



**Figura 44:** Ilustração esquemática do quenching de fotoluminescência, onde na esquerda temos o processo de acoplamento e desacoplamento do quencher, e na direita temos um gráfico de fotoluminescência, onde a seta indica uma melhor eficiência de quenching com a diminuição dos picos representados.

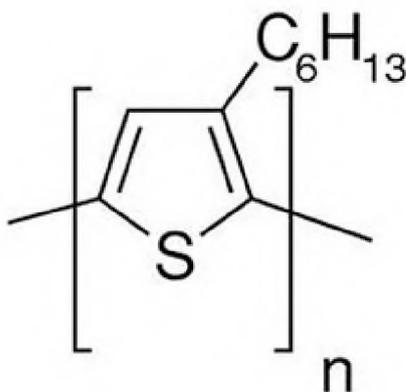
Polímeros Semicondutores também podem ser utilizados como biossensores ópticos [73]. A detecção de compostos biológicos se dá em geral pelo processo de fluorescência com o agente biológico a ser analisado atuando como quencher.

Em seguida serão apresentados alguns dos principais materiais semicondutores orgânicos utilizados neste trabalho.

#### 3.4.1.1 P3HT

O poli(3-hexiltiofeno), comumente abreviado para P3HT (figura 45) é um homopolímero doador de elétrons, que foi reportado inicialmente em 2002. Desde então, foi

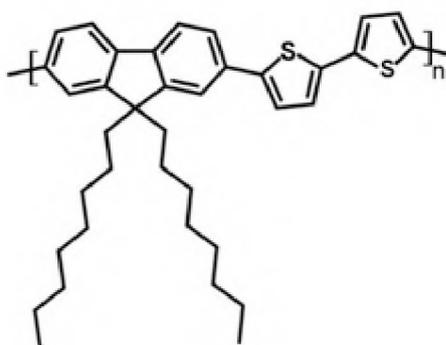
alvo de grande interesse dos pesquisadores por seu grande potencial para aplicação em células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) [74].



**Figura 45:** Representação estrutural do polímero de P3HT.

#### 3.4.1.2 F8T2

O poli(9,9-dioctilfluoreno-*alt*-bithiopheno), comumente abreviado para F8T2 (figura 46) é um copolímero doador de elétrons que possui altos valores de mobilidade e uma maior estabilidade quando comparado ao P3HT, sendo mais estável a dopagens químicas como oxigênio [75].



**Figura 46:** Representação estrutural do polímero F8T2.

### 3.4.2 Aceitadores fulerenos

#### 3.4.2.1 C60

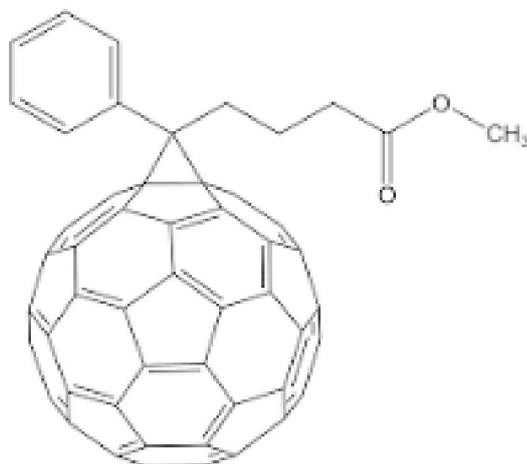
O fulereno C60 (figura 47) é uma molécula composta por 60 átomos de carbono arranjados em uma esfera de diâmetro de 1 nm. A molécula de fulereno possui um alto caráter aceitador de elétrons, podendo aceitar reversivelmente de 1 até 6 elétrons. Apesar de seu alto caráter aceitador, as moléculas de C60 enfrentam um grande obstáculo de processamento que é sua baixa solubilidade. As moléculas baseadas em fulereno foram foco de muitas pesquisas por quase duas décadas, devido aos altos valores de eficiência dos OPVs utilizando esses aceitadores [76].



**Figura 47:** Representação estrutural da organização dos átomos de carbono na molécula de C60.

#### 3.4.2.2 PCBM

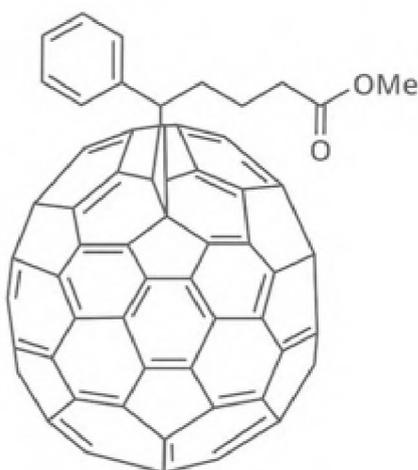
O fenil-C61-ácido butírico metil ester, comumente abreviado para PCBM (figura 48) é uma molécula aceitadora de elétrons derivada do fulereno C60, diferindo deste por um grupo químico que é adicionado para melhorar sua solubilidade. Desde que foi reportado em torno de 1990, o PCBM vem sendo amplamente estudado por seu potencial para aplicação em células fotovoltaicas orgânicas [77]. O PCBM possui a forma de bola característica dos fulerenos, o que lhe confere um grande potencial aceitador de elétrons e facilita a deslocalização de elétrons na interface doador-aceitador.



**Figura 48:** Representação estrutural da molécula de PCBM.

### 3.4.2.3 PC71BM

Diferentemente do PCBM, o PC71BM ([6,6]-Fenil-C71-ácido butírico metil éster), representado na figura 49) é derivado do C70, uma forma assimétrica de fulereno, similar a uma bola de futebol americano, por possuir uma faixa de anéis na região equatorial. A quebra de simetria em relação ao C60, permite transições energéticas que não são possíveis no C60, melhorando seu espectro de absorção de luz na região do visível [78].

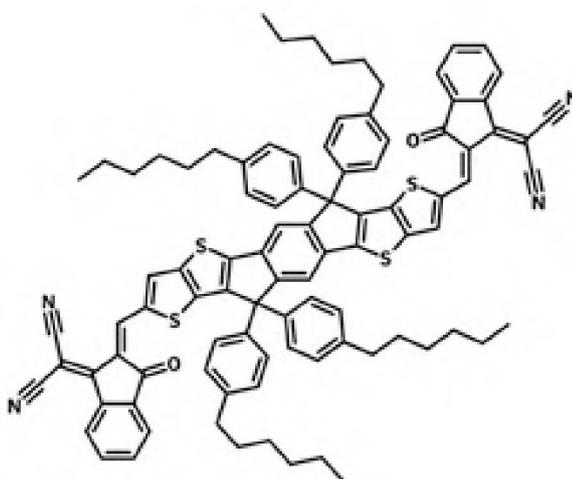


**Figura 49:** Representação estrutural da molécula de PC71BM.

### 3.4.3 Aceitadores não fulerenos

#### 3.4.3.1 ITIC

O ITIC (figura 50) é uma molécula aceitadora não fulereno (NFA), que possui níveis de energia que permitem um bom alinhamento com os polímeros doadores, resultando em uma alta eficiência de separação de cargas e menor recombinação. Além disso as moléculas de ITIC possuem um ótimo espectro de absorção, complementando o obtido pelos materiais doadores da região do visível até o infra vermelho, com um pico característico próximo aos 700 nm. Essa característica traz a possibilidade de aumentar a absorção total do dispositivo e, conseqüentemente, gerar valores de eficiência de conversão de potência melhores que os baseados em moléculas aceitadoras que não absorvem luz em comprimentos de onda maiores. Essas características fazem com que os aceitadores não fulerenos (NFA) superem os valores de eficiência atingidos pelas moléculas de PC71BM nos OPVs [79].

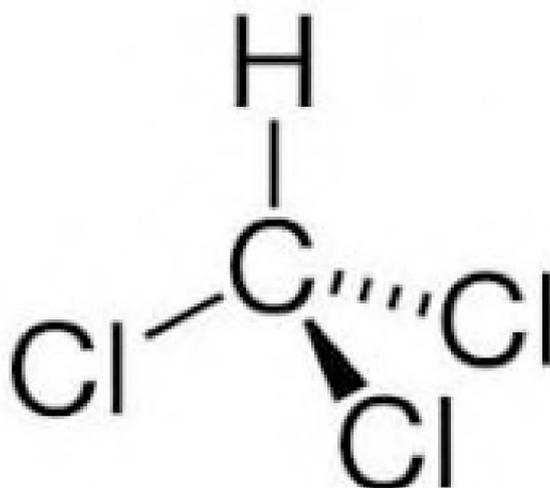


**Figura 50:** Representação estrutural da molécula de ITIC.

### 3.4.4 Solventes

#### 3.4.4.1 Cloroformio (CF)

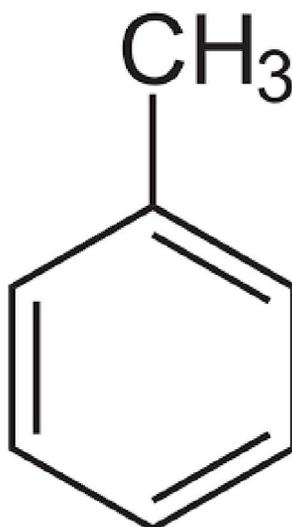
Clorofórmio é o nome comercial do triclorometano, representado na figura 51. Ele é um solvente orgânico clorado volátil e muito tóxico caso seja ingerido ou inalado, podendo originar diversas doenças e até ser fatal. Além de ser amplamente utilizado como solvente na indústria química, também é utilizado como anestésico e na produção do teflon. O clorofórmio também é um grande fator de poluição na água, mesmo em pequenas quantidades [10].



**Figura 51:** Representação estrutural da molécula de cloroformio.

#### 3.4.4.2 Tolueno (TL)

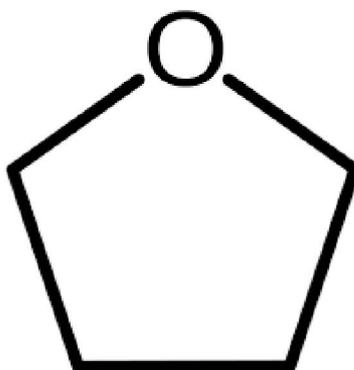
O tolueno, toluol ou metilbenzeno é amplamente utilizado no Brasil, além da indústria química, como solvente de colas. Sua inalação com fácil absorção pelos pulmões pode causar dependência e grandes danos ao sistema nervoso, podendo causar até mesmo perdas de visão e audição [10].



**Figura 52:** Representação estrutural da molécula de tolueno.

#### 3.4.4.3 Tetrahidrofurano (THF)

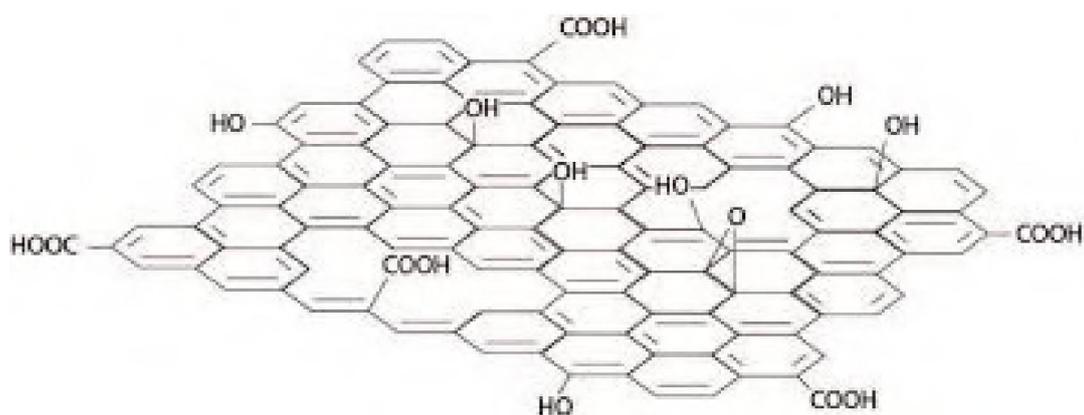
O tetrahidrofurano é um éter cíclico altamente irritável e inflamável. Pode causar sonolência ou vertigem e possui efeitos narcóticos. Ele é um solvente transparente e muito volátil. Apesar de ainda ser altamente tóxico, o THF é reportado como sendo um solvente verde em algumas referências devido ao seu bom processo de reciclagem, mantendo sua estrutura estável, normalmente constituído pela incineração [10].



**Figura 53:** Representação estrutural da molécula de THF.

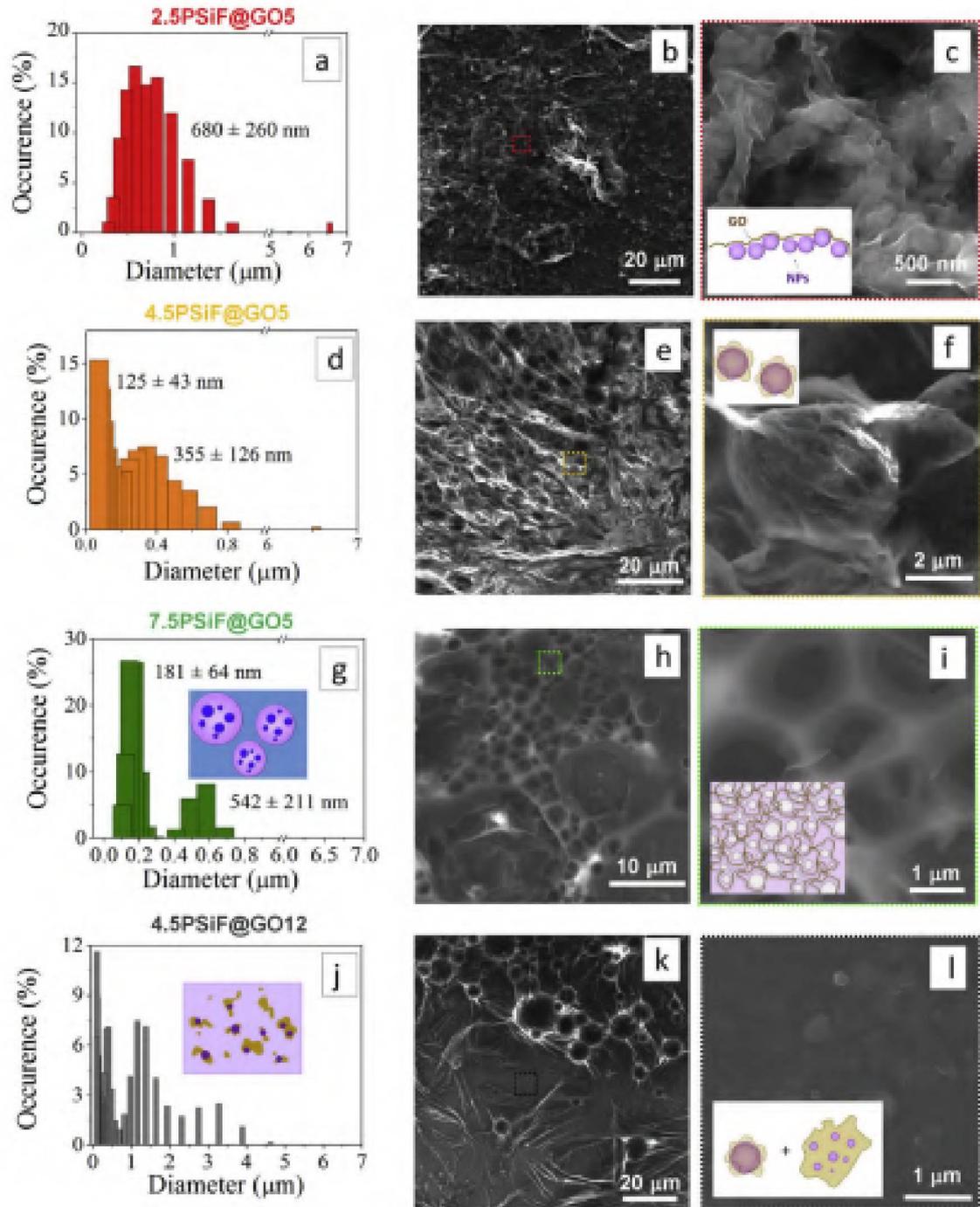
### 3.4.5 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) é uma forma oxidada da folha de grafeno. É um material bidimensional, como o grafeno, com diversos carbonos  $sp^3$ , e que pode ser obtido pela oxidação do grafite (que é um material barato e de fácil obtenção), seguido por sua esfoliação. Ele possui grupos de ácido carboxílico em suas pontas e grupos fenol, hidroxil e epóxidos em seu plano. Devido a essas características, o óxido de grafeno pode se comportar como um surfactante [80].



**Figura 54:** Representação estrutural do óxido de grafeno.

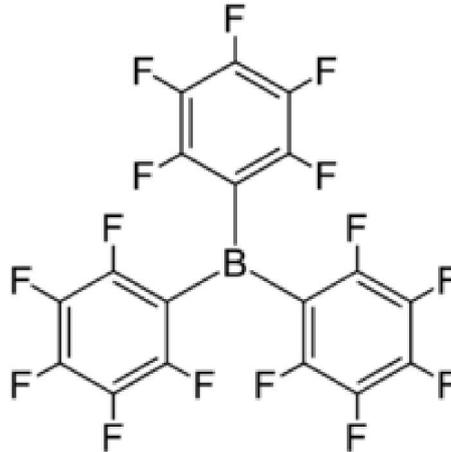
O uso do óxido de grafeno como surfactante em nanopartículas poliméricas foi amplamente estudado por Matos et al. [81]. Foi observado que variações de concentrações e pH, resultaram em diferentes morfologias, que podem ser vistas na figura 55.



**Figura 55:** Análises de DLS e microscopias eletrônicas de varredura de diversas concentrações e pHs e suas representações de morfologia (reproduzido de [81]).

### 3.4.6 BCF

O Tris(pentafluorofenil)borano, mais conhecido por BCF (figura 56), é um ácido de Lewis que possui uma alta estabilidade térmica. Ele também é muito resistente ao oxigênio e possui uma boa afinidade com a água.



**Figura 56:** Representação estrutural da molécula de BCF.

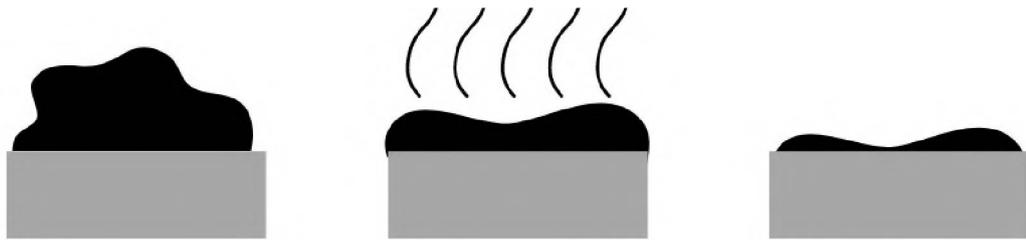
Devido a sua interação com a água, o BCF pode ser utilizado para melhorar a estabilidade de células fotovoltaicas orgânicas [82].

## 3.5 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

### 3.5.1 Drop Casting

O método de deposição por drop casting consiste na deposição da amostra no substrato e então o aguardo da evaporação do solvente, que pode ser com ou sem o auxílio de temperatura.

Em geral, o método de drop casting pode ser utilizado com qualquer solução líquida, porém não gera um filme com superfície uniforme e em geral possuem uma espessura relativamente grande. O método também não possui reprodutibilidade nas amostras produzidas.

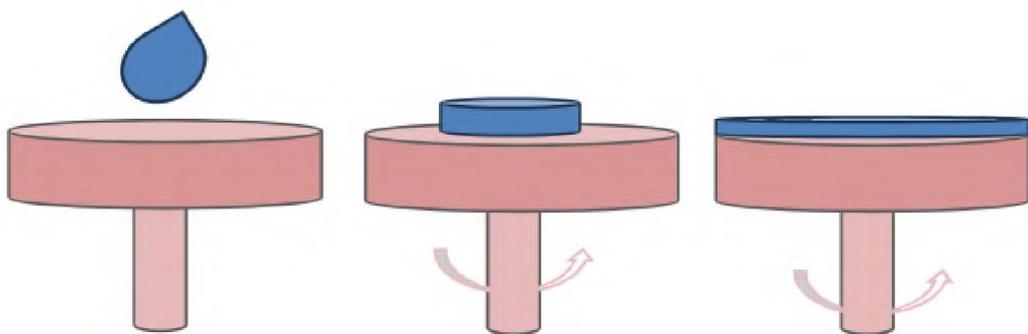


**Figura 57:** Representação do método de deposição por drop casting.

### 3.5.2 Spin Coating

O método de deposição por spin coating consiste na deposição da solução no substrato de modo similar ao método de drop casting, porém nesse caso o substrato está sobre uma plataforma rotativa, que segura a amostra por sucção à vácuo. Quando a plataforma é rotacionada, a solução é espalhada no substrato por força centrífuga. A rotação contínua eliminando solução pela rotação até que o filme atinja uma espessura desejada.

O método de spin coating produz filmes mais uniformes e mais finos, porém, quando temos uma solução cujo solvente é a água, em geral a solução não tem aderência ao substrato, resultando em uma amostra sem uma deposição adequada de solução. Por esse motivo, o método de deposição por spin coating não é a melhor opção para a deposição de nanopartículas dispersas em água.



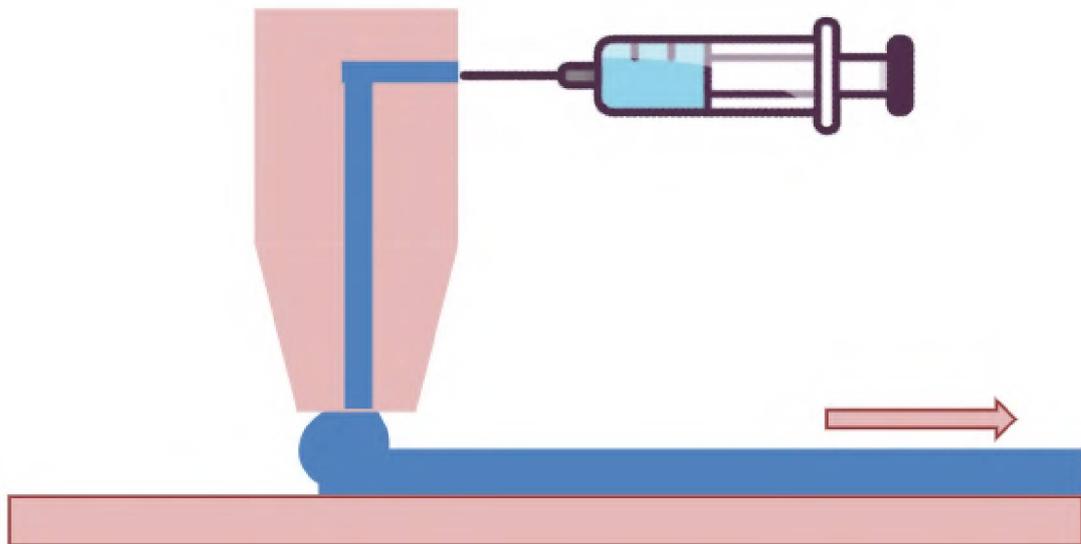
**Figura 58:** Representação do método de deposição por spin coating.

Além disso, as deposições por spin coating possuem um desperdício de aproximadamente 90% do material depositado. Desta forma sua aplicação produz amostras pequenas, o que prejudica a escalabilidade desse processo.

### 3.5.3 Slot Die Coating

O método de deposição por “Slot Die” consiste na impressão do material em um substrato. A solução é levada de uma seringa controlada por um computador até um cabeçote preciso, que é o Slot Die. O Slot Die possui uma saída de alta precisão que controla a distribuição final da solução sobre o substrato, como é possível ver na figura 55. Isso resulta em uma produção contínua de uma ampla camada de material no substrato, com largura ajustável dependendo das dimensões de saída do Slot Die. Com o alto controle de evasão e velocidade do substrato, as espessuras são facilmente controláveis e podem atingir valores muito pequenos.

O método de deposição por Slot Die também pode ser ajustado para uma produção rolo-para-rolo, que possui grande relevância industrial.



**Figura 59:** Representação do método de deposição por Slot Die, onde a seta representa o movimento da mesa.

Os filmes produzidos por Slot Die neste trabalho utilizam a impressora do laboratório do grupo de dispositivos nanoestruturados da UFPR (DiNE).



**Figura 60:** Foto da impressora slot die do laboratório DiNE.

Além de ser um equipamento amplamente utilizado para a produção de células solares orgânicas, o Slot Die Coating pode também ser utilizado para a fabricação de outros dispositivos em larga escala, como, por exemplo, os sensores [83].

#### 3.5.4 Blade Coating

A técnica de deposição de filmes finos por Blade Coating é baseada na deposição de uma solução de material auxiliada por uma lâmina. Durante o processo, uma distância entre o substrato e a lâmina é definida e a solução é aplicada manualmente para criar um menisco que, quando arrastado pela lâmina, forma o filme fino.



**Figura 61:** Representação do método de deposição por Blade Coating, onde em azul temos o material a ser depositado e o cilindro representando a lâmina.

Para esse trabalho foi utilizado o equipamento de Blade Coating da empresa Autocoat, disponível no laboratório do grupo de dispositivos nanoestruturados (DiNE).



**Figura 62:** Foto do equipamento de Blade Coating.

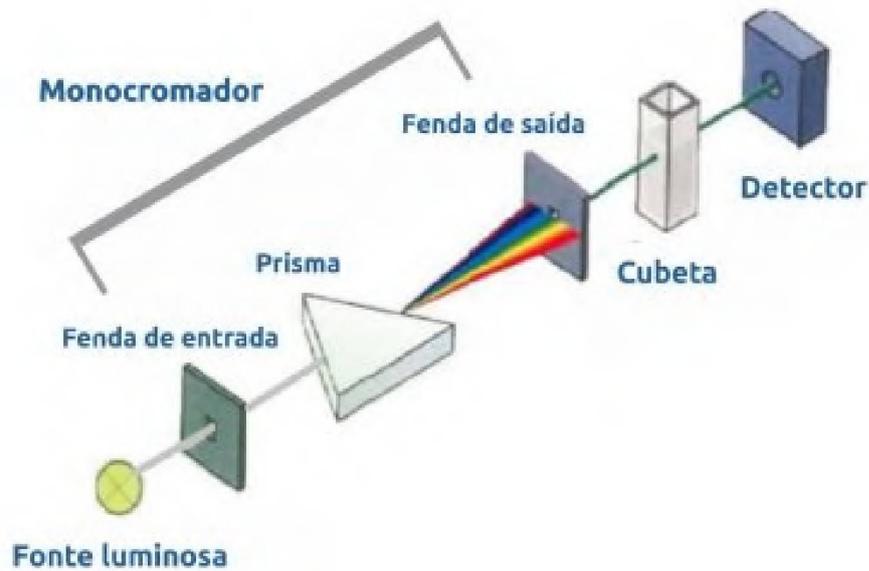
Células solares orgânicas produzidas pela técnica de blade coating possuem boas morfologias, devido a homogeneidade dos filmes obtidos, e são compatíveis com tintas nanoestruturadas [84].

## 3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.6.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV VIS)

O espectrofotômetro mede a interação da luz com um material, seja por meio de reflexão, absorbância ou emissão.

Ele pode ser utilizado para identificar o comprimento de onda da luz que interage com o material, ou para quantificar a luz sendo absorvida, refletida, espalhada ou emitida em um certo comprimento de onda [85].



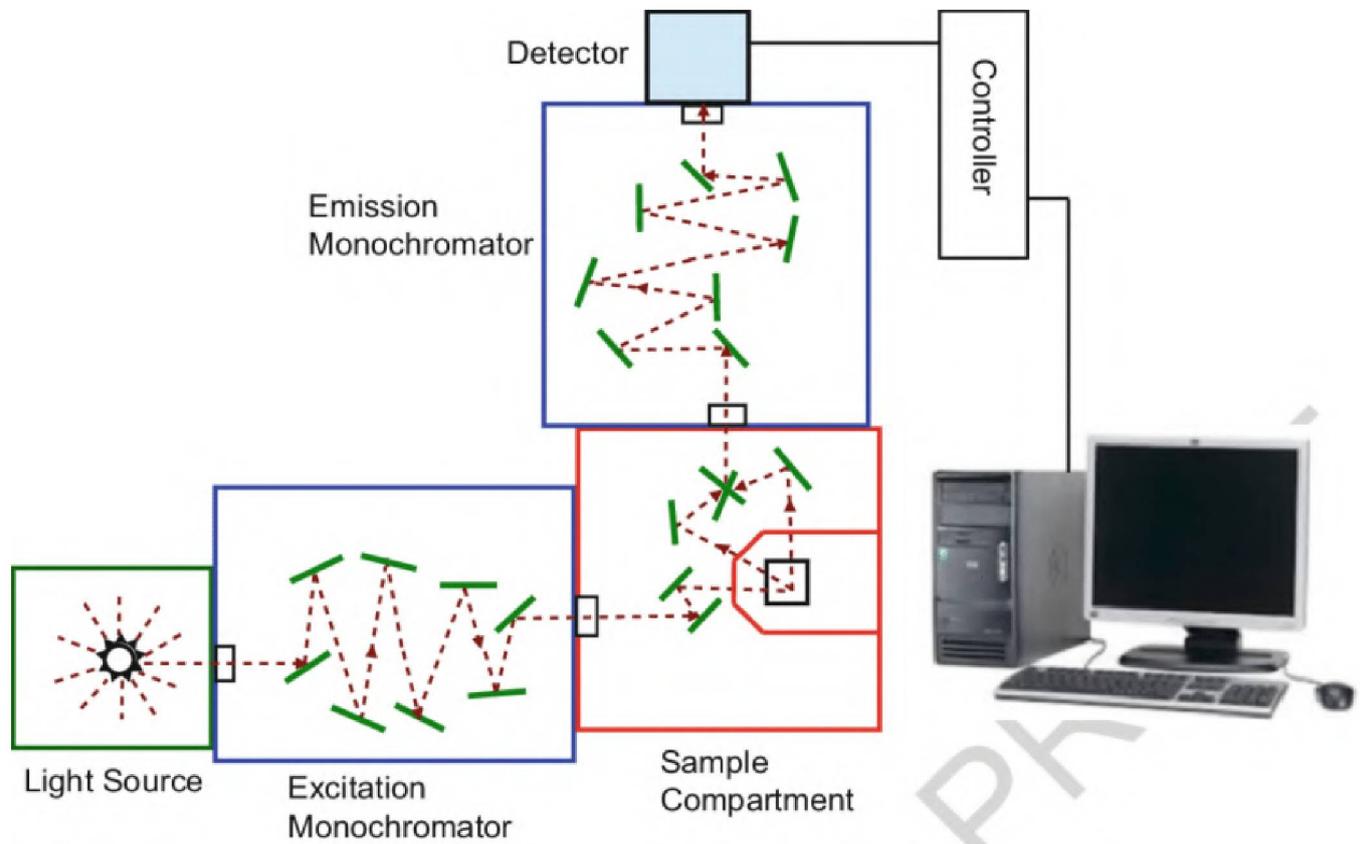
**Figura 59:** Representação da estrutura de um espectrofotômetro, retirado da referência [86].

No caso deste trabalho, o espectrômetro ultravioleta-visível foi utilizado em dois modos: o modo de transmitância, que mede o quanto de luz é transmitida pela amostra em cada comprimento de onda, e o modo de absorção, que mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra em cada comprimento de onda. Para ambos modos, as amostras são depositadas (pelo método de deposição desejado) em vidro e o equipamento utilizado foi o do grupo de dispositivos nanoestruturados (DiNE) da UFPR.

### 3.6.2 Fotoluminescência (PL)

A análise de um material através de sua fotoluminescência consiste em coletar e analisar a radiação que é re-emitida por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte luminosa. Essa generalidade do processo possibilita vários arranjos experimentais, de acordo com o efeito que se deseja observar. No processo de fotoluminescência a luz incide sobre um meio, onde é absorvida gerando um excesso de energia no material, um efeito chamado de fotoexcitação. A fotoexcitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as energias do estado fundamental. Quando esses elétrons retornam ao estado fundamental, o excesso de energia

é emitido do material e pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo [87].



**Figura 60:** Representação da estrutura do fluorímetro, retirado da referência [87].

Para as análises de fotoluminescência as amostras são preparadas (pelo método de deposição desejado) em vidro e o equipamento utilizado foi o do grupo de dispositivos nanoestruturados (DiNE) da UFPR.

### 3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

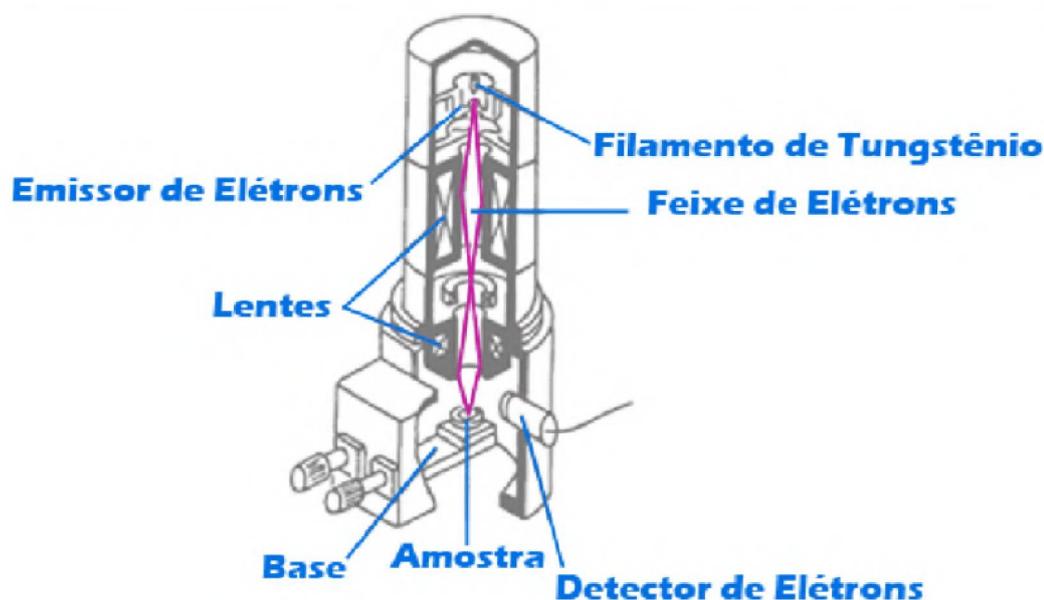
O Microscópio Eletrônico de Varredura contém uma fonte geradora de um feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra, realizando uma varredura em sua

superfície. Assim, através de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície. Esses resultados são interpretados pelo equipamento e geram imagens com alta definição.

A formação das imagens no MEV é dada pelos elétrons secundários e pelos elétrons retroespalhados. As imagens geradas pelos elétrons secundários, de baixa energia, são formadas através da excitação dos elétrons da camada mais externa dos átomos da amostra excitada pelo feixe de elétrons, e representam a morfologia da amostra.

Os elétrons retroespalhados, de alta energia, formam uma imagem onde é possível obter um contraste em função do número atômico dos elementos químicos presentes na amostra analisada, onde as regiões mais claras da imagem representam elementos químicos mais pesados.

As imagens geradas pelo MEV podem fornecer diversos tipos de análises em polímeros, como orientação e qualidade da interface de fibras de reforço, a interface entre matriz e fase dispersa de blendas imiscíveis, presença de impurezas, bolhas, trincas, superfícies irregulares, entre outras [88].



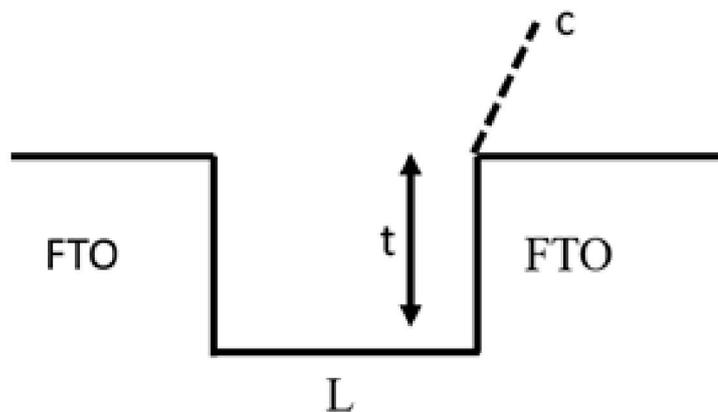
**Figura 61:** Representação da estrutura do microscópio eletrônico de varredura, retirado da referência [89].

Para as análises de MEV as amostras foram preparadas em substrato de vidro ou acetato e com o método de deposição desejado. O equipamento utilizado foi o do centro de microscopia (CME) da UFPR.

#### 3.6.4 Análise Elétrica

Com o uso do analisador de parâmetros é possível traçar uma curva da corrente  $I$  pela tensão  $V$  da amostra (representada na figura 24) depositada em um substrato condutor (como FTO ou ITO por exemplo) com um canal por onde há somente o material da amostra.

Com a medida de  $I \times V$  é possível calcular a resistência da amostra. Com as medidas das dimensões do canal ( $L$  e  $c$ , como apresentado na figura 62), bem como da espessura da amostra ( $t$ ), é possível calcular sua resistividade e assim também sua condutividade.



**Figura 62:** Representação do canal da amostra para cálculo da condutividade.

Além disso também é possível traçar a curva de corrente por tensão para as células solares, conectando o eletrodo transparente (FTO ou ITO) e o eletrodo metálico (Al ou Ag) enquanto o dispositivo é submetido a um simulador solar (100 mW, utilizando o filtro AM 1.5) para traçar uma curva equivalente à descrita em 3.2.3.

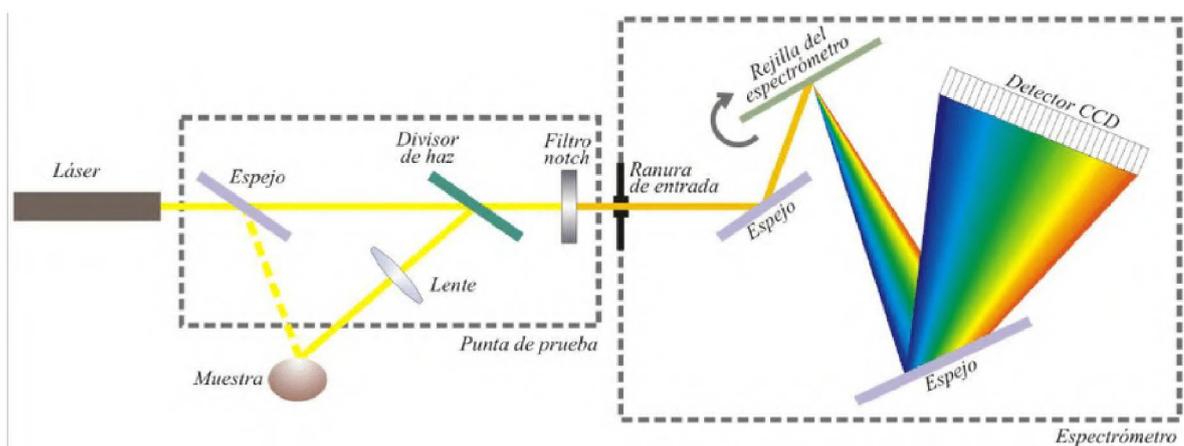
### 3.6.5 Eficiência Quântica Externa (IPCE)

Também utilizando um analisador de parâmetros com um monocromador acoplado é possível medir a eficiência quântica externa, onde é possível ver a eficiência de fotoconversão para cada comprimento de onda.

$$IPCE(\%) = \frac{1240 \times I_{ph}}{\lambda \times J_{ph}} \times 100.$$

### 3.6.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia raman é uma técnica utilizada para a identificação de materiais. Essa identificação é obtida a partir do espalhamento sofrido pela radiação incidente após a interação com uma amostra. Para essa medida, foi utilizado o equipamento de raman do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR com um laser verde. As amostras para análise foram depositadas por drop casting em substratos de vidro. O esquema do equipamento está representado na figura 63.

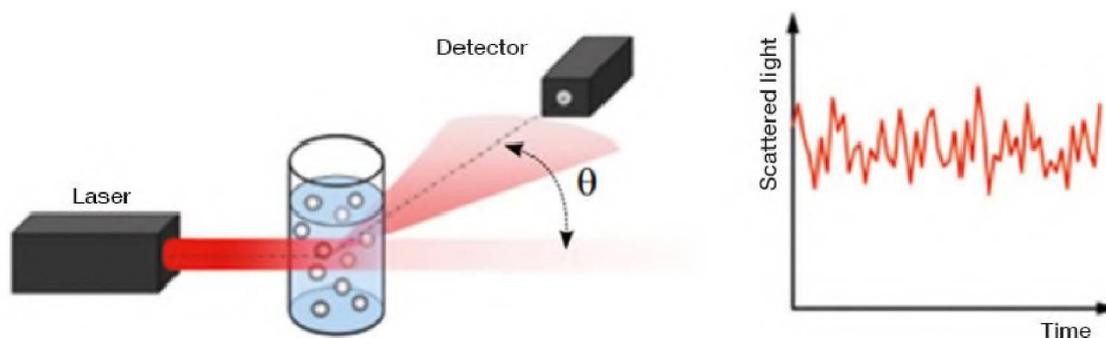


**Figura 63:** Esquema representando a medida por espectroscopia raman [90].

### 3.6.8 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz dinâmico (DLS), é uma técnica não invasiva para medir o tamanho e a distribuição do tamanho de moléculas e partículas, normalmente na região dos

micrômetros e com a tecnologia mais recente, menores do que 1 nm. Ele consiste de um feixe monocromático transmitido pela suspensão, e um detector que registra as variações de intensidade da luz espalhada.



**Figura 64:** representação de como são realizadas as medidas de tamanho de partículas utilizando o DLS, adaptado de referência [91].

Além disso, o equipamento também pode ser utilizado para medir o potencial zeta (ZP). O potencial zeta é um potencial eletroquímico em sistemas coloidais, ou seja, ele mede o potencial elétrico entre duas fases de um sistema de duas fases. Valores mais altos de potencial zeta indicam uma maior estabilidade do sistema, onde suspensões com potencial zeta iguais ou superiores que 25 mV são consideradas eletricamente estáveis. De forma similar ao princípio de operação do DLS, um laser atravessa a cubeta, porém diferentemente do DLS, nesse caso um campo elétrico é adicionado à suspensão. Se as partículas forem eletricamente carregadas elas irão migrar ao eletrodo de carga oposta. Esse movimento é utilizado para estimar o valor do potencial zeta [17].

Além disso com os valores de potencial zeta, também é possível estimar a densidade de cargas superficiais ( $\sigma_0$ ) nas nanopartículas seguindo a seguinte equação:

$$\sigma_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{r},$$

onde  $\varepsilon_0$  representa a permissividade do vácuo,  $\varepsilon_r$  representa a constante dielétrica,  $\zeta$  é o potencial zeta e  $r$  o raio da partícula.

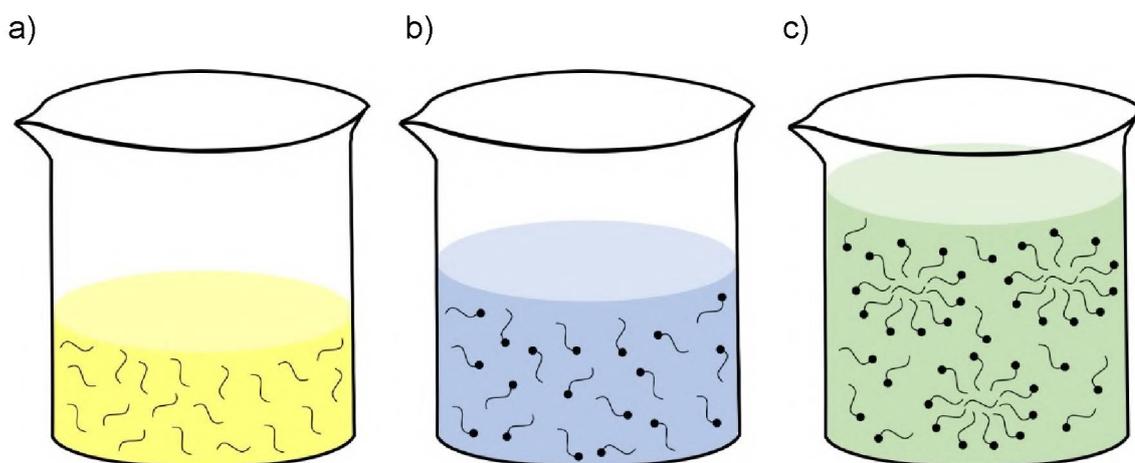
As análises de DLS e potencial zeta foram realizadas com as dispersões dissolvidas 1:10000 em água destilada utilizando o equipamento do laboratório Biopol da UFPR.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR MINIEMULSÃO

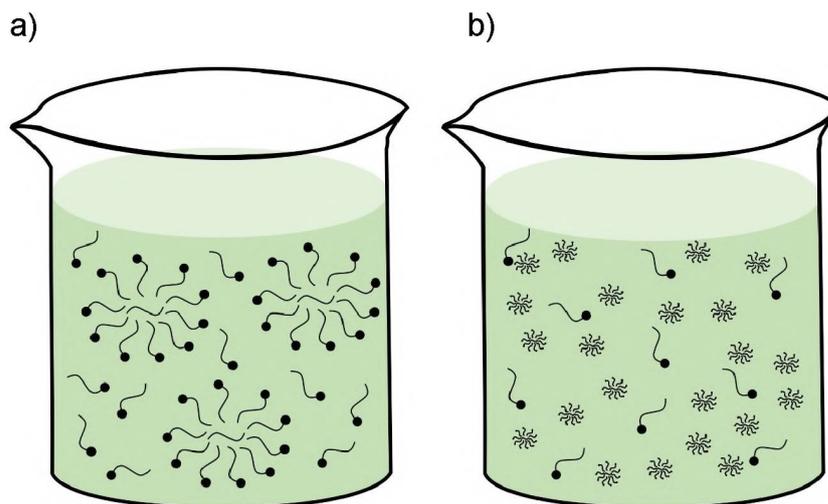
A síntese básica das nanopartículas pelo método de miniemulsão pode ser dividida em quatro etapas principais:

Na etapa 1, são preparadas duas soluções: uma com o polímero solubilizado em solvente orgânico, e uma com o surfactante dissolvido em água. Essas soluções são então misturadas e agitadas com um agitador magnético até a formação das gotículas, que são as micelas de tamanhos grandes.



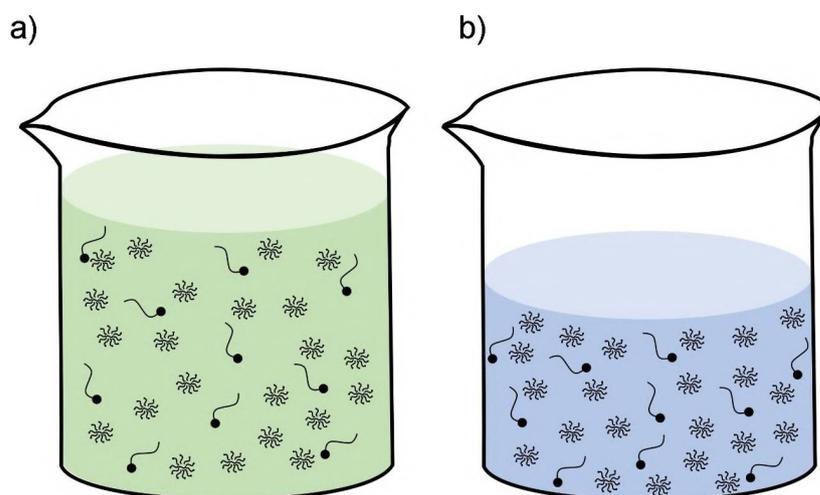
**Figura 65:** a) Solução contendo o polímero e o solvente orgânico, b) solução contendo água e surfactante e c) mistura das duas soluções e formando gotas e surfactante excedente.

A etapa 2 consiste na quebra das gotículas em partículas menores, com o uso do sonicador de ponta, resultando em uma solução de nanopartículas em uma mistura de água e solvente orgânico com surfactante excedente.



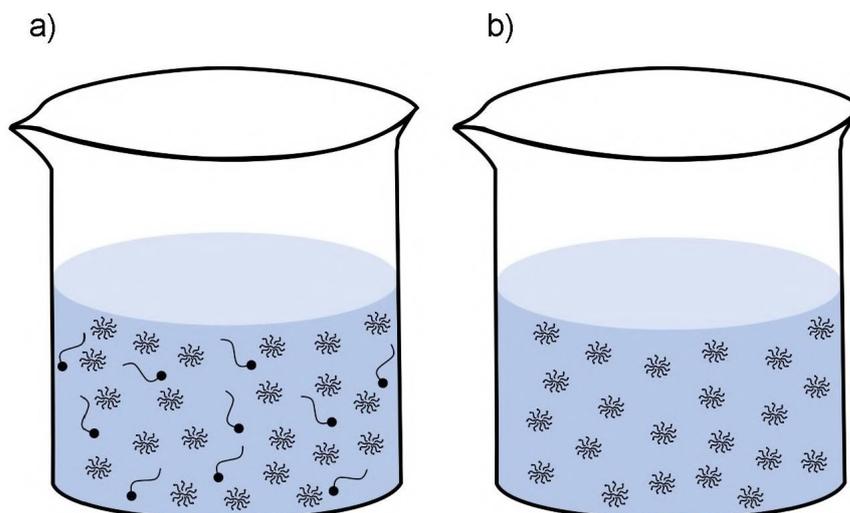
**Figura 66:** a) Solução em água e solvente orgânico com gotas e surfactante excedente e b) solução com pequenas gotículas e o surfactante excedente após a sonicação de alta potência.

A etapa 3 é a evaporação do solvente orgânico que, por ser altamente volátil, pode acontecer (com ou sem incremento de temperatura) em algumas horas, dependendo de cada solução. O resultado é uma solução à base de água.



**Figura 67:** a) Solução em água e solvente orgânico com nanopartículas e surfactante excedente e b) solução com nanopartículas em água e surfactante excedente após a evaporação do solvente orgânico.

A etapa 4 consiste na filtragem das nanopartículas, para a remoção do surfactante excedente e concentração da solução.



**Figura 68:** a) Solução em água de nanopartículas e surfactante excedente e b) solução de nanopartículas após a filtragem do surfactante excedente.

Após o fim do processo de miniemulsão é possível obter uma dispersão aquosa de nanopartículas poliméricas revestidas pelo surfactante.

#### 4.1.1 Nanopartículas de P3HT e P3HT:PC61BM

As nanopartículas de P3HT e P3HT:PC61BM foram ambas obtidas pelo mesmo método de miniemulsão, utilizando o SDS como surfactante e o clorofórmio como solvente orgânico. A solução de partida foi inicialmente 3mg/ml na solução orgânica 1:1 e 0,375 mg/ml de surfactante, com evaporação com temperatura a 80°C com agitação magnética, e filtragem utilizando a centrífuga com um filtro biológico Amicon 4ml.

#### 4.1.2 Nanopartículas de F8T2, F8T2:PC71BM e F8T2:ITIC

As nanopartículas de F8T2 foram ambas obtidas pelo mesmo método de miniemulsão, utilizando o SDS como surfactante e o clorofórmio como solvente orgânico. A solução de partida foi inicialmente 3mg/ml na solução orgânica e 0,375 mg/ml de surfactante, com evaporação com temperatura a 80°C com agitação magnética, e filtragem utilizando a centrífuga com um filtro biológico Amicon 4ml e posteriormente alterando a concentração da

solução orgânica original para 25 mg/ml com 1:1.2 e variando as concentrações de surfactante para 1 mg/ml, 2 mg/ml e 5 mg/ml.

## 4.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS COM GO POR MINIEMULSÃO

### 4.2.1 P3HT:GO em Cloroformio (CF)

As nanopartículas de P3HT:GO CF foram feitas por miniemulsão, utilizando uma solução de GO em água previamente feita com uma concentração de  $6,67 \times 10^{-3}$  mg/ml como surfactante, com evaporação do solvente sem temperatura e sem processo de filtragem, com o clorofórmio como solvente orgânico.

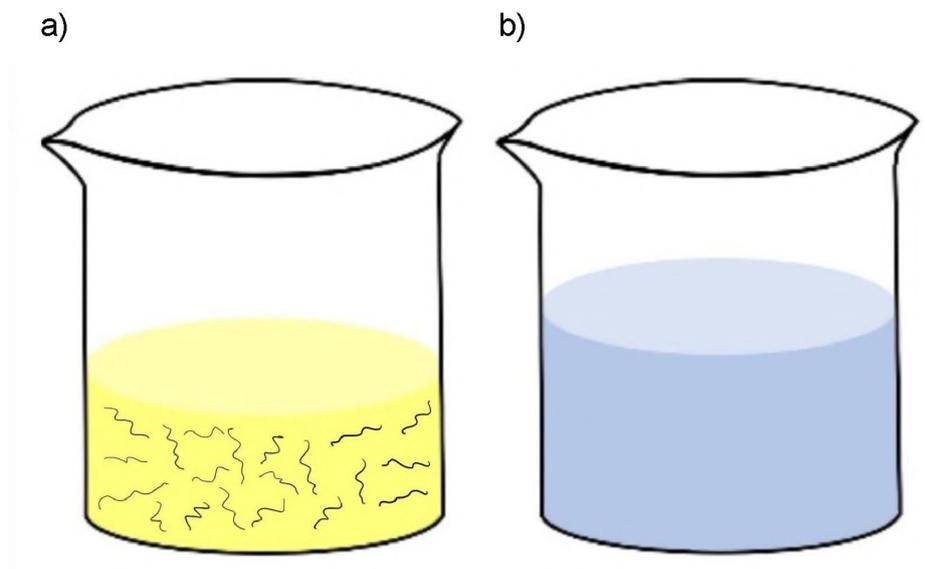
### 4.2.2 P3HT:GO em Tolueno (TL)

As nanopartículas de P3HT:GO TL foram feitas por miniemulsão, utilizando a solução de GO em água previamente feita como surfactante, com evaporação do solvente sem temperatura, com o tolueno como solvente orgânico e com filtragem utilizando um filtro individual.

## 4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS POR REPRECIPITAÇÃO

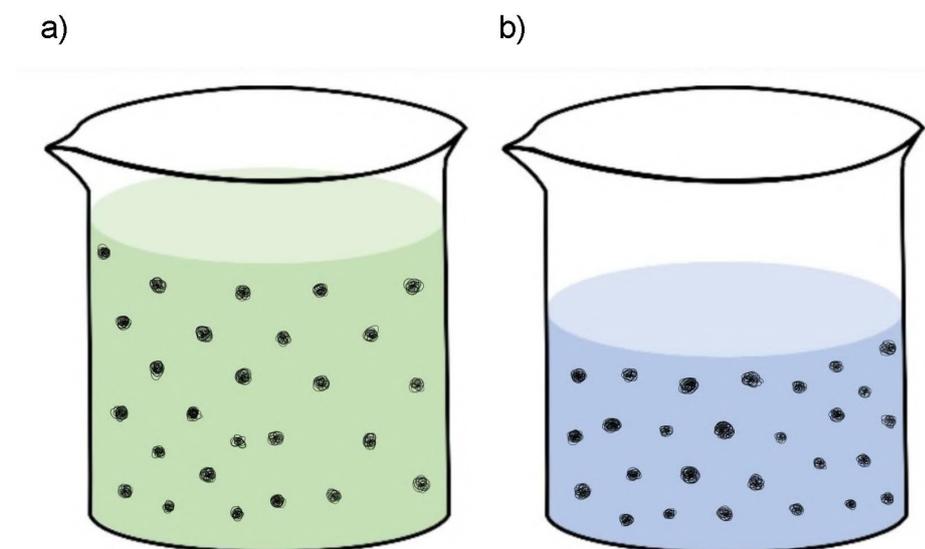
A síntese de nanopartículas por reprecipitação consiste de duas etapas básicas:

Primeiramente, uma solução contendo o material (ou materiais) semicondutor solubilizado em solvente orgânico, produzida previamente, é misturada com água e rapidamente levado a ultrassonicação.



**Figura 69:** Representação dos materiais precursoros para a síntese por reprecipitação, a) polímero dissolvido em solvente orgânico, b) água.

A solução produzida após esse processo, que contém as nanopartículas em uma mistura de solvente orgânico e água, é então levada a temperatura desejada até a total evaporação do solvente orgânico restante na solução.



**Figura 70:** a) nanopartículas em meio de água com solvente orgânico, b) nanopartículas em água.

Para o caso de nanoprecipitação assistida por surfactante, o processo é o mesmo, com a adição do surfactante desejado à água antes da mistura.

#### 4.3.1 Nanopartículas de F8T2 em THF

As nanopartículas de F8T2 em THF foram produzidas por reprecipitação, inicialmente utilizando uma solução de 1 mL F8T2 em THF com várias concentrações de 0,5 mg/mL a 16,5 mg/mL, e misturada à 4 mL água destilada em temperatura ambiente, já no banho ultrassônico com gelo. A taxa de deposição da solução orgânica na água deve ser aproximadamente de 300  $\mu$ L/s para a formação das nanopartículas, caso contrário a solução orgânica tende a (eventualmente ou instantaneamente) decantar na água.

#### 4.3.2 Nanopartículas de F8T2 em Clorofórmio

As nanopartículas de F8T2 em clorofórmio foram produzidas por reprecipitação de modo similar às nanopartículas em THF, somente alterando o solvente inicialmente usado para a produção da solução.

#### 4.3.3 Nanopartículas de F8T2 em Tolueno

As nanopartículas de F8T2 em toluol foram produzidas por reprecipitação de modo similar às em THF, como o toluol no lugar do THF. As nanopartículas resultantes da síntese a base de toluol tendem a levar um maior tempo para a evaporação do solvente quando comparadas as a base de THF ou CF, podendo levar algumas horas a mais para a evaporação do solvente ou sendo deixadas em repouso à noite.

#### 4.3.4 Nanopartículas de F8T2 com BCF

Para a produção das nanopartículas com BCF, foi inicialmente produzida uma solução de 1 mg/mL de BCF em água, que foi então dissolvida em mais água de forma que a solução final possua 1,5% da massa do material semiconductor orgânico desejado para a reprecipitação, ou seja, para uma solução de solvente orgânico desejado de 3 mg/mL, é adicionado 45 $\mu$ L da solução de BCF em água à água a ser utilizada no processo de

reprecipitação. Desse modo a síntese se assemelha a uma nanoprecipitação assistida pelo BCF.

#### 4.3.5 Nanopartículas de P3HT:GO em THF

As nanopartículas de P3HT:GO THF foram feitas pelo método de reprecipitação assistida, utilizando GO como surfactante e THF como solvente orgânico. A água utilizada para o processo de nanoprecipitação contém uma concentração de  $6,67 \times 10^{-3}$  mg/ml de GO, utilizado como surfactante.

Devido ao grande número de amostras produzidas ao longo deste trabalho, a tabela a seguir sumariza todas as dispersões de nanopartículas produzidas e suas principais diferenças, como o material, ou materiais semicondutores a serem nanoestruturados, o método de síntese (se foi realizada pelo método de reprecipitação ou miniemulsão), o solvente que foi utilizado para fazer a solução inicial do material semicondutor e o surfactante ou aditivo utilizado (onde as dispersões produzidas sem surfactante ou aditivo não se aplica e por esse motivo foi deixada em branco).

<b>Material Semicondutor</b>	<b>Metodo de Síntese</b>	<b>Solvente Inicial</b>	<b>Surfactante</b>
P3HT	Miniemulsão	Clorofórmio	SDS
P3HT:PCBM	Miniemulsão	Clorofórmio	SDS
P3HT	Miniemulsão	Toluol	GO
P3HT	Miniemulsão	Clorofórmio	GO
P3HT	Reprecipitação	THF	-
P3HT	Reprecipitação	THF	GO
F8T2	Miniemulsão	Clorofórmio	SDS
F8T2:PCBM	Miniemulsão	Clorofórmio	SDS
F8T2:ITIC	Miniemulsão	Clorofórmio	SDS

F8T2	Reprecipitação	THF	-
F8T2	Reprecipitação	Toluol	-
F8T2:PCBM	Reprecipitação	Toluol	-
F8T2:ITIC	Reprecipitação	Toluol	-
F8T2	Reprecipitação	Clorofórmio	-
F8T2	Reprecipitação	THF	BCF
F8T2	Reprecipitação	Toluol	BCF
F8T2	Reprecipitação	Clorofórmio	BCF

#### 4.4 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

##### 4.4.1 Drop Casting

A produção dos filmes por Drop Casting consistiu inicialmente da limpeza do substrato desejado. 50  $\mu$ L do material foi então gotejado na área desejada do substrato e deixado para secar à 30°C.

##### 4.4.2 Spin Coating

A produção dos filmes por spin coating foi inicialmente constituída pela limpeza dos substratos desejados. O material pode ser depositado de duas maneiras: a deposição estática e a deposição cinética. Na deposição estática inicialmente inserimos o material no substrato e então ligamos o equipamento para iniciar a rotação. A deposição cinética consiste em depositar o material quando o substrato já se encontra em rotação, e é muito usado para obter filmes uniformes com solventes especialmente voláteis. Os tempos e velocidades de rotação, assim como a quantidade de material a ser depositado, são parâmetros a serem ajustados a cada material e foram escolhidos com base em resultados anteriores do grupo ou por testes individuais.

#### 4.4.3 Blade Coating

Para os filmes produzidos por Blade Coating, utilizando o equipamento da Autocoat do grupo de dispositivos nanoestruturados da UFPR, os substratos foram inicialmente limpos pelo processo de limpeza desejado. A lâmina foi então ajustada a uma altura de 100  $\mu\text{m}$  do substrato. A lâmina utilizada foi a cilíndrica visto que, após testes, ela é a mais compatível com os materiais nanoparticulados. A velocidade da lâmina foi de 10 mm/s e todos os filmes foram produzidos a temperatura ambiente.

#### 4.4.4 Slot Die Coating

Os filmes de Slot Die Coating foram produzidos utilizando a impressora da FOM Technologies do laboratório do grupo de dispositivos nanoestruturados da UFPR. Inicialmente foi feita a preparação e ajuste do substrato desejado, de modo que seja alinhado ao movimento da mesa. O guia de menisco utilizado é o de 10 mm. Os filmes foram produzidos utilizando os parâmetros de 125  $\mu\text{L}/\text{min}$  de taxa de bombeamento de tinta, a velocidade da mesa em 50 cm/min e sem temperatura na mesa.

### 4.5 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

#### 4.5.1 Tratamento de plasma

Para os tratamentos utilizando jato de plasma frio uma caneta de plasma reylon piezobrush <sup>®</sup> PZ2-i foi empregada. O procedimento foi realizado nos substratos previamente limpos, de modo que os substratos de 2,5cm x 2,5 cm foram tratados por 30 segundos e os substratos de 2,5 cm x 7,5 cm foram tratados por 1 minuto. Os tempos foram escolhidos após testes experimentais prévios.

#### 4.5.2 Tratamento de luz UV

Os tratamentos com luz UV nos substratos foram realizados com uma lâmpada de xenônio por 5 minutos nos substratos previamente limpos para melhorar a aderência dos substratos e eliminação de excessos de matéria orgânica na superfície.

## 4.6 PRODUÇÃO DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Todos os dispositivos fotovoltaicos foram produzidos sobre lâminas de vidro com FTO 5 - 10  $\Omega$ . O FTO foi corroído pela metade da lâmina para a formação dos dispositivos. Após a corrosão, as lâminas foram então limpas com solução piranha básica (TL1), e banho ultrassônico de acetona. Antes da preparação dos dispositivos é realizado mais um processo de limpeza na lâmina. Neste trabalho foram utilizados dois processos de limpeza diferentes, a serem chamados de processo padrão de limpeza 1 e 2. O processo padrão de limpeza 1 consiste em banhos ultrassônicos de 5 minutos cada com: água destilada, álcool isopropílico, álcool etílico, álcool metílico e água destilada. O processo padrão de limpeza 2 consiste em banhos ultrassônicos de 10 minutos cada com: mistura de água destilada com detergente, enxague em água destilada abundante, então um processo com água destilada, seguido de acetona e por fim álcool metílico. Após os dois processos, as lâminas são secas com ar comprimido e levadas a 10 minutos na estufa a 100°C.

### 4.6.1 Dispositivos fotovoltaicos de arquitetura tradicional

Os dispositivos com arquitetura tradicional foram feitos utilizando uma solução depositada de PEDOT:PSS comprado da Sigma Aldrich 1:1 com álcool isopropílico como HTL, a camada ativa desejada, e por processo de evaporação o LiF como ETL e Al como eletrodo metálico.

### 4.6.2 Dispositivos fotovoltaicos de arquitetura invertida

Os dispositivos fotovoltaicos de arquitetura invertida foram feitos utilizando o ZnO dissolvido em álcool isopropílico, comprado da infinity PV como ETL, a camada ativa a ser analisada, e por processo de evaporação o MoO<sub>3</sub> como HTL e Ag como eletrodo metálico.

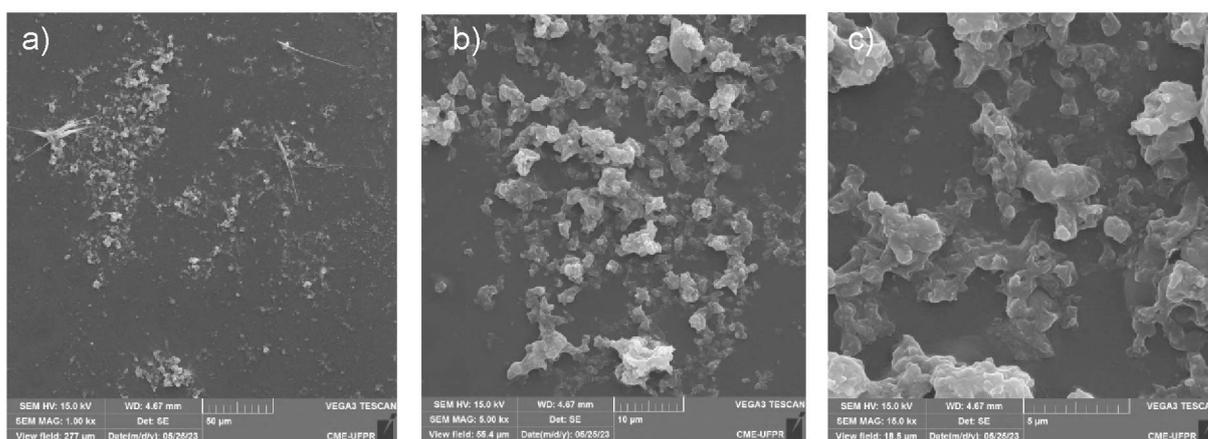
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM P3HT

#### 5.1.1 Nanopartículas de P3HT por reprecipitação

##### 5.1.1.1 Nanopartículas por reprecipitação de P3HT em THF

A partir do processo de síntese de nanopartículas de P3HT por reprecipitação foi possível obter uma solução homogênea a base de água das nanopartículas. A solução foi então depositada para ser analisada por MEV.



**Figura 71:** MEV das nanopartículas de P3HT por reprecipitação com solução inicial de 3 mg/ml em THF, depositadas no vidro.

Como é possível visualizar a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura na figura 71, as nanopartículas partindo de 3 mg/ml possuem tamanhos muito grandes, da ordem de micrômetros, porém são muito bem conectadas, o que é esperado sem a repulsão eletrostática devido aos surfactantes.

Como o tamanho das nanopartículas obtidas foi muito grande, foi tentado também a filtragem da dispersão obtida utilizando um filtro individual de seringa de diâmetro de 45 nm. As dispersões obtidas podem ser vistas na figura 72.



**Figura 72:** Foto das soluções logo após o processo de produção (à direita) e após passagem pelo filtro individual (à esquerda).

A solução filtrada foi depositada e levada para análise de microscopia eletrônica de varredura, porém nenhuma estrutura foi encontrada, levando a acreditar que todo o material de interesse ficou retido no filtro individual, e portanto, que o filtro individual não é uma boa alternativa para a filtragem de nanopartículas por reprecipitação.

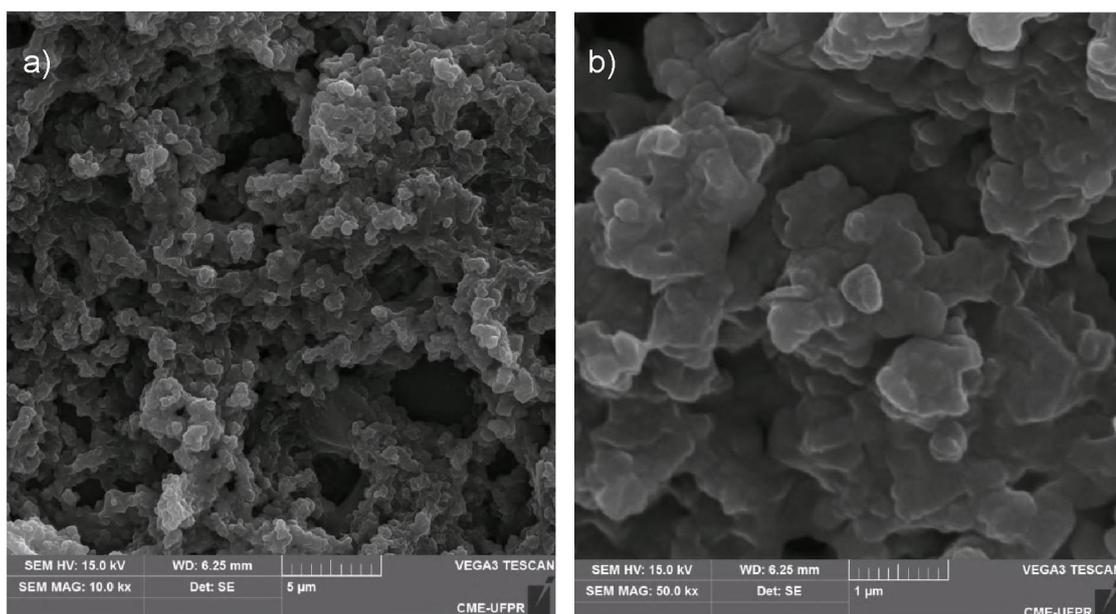
#### 5.1.1.2 Nanopartículas por reprecipitação de P3HT:GO em THF

Foram então produzidas também soluções de nanopartículas de P3HT pelo método de reprecipitação com a assistência do GO como surfactante. Foram produzidas duas soluções utilizando duas concentrações iniciais de P3HT em THF: 0,5 mg/ml e 3 mg/ml.

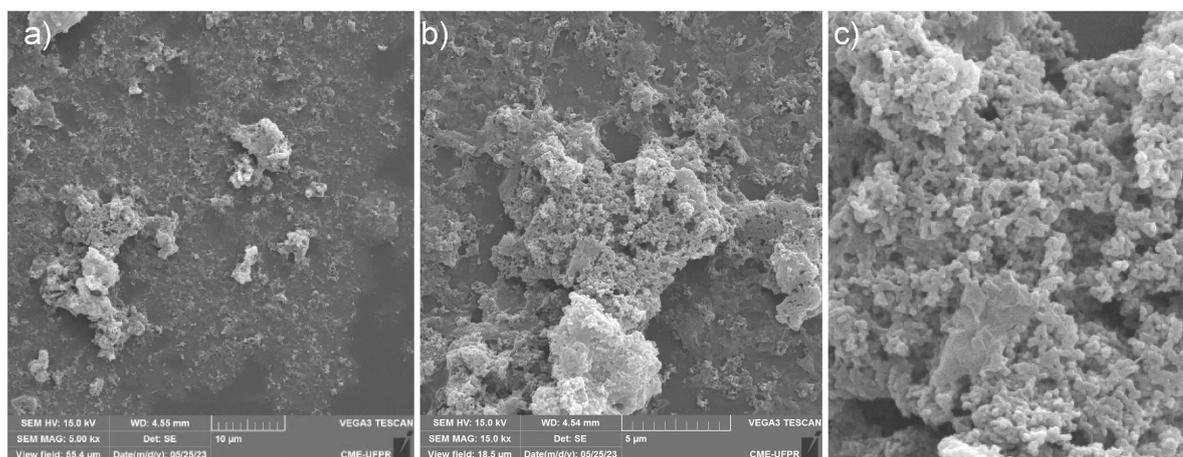


**Figura 73:** Foto das soluções obtidas de P3HT:GO a partir das concentrações iniciais de 3 mg/ml e 0,5 mg/ml respectivamente de P3HT em THF.

As soluções obtidas foram então depositadas em substrato de vidro com limpeza padrão 1 e tratamento de plasma para análise de microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 74:** Nanopartículas de P3HT:GO partindo da solução de 0,5 mg/ml de P3HT em THF, depositadas por slot die em vidro. As figuras (a) e (b) representam diferentes magnificações da mesma amostra.

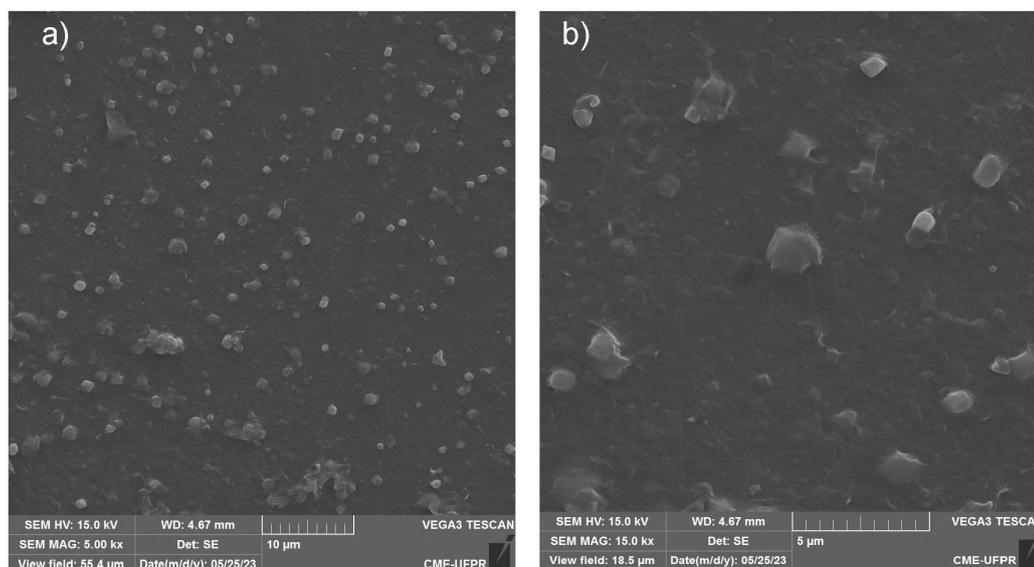


**Figura 75:** Nanopartículas de P3HT:GO partindo da solução de 3 mg/ml de P3HT em THF, depositadas por slot die em vidro, onde (a), (b) e (c) representam diferentes magnificações da mesa imagem.

Ao analisar as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura, é possível ver que, ao variarmos a concentração da solução precursora de polímero, a morfologia das nanopartículas obtidas é também alterada. A solução de nanopartículas de P3HT:GO obtida a partir de 0,5 mg/ml de polímero apresenta um aspecto que sugere que as nanopartículas de P3HT estejam sendo formadas e cobertas por uma camada de óxido de grafeno, uma organização similar as nanopartículas obtidas pela miniemulsão partindo de 3 mg/ml de polímero. Ao analisar as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura da solução de reprecipitação partindo de 3 mg/ml, podemos ver uma morfologia mais provável de que as nanopartículas estejam individualmente cobertas pelas folhas de GO (o que em [81] foi obtido a partir de 4,5 mg/ml de partida na miniemulsão).

Os resultados obtidos sugerem que uma menor concentração de material inicial na reprecipitação seja necessária para se atingir uma morfologia similar à morfologia obtida a partir do processo de miniemulsão quando envolvemos o óxido de grafeno como surfactante.

Além disso, também foi proposto a produção das nanopartículas por reprecipitação partindo de 0,5 mg/ml porém com a inserção da solução orgânica na água com GO sendo realizada mais rapidamente (normalmente partindo de aproximadamente 300  $\mu\text{L/s}$  e nesse caso com aproximadamente 700  $\mu\text{L/s}$ ).



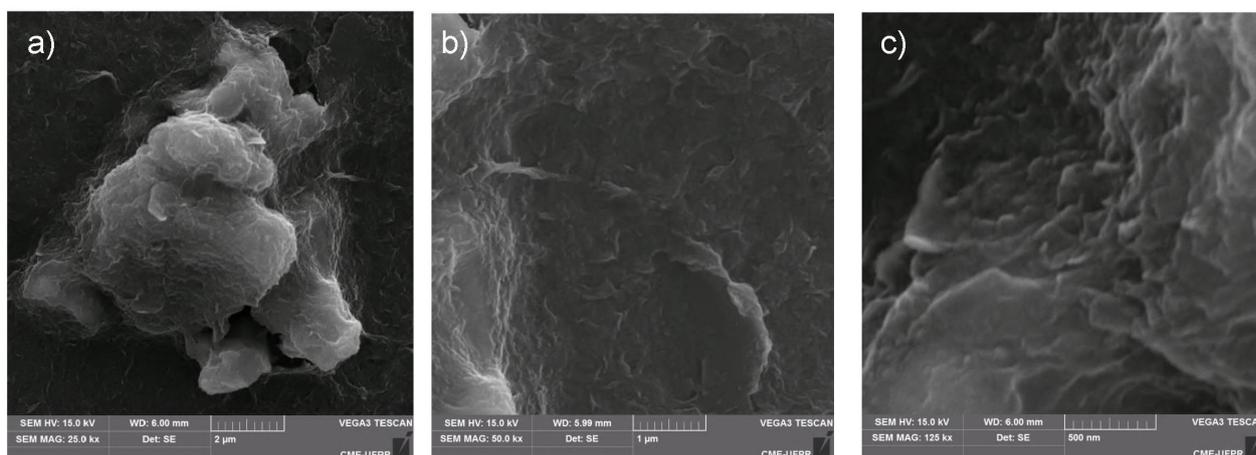
**Figura 76:** MEV das nanopartículas de P3HT por reprecipitação com solução inicial de 0,5 mg/ml em THF, depositadas no vidro.

Para as nanopartículas produzidas a partir desse método com o GO é possível ver, a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, que as nanoestruturas foram formadas, porém em uma baixa concentração e uma baixa esfericidade, apresentando um aspecto mais quadrado, que pode ser devido a interação do polímero com as folhas de GO.

## 5.1.2 Nanopartículas de P3HT por miniemulsão

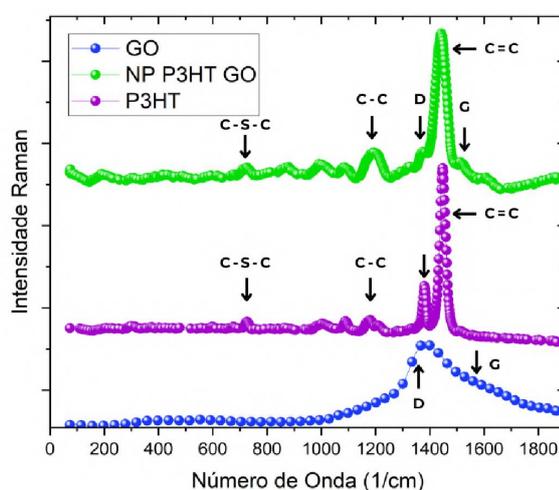
### 5.1.2.1 Nanopartículas por miniemulsão de P3HT:GO em tolueno

As soluções produzidas por miniemulsão com nanopartículas de P3HT e GO utilizando o toluol como solvente obtiveram uma solução homogênea de aspecto mais opaco quando comparado com as amostras sem o GO. Foram produzidas amostras para análise de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.



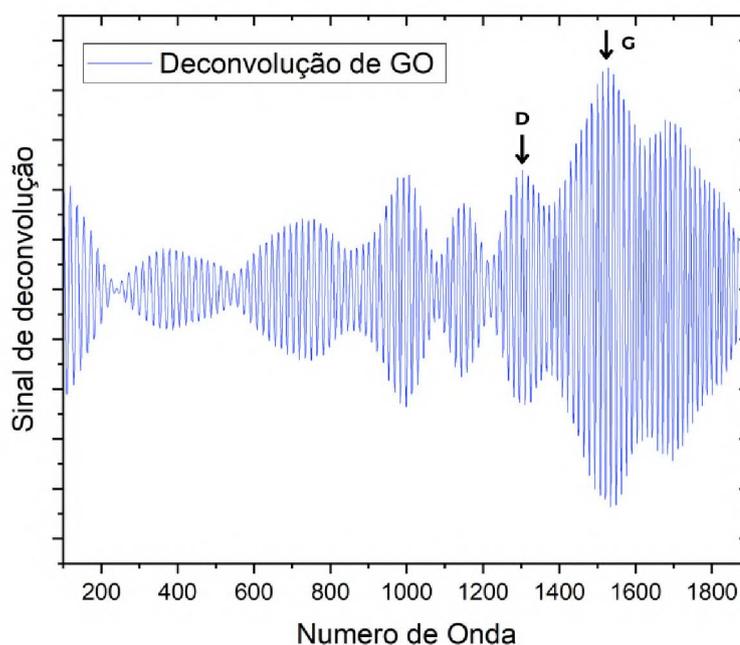
**Figura 77:** MEV das amostras de nanopartículas de P3HT com GO.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura na figura 77, foi possível observar diversos aglomerados da ordem de micrômetros. Ao observar mais de perto esses aglomerados, foi possível ver que as paredes com aspecto rugoso se assemelham a nanopartículas, como as apresentadas em [81] no caso específico em que a solução precursora de polímeros possui concentração de 2,5 mg/ml. A solução utilizada nesse caso possuía concentração de 3 mg/ml, o que condiz com os resultados obtidos.



**Figura 78:** Espectroscopia Raman das nanopartículas de P3HT:GO, da solução de P3HT utilizada e da solução de GO utilizada.

A partir da análise da espectroscopia Raman obtida na figura 78, foi possível observar inicialmente que o espectro obtido para a amostra de GO se assemelha muito ao espectro de amostras de carbono amorfo. Porém, ao realizar a deconvolução por Fourier do espectro obtido [94], apresentado na figura 79, é possível observar as bandas características do óxido de grafeno: a banda D em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e a banda G em aproximadamente  $1585\text{ cm}^{-1}$  [95].



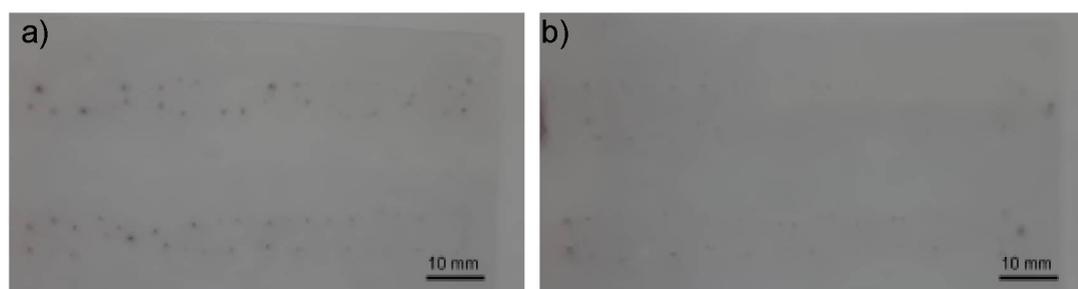
**Figura 79:** Sinal de deconvolução do espectro Raman, mostrando as bandas D e G características do óxido de grafeno, obtida a partir do espectro obtido para a amostra GO.

A convolução dos sinais das bandas D e G pode ser devido à baixa concentração da amostra utilizada e a resolução do equipamento.

As nanopartículas de P3HT:GO mantiveram todas as características principais tanto do P3HT como do GO, o que indica que ao longo do processo de formação das nanopartículas esses materiais mantiveram suas características químicas principais.

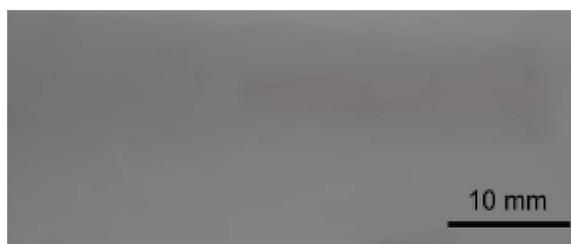
### 5.1.2.2 Deposição de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM por Slot Die Coating

Para os filmes em Slot Die, primeiramente foram impressos filmes utilizando substratos de acetato. Sem o tratamento de superfície não foi possível formar um filme de solução de nanopartículas em água sobre o acetato. Com o tratamento de superfície com plasma foi possível formar um filme, mas ele não ficou homogêneo, como é possível ver na figura 80.



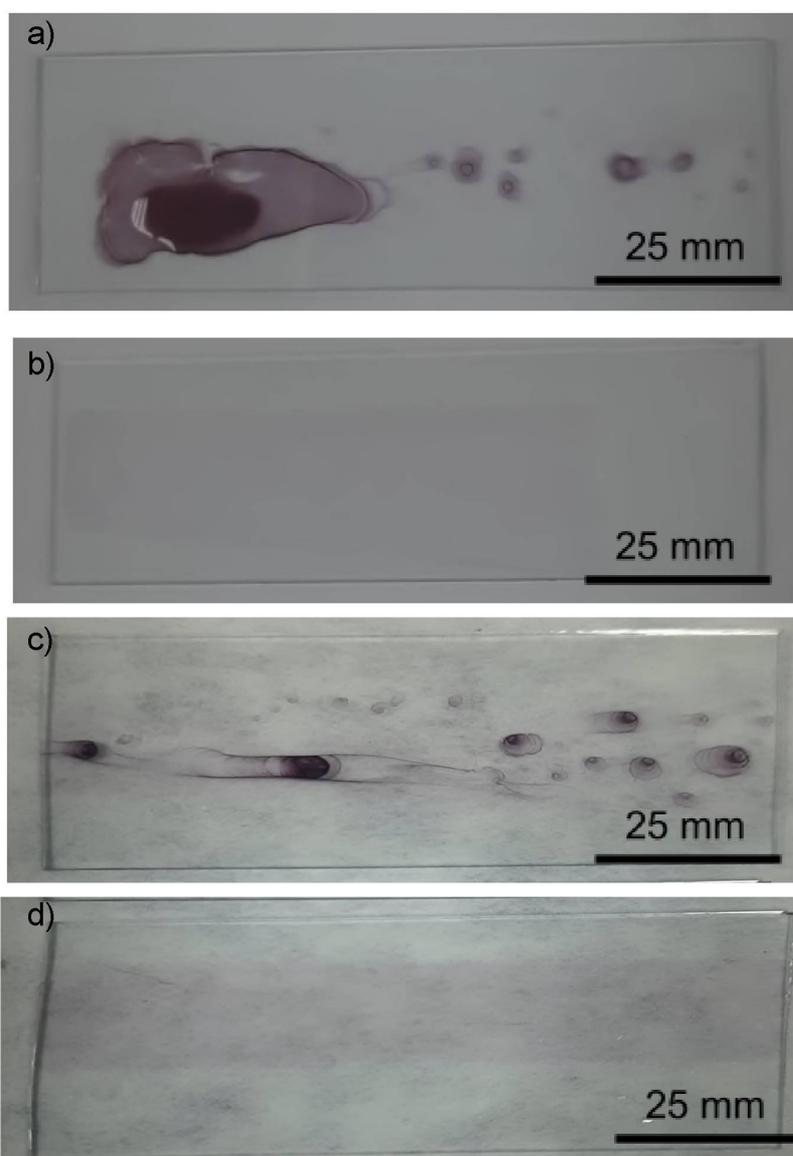
**Figura 80:** Foto dos filmes de nanopartículas de a) P3HT e b) P3HT:PCBM depositadas em acetato com tratamento de superfície.

Após o aperfeiçoamento do tratamento de superfície foi possível formar um filme homogêneo de nanopartículas de P3HT em água em substrato de acetato, como é possível ver na figura 81.



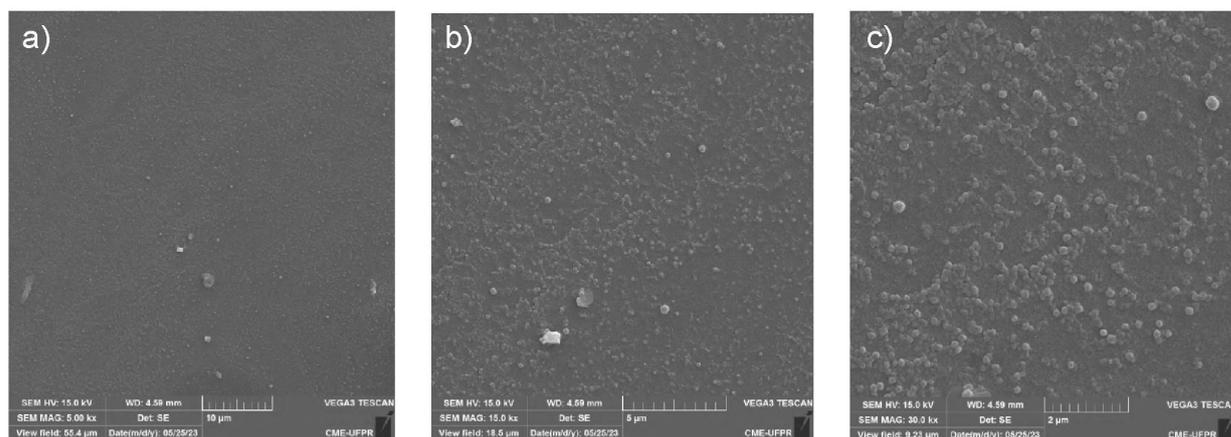
**Figura 81:** Foto do filme de nanopartículas de P3HT em água depositados por slot-die em acetato.

Foram também preparados filmes por Slot Die das nanopartículas em água no vidro. As imagens dos filmes de P3HT e P3HT:PCBM obtidos com e sem tratamento de superfície se encontram na figura 82.

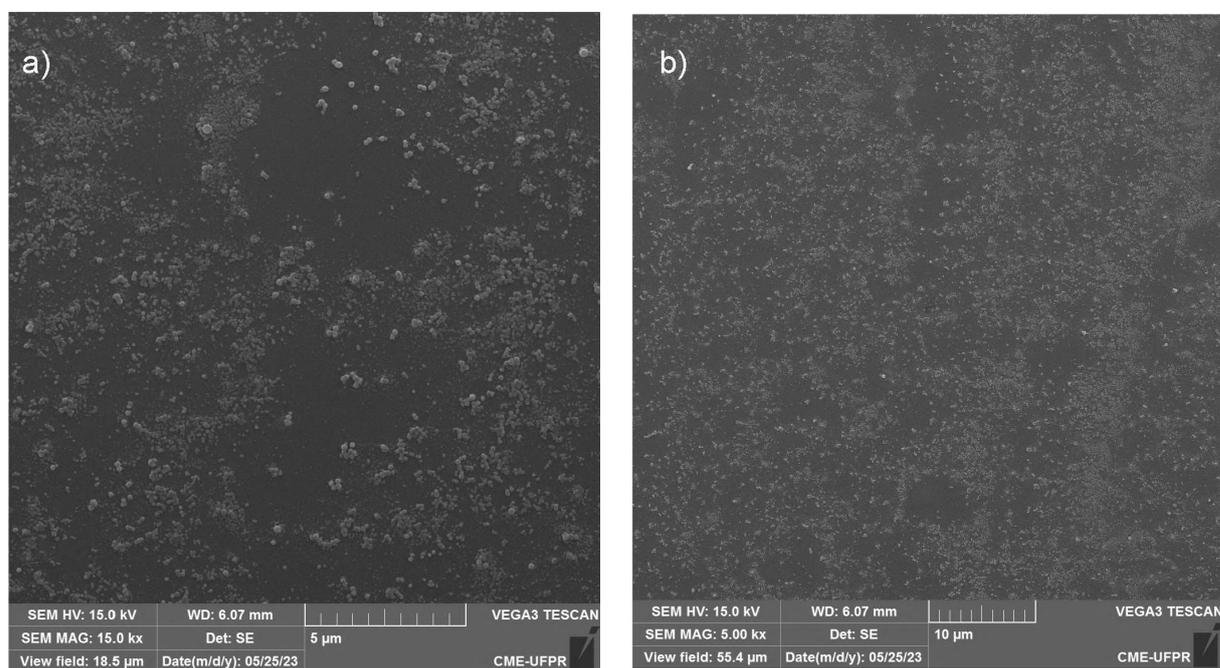


**Figura 82:** Fotos dos filmes das nanopartículas de a) P3HT sem tratamento de superfície, b) P3HT com tratamento de superfície, c) P3HT:PCBM sem tratamento de superfície e d) P3HT:PCBM com tratamento de superfície.

Essas amostras foram então cortadas e levadas para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para analisar a distribuição das nanopartículas nos filmes.



**Figura 83:** MEV das nanopartículas de P3HT depositadas por slot die com tratamento de superfície de plasma no vidro.

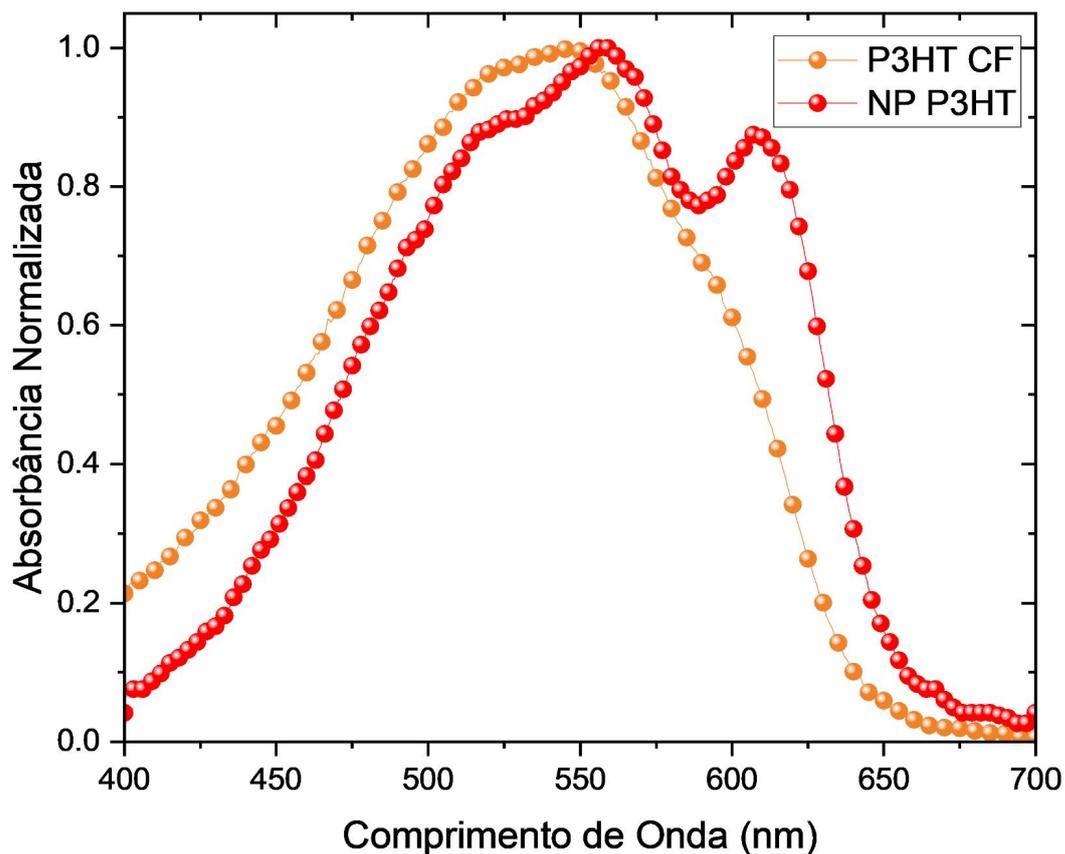


**Figura 84:** MEV das nanopartículas de P3HT depositadas por slot die com tratamento de superfície de plasma no acetato.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, é possível ver que tanto os filmes de nanopartículas depositados por slot die em vidro (figura 83), como os em acetato (figura 84), possuem distribuições homogêneas das nanopartículas em toda a sua extensão.

### 5.1.2.3 Nanopartículas por miniemulsão de P3HT e P3HT:PCBM

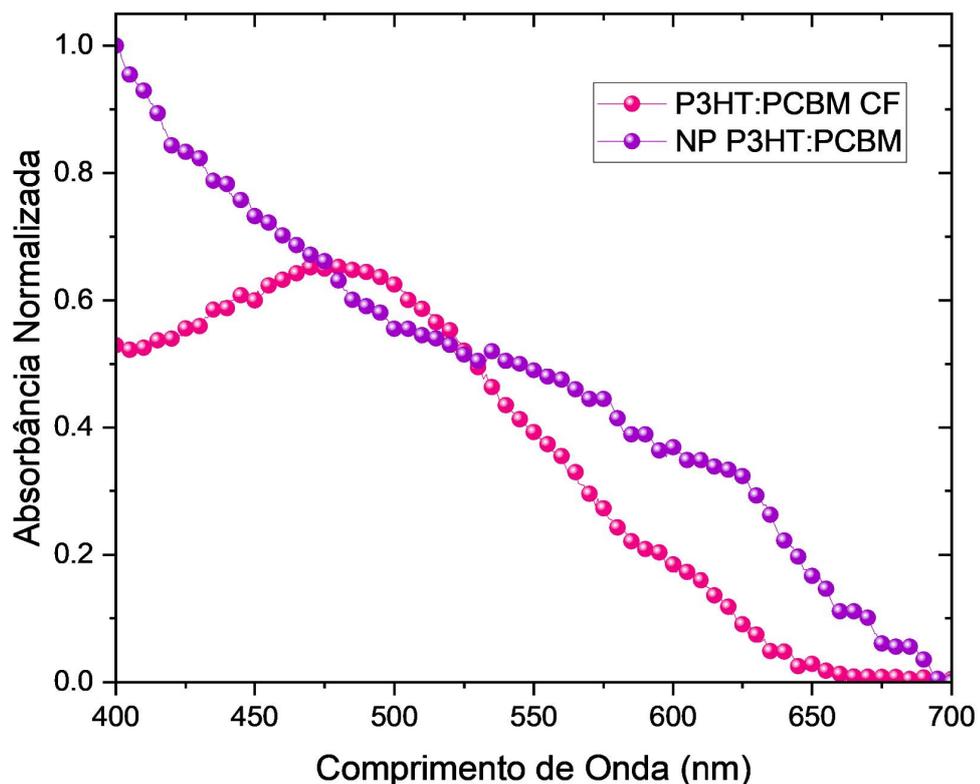
Foram produzidas amostras por Slot Die em vidro para realização de medidas ópticas, com tratamento de superfície de plasma frio, de modo que os filmes formados fossem homogêneos. Primeiramente foram realizadas medidas de absorção. Os gráficos obtidos se encontram nas figuras 85 e 86.



**Figura 85:** Medidas de absorção dos filmes de nanopartículas de P3HT e de um filme fino de P3HT somente solubilizado no solvente orgânico para comparação.

O gráfico obtido na figura 85 apresenta as medidas realizadas para o filme fino de nanopartículas de P3HT e para comparação também um filme fino de P3HT solubilizado em clorofórmio. O espectro obtido para a amostra de filme fino de P3HT solubilizado em

clorofórmio condiz com as curvas obtidas em estudos prévios [92]. Inicialmente é possível perceber um desvio para o vermelho da medida do filme de nanopartículas, o que pode indicar uma maior organização do material no filme ou um aumento no comprimento de conjugação efetivo do polímero [62]. Além disso, é possível ver um novo pico em 620 nm, o que é comum para nanopartículas de P3HT [61] e é atribuído à um maior domínio cristalino dentro da nanoestrutura.

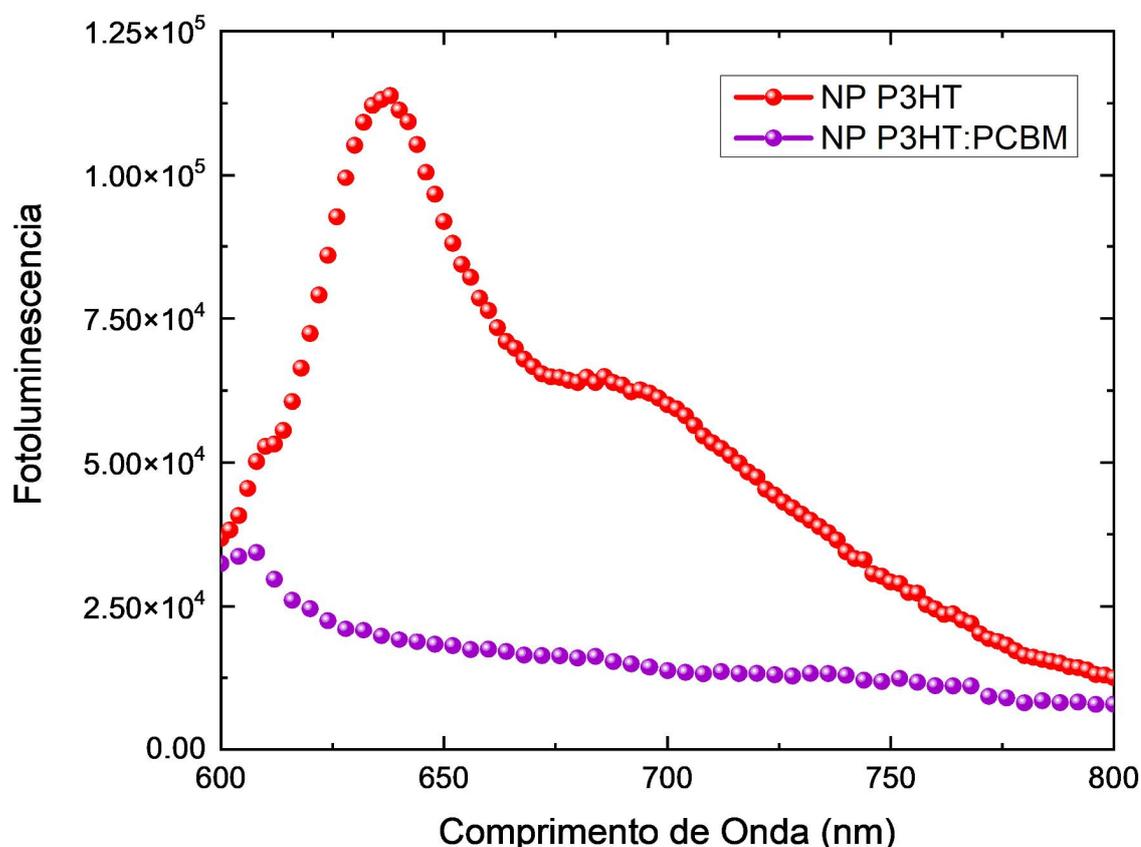


**Figura 86:** Medidas de absorção dos filmes de nanopartículas de P3HT:PCBM e de um filme fino de P3HT:PCBM somente solubilizado no solvente orgânico para comparação.

Os gráficos obtidos para as amostras de nanopartículas de P3HT:PCBM e seu equivalente em solvente orgânico (figura 86) apresentam um comportamento similar. Porém é possível observar duas bandas na amostra de nanopartículas, em 560 nm e 620 nm, o que pode ser relacionado ao aparecimento dessas mesmas bandas na absorbância das

nanopartículas de P3HT, nesse caso podendo indicar novamente uma melhor organização cristalina do P3HT dentro da nanoestrutura [61].

A partir do pico da absorção do P3HT em torno de 550 nm foi possível obter as medidas de fotoluminescência das amostras, com a excitação em 550 nm, representado na figura 87:



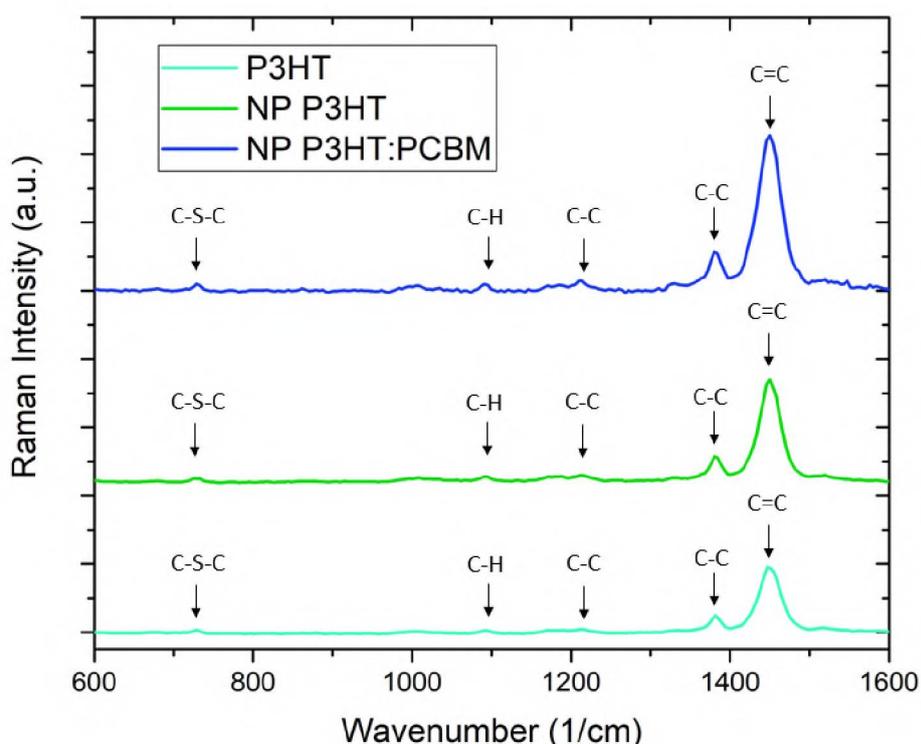
**Figura 87:** Medidas de fotoluminescência das amostras de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM.

O gráfico foi obtido a partir da medida de fotoluminescência com excitação em 550 nm e obtendo a média de duas medidas.

Observando o pico do gráfico da fotoluminescência das nanopartículas de P3HT em relação às nanopartículas de P3HT:PCBM, é possível observar o quenching, ou seja, na blenda dos dois materiais, grande parte dos éxcitons gerados no polímero foram dissociados, o que indica que a blenda dos dois materiais em nanopartículas possui grande potencial de transferência de carga do material doador de elétrons para o material aceitador de elétrons

[93]. Assim é possível concluir que a solução de nanopartículas de P3HT:PCBM em água possui potencial para aplicação como camada ativa de células solares orgânicas.

Também foram produzidas amostras de P3HT em clorofórmio, nanopartículas de P3HT e nanopartículas de P3HT:PCBM por drop casting para análise por espectroscopia Raman. Os gráficos obtidos e ajustados e com as respectivas ligações químicas indicadas estão na figura 88.



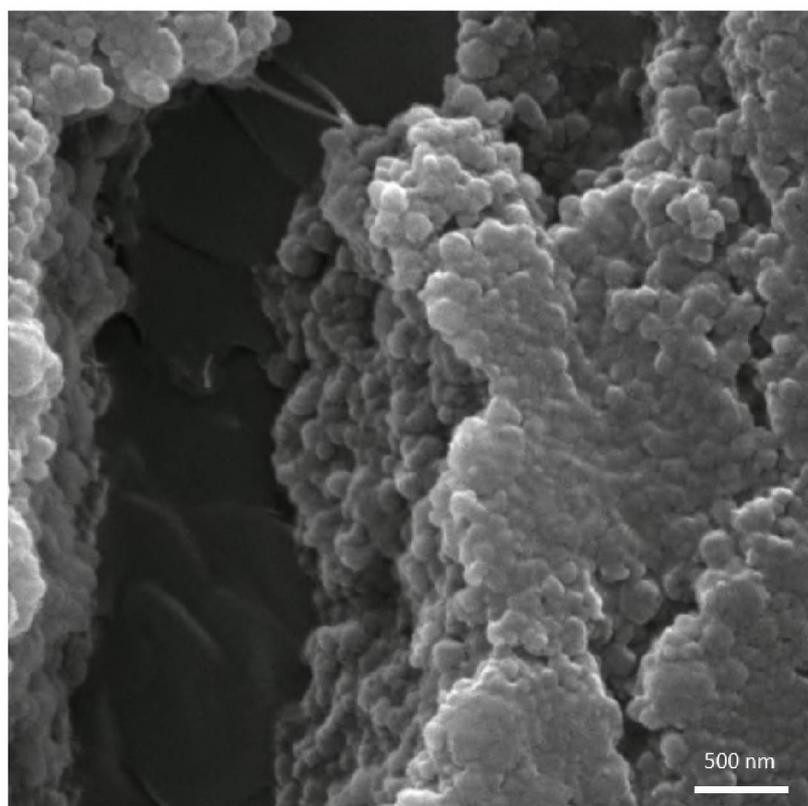
**Figura 88:** Gráfico obtido pelas espectroscopias Raman das amostras produzidas por drop casting de P3HT, nanopartículas de P3HT e nanopartículas de P3HT:PCBM.

O gráfico obtido apresenta os picos característicos relacionados à ligação C=C em  $1445\text{ cm}^{-1}$ , e à ligação C-C em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , que condizem com os resultados obtidos por [94]. Esses picos estão relacionados às ligações dos carbonos do anel de tiofeno do P3HT.

Além disso, temos também um pico significativo em  $728\text{ cm}^{-1}$ , que representa a ligação C-S-C do anel de tiofeno, e que também corrobora com os resultados obtidos em [96].

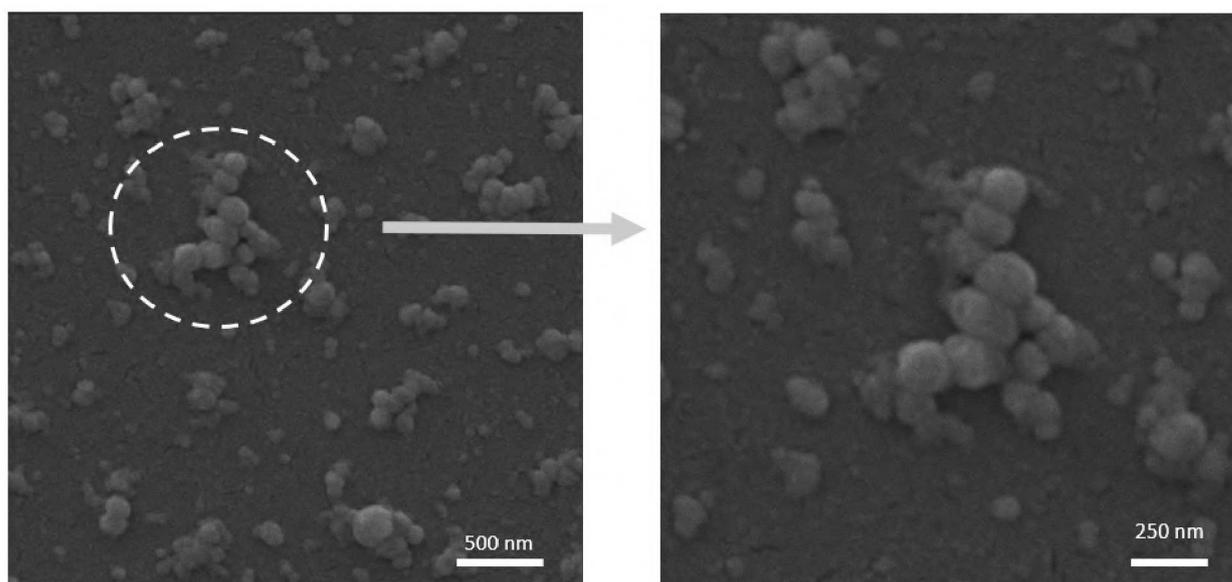
A partir da análise dos dados obtidos pela espectroscopia Raman é possível ver que as características da estrutura química do polímero P3HT se preservam tanto para a produção das nanopartículas de P3HT como para as nanopartículas de P3HT:PCBM, ou seja, durante a síntese das nanopartículas o polímero não sofre nenhuma alteração relevante quanto a sua estrutura química, sendo assim preservado dentro das nanopartículas.

Além disso, também foram preparadas amostras por Slot Die e Drop Casting para serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Primeiramente as amostras de nanopartículas de P3HT por Drop Casting (figura 89) foram analisadas em um ponto de craquelamento, onde é possível visualizar uma boa distribuição das nanopartículas de P3HT em todo o volume da amostra.



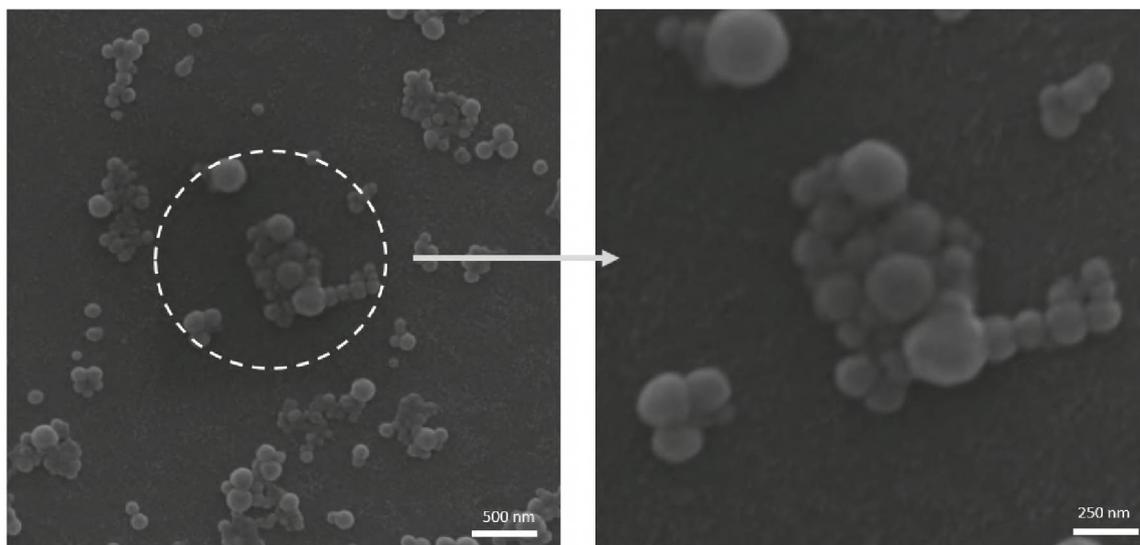
**Figura 89:** MEV da amostra de nanopartículas de P3HT produzidas por drop casting próximo a uma ranhura.

Além disso, ao analisar as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de nanopartículas de P3HT produzidas por Slot Die (figura 90). Também é possível observar uma distribuição mais homogênea das menores nanopartículas, com diâmetro em torno de aproximadamente 30 nm. É possível ver ao fundo das nanopartículas maiores de em torno de 100 nm na imagem aumentada.



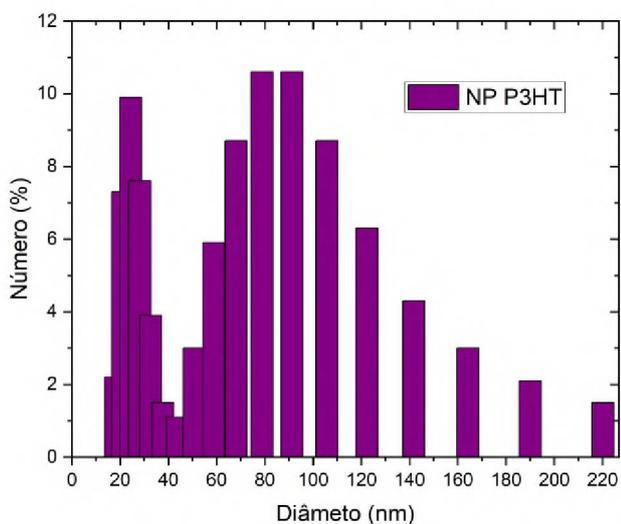
**Figura 90:** MEV das nanopartículas de P3HT depositadas por slot die.

Também foram produzidos filmes das nanopartículas de P3HT:PCBM para análise de microscopia eletrônica de varredura (figura 91) de forma similar aos das nanopartículas de P3HT. Foi possível encontrar uma área da deposição com o filme mais fino e homogêneo, onde é possível visualizar a distribuição das nanopartículas maiores de P3HT:PCBM, também em torno de 100 nm como as de P3HT, e também é possível visualizar ao fundo uma distribuição homogênea das menores nanopartículas, também em torno de 30 nm, como das nanopartículas de P3HT.



**Figura 91:** MEV das amostras de nanopartículas de P3HT:PCBM depositadas por slot die.

Para confirmação do tamanho estimado das nanopartículas, foi realizada a análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS), onde foi possível confirmar que temos um grande número de nanopartículas de aproximadamente 24,3 nm e outro grande grupo de 91,2 nm, o que condiz com as análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 92:** Histograma representando a distribuição de diâmetros das nanopartículas de P3HT considerando a média de 29 análises.

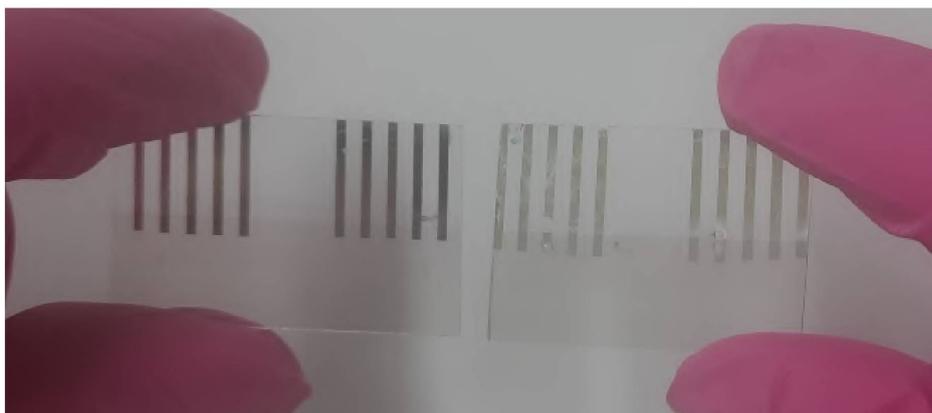
Para a amostra de nanopartículas de P3HT foi também analisado o potencial zeta, obtendo uma média de -30,76 mV em 3 medidas, o que sugere uma estabilidade muito boa para a solução. A estabilidade foi posteriormente confirmada após armazenamento de uma solução similar por mais de 2 anos, apresentando estabilidade similar ao material recém fabricado.

#### 5.1.2.4 Dispositivos de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM

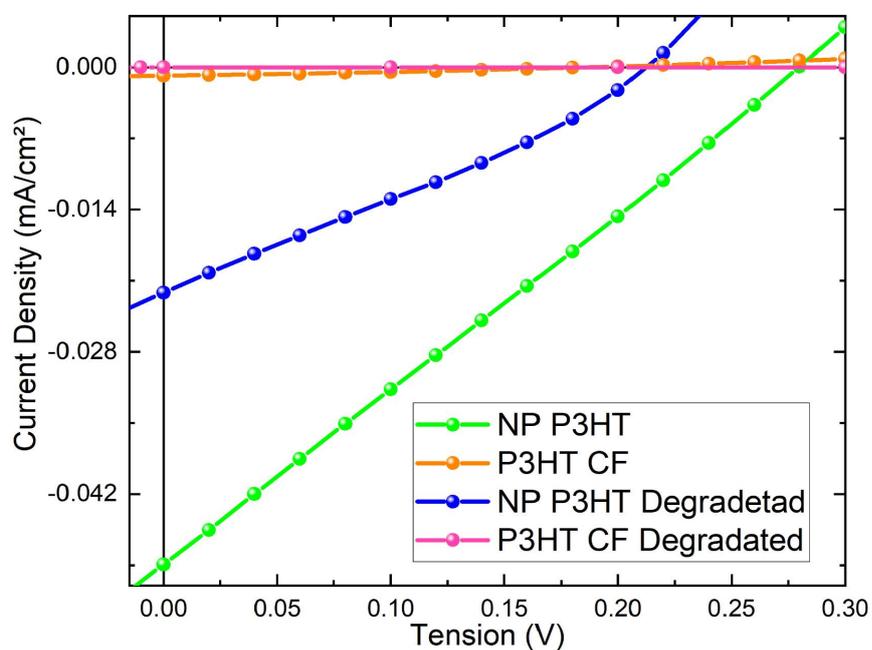
Para determinar a estabilidade dos dispositivos de nanopartículas quando comparados aos dispositivos utilizando somente solvente orgânico, foram produzidos por Slot Die Coating dois dispositivos em bicamada de P3HT com PEDOT:PSS como HTL, e C60 evaporado como material aceitador. Os dispositivos obtidos por Slot Die Coating são altamente transparentes, como é possível ver na figura 93. Um deles foi feito utilizando o P3HT solubilizado em clorofórmio, e o outro com nanopartículas de P3HT. Cada dispositivo foi então cortado de modo a ser possível medir um logo após sua produção e outro após ser levado à câmara de degradação com iluminação forte, umidade de 80% e a 60°C, de acordo com o protocolo ISO- L2 para degradação pelo período de 1h.



**Figura 93:** Foto do dispositivo produzido por Slot Die Coating mostrando sua alta transparência.



**Figura 94:** Foto do dispositivo preparado por Slot Die Coating após ser separado e medido, onde a parte da esquerda foi medida instantaneamente e a da direita foi degradada.



**Figura 95:** Gráfico das curvas de JxV obtidas a partir dos dispositivos, onde em verde e laranja temos os dispositivos iniciais de nanopartículas de P3HT e somente o P3HT em solvente orgânico respectivamente, e em azul e rosa temos os dispositivos degradados por 1h de nanopartículas e somente em solvente orgânico respectivamente.

A partir do gráfico obtido foi possível ver que inicialmente os dispositivos de nanopartículas são mais eficientes que os dispositivos somente solubilizados em clorofórmio.

Além disso, após o período de degradação, o dispositivo sem nanoestrutura estava totalmente degradado, enquanto o dispositivo nanoestruturado se apresentou mais estável.

Os valores dos principais parâmetros obtidos para esses dispositivos estão apresentados na tabela a seguir:

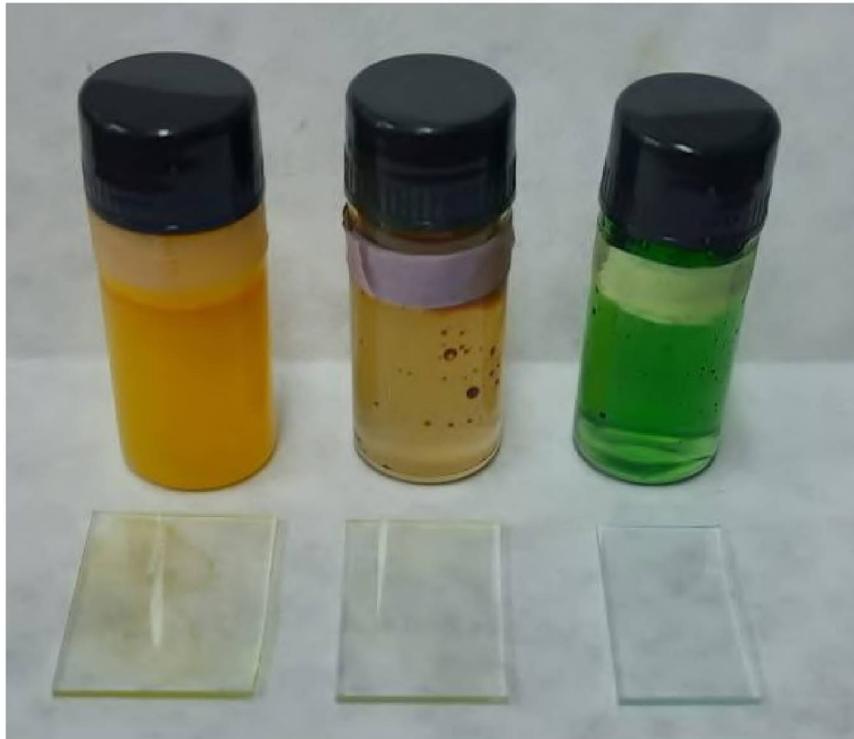
<b>Dispositivo</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
P3HT NP	0,049	0,28	24,7	0,0034
P3HT NP Degradado	0,022	0,022	26,8	0,0013
P3HT CF	0,018	0,18	33,9	0,0011
P3HT CF Degradado	0	0	0	0

Além de ressaltar os valores que mais chamam atenção, como a eficiência do dispositivo de nanopartículas ser aproximadamente três vezes maior que seu similar não nanoparticulado, também é interessante ressaltar que apesar da perda de eficiência com a degradação do dispositivo de nanopartículas, seu valor de Fill Factor aumentou, o que pode ser devido a adição de temperatura, proporcionando a coalescência das nanopartículas.

## 5.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM F8T2

### 5.2.1 Nanopartículas de F8T2, F8T2:PC71BM e F8T2:ITIC por reprecipitação

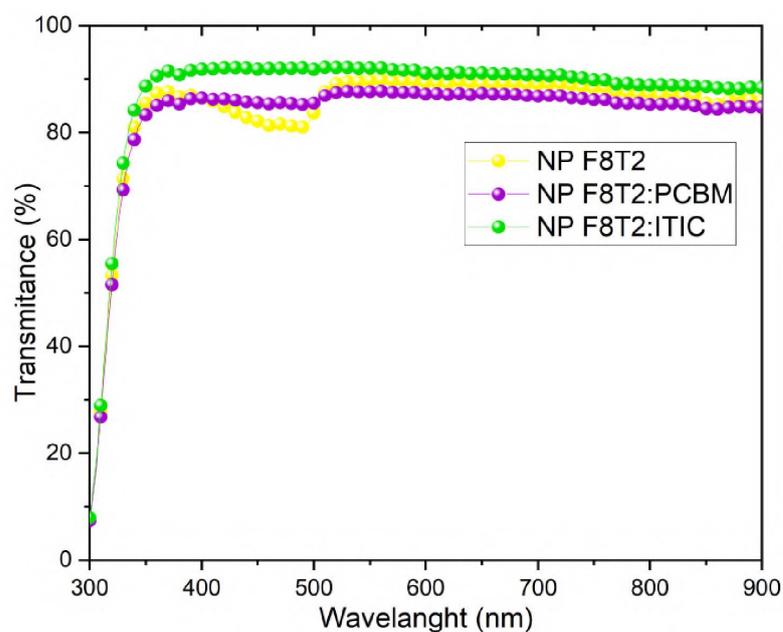
Foi possível obter soluções estáveis de nanopartículas de F8T2, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC por reprecipitação partindo inicialmente da concentração de 3 mg/ml e com solvente base de THF. Com essa solução conseguiu-se obter deposições homogêneas e altamente semitransparentes, como demonstrado na sequência, utilizando a técnica de blade-coating em lâminas de vidro com limpeza padrão 1. As soluções obtidas e os respectivos filmes se encontram na figura 96.



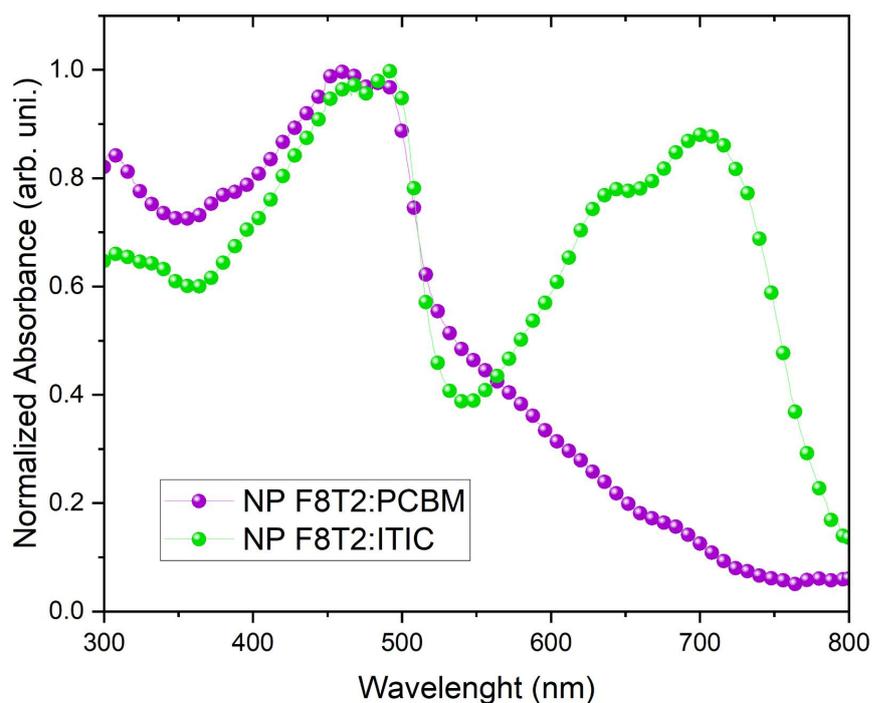
**Figura 96:** Foto das soluções e filmes depositados por blade coating das nanopartículas a base de água por reprecipitação com 3 mg/ml de F8T2, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente em THF.

Ao analisar a transmitância medida nas amostras obtidas pela técnica de blade coating foi possível observar valores de até 90% para todas as amostras como é possível ver no gráfico obtido na figura 97.

Além da transmitância, também foi possível obter o espectro de absorção dessas mesmas amostras, como é possível ver na figura 98.



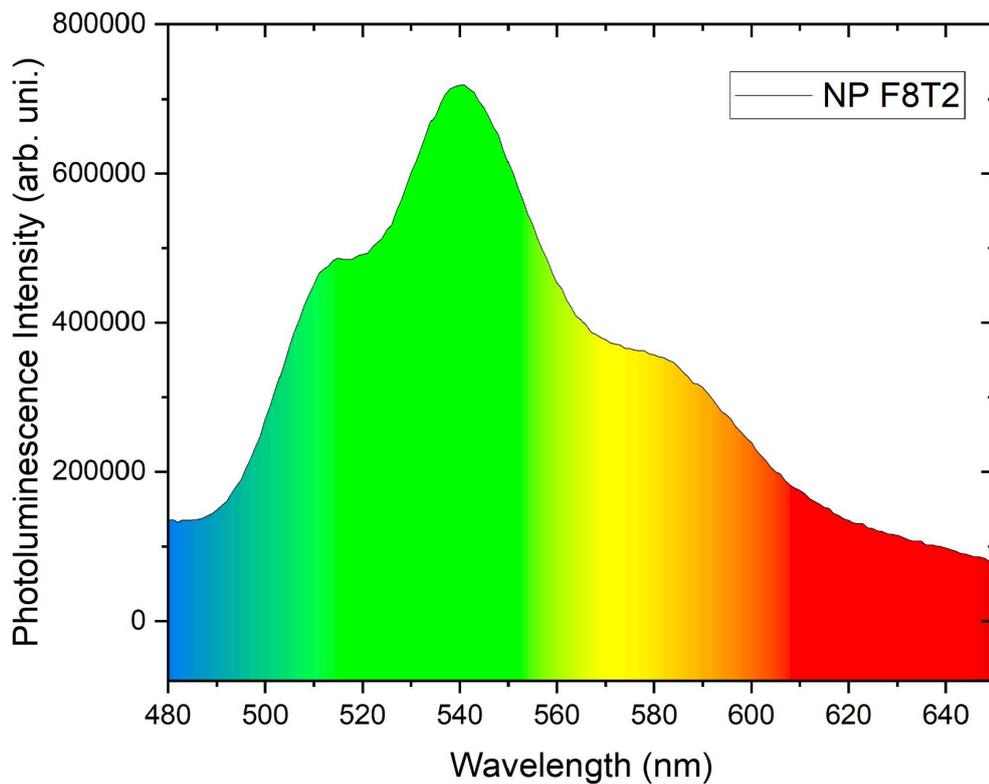
**Figura 97:** Gráfico obtido pela espectroscopia de UV-VIS para a transmitância dos filmes de nanopartículas de F8T2, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC obtidos pelo blade-coating.



**Figura 98:** Absorção obtida para os filmes de nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC.

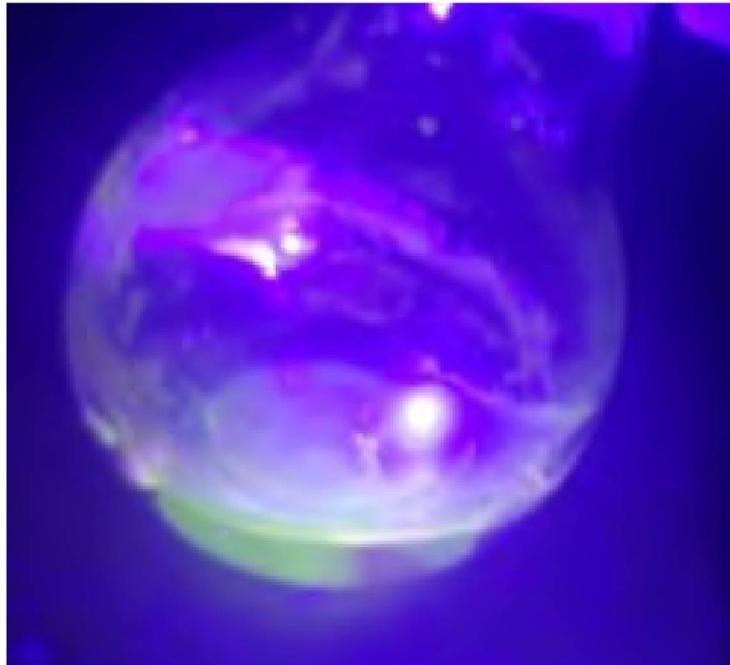
A partir do espectro de absorção é possível ver que, como esperado, a blenda de molécula aceitadora não fullereno abrange uma região maior do espectro, possibilitando uma maior absorção de luz para ser convertida em energia posteriormente.

Também foi analisado o espectro de fotoluminescência das nanopartículas de F8T2, (figura 99). O espectro de fotoluminescência das nanopartículas de F8T2 é muito similar ao do material não nanoestruturado, com um pico acentuado no verde, ou seja, o processo de nanoestruturação dos materiais não altera seus espectros de fotoluminescência.



**Figura 99:** Fotoluminescência das nanopartículas de F8T2.

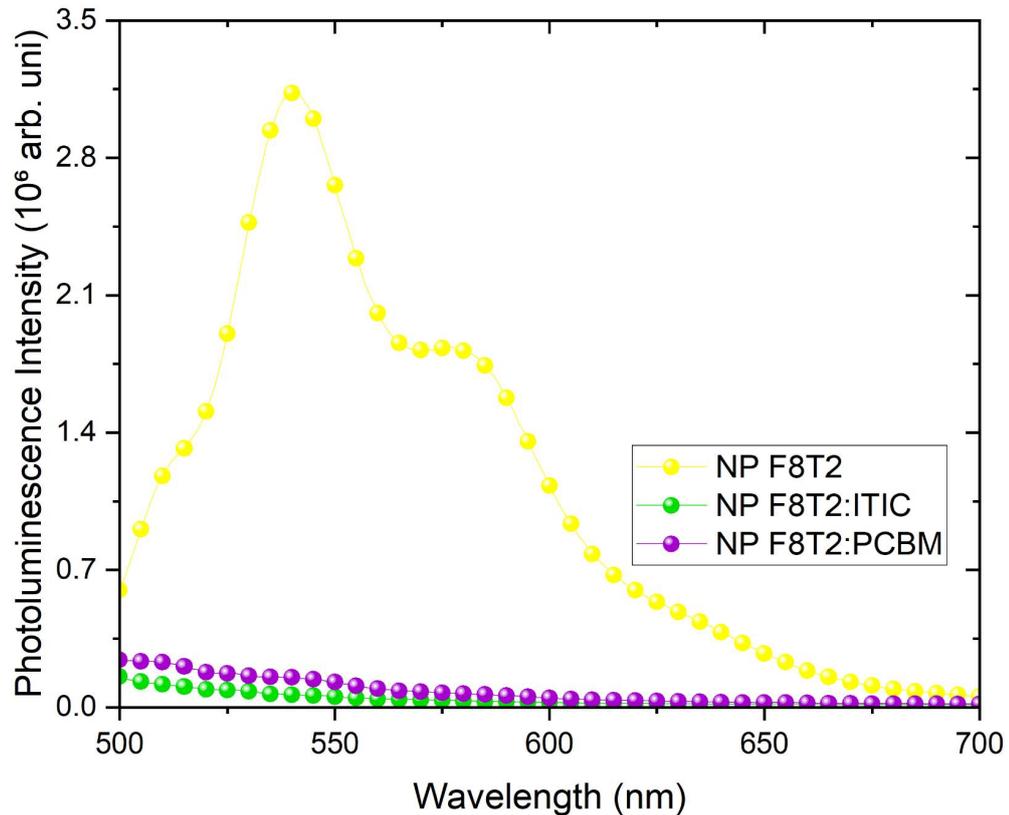
Esse pico acentuado no verde, característico das soluções de F8T2, pode ser observado na prática ao iluminar a solução com uma lâmpada ultravioleta, onde ela reemite a luz na cor verde, como é possível ver na figura 100.



**Figura 100:** Foto da solução de nanopartículas de F8T2 ao ser iluminada com luz ultravioleta, apresentando a cor característica verde.

Foram também realizadas as análises de fotoluminescência das nanopartículas das blendas dos materiais com essas mesmas amostras. O gráfico das medidas obtidas se encontra na figura 101.

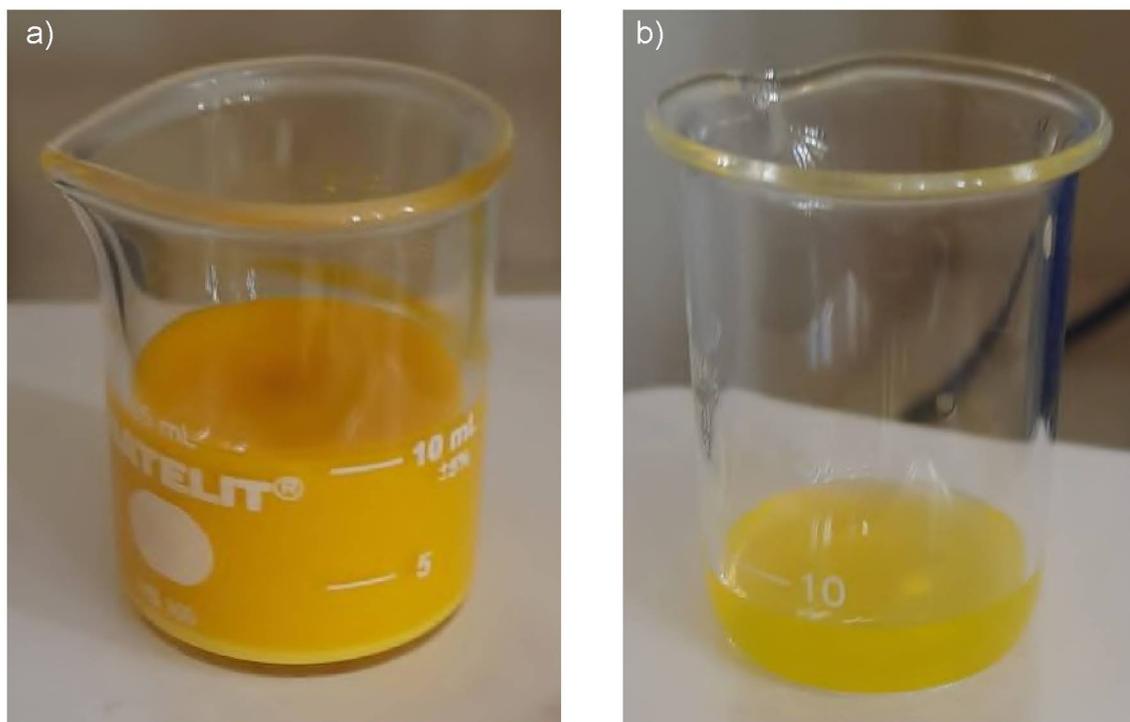
É possível ver no gráfico obtido que ambas as blendas possuem ótimos quenchings, com a nanopartícula da blenda de F8T2:ITIC possuindo um quenching um pouco melhor que as de F8T2:PCBM, como esperado, indicando uma boa transferência de carga entre esses materiais.



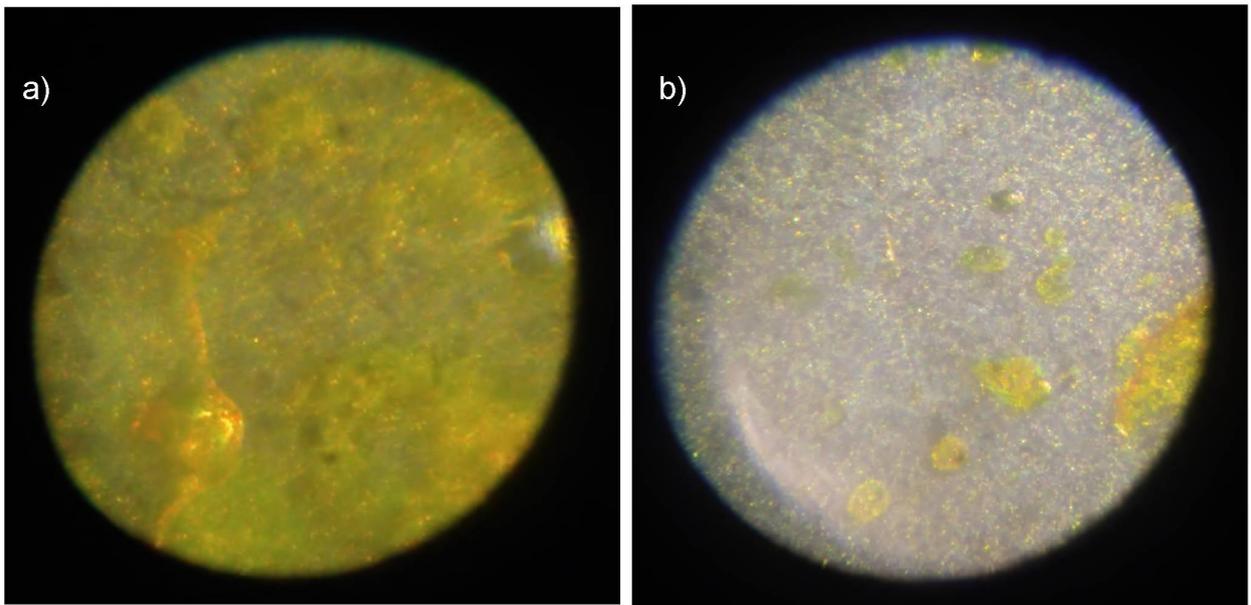
**Figura 101:** Fotoluminescência das nanopartículas doadoras e das blendas.

#### 5.2.1.1 Variações de concentração na reprecipitação

Foi possível obter nanopartículas de F8T2 estáveis em água a partir do processo de reprecipitação, partindo do solvente de THF com diversas variações de concentrações, desde 0,5 mg/ml até 16,5 mg/ml, incluindo diversas concentrações intermediárias. A possibilidade de estabilidade da solução em maiores concentrações é muito relevante para a aplicação em fotovoltaicos orgânicos, visto que a maior concentração inicial da solução tende a resultar em uma solução final com uma alta concentração de nanopartículas condutivas para a transferência de carga.



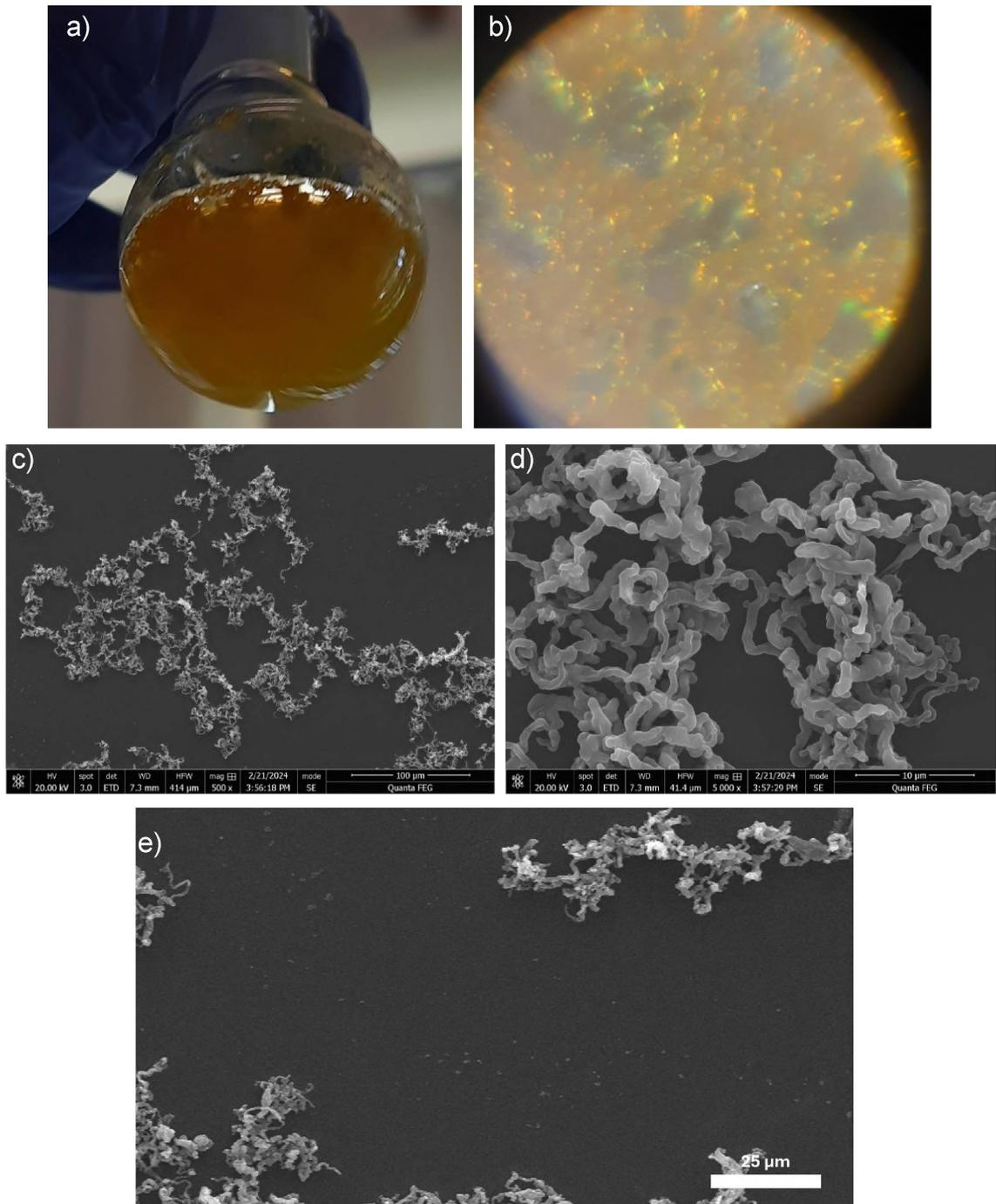
**Figura 102:** Foto das soluções obtidas de nanopartículas de F8T2 com concentração inicial de a) 16,5 mg/ml e b) 0,5 mg/ml.



**Figura 103:** Microscopia óptica com aumento de aproximadamente 300x dos filmes produzidos partindo das soluções de 16,5 mg/ml e 0,5 mg/ml iniciais de nanopartículas de F8T2, mostrando a distribuição de nanopartículas nas duas amostras.

#### 5.2.1.2 Variação de solventes na reprecipitação

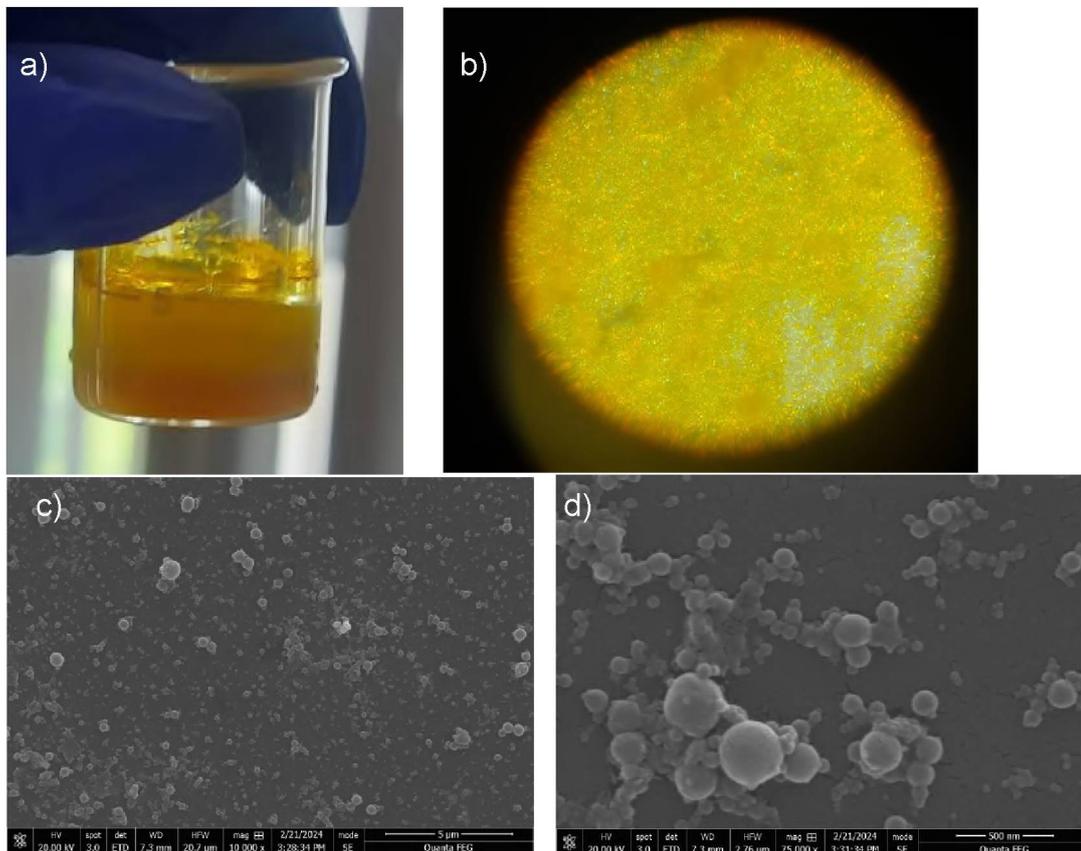
Além das variações de concentrações, foi também importante realizar a variação do solvente base da síntese. Primeiramente foi realizada a síntese partindo da concentração inicial de 3 mg/ml de F8T2 em THF, que pode ser visto na figura 104.



**Figura 104:** Resultados obtidos partindo da solução de 3 mg/ml de F8T2 em THF, a) foto da solução obtida, b) microscopia óptica das nanopartículas obtidas com aproximadamente 300x de aumento, c) microscopia eletrônica de varredura panorâmica da amostra, d) microscopia eletrônica de varredura mostrando os aglomerados na amostra e e) microscopia eletrônica de varredura focando no fundo da amostra.

É possível ver a partir dos resultados obtidos que as amostras partindo de THF apresentam alguns aglomerados maiores com alta coalescência, formando algo similar a pequenos cilindros de nanopartículas emendadas, possuindo o aspecto de fios, enquanto as nanopartículas menores (no fundo da figura 104 (e)), possuem uma alta cobertura da amostra e altos padrões de diâmetro, esfericidade e distribuição, sendo uma ótima opção para a aplicação em fotovoltaicos orgânicos.

Além das amostras preparadas inicialmente com o THF, foram também preparadas amostras partindo do solvente clorofórmio, visto que os polímeros semicondutores tendem a ser mais solúveis neste solvente que em THF, sendo esperado que ele também produza uma boa solução final de nanopartículas.



**Figura 105:** Resultados obtidos a partir da produção de nanopartículas de F8T2 por reprecipitação partindo da solução de 3 mg/ml em clorofórmio. a) foto da solução obtida, b) microscopia óptica com aumento de aproximadamente 300x, c) microscopia eletrônica de varredura panorâmica da amostra e d) microscopia eletrônica de varredura focando nos aglomerados.

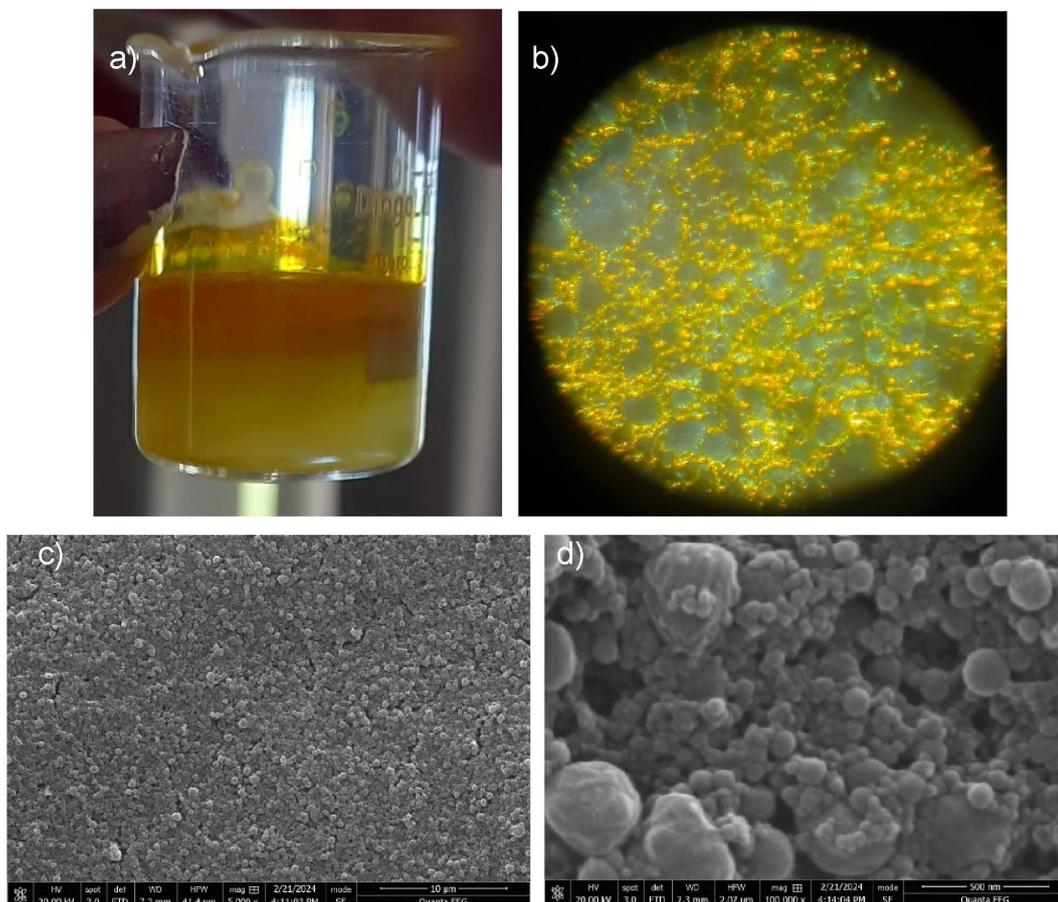
Foi possível obter a dispersão de nanopartículas partindo de clorofórmio como solvente. Porém, como é possível ver na figura 105 (a), a solução final possuiu uma grande separação de fase. Ambas as fases foram estudadas, mostrando que apresentam somente concentrações muito diferentes de nanopartículas. Portanto, para mais análises foi utilizada somente a parte mais concentrada.

Além da separação de fases na solução é também possível ver que as nanopartículas obtidas não possuem um bom padrão de tamanho e distribuição, o que indica que podem não ser tão favoráveis para aplicação em fotovoltaicos orgânicos.

Também foi testado a substituição do solvente THF pelo solvente tolueno. Devido ao ponto de ebulição do tolueno ser mais alto que o THF e o clorofórmio, durante sua produção foi visto que é necessário um maior tempo para a evaporação final do solvente orgânico. Os resultados obtidos para as nanopartículas de F8T2 partindo do tolueno podem ser vistos na figura 106.

A partir dos resultados obtidos na figura 106, constatou-se que foi possível obter uma solução de nanopartículas em água partindo do tolueno. A partir da foto da solução na figura 106 (a), é possível ver que a solução obtida partindo do tolueno produz uma pequena película na parte superior do líquido, após a evaporação do solvente orgânico. Porém isso não é um impedimento da utilização dessa solução, visto que essa película pode facilmente ser retirada.

Além disso, é possível ver que foi obtida uma alta concentração de nanopartículas com ótima distribuição ao longo da amostra, o que mostra um grande potencial da substituição do THF pelo tolueno como solvente fase para a reprecipitação.



**Figura 106:** resultados obtidos para a síntese de nanopartículas de F8T2 em água partindo da solução de 3 mg/ml em tolueno, a) foto da solução obtida, b) microscopia óptica com aproximadamente 300x de aumento, c) microscopia electronica de varredura apresentando uma panorâmica da amostra e d) microscopia eletrônica de varredura com maior aumento em um ponto da amostra.

Foi também possível obter uma solução estável de nanopartículas em água das duas blendas, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC. Como é possível observar na figura 107 as soluções obtidas a base de água são homogêneas e possuem a mesma película obtida com a solução apenas de F8T2.



**Figura 107:** Foto das dispersões de nanopartículas a base de água por reprecipitação com 3 mg/ml a base de toluol de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente.

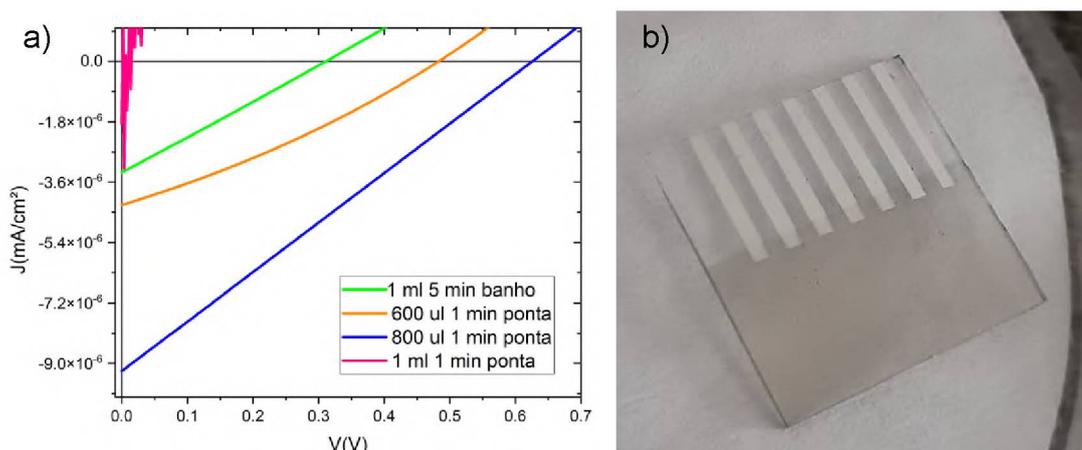
### 5.2.1.3 Variações de sonicação na síntese por reprecipitação

Além da variação de concentrações e solventes, foi testada também a variação de outros parâmetros da produção por reprecipitação, partindo de 3 mg/ml em THF. Primeiramente foi testada a variação da proporção de solução orgânica na água, partindo de 400  $\mu$ L para cada 5 ml de água e indo até 2 ml para 5 ml de água, de 200  $\mu$ L em 200  $\mu$ L. Foi também testado o tempo de sonicação e o método de sonicação. Para o sonicador de ponta, foram testadas as pontas de 1/2 polegada (“tip”) e de 1/8 polegada (“microtip”), com tempos de 15 segundos a 2 minutos, de 15 em 15 segundos. Para as duas pontas, e com o sonicador de banho, foram testados valores de 3 minutos a 7 minutos, com testes de 1 em 1 minuto.

Grande parte dos procedimentos testados não formou uma dispersão homogênea. Para a sonicação de ponta com a “tip” foi possível obter soluções estáveis com quatro condições: 600  $\mu$ L com 45 segundos de sonicação, 600  $\mu$ L com 1 minuto de sonicação, 800  $\mu$ L com 1 minuto de sonicação e 1 ml com 1 minuto de sonicação. Com a utilização da “microtip”, somente a solução partindo de 1 ml e 1 minuto foi homogêneamente obtida. Utilizando a sonicação de banho, foi possível obter soluções partindo de 1 ml com tempos de 4 a 6 minutos, porém as soluções de 4 e 6 minutos não continuam estáveis por tempo

suficiente para a produção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Assim a solução obtida com sonicação de banho por 5 minutos partindo de 1 ml acabou sendo a única opção estável a longo prazo.

A partir das soluções obtidas, foram produzidos diversos dispositivos fotovoltaicos de arquitetura tradicional, com limpeza padrão 1, com nanopartículas de F8T2:PCBM como camada ativa. Por serem dispositivos com concentrações baixas de material, algumas amostras não obtiveram resposta fotovoltaica. Os resultados obtidos se encontram na figura 108.

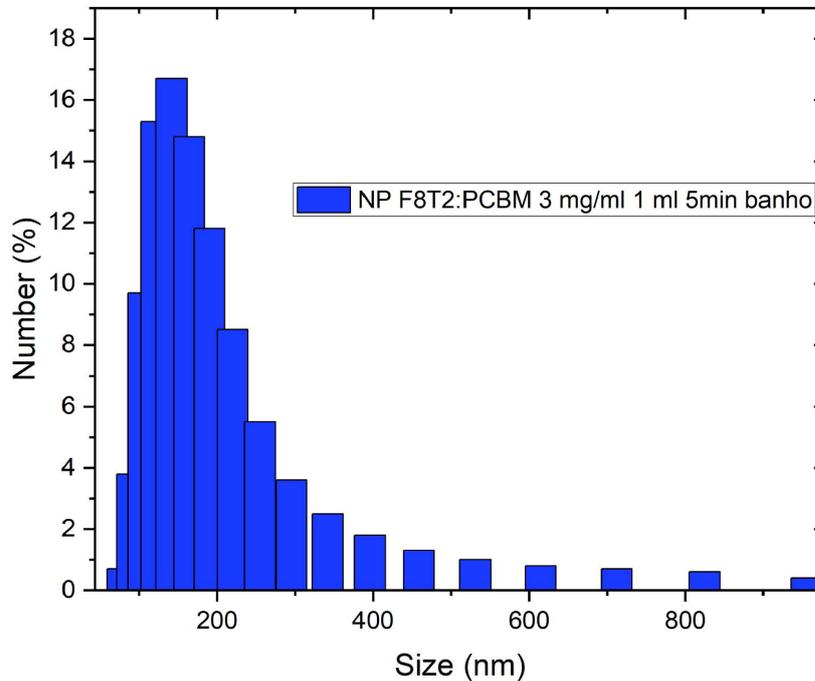


**Figura 108:** a) Resultados obtidos para dispositivos fotovoltaicos de nanopartículas de F8T2:PCBM partindo de 3 mg/ml em THF com variações na produção, e b) foto de um dos dispositivos obtidos.

É possível ver que mesmo possuindo baixos valores de densidades de corrente de curto circuito, seus valores de tensão de circuito aberto são muito promissores para a aplicação. Também foi possível constatar que temos uma otimização do processo pela sonicação de ponta quando temos 800  $\mu\text{L}$  de solução inicial em 1 minuto, e pela sonicação de banho partindo de 1 ml por 5 minutos, que obtiveram os melhores resultados.

As soluções utilizadas para a produção desses dispositivos foram armazenadas de modo a ver sua estabilidade a longo prazo. Todas as soluções obtidas pelo sonicador de ponta decantaram completamente em até 3 dias, enquanto a solução obtida pelo sonicador de banho ainda possuía aspecto de homogeneidade após 6 meses, quando foi então levada

para realizar a análise de DLS. O histograma obtido da distribuição de diâmetro das nanopartículas pode ser visto na figura 109.

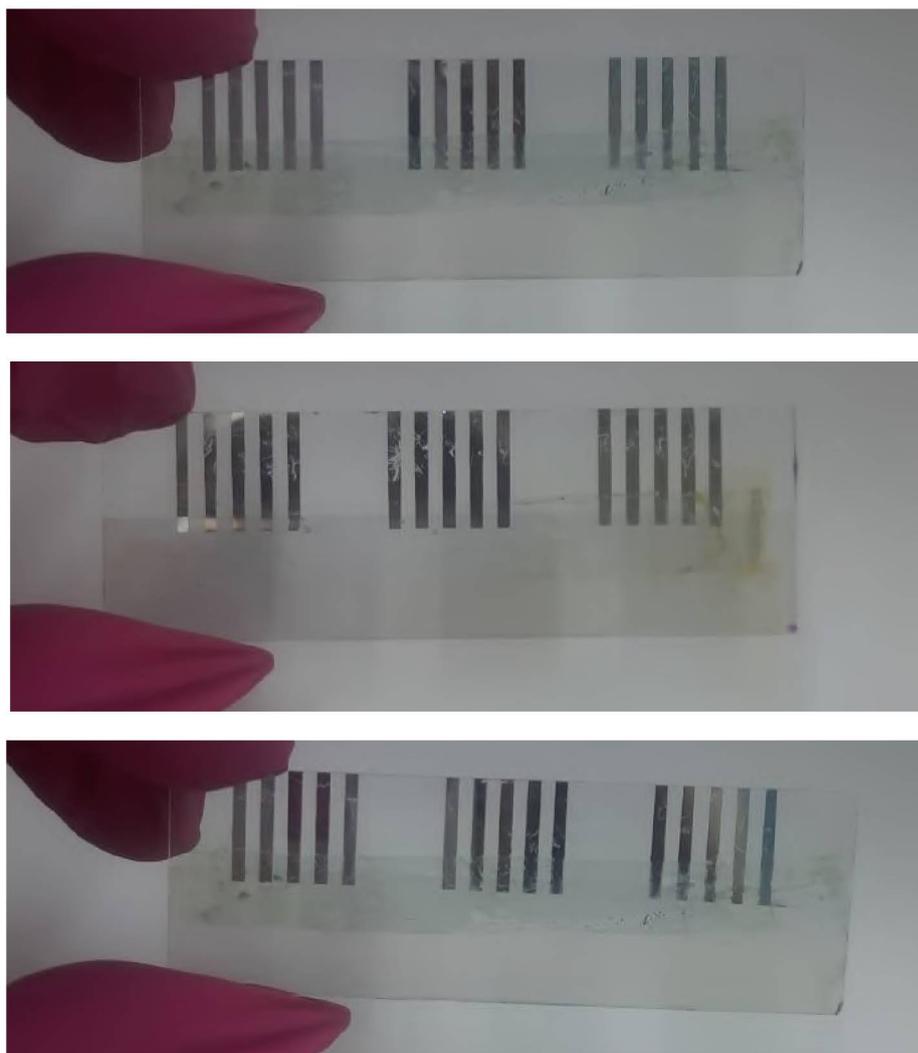


**Figura 109:** Histograma mostrando a distribuição de diâmetros das nanopartículas de F8T2:PCBM partindo de 3 mg/ml em THF com 1 ml em 5 minutos na sonicação de banho após 6 meses de armazenamento.

A partir da medida de DLS foi possível ver que as nanopartículas possuem um diâmetro médio de 140 nm aproximadamente. Além disso foi possível medir também seu potencial zeta, obtendo valores de aproximadamente 24,5 mV, indicando uma boa estabilidade.

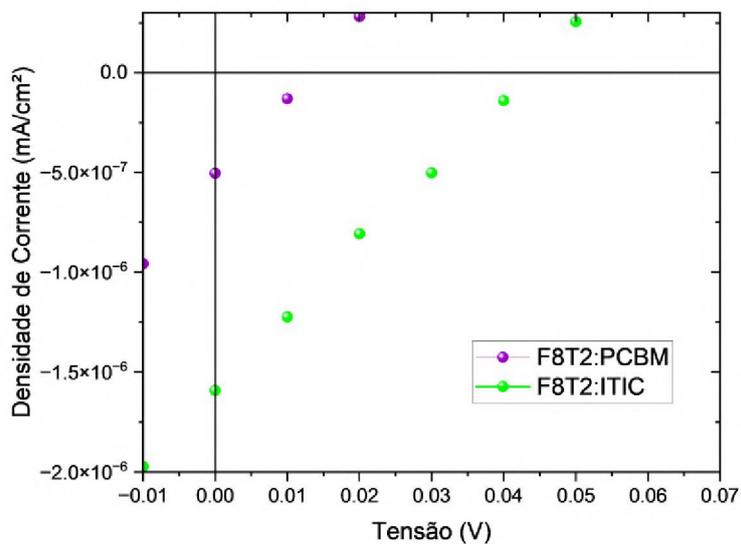
#### 5.2.1.4 Dispositivos de nanopartículas produzidas por reprecipitação

Utilizando as nanopartículas produzidas por reprecipitação de F8T2:PCBM e de F8T2:ITIC, foi possível fabricar dispositivos fotovoltaicos orgânicos por Blade Coating. Além dos dispositivos de F8T2:PCBM e de F8T2:ITIC, foi também produzido um dispositivo com a mistura das duas soluções obtidas. A foto dos dispositivos obtidos pode ser visualizada na figura 110.

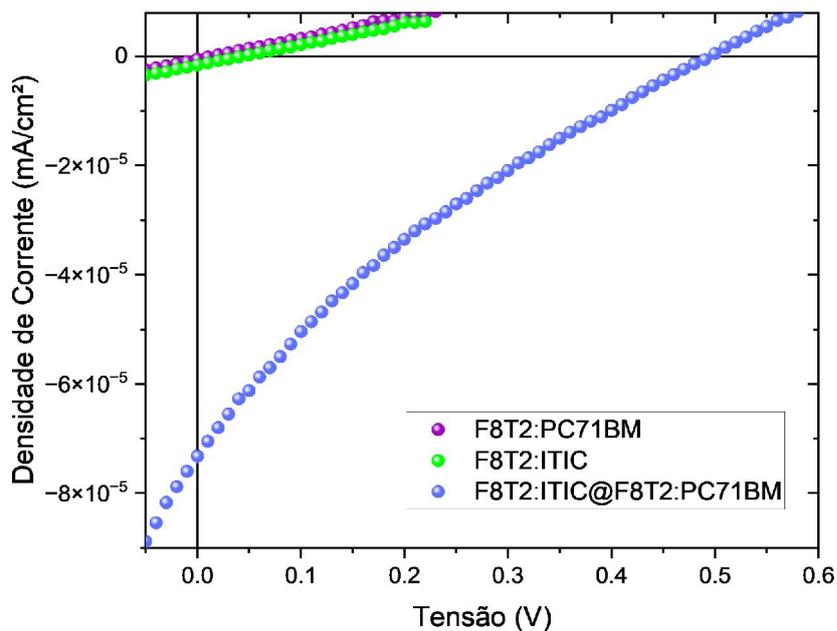


**Figura 110:** Foto dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos de nanopartículas de F8T2:ITIC, de F8T2:PCBM e de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente, produzidos por Blade Coating.

Os resultados obtidos com os dispositivos fotovoltaicos das nanopartículas por reprecipitação podem ser vistos nos gráficos nas figuras 111 e 112.



**Figura 111:** Gráfico obtido a partir das medidas de IxV dos dispositivos de nanopartículas por reprecipitação de F8T2:PCBM, F8T2:ITIC.



**Figura 112:** Gráfico obtido a partir das medidas de IxV dos dispositivos de nanopartículas por reprecipitação de F8T2:PC71BM, F8T2:ITIC e de F8T2:ITIC e F8T2:PC71BM.

A partir dos resultados obtidos, cujos parâmetros principais estão sumarizados na tabela a seguir, é possível verificar inicialmente que, ao misturarmos as duas soluções, obtemos valores muito melhores do que somente com cada uma das soluções separadas. Além disso, é possível ver que a curva possui uma curvatura invertida, também chamada de curva em S, quanto seu formato tradicional é em J, o que pode ser devido à fina espessura do filme final, consequência da baixa concentração da solução utilizada.

<b>Dispositivo</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
F8T2:PCBM	$5,04 \times 10^{-7}$	0,015	15,8	$1,2 \times 10^{-9}$
F8T2:ITIC	$1,59 \times 10^{-6}$	0,045	22,3	$1,6 \times 10^{-8}$
F8T2:PCBM@F8T2:ITIC	$7,3 \times 10^{-5}$	0,5	17,8	$6,8 \times 10^{-5}$

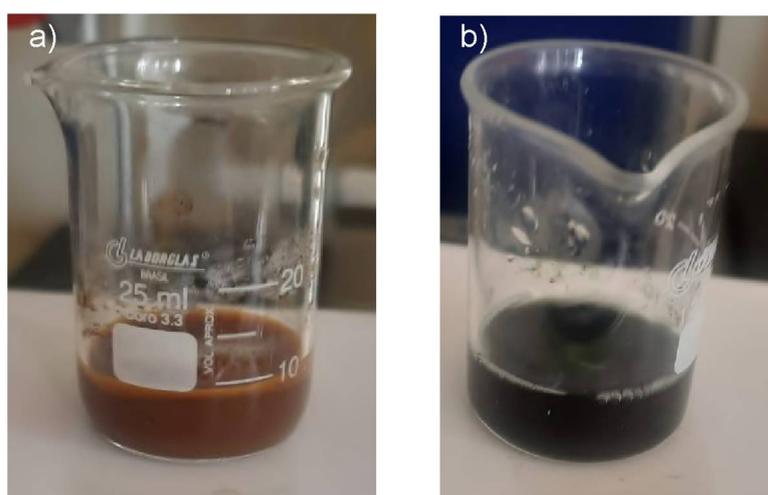
Inicialmente é possível ver que ao substituir o material aceitador baseado em fulereno por um NFA, temos o ganho de uma ordem de grandeza na eficiência do dispositivo. Ao compararmos com os valores obtidos para o dispositivo contendo as duas nanopartículas é possível ver um ganho de 4 ordens de grandeza em comparação com o dispositivo baseado em fulereno e 3 ordens em comparação com o baseado em NFA. Esse resultado indica o grande potencial do uso da mistura das nanopartículas com blendas com fulerenos e não fulerenos em uma mesma célula solar.

É importante ressaltar que embora esses valores não sejam tão expressivos em comparação aos dispositivos fotovoltaicos orgânicos sendo desenvolvidos atualmente, esse dispositivo representa a primeira formulação de nanopartículas baseadas em F8T2 por reprecipitação, uma concentração final da solução de menos de 1 mg/ml, uma solução final contendo somente água como solvente sem aditivos não sustentáveis, e sem qualquer tratamento térmico, possuindo assim diversas possibilidades de ser otimizado em trabalhos futuros.

## 5.2.2 Síntese de nanopartículas de F8T2, F8T2:PC71BM e F8T2:ITIC por miniemulsão

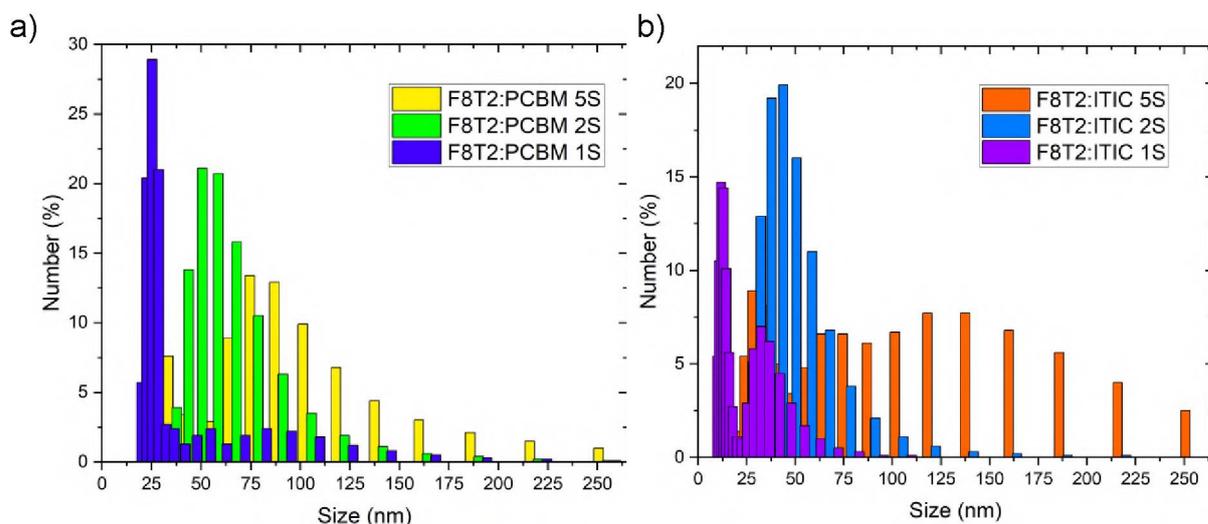
### 5.5.2.1 Variação de surfactante na miniemulsão de nanopartículas baseadas em F8T2

Além da solução contendo somente nanopartículas de F8T2, foi possível também produzir amostras de nanopartículas pelo método de miniemulsão das blendas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC altamente concentradas (atingindo até 60 mg/ml de concentração final) com variações na concentração inicial de surfactante, com 1 mg/ml, 2 mg/ml e 5 mg/ml.

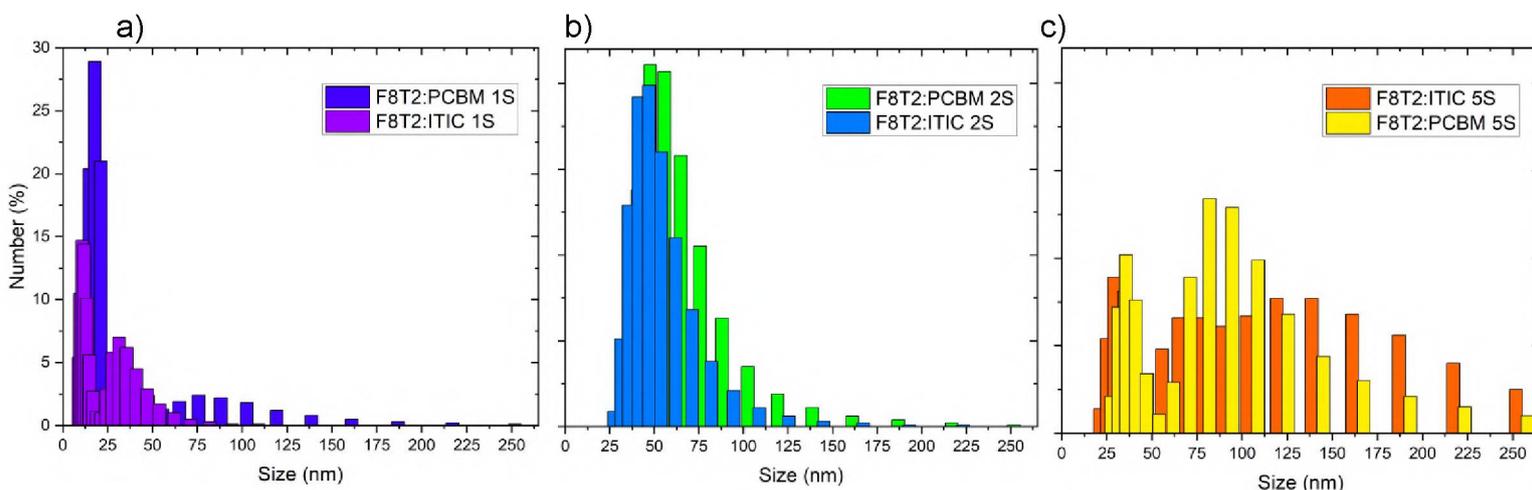


**Figura 113:** Foto das soluções de nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC respectivamente, antes dos processos de diálise, que atingiram concentrações finais de 60 mg/ml.

As soluções obtidas foram levadas para análise de DLS a fim de verificar seus diâmetros médios e de potencial zeta para determinar sua estabilidade. Os histogramas com as variações de diâmetros obtidos com o DLS podem ser vistos nas figuras 114 e 115.



**Figura 114:** Histogramas das distribuições de diâmetros das nanopartículas obtidas a partir da medida de DLS para as nanopartículas de a) F8T2:PCBM e b) F8T2:ITIC com variações de concentrações de surfactante, onde o valor representado por XS na legenda indica X mg/ml de surfactante.



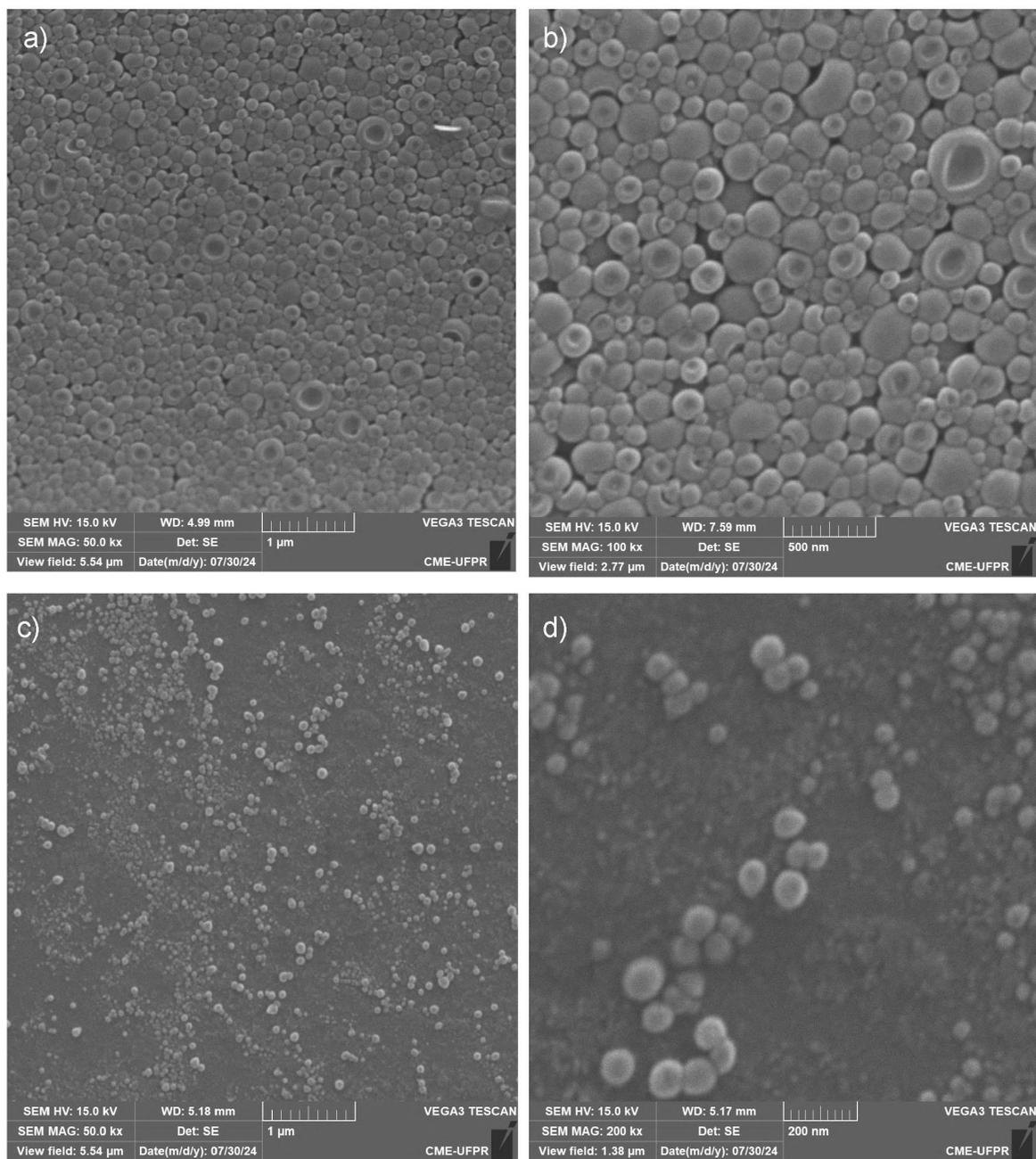
**Figura 115:** Histogramas das distribuições de diâmetros das nanopartículas obtidas a partir da medida de DLS para as nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC com variações de concentrações de surfactante, onde a) 1 mg/ml, b) 2 mg/ml e c) 5 mg/ml.

A partir dos resultados obtidos é possível ver que tanto as nanopartículas de F8T2:PCBM como as de F8T2:ITIC possuem o mesmo comportamento de variação de diâmetros quanto à variação da concentração de surfactante. Para a concentração de

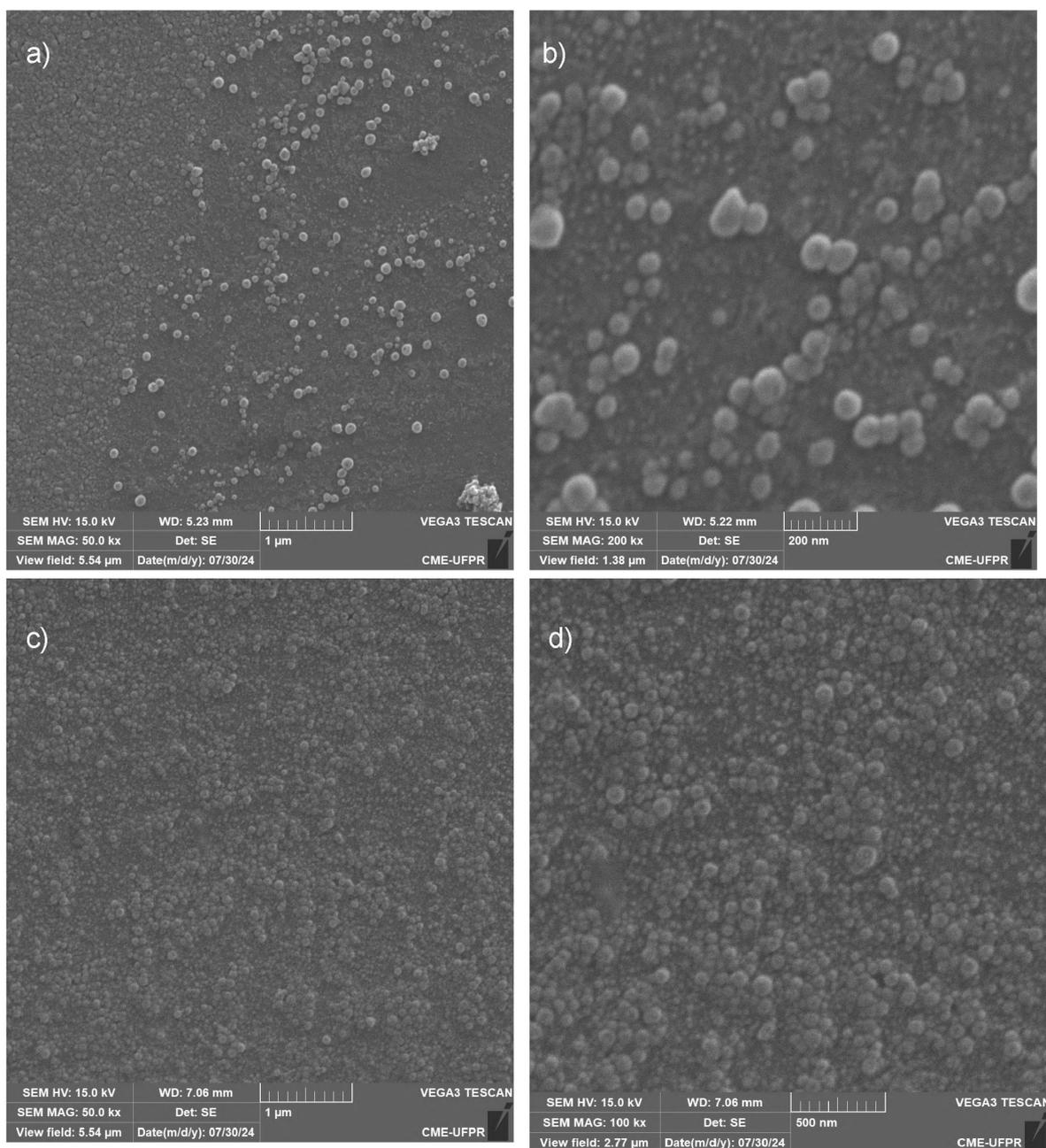
5mg/ml de surfactante para ambas as blendas foi possível observar dois tamanhos com maior distribuição: um com aproximadamente 30 nm de diâmetro e outro com aproximadamente 90 nm de diâmetro. Com 5 mg/ml também foram obtidos valores de potencial zeta de aproximadamente -28 mV. Para a concentração de 2 mg/ml foram obtidas nanopartículas com diâmetros médios de aproximadamente 40 nm e potencial zeta médio de aproximadamente -30 mV, porém atingindo um valor máximo muito alto de -53 mV, indicando a alta estabilidade dessas soluções. Para as soluções partindo de 1mg/ml de surfactante foram obtidos valores médios de 15 nm de diâmetro, porém atingindo um valor mínimo de 6,5 nm de diâmetro, com algumas poucas nanopartículas maiores da ordem de 40 nm para as baseadas em ITIC e de 80 nm para as baseadas em PCBM. Os valores obtidos de potencial zeta para essas nanopartículas também foram muito bons, atingindo -19,9 mV para as nanopartículas de F8T2:PCBM e -30,1 mV para as de F8T2:ITIC.

As amostras obtidas de nanopartículas das blendas foram também levadas para análise de microscopia eletrônica de varredura, como é possível ver nas figuras 116 a 118.

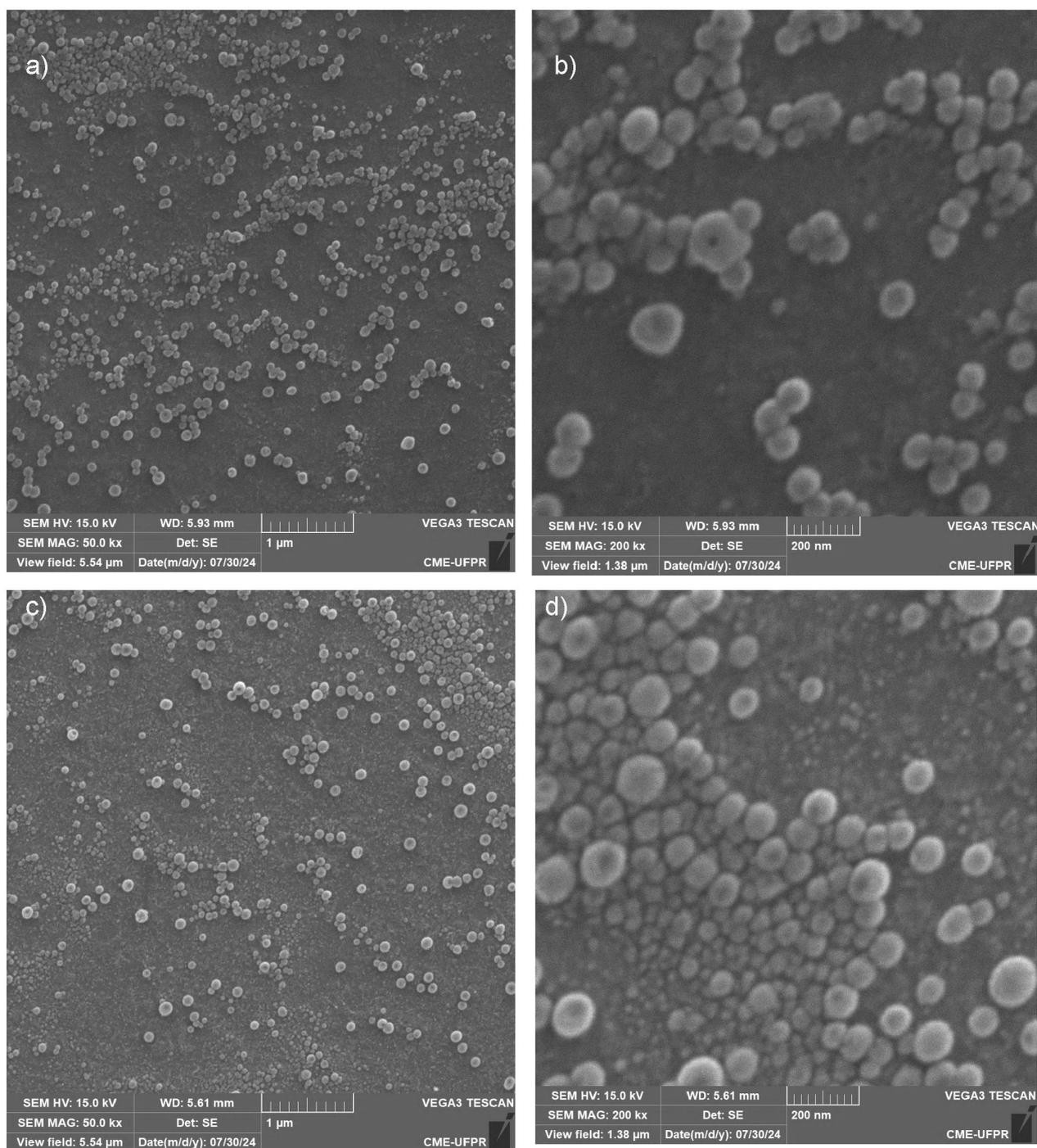
É possível ver inicialmente na figura 116 que as nanopartículas de F8T2:ITIC com 5 mg/ml de surfactante possuem um aspecto de formato toroidal. Isso pode ocorrer de duas formas em nanoestruturas: uma é por uma maior atração eletrostática entre as paredes formadas por surfactantes [97] e a outra é por coalescência de ponta-a-ponta [98], onde a coalescência delas é muito alta e as pontas acabam também se encontrando. Como é possível ver na figura 116, as estruturas apelidadas de “nanodonuts” possuem uma alta coexistência com nanoestruturas esféricas.



**Figura 116:** Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com 5 mg/ml de surfactante de (a,b) F8T2:ITIC e (c,d) F8T2:PCBM

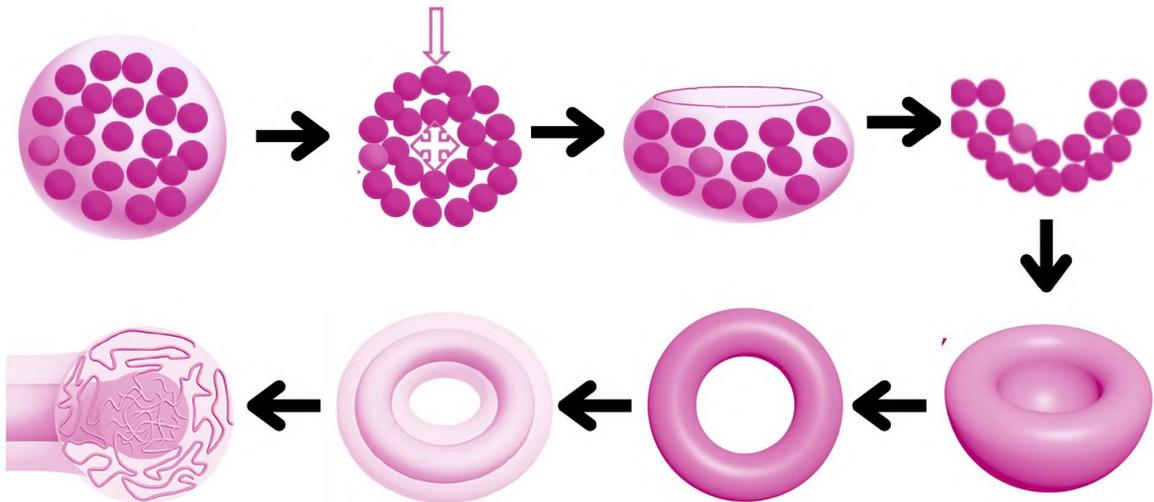


**Figura 117:** Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com 2 mg/ml de surfactante de (a,b) F8T2:ITIC e (c,d) F8T2:PCBM



**Figura 118:** Microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas com 1 mg/ml de surfactante de (a,b) F8T2:ITIC e (c,d) F8T2:PCBM.

Das chamadas de nanoestruturas *bowl-shaped* [98], é mais provável que os “nanodonuts” sejam formados nesse caso devido à atração eletrostática das paredes de surfactante, o que condiz com a maior concentração de surfactante utilizada nesse caso. Mesmo com a formação das estruturas toroidais, é provável que a organização interna dos materiais se mantenha como “core-shell”. Se fosse o caso de formação devido a coalescência de ponta-a-ponta é mais provável que exista a coexistência com estruturas de forma cilíndrica, similar às estruturas da figura 119.

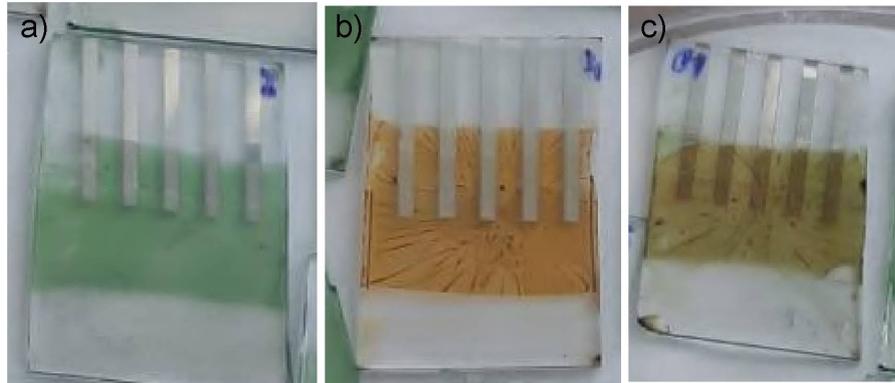


**Figura 119:** Representação esquemática da formação de nanobowls e nanodonuts a partir da atração eletrostática do surfactante e sua possível organização core-shell.

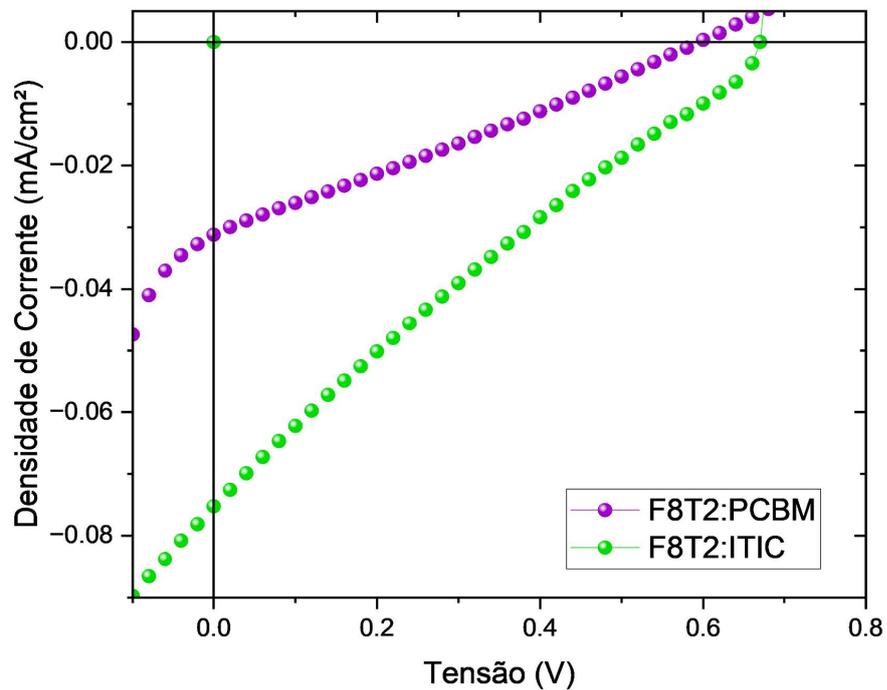
A partir das microscopias eletrônicas de varredura das outras amostras (figuras 117 e 118) é possível verificar os tamanhos apresentados pelas medidas de DLS e também ver que, em geral, as nanopartículas possuem uma ótima distribuição ao longo dos filmes, possuindo ao potencial para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

#### 5.2.2.2 Dispositivos de nanopartículas produzidas por miniemulsão

Utilizando as nanopartículas obtidas pela técnica de miniemulsão de F8T2:PCBM e de F8T2:ITIC, partindo de 25 mg/ml de material com a proporção D:A 1:1,2 e de 2mg/ml de surfactante, também foram produzidos dispositivos fotovoltaicos por spin coating com a limpeza padrão 2 e arquitetura invertida.

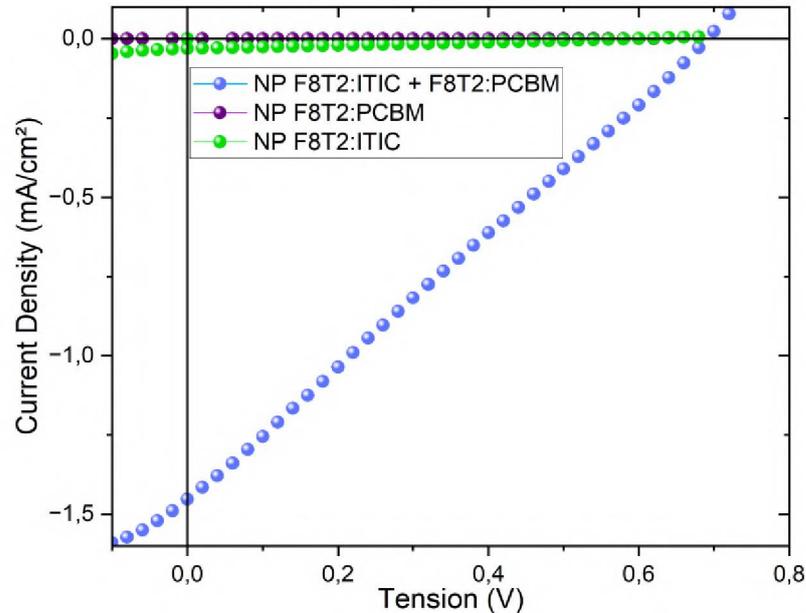


**Figura 120:** Foto dos dispositivos fotovoltaicos obtidos com as nanopartículas por miniemulsão baseadas em blendas com F8T2, a) F8T2:ITIC, b) F8T2:PCBM e c) F8T2:ITIC@F8T2:PCBM.



**Figura 121:** Gráfico dos resultados obtidos para os dispositivos de nanopartículas de F8T2:PCBM e F8T2:ITIC por miniemulsão.

Como é possível observar na figura 121, ao substituir o fulereno pela molécula não-fulereno, foi possível obter aproximadamente o dobro do valor de  $J_{sc}$  obtido.



**Figura 122:** Gráfico dos resultados obtidos para os dispositivos de nanopartículas de F8T2:ITIC, F8T2:PCBM e F8T2:PCBM@F8T2:ITIC por miniemulsão.

Quando produzido o dispositivo adicionando uma camada de nanopartículas de F8T2:ITIC e mais uma camada de nanopartículas de F8T2:PCBM, é possível ver que foi obtido o ganho de mais uma ordem de grandeza de  $J_{sc}$  (figura 122), além de ter mais um ganho de uma ordem de grandeza na eficiência do dispositivo. Os resultados obtidos para os principais parâmetros dos dispositivos fotovoltaicos estão sumarizados na tabela a seguir:

Dispositivo	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
F8T2:PCBM	0,031	0,58	27,8	0,005
F8T2:ITIC	0,075	0,68	19,6	0,010
F8T2:PCBM@F8T2:ITIC	1,61	0,70	24,8	0,28

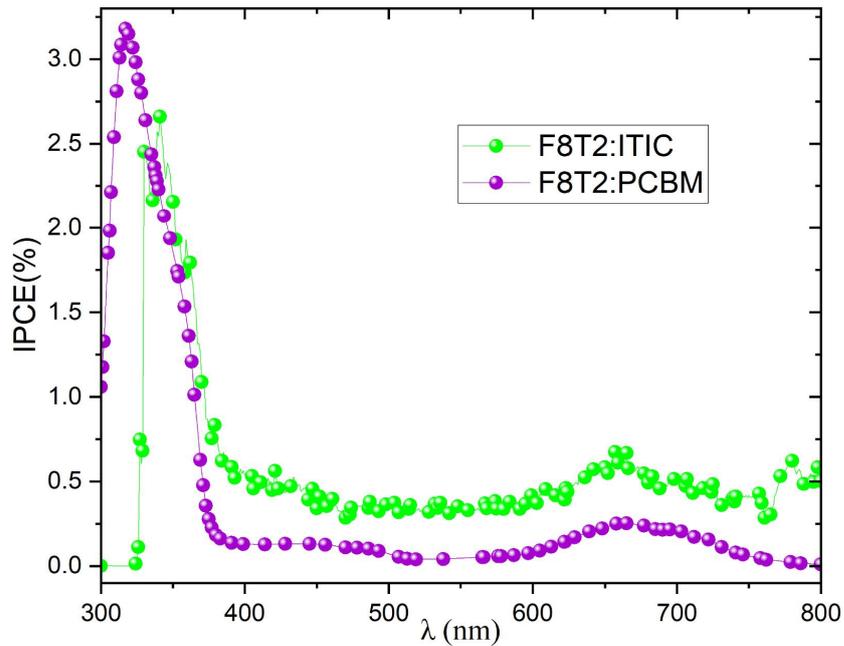
O ganho dessa ordem de grandeza pode ser devido ao acoplamento das nanopartículas de F8T2:ITIC, que apresentaram formato toroidal, com as nanoestruturas

esféricas de F8T2:PCBM, gerando uma morfologia de distribuição e área de contato controladas.



**Figura 123:** Representação esquemática do possível acoplamento entre as estruturas toroidais de F8T2:ITIC e as esféricas de F8T2:PCBM.

Ao analisar individualmente as células produzidas com as soluções de nanopartículas de F8T2:PCBM e de F8T2:ITIC medindo o IPCE, é possível ver na figura 124 que os maiores valores obtidos são próximos aos picos de absorção do F8T2, sugerindo que talvez haja a possibilidade de uma solução com nanopartículas com maior proporção de material aceitador possuírem um melhor desempenho.



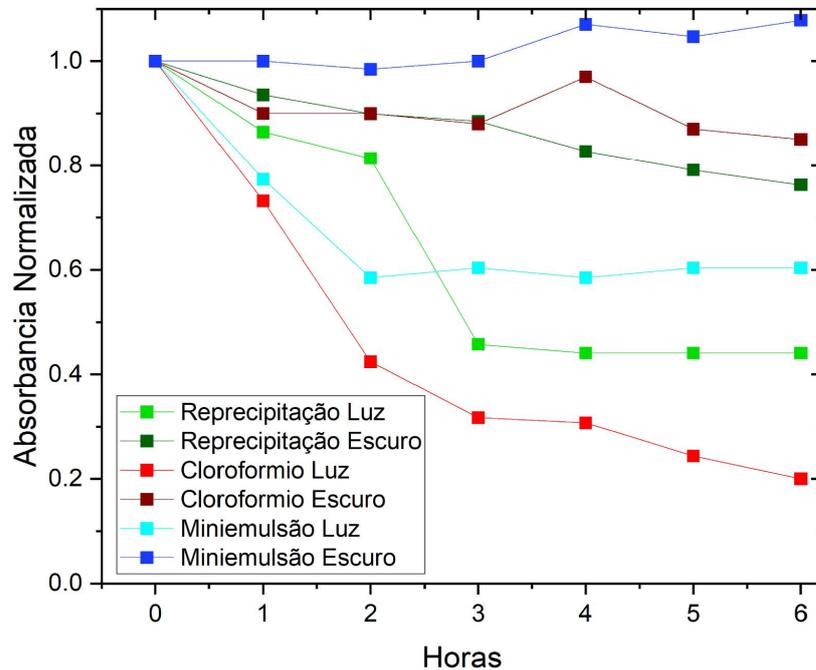
**Figura 124:** Gráfico referente a medida de IPCE dos dispositivos fotovoltaicos de nanopartículas de F8T2:ITIC e F8T2:PCBM.

Assim é possível ver que os materiais estudados, mesmo não tendo atingido valores competitivos de eficiência em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, ainda possuem um grande potencial de crescimento. Como é uma técnica relativamente recente na nanoestruturação de materiais, as nanopartículas orgânicas ainda possuem um longo caminho de estudos e possibilidades em suas aplicações.

### 5.2.3 Estabilidade das soluções de nanopartículas de F8T2

Para uma maior análise do potencial da estabilidade das nanopartículas produzidas pelo método de miniemulsão e reprecipitação, foram produzidas amostras de F8T2 solubilizado em clorofórmio, nanopartículas de F8T2 por miniemulsão e nanopartículas de F8T2 por reprecipitação. Para cada material foram produzidas duas amostras, uma a ser deixada no escuro, e uma a ser deixada em iluminação intensa, temperatura de 60°C e umidade relativa de 80%. A cada uma hora as amostras foram levadas para medida de

absorção, e o valor de seus picos normalizados ao longo do tempo pode ser visto no gráfico na figura 125.



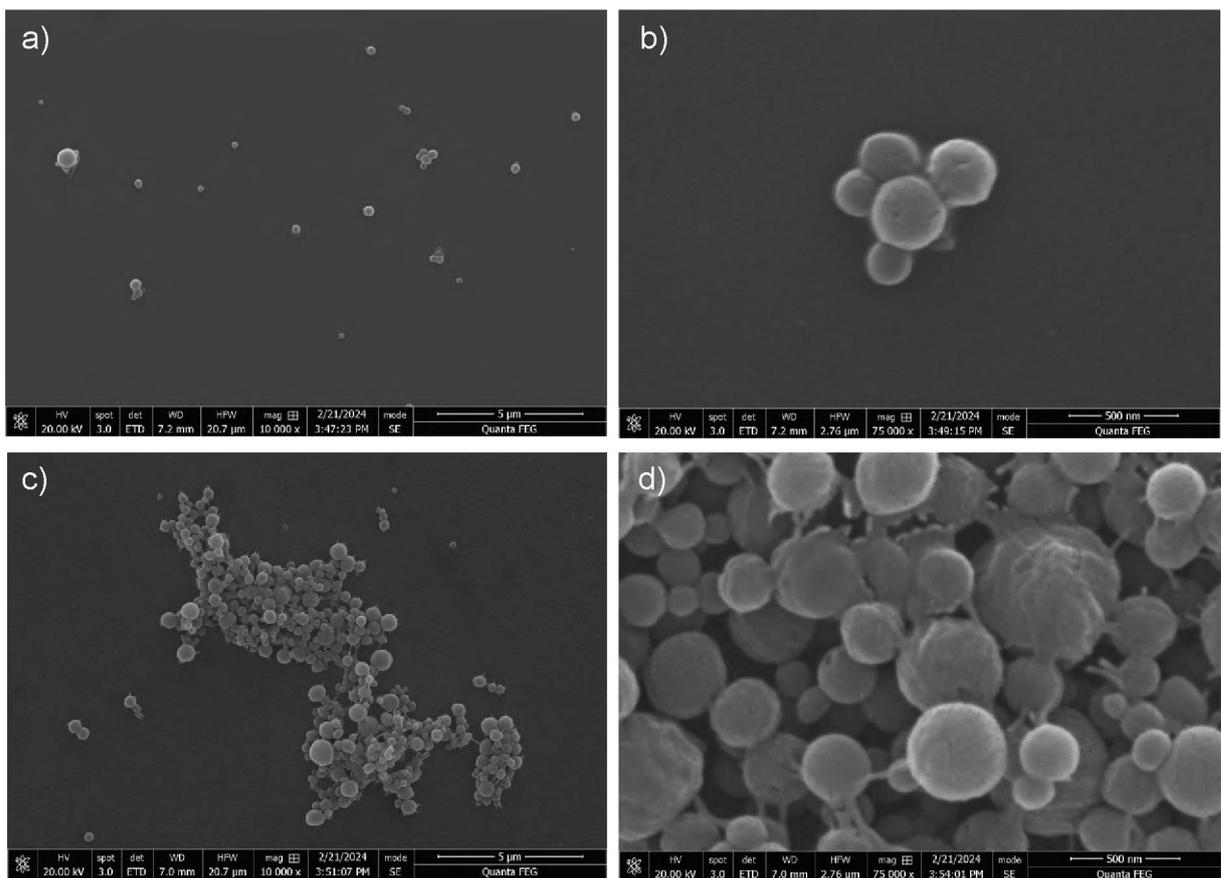
**Figura 125:** Gráfico apresentando as medidas normalizadas dos picos de absorção das amostras de F8T2 em clorofórmio, F8T2 em nanopartículas por miniemulsão e reprecipitação quando expostas a luz e quando armazenadas no escuro.

A partir dos dados obtidos é possível ver que ambos métodos de produção de nanopartículas resultam em materiais com uma maior estabilidade que os materiais preparados somente em solvente orgânico quando expostas a luz, temperatura e umidade, o que mostra o potencial do uso das nanopartículas para melhorar a estabilidade de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Também é importante ressaltar que as nanopartículas obtidas pelo método de reprecipitação apresentam soluções inicialmente mais estáveis, o que é interessante visto que a estabilidade das nanopartículas é muito associada ao surfactante em trabalhos recentes, e isso será investigado mais profundamente em trabalhos futuros.

### 5.3 Síntese de nanopartículas de F8T2 por reprecipitação assistida com BCF

Foi testado também a possibilidade da utilização da molécula de BCF como surfactante para a produção de uma síntese das nanopartículas por reprecipitação assistida por BCF com cada solvente previamente estudado (THF, CF e TL).

Foram inicialmente produzidas amostras de nanopartículas com BCF partindo do solvente clorofórmio. As microscopias eletrônicas de varredura obtidas podem ser observadas na figura 126.

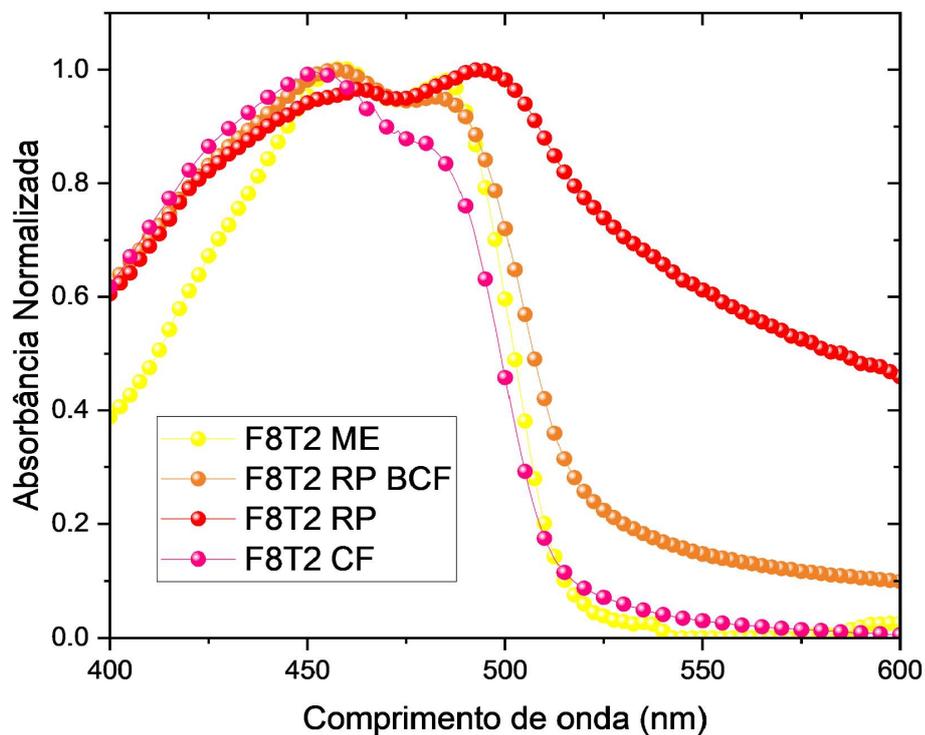


**Figura 126:** Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas partindo da solução de 3 mg/ml de F8T2 em clorofórmio assistida com o BCF.

Ao observar as imagens obtidas na figura 126 é possível ver que foram produzidos poucos aglomerados e poucas nanopartículas maiores, mas em geral essa deposição produziu uma superfície homogênea (com alta distribuição de nanopartículas muito

pequenas). Essas nanopartículas apresentam diâmetros de aproximadamente 20 nm, e são relativamente muito mais estáveis que as sem a assistência do BCF, visto que foi possível fazer imagens com altos aumentos na microscopia eletrônica de varredura, enquanto na amostra sem o BCF isso não foi possível. Esse resultado indica um grande potencial da utilização do BCF como surfactante para a obtenção de nanopartículas pela síntese de reprecipitação assistida.

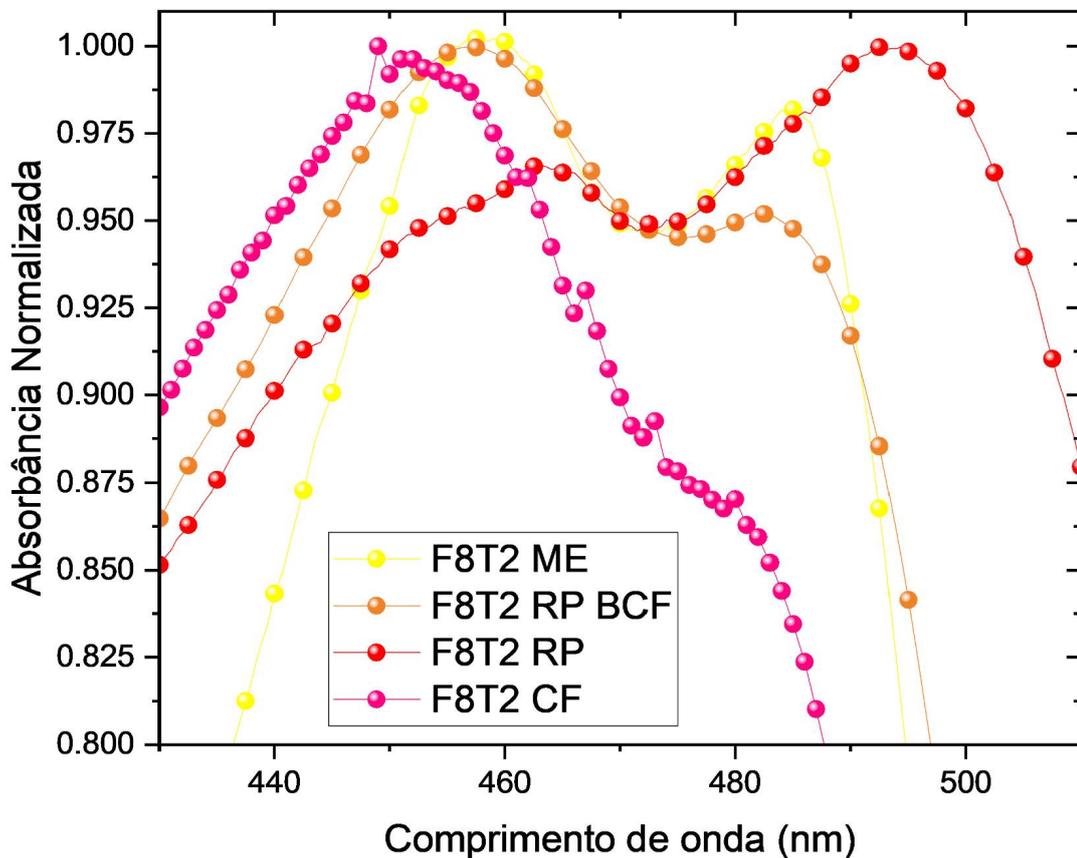
Quando observamos mais atentamente os aglomerados de nanopartículas maiores obtidos com a síntese partindo de clorofórmio assistida com o BCF (figura 126), é possível ver que elas possuem uma boa coalescência, ou seja, as nanopartículas obtidas são conectadas, o que pode melhorar o transporte de carga também entre as nanopartículas para aplicações em dispositivos.



**Figura 127:** Espectro de absorvância normalizado para filmes finos de F8T2 feitos somente com o solvente orgânico clorofórmio (rosa), e nanoparticulado por miniemulsão (amarelo), e por reprecipitação sem (em vermelho) e com a molécula de BCF (laranja).

Foi possível também obter o espectro de absorvância para as amostras de F8T2 baseado somente no solvente orgânico, na amostra nanoparticulada por miniemulsão, e nas amostras nanoparticuladas por reprecipitação com e sem a adição da molécula de BCF, representada na figura 127.

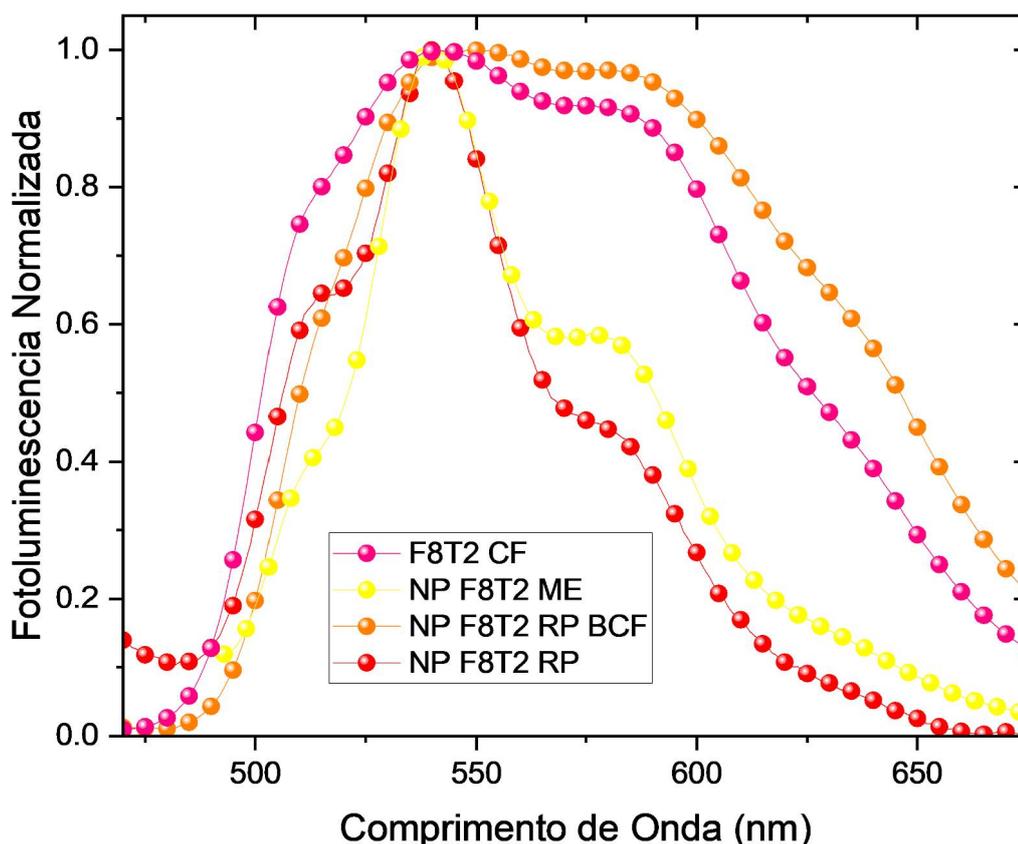
Ao observarmos os picos obtidos pela medida de absorvância representada na figura 127, é possível ver que todas as amostras apresentam um comportamento próximo, com a maior diferença aparentando ser o alargamento das bandas na amostra produzida por reprecipitação. Porém ao observarmos a figura aumentada nos picos de interesse, representado na figura 128, é possível fazer uma maior análise do comportamento desses materiais.



**Figura 128:** Aumento do gráfico obtido na figura 127 na região de 420 a 520 nm para uma melhor observação do comportamento dos principais picos obtidos para as amostras de F8T2.

Inicialmente é importante ressaltar que todos os materiais baseados em nanopartículas possuem um leve desvio para o vermelho em seu primeiro pico principal, em comparação com o material somente dissolvido em clorofórmio, de modo que seu primeiro pico principal se desloca de 450 nm para aproximadamente 455 nm, como é o esperado. Além disso é possível ver um maior pronunciamento do segundo pico principal do F8T2 em todas as amostras nanoparticuladas (na amostra baseada em solvente orgânico ele se apresenta como um ombro aproximadamente em 480 nm). Na amostra produzida por miniemulsão temos o primeiro pico mais pronunciado que o segundo, enquanto na amostra produzida por reprecipitação temos o segundo pico maior que o primeiro. Porém é interessante ressaltar que o comportamento obtido pela técnica de miniemulsão (do primeiro pico maior) é restabelecido pela reprecipitação assistida pelo BCF. Como as nanopartículas produzidas por miniemulsão costumam ter uma maior organização e cristalinidade de seus materiais após sua formação que as nanopartículas obtidas pela técnica de reprecipitação, sugere-se que a adição da molécula de BCF à síntese por reprecipitação possa gerar além de uma maior estabilidade a esses materiais, também uma melhor organização cristalina dos materiais presentes dentro da nanoestrutura.

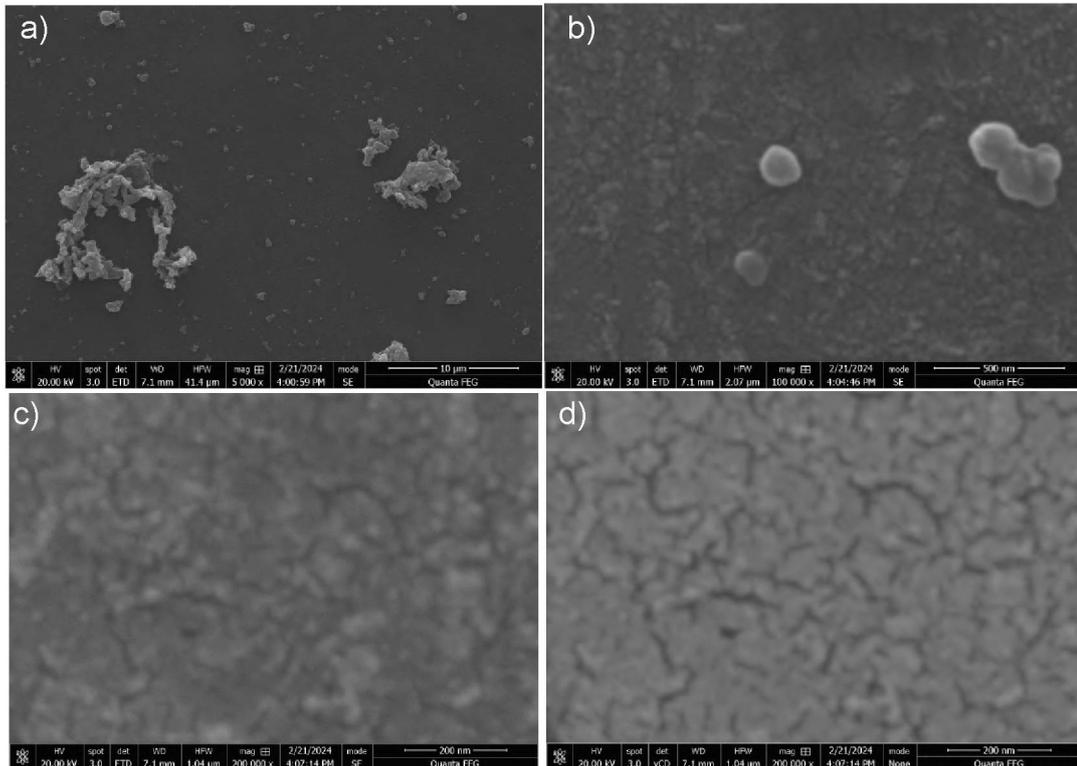
Também foi possível obter os espectros de fotoluminescência para os materiais apresentados anteriormente. Os resultados obtidos para a fotoluminescência estão apresentados na figura 129.



**Figura 129:** Espectros de fotoluminescência normalizados para os filmes finos de F8T2 em solvente orgânico, nanoparticulado por miniemulsão, nanoparticulado por reprecipitação com e sem a molécula de BCF.

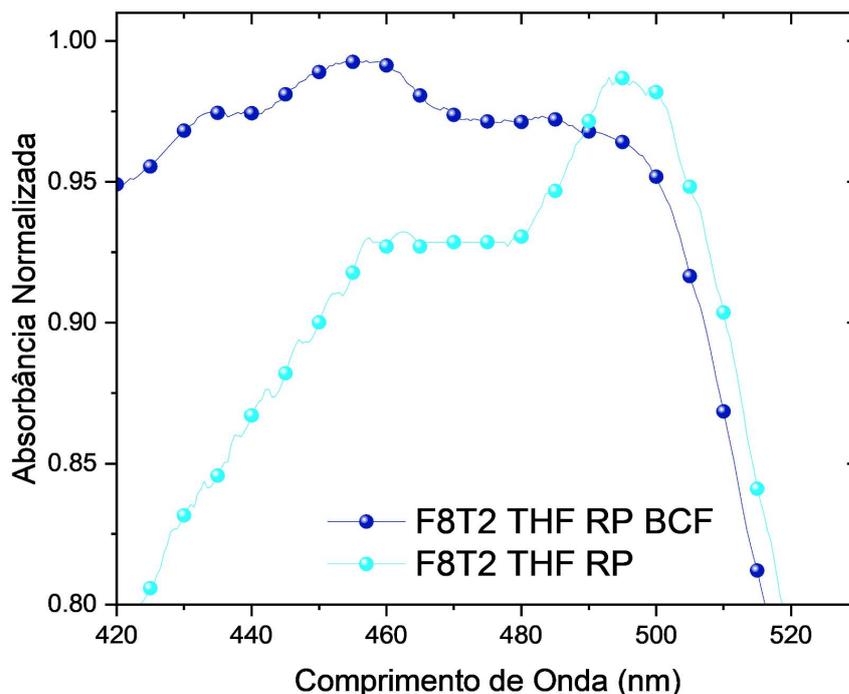
Os resultados obtidos para a fotoluminescência dos materiais (apresentado na figura 129), inicialmente mostram um comportamento similar para os filmes nanoparticulados por ambos métodos de síntese, onde o primeiro pico característico da fotoluminescência do F8T2 é muito mais pronunciado que o segundo. Em comparação é possível ver que o filme obtido somente pelo solvente orgânico possui uma intensidade do segundo pico muito mais próxima da obtida para o primeiro pico. Nesse caso com a adição da molécula de BCF é possível ver que a fotoluminescência da nanopartícula de F8T2 obtida pelo método de reprecipitação recupera as características principais do espectro de fotoluminescência do filme baseado somente no material solubilizado em solvente orgânico.

Em seguida foram produzidas amostras de nanopartículas partindo do F8T2 no solvente orgânico THF com 3 mg/ml. A figura 130 mostra as imagens de microscopia eletrônica das nanopartículas resultantes.



**Figura 130:** Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas partindo da solução de 3mg/ml de F8T2 em THF assistida com o BCF.

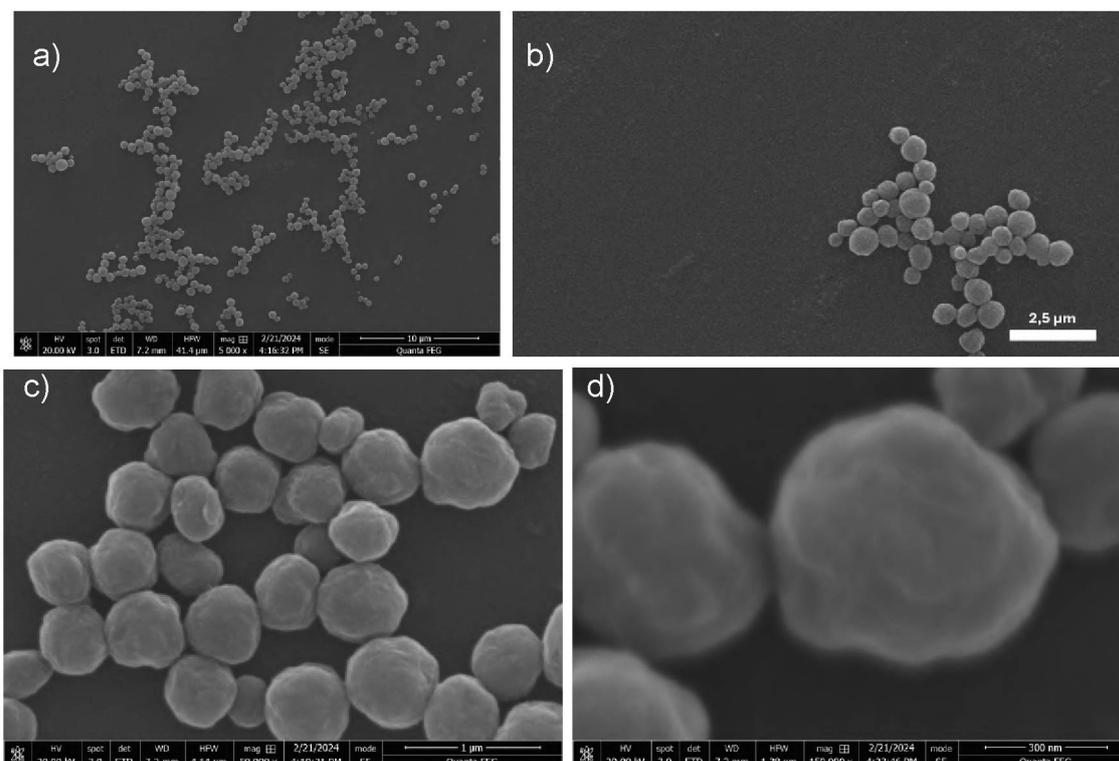
A partir das microscopias eletrônicas de varredura das amostras com BCF partindo do solvente THF foi possível verificar novamente que a amostra possui uma menor quantidade de aglomerados, e também foi obtida novamente uma ótima distribuição de nanopartículas de tamanhos muito pequenos na superfície da amostra, mostrando novamente que o BCF deve trazer uma maior estabilidade para as nanopartículas, possibilitando a produção destas em um tamanho muito pequeno e com ótima distribuição.



**Figura 131:** Espectro de absorvância normalizado para filmes finos de F8T2 feitos por reprecipitação partindo do solvente orgânico THF sem (azul claro) e com (azul escuro) a molécula de BCF.

O espectro de absorção das nanopartículas obtidas pelo método de reprecipitação com e sem a assistência da molécula de BCF (figura 131) também foi obtido. De modo similar aos resultados obtidos para as nanopartículas partindo do solvente clorofórmio, também temos o segundo pico mais pronunciado que o primeiro no caso do método de reprecipitação, e com a adição da molécula de BCF à síntese temos novamente a inversão desses picos. Esse resultado pode indicar um possível maior controle da morfologia no caso da síntese por reprecipitação partindo de solventes que não podem ser utilizados na preparação da miniemulsão devido a sua miscibilidade. Além disso, ao observar mais profundamente a curva obtida para a reprecipitação assistida pelo BCF, temos o aparecimento de um possível novo pico interessante, na região de 435 nm. A formação desse novo pico pode indicar uma modificação na organização cristalina do material dentro da nanoestrutura e deve ser investigado mais profundamente em trabalhos futuros.

Foi também realizada a síntese partindo do tolueno assistida com o BCF. As microscopias eletrônicas de varredura obtidas podem ser visualizadas na figura 132.

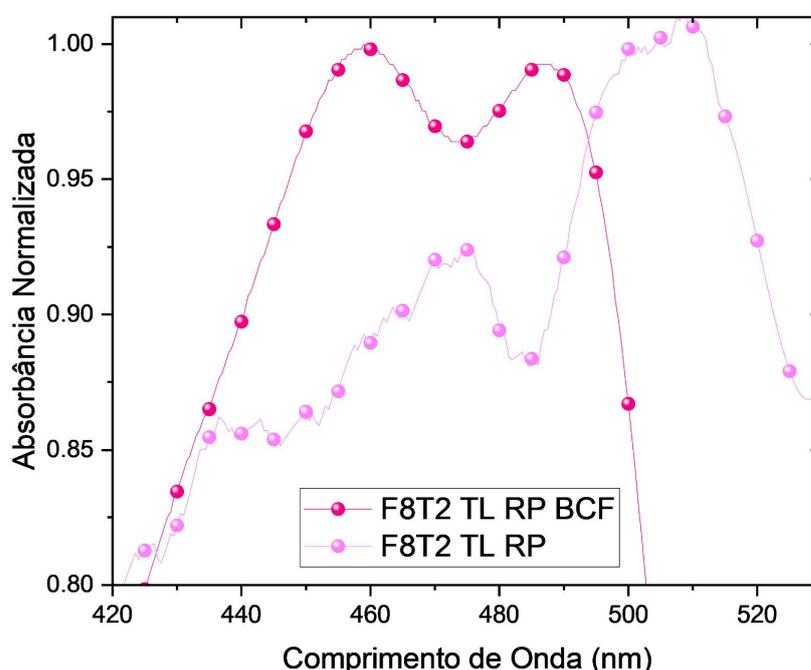


**Figura 132:** Imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas obtidas partindo da solução de 3mg/ml de F8T2 em tolueno assistida com o BCF.

Assim como as sínteses anteriores, foi possível ver que mesmo usando o toluol como solvente inicial, aparentemente foi produzida uma camada de nanopartículas muito pequenas, de aproximadamente 20 a 30 nm de diâmetro, muito bem distribuídas na superfície da amostra. Com a estabilidade obtida com a assistência do BCF foi possível verificar com uma maior aproximação as nanopartículas maiores. A figura 132 indica que as nanopartículas maiores possuem uma superfície rugosa, característica das nanopartículas obtidas por reprecipitação.

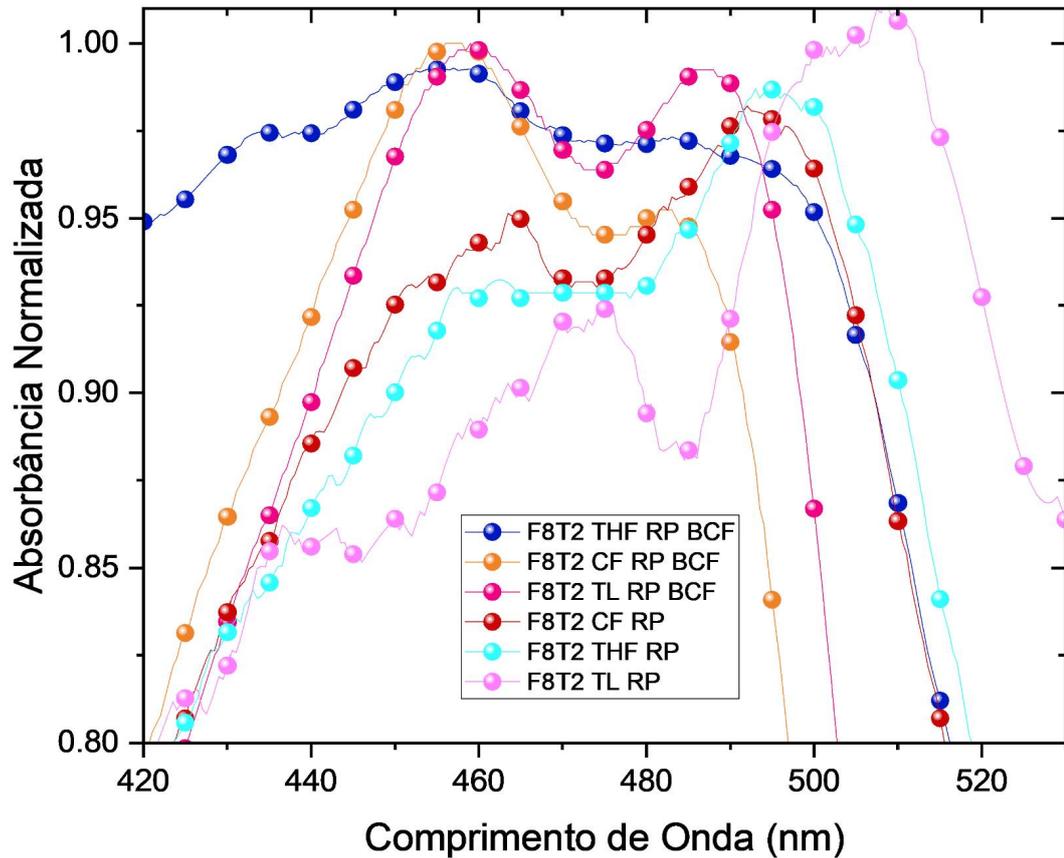
Além disso, também foi possível obter os espectros de absorvância para as amostras de nanopartículas de F8T2 por reprecipitação com e sem a adição de BCF (figura 133). De modo similar às outras amostras, temos um primeiro pico mais pronunciado que o segundo no caso da reprecipitação assistida pela molécula de BCF. Porém ao analisarmos o espectro obtido para a reprecipitação partindo do solvente toluol, é possível perceber um

comportamento que difere dos resultados anteriores, apresentando novamente um novo possível pico principal. Ao analisarmos inicialmente os dois picos mais pronunciados temos o mesmo comportamento que a reprecipitação baseada em outros solventes orgânicos, onde o segundo pico é maior que o primeiro, porém com um maior desvio para o vermelho que anteriormente. O novo pico aparente é menos pronunciado que os outros dois, porém se apresenta aproximadamente em 435 nm, a mesma região onde o terceiro pico se apresenta no caso da reprecipitação assistida por BCF partindo da solução orgânica de THF. Novamente o surgimento desse novo pico pode indicar uma mudança significativa na morfologia e organização cristalina interna e deve ser estudado mais profundamente em trabalhos futuros.



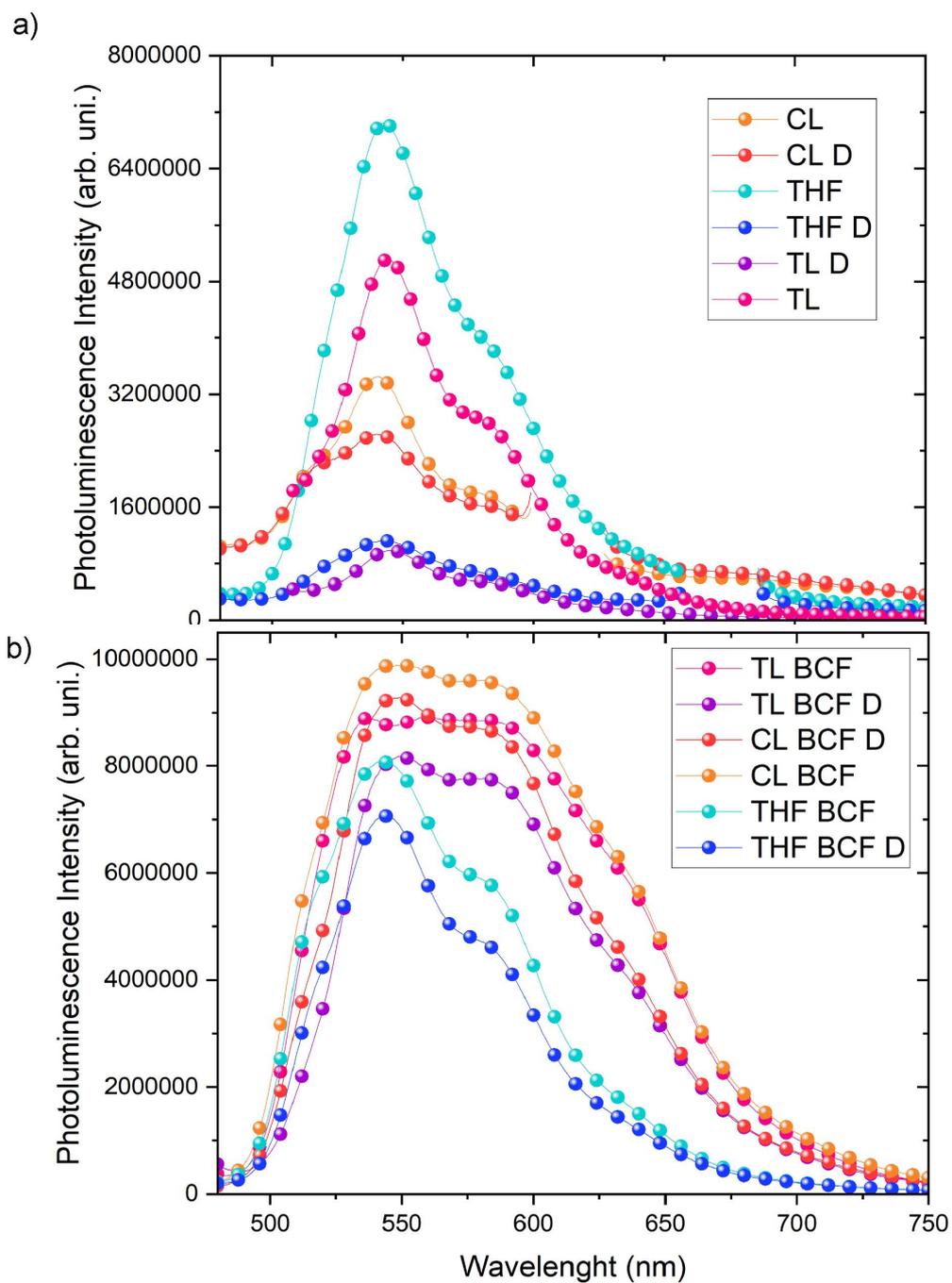
**Figura 133:** Espectro de absorvância normalizada para filmes finos de F8T2 feitos por reprecipitação partindo do solvente orgânico toluol sem (rosa claro) e com (rosa escuro) a molécula de BCF.

Para uma melhor comparação entre os espectros obtidos com e sem a adição do BCF em diferentes solventes, os resultados apresentados anteriormente foram também sintetizados em um único gráfico, apresentado na figura 134.



**Figura 134:** Espectro de absorvância normalizado para filmes finos de F8T2 feitos por reprecipitação partindo dos solventes orgânicos clorofórmio, toluol e THF sem e com a molécula de BCF.

Como todas as medidas de microscopia eletrônica de varredura indicaram que as nanopartículas de F8T2 produzidas por reprecipitação assistida por BCF possuem uma maior estabilidade que as sem assistência de BCF, foram realizadas medidas de fotoluminescência das amostras com e sem BCF, e também suas medidas após 2h expostas a luz intensa, temperatura de 60°C e umidade relativa de 80%. Os resultados obtidos da fotoluminescência podem ser vistos na figura 135.



**Figura 135:** Resultados obtidos com a medida de fotoluminescência das nanopartículas de F8T2 após degradação de 2h, a) sem o BCF e b) com o BCF em diversos solventes, onde a letra D na legenda dos gráficos indicam os espectros obtidos para as amostras após o período de degradação.

Primeiramente é possível visualizar que as medidas obtidas com e sem a adição das moléculas de BCF possuem uma ordem de grandeza de diferença de intensidade. Além disso é possível visualizar que os filmes de soluções que contém o BCF possuem uma maior estabilidade em seus espectros de fotoluminescência com a presença de luz, temperatura e umidade quando comparadas as nanopartículas sem a presença do BCF, não perdendo tanto sua intensidade após o tempo de degradação. Isso mostra que as moléculas de BCF além de trazerem uma maior padronização no tamanho e distribuição e a possibilidade de atingir diâmetros muito pequenos com a síntese por reprecipitação, também têm uma grande influência na estabilidade dos materiais obtidos.

## 6. CONCLUSÃO

Foi possível concluir que é possível fazer a síntese das nanopartículas de P3HT, P3HT:PCBM, F8T2, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC pelo método de miniemulsão, encapsulando o polímero desejado no surfactante SDS sem que sua estrutura química seja modificada. Também foi possível sintetizar essas nanopartículas pelo método de reprecipitação. Com as análises de absorção e fotoluminescência é possível ver que as nanopartículas de blends possuem uma transferência de carga efetiva, e assim potencial para aplicação na eletrônica orgânica, como por exemplo células solares orgânicas. Além disso, foi possível a formação de filmes homogêneos e semitransparentes das soluções tendo água como solvente, tanto no vidro como no acetato por Slot Die Coating e por Blade Coating. Também foi possível visualizar a partir das medidas de microscopia eletrônica de varredura os tamanhos e morfologias das nanopartículas, as maiores com em torno de 100 nm e as menores em torno de 6 nm, o que foi confirmado após as análises de DLS. Também foi possível a formação de nanopartículas com o uso do GO como surfactante, pelos métodos de miniemulsão e reprecipitação. Além disso foi testada a variação de solventes na técnica de reprecipitação, onde todos produziram nanopartículas efetivas de aplicação. A síntese assistida pela molécula de BCF também foi bem sucedida, apresentando boa estabilidade. Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos de nanopartículas foram obtidos e caracterizados com arquiteturas tradicionais e invertidas, mostrando o potencial do uso de tintas nanoparticuladas em água como camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar uma análise elétrica da resistência e condutividade dos filmes formados.
2. Aperfeiçoar e analisar a homogeneidade dos filmes produzidos por slot die coating e blade coating.
3. Produção e aperfeiçoamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos com a utilização de nanopartículas de P3HT e P3HT:PCBM como camada ativa.
4. Produção e aperfeiçoamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos com a utilização de nanopartículas de F8T2, F8T2:PCBM e F8T2:ITIC como camada ativa.
5. Aprimoramento dos métodos de deposição por slot die sobre eletrodos transparentes como ITO e FTO para aplicação em dispositivos fotovoltaicos orgânicos
6. Aprimoramento dos métodos de deposição por slot die em outros substratos flexíveis.
7. Produção de dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas completos por slot die coating.
8. Produção de dispositivos fotovoltaicos baseados em nanopartículas completos por slot die coating em substratos flexíveis.
9. Produção das nanopartículas com polímeros semicondutores comerciais com maior potencial para maiores eficiências em dispositivos fotovoltaicos orgânicos.
10. Aperfeiçoamento e maiores análises do uso de surfactantes alternativos
11. Aperfeiçoamento e controle de outras nanoestruturas formadas pelos materiais.
12. Análises maiores das estabilidades dos materiais e dispositivos obtidos com surfactantes alternativos.
13. Otimização dos parâmetros dos dispositivos fotovoltaicos de nanopartículas.
14. Aprofundar os estudos da adição da molécula de BCF nas sínteses de nanopartículas.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] OLABI, A. G.; ABDELKAREEM, Mohammad Ali. Renewable energy and climate change. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 158, p. 112111, 2022.
- [2] LI, Luo; LI, Wen; LI, Xing. A Power Grid Planning Method Considering Dynamic Limit of Renewable Energy Security Constraints. In: **2021 IEEE 5th Conference on Energy Internet and Energy System Integration (EI2)**. IEEE, 2021. p. 1101-1105.
- [3] IEA 2024; Energy Technology Patents Data Explorer, <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-technology-patents-data-explorer> , License: CC BY 4.0;
- [4] IEA 2024; Monthly Electricity Statistics, <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/monthly-electricity-statistics>, License: CC BY 4.0;
- [5] IEA 2024; Renewable Energy Progress Tracker, <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/renewable-energy-progress-tracker>, License: CC BY 4.0;
- [6] LI, G. et al. Solar energy utilization: Current status and roll-out potential. **Applied Thermal Engineering**, v. 209, p. 118285, 2022..
- [7] SOLAK, Ebru Kondolot; IRMAK, Erdal. Advances in organic photovoltaic cells: A comprehensive review of materials, technologies, and performance. **RSC advances**, v. 13, n. 18, p. 12244-12269, 2023.
- [8] NREL 2024, Best Research-Cell Efficiency Chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [9] TEMPESTA, Anna Gabriella et al. Organic photovoltaic solar panels (OPV) applied to a tubelike bus station. **Brazilian Journal of Physics**, v. 52, n. 1, p. 16, 2022.

- [10] ALDER, Catherine M. et al. Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. **Green Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 3879-3890, 2016.
- [11] LAVAL, Hugo et al. Toward High Efficiency Water Processed Organic Photovoltaics: Controlling the Nanoparticle Morphology with Surface Energies. **Advanced Energy Materials**, v. 13, n. 26, p. 2300249, 2023.
- [12] A. Holmes, H. Laval, M. Guizzardi, V. Maruzzo, G. Folpini, N. Barbero, E. Deniau, M. Schmutz, S. Blanc, A. Petrozza, G. M. Paternò, G. Wantz, S. Chambon, C. Lartigau-Dagron and A. Bousquet, *Energy Environ. Sci.*, 2024, **17**, 1107–1116
- [13] XIE, Chen et al. Water- Processed Organic Solar Cell with Efficiency Exceeding 11%. **Polymers**, v. 14, n. 19, p. 4229, 2022.
- [14] BRUS, Viktor V. et al. Solution-processed semitransparent organic photovoltaics: From molecular design to device performance. **Advanced Materials**, v. 31, n. 30, p. 1900904, 2019.
- [15] MADAKASIRA, Pallavi et al. Multilayer encapsulation of plastic photovoltaic devices. **Synthetic Metals**, v. 155, n. 2, p. 332-335, 2005.
- [16] KANG, Seungju et al. Review of conjugated polymer nanoparticles: from formulation to applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 12, p. 17436-17460, 2022.
- [17] LIU, Zhe et al. A review on organic nanoparticle-based optoelectronic devices: from synthesis to applications. **Energy & Environmental Science**, v. 18, n. 1, p. 155-193, 2025.
- [18] ZHANG, Fujun et al. Recent development of the inverted configuration organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 7, p. 1785-1799, 2011.
- [19] SARICIFTCI, Niyazi Serdar et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. **Science**, v. 258, n. 5087, p. 1474-1476, 1992.

- [20] EALIA, S. Anu Mary; SARAVANAKUMAR, Manickam Puratchiveeran. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In: **IOP conference series: materials science and engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 032019.
- [21] MARCATO, P. D. Preparation, characterization and application in drugs and cosmetics of solid lipid nanoparticles. **Revista eletrônica de Farmácia**, v. 6, p. 01-37, 2009.
- [22] ASSIS, Letícia Marques de et al. Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, p. 99-109, 2012.
- [23] DA SILVEIRA GAIOTTO, Juliana; MARTINS, Rafael Amorim; ZUANON, Angela Cristina Cilense. Aplicações das nanopartículas em Odontologia. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 49, n. Especial, p. 180-0, 2021.
- [24] DE OLIVEIRA, Lidiane Correia et al. Aplicações das nanopartículas lipídicas no tratamento de tumores sólidos: revisão de literatura. **Revista Brasileira de Cancerologia**, v. 58, n. 4, p. 695-701, 2012.
- [25] MATHUR, Saket; ROGERS, Benjamin; WEI, Wei. Organic conjugated polymers and polymer dots as photocatalysts for hydrogen production. **Frontiers in Energy**, v. 15, n. 3, p. 667-677, 2021.
- [26] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos and M. Lungu, *Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment*, Springer, 2014, pp. 3–8
- [27] J. Gibbs, *Trans. Conn. Acad. Arts Sci.*, 1874, **3**(108–248), 343–524
- [28] Y. Liu, K. Kathan, W. Saad and R. K. Prud'homme, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 036102
- [29] D. Erdemir, A. Y. Lee and A. S. Myerson, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 621–629
- [30] KALE, Santosh Nemichand; DEORE, Sharada Laxman. Emulsion micro emulsion and nano emulsion: a review. **Systematic Reviews in Pharmacy**, v. 8, n. 1, p. 39, 2017.

- [31] LANDFESTER, Katharina. Recent developments in miniemulsions—formation and stability mechanisms. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2000. p. 171-178.
- [32] LANDFESTER, Katharina et al. Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. **Macromolecules**, v. 32, n. 16, p. 5222-5228, 1999.
- [33] RICHARDS, William T.; LOOMIS, Alfred L. The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey. **Journal of the American Chemical Society** , v. 49, n. 12, p. 3086-3100, 1927.
- [34] SIVA, Sangeetapriya P. et al. Prediction of droplet sizes for oil-in-water emulsion systems assisted by ultrasound cavitation: transient scaling law based on dynamic breakup potential. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 55, p. 348-358, 2019.
- [35] BECHTHOLD, Nina et al. Miniemulsion polymerization: applications and new materials. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2000. p. 549-555.
- [36] CHOU, Y. J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Mechanism of emulsification of styrene using hexadecyltrimethylammonium bromide-cetyl alcohol mixtures. **Polymer colloids II**, p. 599-618, 1980.
- [37] NUCLEATION, Micellar. MECHANISMS AND KINETICS OF EMULSION POLYMERIZATION. **INTEGRATION OF FUNDAMENTAL POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY-4**, p. 98.
- [38] A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757–3778
- [39] H. Helmholtz, *Ann. Phys.*, 1879, **243**, 337–382
- [40] J. H. Adair, E. Suvaci and J. Sindel, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, ed. K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan and P. Veyssi re, Elsevier, Oxford, 2001, pp. 1–10

- [41] J. Dutta and H. Hofmann, *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, California, 2004, pp. 617–640
- [42] SJÖBLOM, Johan et al. (Ed.). **Emulsions and emulsion stability**. New York, NY, USA:: Taylor & Francis, 2006.
- [43] SIMJOO, M. et al. Foam stability in the presence of oil: effect of surfactant concentration and oil type. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 438, p. 148-158, 2013.
- [44] TIMMERMANS, Mary-Louise E.; LISTER, John R. The effect of surfactant on the stability of a liquid thread. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 459, p. 289-306, 2002.
- [45] PETKOVA, R.; TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. D. Foaming and foam stability for mixed polymer–surfactant solutions: effects of surfactant type and polymer charge. **Langmuir**, v. 28, n. 11, p. 4996-5009, 2012.
- [46] SAFRAN, S. A. et al. Stability and phase behavior of mixed surfactant vesicles. **Physical Review A**, v. 43, n. 2, p. 1071, 1991.
- [47] ALYOUSEF, Zuhair A.; ALMOBARKY, Mohammed A.; SCHECHTER, David S. The effect of nanoparticle aggregation on surfactant foam stability. **Journal of colloid and interface science**, v. 511, p. 365-373, 2018.
- [48] KUEHNE, Alexander JC. Conjugated polymer nanoparticles toward in vivo theranostics—focus on targeting, imaging, therapy, and the importance of clearance. **Advanced Biosystems**, v. 1, n. 11, p. 1700100, 2017.
- [49] RAMMAL, Mohammad et al. Recent advances in the green processing of organic photovoltaic devices from nanoparticle dispersions. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 10, p. 2904-2931, 2020.
- [50] XIE, Chen et al. Overcoming efficiency and stability limits in water-processing nanoparticulate organic photovoltaics by minimizing microstructure defects. **Nature communications**, v. 9, n. 1, p. 5335, 2018.

- [51] GHOSH, Arnab et al. Exciton dynamics and formation mechanism of MEH-PPV polymer-based nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 38, p. 21062-21072, 2017.
- [52] CLAFTON, Scott N. et al. Chemical defects in the highly fluorescent conjugated polymer dots. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 17785-17789, 2010.
- [53] CARREIRÓ, Filipa et al. Polymeric nanoparticles: Production, characterization, toxicology and ecotoxicology. **Molecules**, v. 25, n. 3731, 2020.
- [54] KANG, Seungju et al. Review of conjugated polymer nanoparticles: from formulation to applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 12, p. 17436-17460, 2022.
- [55] HE, Yuezhen et al. Flash nanoprecipitation of ultra-small semiconducting polymer dots with size tunability. **Chemical Communications**, v. 56, n. 17, p. 2594-2597, 2020.
- [56] RICHARDS, Jeffrey J. et al. Correlating structure and photocurrent for composite semiconducting nanoparticles with contrast variation small-angle neutron scattering and photoconductive atomic force microscopy. **ACS nano**, v. 8, n. 5, p. 4313-4324, 2014.
- [57] B. Vaughan, E. L. Williams, N. P. Holmes, P. Sonar, A. Dodabalapur, P. C. Dastoor and W. J. Belcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 2647–2653
- [58] Z. Yang, W. T. S. Huck, S. M. Clarke, A. R. Tajbakhsh and E. M. Terentjev, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 486–490
- [59] S. Haseloh, C. Ohm, F. Smallwood and R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**, 88–93
- [60] R. H. Staff, I. Lieberwirth, K. Landfester and D. Crespy, *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, **213**, 351–358
- [61] MILLSTONE, Jill E. et al. Synthesis, properties, and electronic applications of size-controlled poly (3-hexylthiophene) nanoparticles. **Langmuir**, v. 26, n. 16, p. 13056-13061, 2010.

- [62] HOLMES, Natalie P. et al. The effect of polymer molecular weight on P3HT: PCBM nanoparticulate organic photovoltaic device performance. **Solar energy materials and solar cells**, v. 128, p. 369-377, 2014.
- [63] PETHRICK, R. A. Conjugated polymers and related materials. The interconnection of chemical and electronic structure, edited by WR Salaneck, I. Lundström and B. Rånby. Oxford University Press, Oxford, 1993. pp. xv+ 501, price£ 70.00. ISBN 0-19-855729-9. 1994.
- [64] CHIANG, Chwan K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical review letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- [65] ZIEGLER, Karl. Consequences and development of an invention. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 23-36, 1965.
- [66] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 16, 578 (1977). M.G. Kanatzidis, Chem. Eng. News 3, 36 (1990).
- [67] DIAS, Ivan Frederico Lupiano; SILVA, M. A. T. Polímeros semicondutores. **São Paulo: Editora Livraria da Física**, 2012.
- [68] MAHAN, Bruce M.; MYERS, Rollie J. **Química: um curso universitário**. Editora Blucher, 1995.
- [69] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. D. Solid state. **Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C**, 1976.
- [70] BRUS, Viktor V. et al. Solution-processed semitransparent organic photovoltaics: From molecular design to device performance. **Advanced Materials**, v. 31, n. 30, p. 1900904, 2019.
- [71] YU, G.; HEEGER, Alan J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 7, p. 4510-4515, 1995.
- [72] VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. Molecular Fluorescence Wiley. 2002.

- [73] BASSI, Maiara de Jesus et al. Optical Biosensor for the Detection of Infectious Diseases Using the Copolymer F8T2 with Application to COVID-19. **Sensors**, v. 22, n. 15, p. 5673, 2022.
- [74] CHAUDHARY, Vivek et al. Self-assembled H-aggregation induced high performance poly (3-hexylthiophene) Schottky diode. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 22, 2017.
- [75] KEKUDA, Dhananjaya et al. Modulation of donor– acceptor interface through thermal treatment for efficient bilayer organic solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 6, p. 2764-2768, 2010.
- [76] SANTOS, Leandro José dos et al. Fulereno [C60]: química e aplicações. **Química Nova**, v. 33, p. 680-693, 2010.
- [77] CHAUDHARY, Vivek et al. Self-assembled H-aggregation induced high performance poly (3-hexylthiophene) Schottky diode. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 22, 2017.
- [78] LI, Lingliang et al. Achieving EQE of 16,700% in P3HT: PC71BM based photodetectors by trap-assisted photomultiplication. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 9181, 2015.
- [79] BRUS, Viktor V. et al. Solution-processed semitransparent organic photovoltaics: From molecular design to device performance. **Advanced Materials**, v. 31, n. 30, p. 1900904, 2019.
- [80] COTE, Laura J. et al. Graphene oxide as surfactant sheets. **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 1, p. 95-110, 2010.
- [81] DE MATOS, Carolina F. et al. Graphene oxide as a surfactant in the nanostructuring of a conduction polymer: Effect on the electronic structure, chain orientation, and charge transfer dynamics. **Organic Electronics**, v. 75, p. 105440, 2019.
- [82] PACHECO, Kaike Rosivan Maia et al. Enhancing organic solar cells lifetime through humidity control using BCF in PM6: Y6 active layers. **Sustainable Energy & Fuels**, 2024.

[83] RAMOS CANABARRA DOS SANTOS, Talitha et al. Gas Sensor Based on Highly Effective Slot-Die Printed PEDOT: PSS@ ZnO Hybrid Nanocomposite for Methanol Detection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2024.

[84] YAMAMOTO, Natasha AD et al. Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer: Fullerene nanoparticles. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 171-177, 2015.

[85] MORRIS, Rob. Spectrophotometry. **Current Protocols Essential Laboratory Techniques**, v. 11, n. 1, p. 2.1. 1-2.1. 30, 2015.

[86]<https://www.sinergiaceutifica.com.br/espectrofotometro-para-que-serve-como-funciona-quais-sao-seus-componentes>

[87] RODRIGUES, Ariano De Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Infrared, Raman and photoluminescence spectroscopies: potentialities and complementarities. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 4309, 2013.

[88] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS, 2007.

[89] ATAÍDE, Danilo Wendel Moreira et al. Análise fractal da superfície do filme de gelatina/quitosana contendo óleo-resina de copaíba para aplicação como biomaterial. 2022.

[90] CASTRO RAMOS, Jorge; VILLANUEVA LUNA, Adrian E.; ORTIZ LIMA, Carlos M. Raman spectroscopy and its applications. **Óptica pura y aplicada**, v. 46, n. 1, p. 83-95, 2013.

[91] <https://wiki.anton-paar.com/th-th/the-principles-of-dynamic-light-scattering/>

[92] RAHIMI, Khosrow et al. Light absorption of poly (3-hexylthiophene) single crystals. **Rsc Advances**, v. 4, n. 22, p. 11121-11123, 2014.

- [93] BENATTO, L. et al. Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of D/A blends: implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 26, p. 8755-8769, 2020.
- [94] HADDOCK, D. et al. Characterisation of Diamond-Like Carbon (DLC) laser targets by Raman spectroscopy. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2016. p. 012007.
- [95] CLARAMUNT, Sergi et al. The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 18, p. 10123-10129, 2015.
- [96] KLIMOV, E. et al. Scanning near-field and confocal Raman microscopic investigation of P3HT-PCBM systems for solar cell applications. **Macromolecules**, v. 39, n. 13, p. 4493-4496, 2006.
- [97] ZHOU, Xiaoyan et al. Polymeric Toroids Derived from the Fusion-Induced Particle Assembly of Anisotropic Bowl-Shaped Nanoparticles. **ACS Macro Letters**, v. 12, n. 6, p. 821-827, 2023.
- [98] QIU, Huibin et al. Uniform toroidal micelles via the solution self-assembly of block copolymer-homopolymer blends using a “frustrated crystallization” approach. **Macromolecules**, v. 52, n. 1, p. 113-120, 2018.