



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

MAYARA MASAE KUBOTA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, ÓTICA E ESTRUTURAL  
DAS INTERFACES CONTENDO P3ATS E PCBM OU PDFA  
SOBRE ITO/TiO<sub>2</sub>**

---

Londrina  
2025

MAYARA MASAE KUBOTA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, ÓTICA E ESTRUTURAL  
DAS INTERFACES CONTENDO P3ATS E PCBM OU PDFA  
SOBRE ITO/TiO<sub>2</sub>**

Trabalho de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora.

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina  
2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

K95c Kubota, Mayara Masae.  
Caracterização elétrica, ótica e estrutural das interfaces contendo P3ATs E PCBM ou PDFA sobre ITO/TiO<sub>2</sub> / Mayara Masae Kubota. - Londrina, 2025.  
104 f. : il.

Orientador: Henrique de Santana.  
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.  
Inclui bibliografia.

1. Polímeros Semicondutores - Tese. 2. Células Solares Fotovoltaicas - Tese. 3. Poli(3-alquiltiofenos) - Tese. 4. Síntese e Caracterização - Tese. I. Santana, Henrique de . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MAYARA MASAE KUBOTA

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, ÓTICA E ESTRUTURAL  
DAS INTERFACES CONTENDO P3ATS E PCBM OU PDFA  
SOBRE ITO/TiO<sub>2</sub>**

Trabalho de Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati  
Universidade Estadual de São Paulo - UNESP

---

Prof. Dr. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Lúcio Cesar de Almeida  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 02 de junho de 2025.

## AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro.

Ao Prof. Henrique de Santana, por acompanhar meu trabalho de perto, sempre me orientando e me aconselhando em todos os momentos, pelos ensinamentos transmitidos, pela orientação, incentivo e amizade na realização deste trabalho.

Aos professores Dra. Clarissa de Almeida Olivati, Dr. Edson Laureto, Dra. Gizilene Maria de Carvalho e Dr. Lúcio Cesar de Almeida que aceitaram meu pedido para fazer parte da banca de defesa.

Ao técnico do laboratório de filmes finos Paulo Rogério pela ajuda com a mufla e na caracterização dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .

Ao professor Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva, pela realização das medidas de espessura dos filmes contendo  $\text{TiO}_2$  e P3ATs.

Ao Departamento de Química da UEL, pela permissão da utilização do Espaço Físico e suporte técnico para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica pela utilização do espaço físico e da infraestrutura para a obtenção dos espectros de fotoluminescência, importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL pelo espaço físico e da infraestrutura que possibilitaram a obtenção das caracterizações espectroscópicas.

Ao Laboratório de Análise de Raio-X da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL pelo espaço físico e da infraestrutura que possibilitaram a obtenção dos filmes de  $\text{TiO}_2$  via sputtering e caracterização do mesmo.

Ao Laboratório de Filmes Finos pela utilização do espaço físico e da infraestrutura para a obtenção de aquecimento dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Às Dra. Aline Domingues Batista e Ms. Nayara Melquiades Oliveira pela amizade, companheirismo e ajuda nos trabalhos desenvolvidos.

À todas as amizades construídas no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG da UEL por fazerem dos meus dias de trabalho mais felizes.

Gostaria de agradecer aos meus pais pelo amor, apoio e incentivo. E aos meus amigos fora da universidade que sempre estiveram presentes nos momentos difíceis e de dúvidas.

"A educação deve possibilitar ao corpo e à alma toda a perfeição e a beleza que podem ter." (Platão)

KUBOTA, Mayara Masae. **Caracterização elétrica, ótica e estrutural das interfaces contendo P3ATs e PCBM ou PDFA sobre ITO/TiO<sub>2</sub>**. 2025. 104 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2025.

## RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas as interfaces formadas entre poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) juntamente com a polidifenilamina (PDFA) ou o éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM), com o objetivo de compor a camada ativa de células solares orgânicas invertidas. Essas interfaces foram preparadas eletroquimicamente sobre eletrodos de ITO, previamente depositados quimicamente sobre filmes de (dióxido de titânio) TiO<sub>2</sub> para o estudo das propriedades ópticas e eletrônicas aplicada para o desenvolvimento dessa tecnologia. Também foi estudado a influência da PDFA e do PCBM nas fortes interações e na transferência eletrônica entre os P3ATs e o TiO<sub>2</sub> aspectos cruciais para o desempenho da camada ativa nesse tipo de dispositivo. Neste trabalho, foi verificado que os sistemas contendo os P3ATs tem uma forte interação com o TiO<sub>2</sub>, estabilizando os segmentos radical cátion P3ATs e a presença da PDFA ou PCBM desestabilizam essa interação. Estes resultados foram complementados pelos espectros fotoluminescência a baixa temperatura (15 K), apresentando a diminuição de intensidade e deslocamento da banda associada a emissão do radical cátion, observado sem a presença do TiO<sub>2</sub> no sistema estudado e também por DRX que demonstrou a não interferência do PCBM na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>. Estes resultados foram complementados pelas imagens de Raman Confocal, demonstrando áreas de maior e menor concentração de PCBM, TiO<sub>2</sub> e P3ATs, porém, mesmo com essas áreas, os espectros demonstraram certa homogeneidade dos segmentos estudados por todo o filme gerado. Os resultados obtidos envolvendo a interface do poli(3-alkiltiofeno) (P3MT) com o TiO<sub>2</sub> impregnado com o ácido camposulfônico demonstraram a ocorrência de um ganho expressivo na formação do segmento radical cátion. Além disso, foi verificado que a transição dos segmentos radical cátion para dicátion ocorre com o tempo, favorecendo uma boa estabilidade entre estes segmentos na interface com o TiO<sub>2</sub>. Foi concluído que o dispositivo formado com o P3MT possui uma boa aplicação para células solares orgânicas.

**Palavras-chave:** Poli(3-alkiltiofenos); Espectroscopia Raman; Célula Solar Orgânica; TiO<sub>2</sub>; PCBM.

KUBOTA, Mayara Masae. **Electrical, optical and structural characterization of interfaces containing P3ATs and PCBM or PDFA on ITO/TiO<sub>2</sub>**. 2025. 104 p. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Center for Exact Sciences, State University of Londrina, Londrina, 2025.

## ABSTRACT

In this work, we investigated the interfaces formed between poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) together with polydiphenylamine (PDFA) or [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) to compose the active layer of inverted organic solar cells. These interfaces were prepared electrochemically on ITO electrodes, previously chemically deposited on TiO<sub>2</sub> (titanium dioxide) films for the study of optical and electronic properties applied to the development of this technology. We also studied the influence of PDFA and PCBM on the strong interactions and electron transfer between P3ATs and TiO<sub>2</sub>, crucial aspects for the performance of the active layer in this type of device. In this work, we verified that the systems containing P3ATs have a strong interaction with TiO<sub>2</sub>, stabilizing the P3ATs radical cation segments, and the presence of PDFA or PCBM destabilizes this interaction. These results were complemented by low-temperature photoluminescence spectra (15 K), showing a decrease in intensity and band shift associated with cation radical emission, observed without the presence of TiO<sub>2</sub> in the studied system. XRD also demonstrated that PCBM did not interfere with the TiO<sub>2</sub> crystal structure. These results were complemented by confocal Raman images, demonstrating areas of higher and lower concentrations of PCBM, TiO<sub>2</sub>, and P3ATs. However, even with these areas, the spectra demonstrated a certain homogeneity of the studied segments throughout the generated film. The results obtained involving the interface of poly(3-methylthiophene) (P3MT) with TiO<sub>2</sub> impregnated with camposulfonic acid demonstrated a significant increase in the formation of the cation radical segment. Furthermore, it was verified that the transition from cation to dication radical segments occurs with time, favoring good stability between these segments at the interface with TiO<sub>2</sub>. It was concluded that the device formed with P3MT has a good application for organic solar cells.

**Key-words:** Poly(3-alkylthiophenes); Raman Spectroscopy; Organic Solar Cell; TiO<sub>2</sub>; PCBM.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estrutura e “gap” de alguns polímeros conjugados .....	16
<b>Figura 2</b> – Hibridização do carbono .....	17
<b>Figura 3</b> – Hibridização $sp^2$ da molécula de eteno .....	17
<b>Figura 4</b> – Diagrama de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e condutores .....	18
<b>Figura 5</b> – Banda eletrônica e estruturas químicas do politiofeno com dopagens do tipo a) p e b) n .....	19
<b>Figura 6</b> – Estrutura químicas do P3MT, P3HT e P3OT, respectivamente .....	21
<b>Figura 7</b> – Espectro Raman ressonante do a) politiofeno, b) poli(3-metiltiofeno) e c) poli(3-octiltiofeno) ( $\lambda_{ext} = 514,5$ nm, $T = 300$ K) .....	24
<b>Figura 8</b> – Espectro SERS do P3HT depositado em a) Au e b) Ag .....	25
<b>Figura 9</b> – Espectro PL in situ do P3MT dopado com $ClO_4^-$ sob diferentes potenciais: a) -0,80 V; b) -0,40 V; c) -0,20 V; d) 0,00 V; e) 0,20 V; f) 0,40 V; g) 0,70 V .....	27
<b>Figura 10</b> – Espectro PL do P3OT gerado eletroquimicamente em $LiClO_4$ deconvoluído pelo método das gaussianas ( $\lambda_{ext} = 457,9$ nm; $T = 298$ K; potência do LASER = 10 mW) .....	28
<b>Figura 11</b> – Espectros PL do P3HT e função da quantidade de $TiO_2$ adicionada ...	29
<b>Figura 12</b> – Diagramas de Bode-fase para a) P3MT, b) P3HT e c) P3OT, sintetizados em ITO em $0,10$ mol $L^{-1}$ $LiClO_4^+$ (quadrado aberto) $0,020$ , (círculo aberto) $0,040$ , (triângulo fechado) $0,060$ e (círculo fechado) $0,100$ mol $L^{-1}$ de difenilfosfato em acetonitrila .....	30
<b>Figura 13</b> – Estrutura molecular do PCBM .....	31
<b>Figura 14</b> – Esquema estrutural do mecanismo de polimerização do monômero (DFA) e formação do dímero, N, N'- difenilbenzidina (DFB) .....	32
<b>Figura 15</b> – Esquema estrutural da formação do a) radical cátion e (b) dicátion da espécie N, N'-difenilbenzidina .....	32
<b>Figura 16</b> – Espectro de absorvância in situ do filme de PDFA em $0,1$ mol $L^{-1}$ de $Et_4NBF_4/ACN$ em diferentes potenciais .....	33
<b>Figura 17</b> – Espectro Raman ex situ da PDFA: (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B. $\lambda_{ext.} = 514,5$ nm .....	34
<b>Figura 18</b> – Arquitetura fundamental da camada fotoativa: bicamada e BHJ .....	38

<b>Figura 19</b> – Princípio de funcionamento das células orgânicas.....	38
<b>Figura 20</b> – Modelo esquemático de uma célula solar na arquitetura convencional e invertida .....	40
<b>Figura 21</b> – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 21. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT após A) 0h e B) 97h .....	48
<b>Figura 22</b> – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 97 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.....	50
<b>Figura 23</b> – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /P3MT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm .....	51
<b>Figura 24</b> – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /P3MT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 97 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.....	52
<b>Figura 25</b> – Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO <sub>2</sub> /P3MT a) imagem do microscópio confocal, b) imageamento da superfície e c) imageamento da espessura .....	53
<b>Figura 26</b> – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /PDFA. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 26. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PDFA após A) 0h e B) 97h .....	54
<b>Figura 27</b> – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /PDFA/P3HT. Foi variado	

o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 27. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PDFA/P3HT após A) 0h e B) 97h .....	55
<b>Figura 28</b> – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PDFA/P3HT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 97 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.....	56
<b>Figura 29</b> – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /PDFA/P3MT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm .....	57
<b>Figura 30</b> – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PDFA/P3MT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto) e g) 30 h (losango aberto), após a síntese eletroquímica.....	58
<b>Figura 31</b> – Espectros PL com a deconvolução, obtidos na temperatura de 15 K para os seguintes sistemas: (a) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3MT e (b) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT.....	59
<b>Figura 32</b> – Espectros Raman dos sistemas a) ITO/TiO <sub>2</sub> e ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM nas concentrações de b) 0,5 mg L <sup>-1</sup> , c) 1,0 mg L <sup>-1</sup> e d) 3,5 mg L <sup>-1</sup> , na radiação excitante de 532 nm. Inseto 32. Espectro Raman deconvoluído do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM na concentração de 3,5 mg L <sup>-1</sup> .....	62
<b>Figura 33</b> – Difractogramas dos sistemas em a) ITO/TiO <sub>2</sub> e ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM nas concentrações de b) 0,5 mg L <sup>-1</sup> e c) 3,5 mg L <sup>-1</sup> . A e R referem-se às fases anatase e rutilo do TiO <sub>2</sub> , respectivamente .....	63
<b>Figura 34</b> – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3HT nas concentrações de A) 0,5 mg L <sup>-1</sup> ; B) 3,5 mg L <sup>-1</sup> . Foi variado o tempo	

	de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 34. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3HT após A) 0 h e B) 96 h; C) Diagrama de energia do ITO/ TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3HT para células solares e D) Representação esquemática da ligação entre o P3HT e o PCBM.....	65
<b>Figura 35</b>	– Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3MT nas concentrações de A) 0,5 mg L <sup>-1</sup> e B) 3,5 mg L <sup>-1</sup> . Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 35. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3MT após A) 0h e B) 96 h.....	67
<b>Figura 36</b>	– Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /P3OT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 36. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /P3OT após A) 0h e B) 96 h .....	68
<b>Figura 37</b>	– Espectro Raman do sistema da ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3OT nas concentrações de A) 0,5 mg L <sup>-1</sup> e B) 3,5 mg L <sup>-1</sup> . Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 37. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3OT após A) 0 h e B) 96 h.....	70
<b>Figura 38</b>	– (A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3MT na concentração de 0,5 mg L <sup>-1</sup> e espectros Raman normalizados das regiões a) e b) da imagem obtida .....	72
<b>Figura 39</b>	– A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO <sub>2</sub> /P3MT e B) espectros Raman normalizados das regiões a e b da imagem obtida.....	73
<b>Figura 40</b>	– A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3HT na concentração de 0,5 mg L <sup>-1</sup> e B) espectros Raman normalizados das regiões a-f da imagem obtida .....	74
<b>Figura 41</b>	– A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT e B) espectros Raman normalizados das regiões a-	

	d da imagem obtida.....	75
<b>Figura 42</b>	– A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO <sub>2</sub> /PCBM/P3OT na concentração de 0,5 mg L <sup>-1</sup> e (B) espectros Raman normalizados das regiões a e b da imagem obtida.....	76
<b>Figura 43</b>	– A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO <sub>2</sub> /P3OT e B) espectros Raman normalizados das regiões a-d da imagem obtida.....	76
<b>Figura 44</b>	– Espectros Raman do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> @CSA/P3MT obtidos em diferentes tempos de análise: a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm e Inseto 44) deconvolução da banda em 1447 cm <sup>-1</sup> .....	80
<b>Figura 45</b>	– Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> @CSA/P3MT, a temperatura constante de 22 °C. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 96 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.....	81
<b>Figura 46</b>	– Diagramas de Nyquist gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO <sub>2</sub> @CSA/P3MT, a temperatura constante de 22 °C. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado aberto), b) 15 h (triângulo fechado) e c) 96 h (círculo fechado), após a síntese eletroquímica.....	82

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro Raman para o P3MT e P3OT .....	24
<b>Tabela 2</b> – Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro Raman para o P3HT .....	25

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
~	Aproximadamente
V <sub>ass</sub>	Estiramento Assimétrico
V <sub>s</sub>	Estiramento Simétrico
β	Deformação Angular
Ω	Ohm
λ <sub>ext</sub>	Comprimento De Onda Do Laser De Extinção
ΔE	Varição De Energia
3MT	3-metiltiofeno
3HT	3-hexiltiofeno
3OT	3-octiltiofeno
ACN	Acetonitrila
Ag	Prata
AgCl	Cloreto De Prata
Al	Alumínio
Au	Ouro
BC	Banda De Condução
BHJ	Estrutura de Heterojunção em Massa
BV	Banda De Valência
Ca	Cálcio
cm	Centímetro
CSA	Ácido (1S)-(+)-10-camphorsulfonic
DFA	Difenilamina
DFB	N,N'-difenilbenzidina
DFB <sup>+</sup>	Radical Cátion da Difenilbenzidina

DFB <sup>2+</sup>	Dicátion da Difenilbenzidina
DRX	Difração de Raio-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E <sub>g</sub>	Energia de Gap
E <sub>oc</sub>	Potenciais De Estabilização Em Circuito Aberto
ETL	Camada De Transporte De Elétrons
eV	Elétronvolt
FETs	Transistores por Efeito de Campo
H	Hora
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido De Hidrogênio
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbitals
Hz	Hertz
ITO	Óxido de Índio e Estanho
K	Kelvin
KV	Quilovolts
L	Litro
LiClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Perclorato De Lítio
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbitals
mA	Miliampère
Mg	magnésio
mg	Miligrama
mL	Mililitro
μm	micrometros
mW	Microwatts
NDR	Resistência Diferencial Negativa
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido De Amônio

Nm	Nanômetro
OCP	Potencial De Circuito Aberto
OLEDs	Diodos Emissores De Luz Orgânicos
OPCs	Células Fotovoltaicas Orgânicas
P3ATs	Poli(3-alquiltiofenos)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
PANI	Polianilina
Pa	Pascal
PCBM	[6,6]-fenilC <sub>61</sub> ácido butírico metilester
PDFA	Polidifenilamina
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poliestireno sulfonato
PL	Fotoluminescência
Pt	Platina
RCT	Resistência a Transferência de Carga
SCCM	Centímetros Cúbicos Padrão por Minuto
SERS	Espalhamento Raman de Superfície Aprimorado
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V	Volts
ZnO	Óxido De Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1	POLÍMEROS SEMICONDUTORES E SUAS APLICAÇÕES.....	15
2.2	POLI(3-ALQUITIOFENOS).....	20
2.2.1	Espectroscopia Raman dos P3ATs.....	23
2.2.2	Espectroscopia de Fotoluminescência dos P3ATs.....	26
2.2.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos P3ATs .....	29
2.3	PCBM .....	30
2.4	PDFA .....	31
2.5	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ) .....	35
2.6	CÉLULAS SOLARES .....	36
<b>3</b>	<b>OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS</b> .....	41
3.1	OBJETIVO GERAL.....	41
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	41
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	42
4.1	REAGENTES .....	42
4.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA E VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	42
4.3	SÍNTESE DOS FILMES DE TiO <sub>2</sub> .....	43
4.4	SÍNTESE DO FILME DE PCBM .....	44
4.5	SÍNTESE DOS FILMES COM ÁCIDO (1S)-(+)-10-CAMPORSULFONIC (CSA).....	44
4.6	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	44
4.7	ESPECTROSCOPIA DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	44
4.8	FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) .....	45
4.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) .....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	46
5.1	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, ÓTICA E ESTRUTURAL DAS INTERFACES CONTENDO POLI(3-METILTIOFENO), POLI(3-HEXILTIOFENO) E POLIDIFENILAMINA SOBRE ITO E TiO <sub>2</sub> PARA USO EM CÉLULAS SOLARES INVERTIDAS.....	46

5.1.1	Introdução .....	46
5.1.2	Resultados e Discussões .....	47
5.2	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, ÓTICA E ESTRUTURAL DAS INTERFACES CONTENDO P3ATs E PCBM SOBRE ITO E TiO <sub>2</sub> .....	60
5.2.1	Introdução .....	60
5.2.2	Resultados e Discussões .....	61
5.3	COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ESTRUTURAL DO POLI(3-METILTIOFENO) EM DIFERENTES INTERFACES: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO .....	77
5.3.1	Introdução .....	77
5.3.2	Resultados e Discussões .....	78
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>83</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>85</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>102</b>
	ANEXO A – Artigos publicados durante o doutorado.....	103

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros condutores tornaram-se materiais promissores para uma ampla gama de aplicações, incluindo geradores termoelétricos, células solares e supercapacitores. Características inovadoras, como flexibilidade, peso leve, atoxicidade, baixa condutividade térmica e alta estabilidade química, os tornam candidatos promissores para uma nova geração de materiais termoelétricos próximos à temperatura ambiente (MARDI, *et al.*, 2020).

Uma aplicação em destaque nas últimas décadas são as células fotovoltaicas orgânicas (OPCs), nas quais ocorre a absorção da energia luminosa e conversão em energia limpa. Outra aplicação de grande interesse são os transistores por efeito de campo (FETs) que são dispositivos fundamentais em circuitos, atuando como amplificadores ou chaveadores de corrente e também os supercapacitores (MIRANDA, 2015). Entretanto, a utilização e produção em escala comercial desses dispositivos eletrônicos orgânicos tem sido difícil, devido ao tempo de vida reduzido e a eficiência que ainda vem sendo melhorada (GEFFROY *et al.*, 2006; LOO, McCULLOCH, 2008). Entender o funcionamento desses dispositivos é muito importante para aprimorar o desenvolvimento desses materiais, bem como entender as limitações e problemas da eficiência e degradação na construção de dispositivos com arquiteturas mais sofisticadas.

Para o estudo e entendimento desses polímeros para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, o uso das técnicas espectroscópicas é essencial pois possibilita o estudo do que ocorre nesses materiais, por exemplo, a técnica de fotoluminescência (PL) e eletroluminescência podem ser utilizadas para se obter informações sobre a recombinação de cargas e formação de éxcitons (KING, *et al.*, 2011) e a técnica de espectroscopia Raman e impedância eletroquímica (EIE) para fins de caracterização dos materiais (KUBOTA, *et al.*, 2024). Este trabalho teve como objetivo estudar e caracterizar novos materiais contendo os poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs) sobre um substrato de vidro (ITO) contendo uma camada de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) para compor a camada ativa desses dispositivos. Além de, estudar a influência da polidifenilamina (PDFA) e éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM) nos sistemas contendo TiO<sub>2</sub> e P3ATs.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

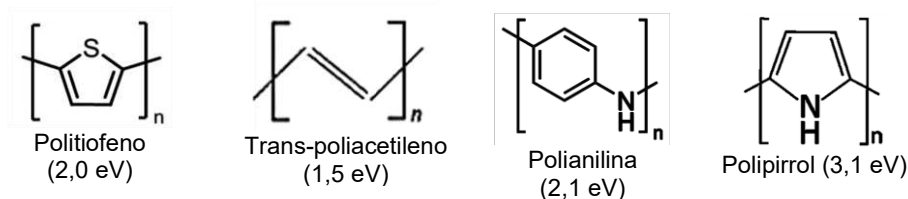
### 2.1 POLÍMEROS SEMICONDUTORES E SUAS APLICAÇÕES

A descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno em 1976, aumentou o interesse científico e tecnológico por moléculas orgânicas. Essa descoberta surgiu de um grupo de pesquisa no Instituto de Tecnologia de Tóquio, liderada por Shirakawa em 1977, quando MacDiarmid e Heeger verificaram um aumento na condutividade ao dopar com vapor de iodo o material gerado por Shirakawa (ROSA, TOLEDO, 2021; CHIANG, *et al.*, 1977; DA SILVA, 2012). Porém, foi somente na década de 1990 que os estudos dessa classe de polímeros cresceram rapidamente, com a descoberta da emissão de luz em diodos poliméricos e de suas propriedades, tais como, versatilidade, ser mais leve que os metais, flexibilidade, realização de produtos de baixo custo e, grande área, transparência, resistência elétrica, biocompatibilidade, resistência ao impacto, excelentes propriedades eletrônicas, boa estabilidade física e química, boa solubilidade e processabilidade levando assim, ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores (BURROUGHES *et al.*, 1990; PARENTE, 2006; MARDI *et al.*, 2020).

Os polímeros conjugados têm uma alternância de ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\pi$ ) entre os átomos de carbono ao longo da sua cadeia principal (Figura 1) que possibilitam a deslocalização de elétrons, devido a sobreposição dos orbitais pz das duplas ligações. A deslocalização dos elétrons é responsável pelo transporte de carga nos polímeros conjugados onde os orbitais moleculares deslocalizados são energeticamente acessíveis e tem um bandgap que varia de 1,0-3,0 eV (FAEZ *et al.*, 2000; LOO and McCULLOCH, 2008).

Essa alternância de ligações simples e duplas na estrutura de um polímero confere a ele propriedades ópticas e elétricas interessantes para aplicações potenciais em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como por exemplo, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), FETs, dispositivos fotovoltaicos orgânicos, biossensores, supercapacitores, etc. (DA SILVA, 2012; VEERENDER *et al.*, 2014; DE SANTANA *et al.*, 2013; KIPPELEN, BRÉDAS, 2009; CAI *et al.*, 2010; ZHENG, HE, 2009). Devido às várias utilidades desses polímeros, eles ocupam um lugar de destaque na pesquisa de materiais de alto desempenho.

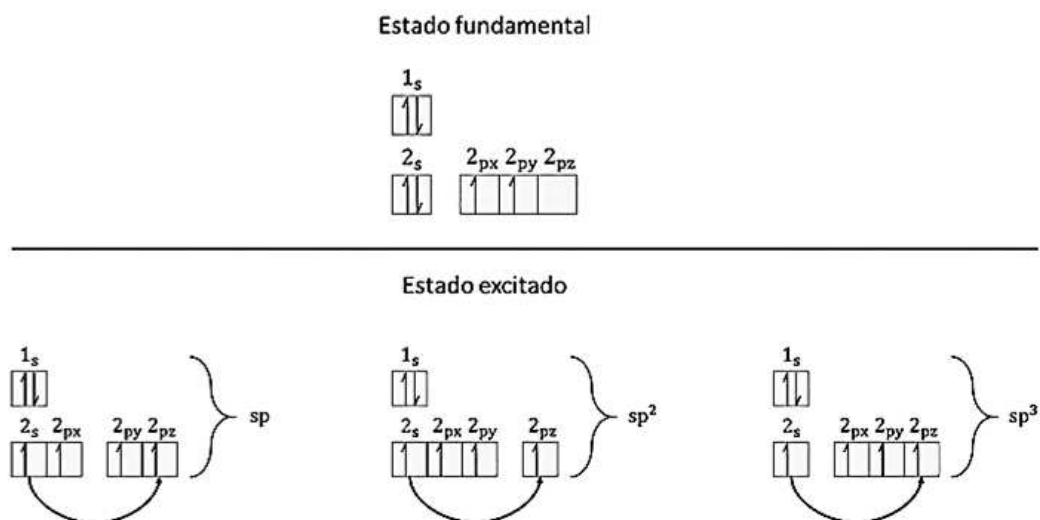
**Figura 1** – Estrutura e “gap” de alguns polímeros conjugados.



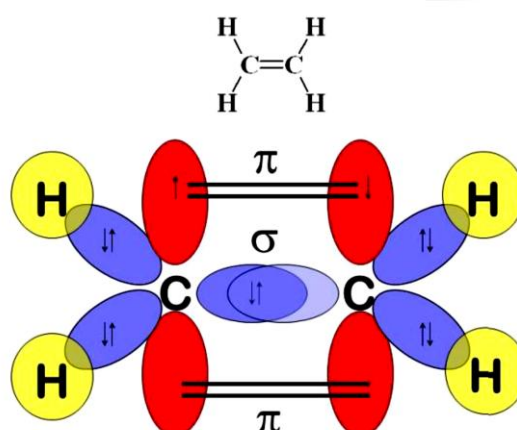
**Fonte:** O próprio autor.

Polímeros conjugados possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores e são conhecidos como “metais sintéticos”. Para uma melhor compreensão do sistema conjugado, deve-se primeiro entender as ligações químicas dos átomos de carbono. O átomo de carbono em seu estado fundamental possui distribuição eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sendo que os elétrons 2s e 2p são chamados de elétrons de valência por ocuparem regiões mais externas do átomo e são também, responsáveis pelas ligações químicas (ROSA, TOLEDO, 2021; LOO, McCULLOCH, 2008; LE *et al.*, 2017; MIYAZAKI *et al.*, 2022).

Os elétrons de valência do átomo de carbono, em seu estado excitado, sofrem hibridização do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ , como mostrado na Figura 2, sendo a configuração  $sp^2$  a de menor energia e a configuração  $sp^3$  a configuração mais comum, uma vez que, os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. A Figura 3 mostra um exemplo da hibridização  $sp^2$  entre dois átomos de carbono em uma molécula de eteno, ocorrendo a sobreposição dos orbitais pz, onde são ilustrados os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  (ROSA, TOLEDO, 2021; MIYAZAKI *et al.*, 2022; ATKINS, 1999).

**Figura 2** – Hibridização do carbono.

Fonte: O próprio autor.

**Figura 3** – Hibridização sp<sup>2</sup> da molécula de eteno.

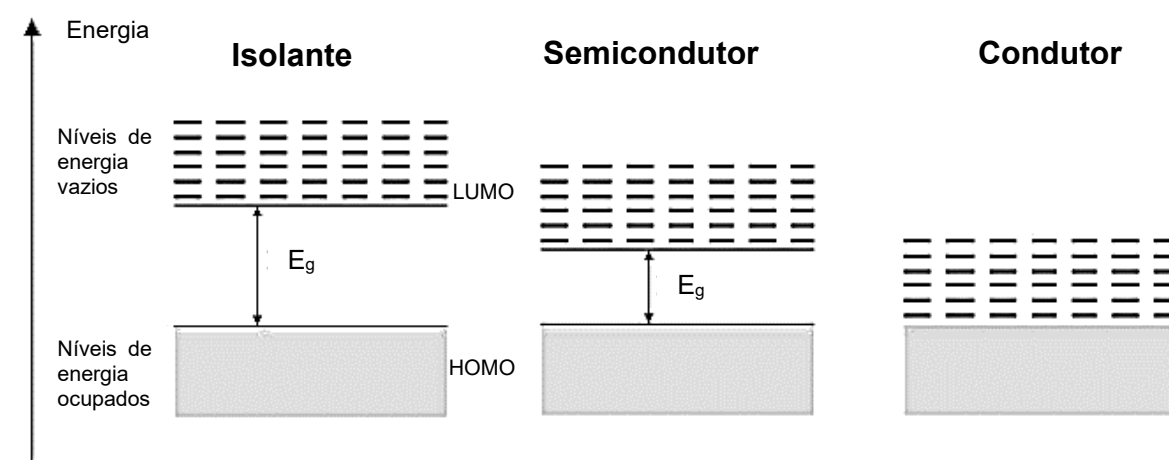
Fonte: Atkins (1999, p.).

A sobreposição dos orbitais pz gera orbitais moleculares ocupados ( $\pi$  - ligante) conhecido como HOMO (do inglês Highest Occupied Molecular Orbitals) e desocupados ( $\pi^*$  - antiligante) conhecido como LUMO (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Esses orbitais dão aos polímeros a característica de serem isolantes, semicondutor ou condutor (ROSA, TOLEDO, 2021; MIYAZAKI *et al.*, 2022). Os materiais isolantes e semicondutores possuem um intervalo de energia proibido que é a diferença entre o HOMO e o LUMO, conhecido como energia de gap ( $E_g$ ). Incidindo radiação eletromagnética com fótons de energia maior ou igual a  $E_g$  sobre um polímero conjugado, ocorre a absorção desse fóton e os elétrons são promovidos da HOMO (estados ocupados) para o LUMO (estados desocupados). Essa absorção

de energia pode levar a uma disponibilidade eletrônica para mecanismos de fotogeração elétrica (BENTO, 2017).

Os polímeros, no geral, possuem baixa condutividade elétrica e são classificados como isolantes, semicondutores e condutores (Figura 4) dependendo de suas propriedades elétricas. Porém, pode-se alterar essa condutividade por meio da dopagem (LE *et al.*, 2017).

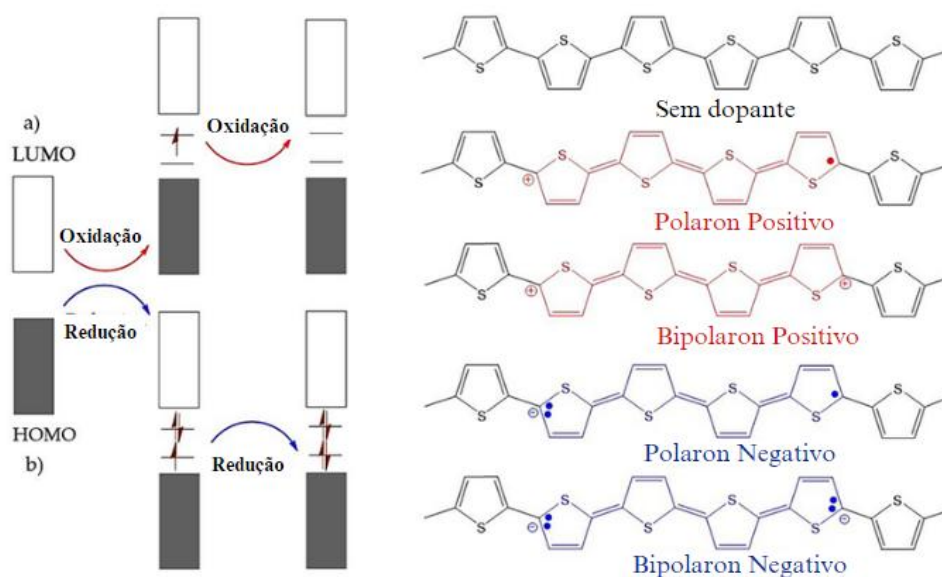
**Figura 4** – Diagrama de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e condutores.



**Fonte:** O próprio autor.

Quando o polímero é oxidado, os elétrons são removidos do nível HOMO, e ao sofrer redução, os elétrons são incorporados ao nível LUMO, proporcionando a formação de portadores de carga e, conseqüentemente, conferindo ao material um caráter condutor mais pronunciado. Esse processo de oxidação/redução cria um estado eletrônico intermediário ao bandgap do polímero, denominados polarons, bipolarons ou sólitons e na terminologia da física do estado sólido, os processos de oxidação e redução correspondem à dopagem do tipo p e do tipo n, respectivamente (Figura 5). Na dopagem do tipo p, a transferência de um elétron do HOMO para a espécie dopante, resulta em um sítio com deficiência eletrônica (um “buraco”) na cadeia polimérica e, do tipo n, há um aumento da densidade eletrônica quando os elétrons da espécie dopante se movem para o LUMO (FAEZ *et al.*, 2000; LE *et al.*, 2017).

**Figura 5** – Banda eletrônica e estruturas químicas do politiofeno com dopagens do tipo a) p e b) n.



Fonte: Le (2017, p.4)

Alguns dos fatores que podem alterar o estado fundamental de um polímero conjugado são: uma foto ou termoexcitação, adição ou retirada de carga ou, a existência de um defeito estrutural. A distorção do retículo e a formação de estados localizados no gap chamado de estado polarônico nos polímeros conjugados, acontece por meio da formação de uma vacância quando há a retirada de um elétron da banda de valência, resultando em uma variação de energia ( $\Delta E$ ) dos níveis HOMO e LUMO. Um polaron, também conhecido como radical cátion, carrega um elétron desemparelhado de spin  $\frac{1}{2}$  e uma carga positiva sem spin. Éxcitons são espécies neutras com cargas que se mantêm ligadas por interações Coulombianas e estão situadas em um mesmo segmento conjugado ou em segmentos distintos e são formadas quando dois polarons de sinais opostos se combinam entre si (Bento, 2017).

Ao remover um segundo elétron há a formação de um bipolaron, também conhecido como dicátion, que possui um par de cargas iguais, ou seja, com spin igual a zero, associado a uma forte distorção do retículo. Quando não há variações no HOMO ou no LUMO após uma excitação, ocorre a formação dos sólitons que são como ondas que podem se propagar sem que ocorram qualquer deformação ou dissipação (BENTO, 2017).

O forte acoplamento entre o portador de carga e a deformação da rede, possui uma menor energia necessária para retirar um elétron do que o HOMO

exige, resultando em uma maior energia para agregar um elétron à molécula do que a sugerida pelo LUMO. Essas energias são definidas como: potencial de ionização (I) que é a energia necessária para retirar um elétron do HOMO e levá-lo a uma distância infinita no vácuo e, afinidade eletrônica (A) que é a energia necessária para trazer o elétron de uma distância infinita no vácuo até o LUMO. Logo, a diferença de energia entre I e A é a  $E_g$  (FOSCHINI, 2004).

Os elétrons  $\pi$  de polímeros conjugados são o que determinam as propriedades ópticas deles, além da energia de gap e a posição dos níveis de energia HOMO e LUMO. Portanto, nos estudos que envolvem células solares orgânicas, por exemplo, ter uma  $E_g$  pequena é um parâmetro importante, pois os materiais poliméricos conjugados utilizados para esse fim devem apresentar uma ampla faixa de absorção do espectro solar, adquirindo assim, um maior fluxo de fótons. Isso ocorre quando a  $E_g$  é diminuída, através da diminuição do nível do LUMO e aumento do nível do HOMO ou, da compressão simultânea dos dois níveis. A variação da  $E_g$  está relacionada com a estabilidade dos segmentos aromáticos e quinônicos presentes na matriz polimérica (CHENG *et al.*, 2009).

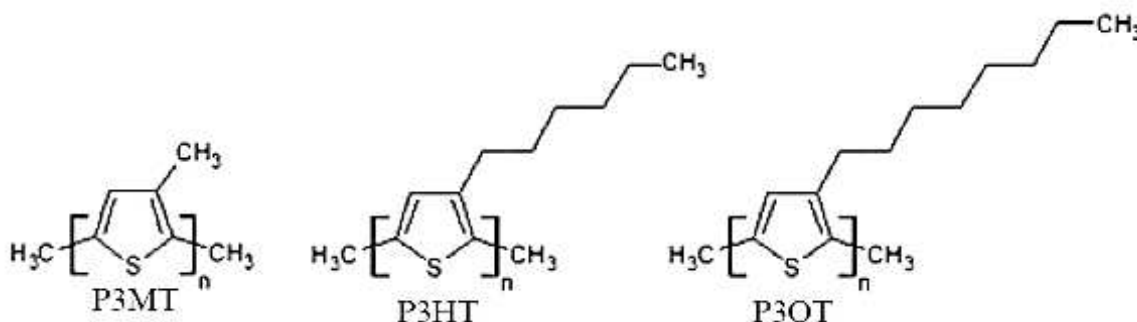
## 2.2 POLI(3-ALQUITIOFENOS)

Os poli(3-alquiltiofenos) (P3ATs) por serem polímeros orgânicos de estruturas conjugadas, apresentam propriedades condutores e luminescentes que os tornam alvos de intensa investigação. Esses materiais vem sendo explorados como potenciais materiais para diversos dispositivos eletrônicos orgânicos, como diodos emissores de luz (OLEDs), OPCs e transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs), devido a facilidade de deposição em vários tipos de substratos, baixo custo na síntese desses materiais, serem altamente flexíveis, fáceis de produzir e são eficientes geradores de carga ( $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Por possuírem tais características, são considerados materiais semicondutores alternativos promissores para células solares e em eletrônica orgânica (LARSSON, *et al.*, 2019; JADOON, RIAZ, 2020; NGUYEN *et al.*, 2021).

Os P3ATs podem ser obtidos a partir de polimerização oxidativa eletroquímica dos monômeros de 3-metiltiofeno (3MT), 3-hexiltiofeno (3-HT) ou 3-octiltiofeno (3OT) e são caracterizados pela presença de um anel tiofeno contendo um

radical metila, hexil ou octil ligado ao carbono na posição 3 do anel, conforme mostrado na Figura 6. Nesse método de obtenção dos P3ATs, o filme polimérico é depositado diretamente na superfície do eletrodo em uma solução do monômero que contém um eletrólito e aplicado um potencial, que deve ser superior ao potencial de oxidação dos monômeros correspondentes. O filme gerado pode ser analisado por métodos eletroquímicos (MURAD *et al.*, 2020).

**Figura 6** – Estrutura químicas do P3MT, P3HT e P3OT, respectivamente.



Fonte: o próprio autor.

A cadeia lateral alquil nos P3ATs, desempenha um papel importante na determinação das propriedades térmicas e da tensão superficial dos polímeros, pois o comprimento desta pode afetar diretamente a solubilidade dos P3ATs em solução, causando assim a formação de ordens intercadeias e empilhamento nos filmes depositados. O peso molecular dos P3ATs pode afetar as propriedades ópticas, morfologias de estado sólido, cristalinidade e mobilidade das cargas, afetando assim, as propriedades físicas e fotoelétricas dos dispositivos baseados em P3AT (MARDI *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2021; XIAN *et al.*, 2022). No entanto, há estudos conflitantes em relação ao peso molecular no desempenho ideal das OPCs, isso se deve ao fato de que o efeito do peso molecular ainda não é estimado nem compreendido com precisão e raramente foi relatado para P3ATs que não sejam os poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (NGUYEN *et al.*, 2021).

Apesar dos muitos benefícios que os P3ATs possuem, as eficiências de conversão de energia ainda são o principal obstáculo nas aplicações comerciais de células solares baseadas em P3AT. Por isso a importância de estudar a caracterização desses materiais, a fim de modificá-los para aumentar seu rendimento.

Dentro da família dos P3ATs, o P3HT é o polímero mais estudado

devido às suas características tais como mobilidade de efeito de campo, ópticas, seu melhor equilíbrio entre a solubilidade, estabilidade química e térmica e as propriedades elétricas. Há estudos sobre o aumento do peso molecular do P3HT na melhoria do transporte de carga desse polímero, deixando-o ainda mais atrativo para aplicações em células solares orgânicas. Entretanto, o P3HT puro possui baixa condutividade elétrica, muitos esforços tem sido feitos para resolver esse problema, como usar diferentes configurações moleculares, variar o solvente, introduzir cargas ou ajustar o aditivo, no entanto, a correlação entre comprimentos de cadeia, morfologia e parâmetros termoelétricos ainda não foram completamente estudados (ZHANG *et al.*, 2012; MARDI, *et al.*, 2020).

O poli(3-metiltiofeno) (P3MT) apresenta relativa estabilidade em relação à exposição ao ar e à umidade, podendo ser facilmente sintetizado sobre a superfície de eletrodos via polimerização eletroquímica. Embora possua potencial para diversas aplicações, há problemas com a eficiência, vida útil e estabilidade dele. Por esses motivos, é importante o estudo das propriedades eletrônicas do polímero e o controle de transporte de carga no dispositivo para aumentar a eficiência, vida útil e estabilidade do material. As propriedades de transporte de carga dos dispositivos de P3MT não são claramente compreendidas, e diferentes mecanismos têm sido usados para explicar suas propriedades de transporte (SINGH, *et al.*, 2023).

O poli(3-octiltiofeno) (P3OT) é um polímero que no estado sólido tende a uma organização lamelar alta, sendo a interação intercadeia dessas lamelas relativamente forte e o comprimento de deslocalização do elétron  $\pi$  grande, dando ao P3OT grande potencial para uso em dispositivos fotovoltaicos. Porém, o P3OT possui um grau de desordem estrutural significativo e implícito nas propriedades ópticas e elétricas de seus filmes, essa alta organização é facilmente desfeita pela desordem no sistema, mas que pode ser controlada pelo tipo de síntese ou método de fabricação (KOBAYASHI *et al.*, 2003; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

### 2.2.1 Espectroscopia Raman dos P3ATs

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito eficiente para a caracterização de materiais 2D e modos de fonons em cristais, permite explorar as propriedades de uma ampla gama de materiais diferentes, sendo utilizada para investigar diversas características de materiais, fornecendo informações sobre suas

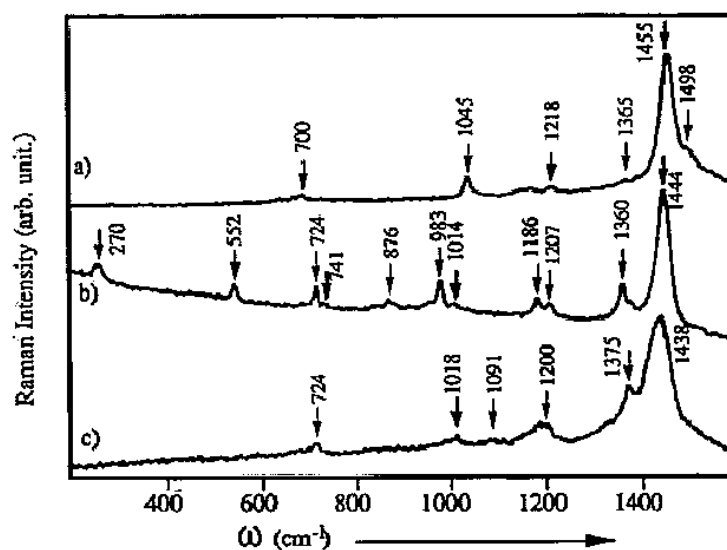
fases, funções, defeitos, número de monocamadas dopagem, desordem, condutividade térmica, deformação e modos de fonôns, identificação estrutural, entre outros (ROSTRON *et al.*, 2016; JONES *et al.*, 2019; ORLANDO *et al.*, 2021).

A espectroscopia Raman fundamenta-se, predominantemente, no espalhamento elástico da luz, ou seja, a energia do fóton espalhado é igual à do fóton incidente, esse tipo de espalhamento também é conhecido como espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico da luz, ou seja, a energia do fóton espalhado não é igual à do fóton incidente, é conhecida como efeito Raman (JONES *et al.*, 2019).

O espalhamento Raman Stokes é uma dispersão que ocorre quando, em contato com a molécula, a energia do fóton espalhado é menor que o fóton incidente e está deslocado para o vermelho. Já no espalhamento Raman anti-Stokes, a energia do fóton espalhado é maior que a do fóton incidente, ou seja, desloca para o azul. Neste último caso, o fóton obterá energia da ligação da molécula quando a ligação estiver inicialmente no estado vibracional excitado. A mudança no comprimento de onda da luz espalhada depende da composição química das moléculas responsáveis pela dispersão e a intensidade do espalhamento Raman é proporcional à magnitude da mudança na polarização molecular (ROSTRON, *et al.*, 2016; JONES *et al.*, 2019).

Na Figura 7 foram apresentados os espectros Raman obtido por Louarn *et al.* (1992) em seu trabalho com politiofeno, P3MT e P3OT em 0,02 LiClO<sub>4</sub>/ACN. Na Figura 8 foi apresentado o espectro SERS obtido por Baibarac *et al.* (1998) em seu trabalho com P3HT em ouro (Au) e prata (Ag).

**Figura 7** – Espectro Raman ressonante do a) politiofeno, b) P3MT e c) P3OT ( $\lambda_{\text{ext}} = 514,5 \text{ nm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ).



Fonte: Louarn (1992, p. 588)

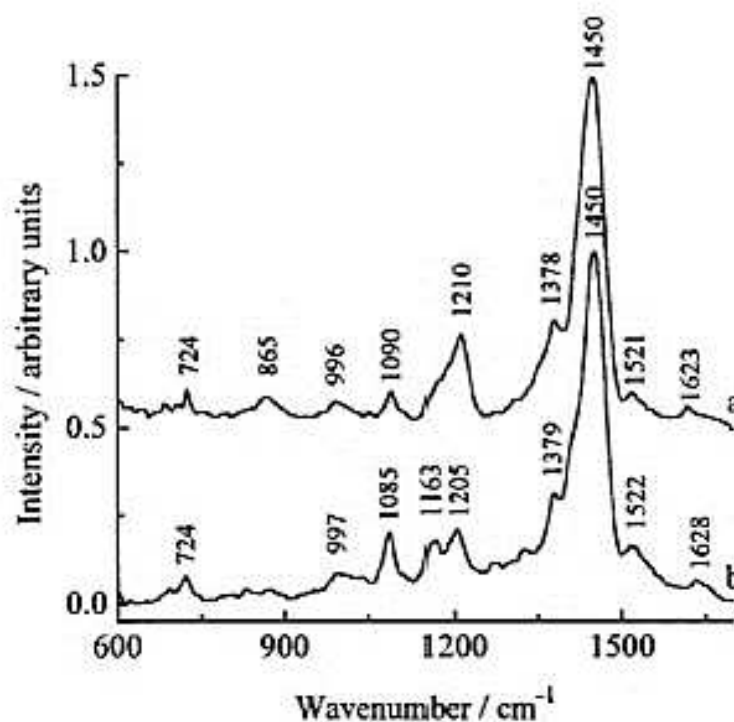
As frequências observadas no espectro Raman do P3MT e P3OT da Figura 7 foram atribuídas e estão apresentadas da Tabela 1. Esses resultados também foram obtidos em outros trabalhos (CHEN *et al.*, 2003; KUBOTA, DE SANTANA, 2021).

**Tabela 1** - Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro Raman para o P3MT e P3OT.

Atribuição	Deslocamento Raman / $\text{cm}^{-1}$ (P3OT)	Deslocamento Raman / $\text{cm}^{-1}$ (P3MT)
$\nu_{\text{ass}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1505	1520
$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}_{\text{anel}}$	1438	1444
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1375	1360
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{entre aneis}}$	1200/1160	1207/1186
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{anel}}$	1018	1014
$\nu\text{C}-\text{C}_{\text{substituente}}$	—	983/876
$\beta\text{C}-\text{S}-\text{C}$	722	741/724

Fonte: Louarn (1992, p. 590).

**Figura 8** – Espectro SERS do P3HT depositado em a) Au e b) Ag.



Fonte: Baibarac (1998, p. 827)

Na Tabela 2 foi apresentado a caracterização dos modos vibracionais observados no espectro Raman do P3HT da Figura 8.

**Tabela 2.** Atribuições dos modos vibracionais observados no espectro Raman para o P3HT.

Atribuição	Deslocamento Raman / cm <sup>-1</sup> (P3HT)
Estrutura quinônica	1624
$\nu_{C\alpha=C\beta'}$	1521/1450
Deformação angular $C\beta-C\beta' + C\beta-H$	1378
$\nu_{C\alpha-C\alpha'}$ + deformação angular $C\beta-H$	1210
$\beta C\beta-H$	1090
$\nu_{C\beta-C_{alquil}}$	997
Deformação angular $C\alpha-S-C\alpha'$	724

Fonte: Baibarac (1998, p. 827).

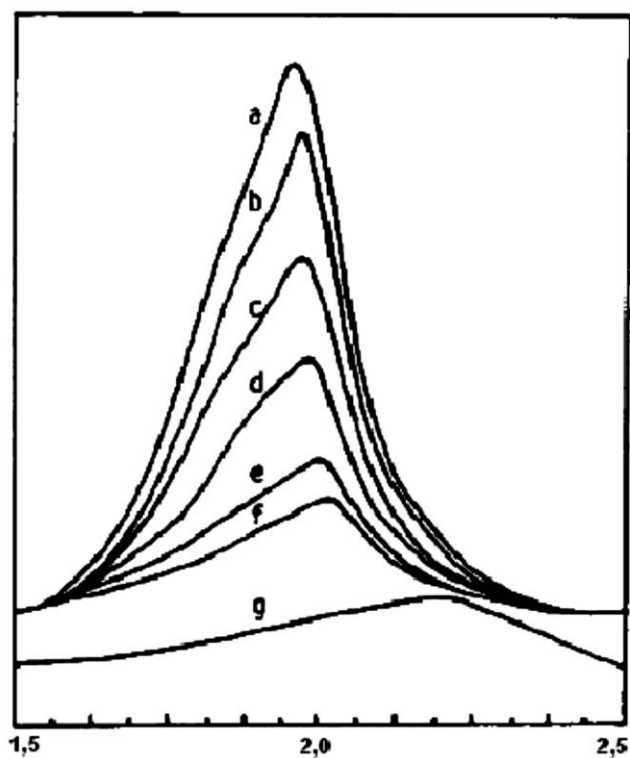
### 2.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência dos P3ATs

De um modo geral a fotoluminescência (PL) é um fenômeno ótico que consiste na emissão de luz de um material depois da absorção de um fóton com energia  $h\nu$ . Pode ser potencializado pelo efeito de dopantes que podem criar novos estados eletrônicos para facilitar as transições eletrônicas de um nível de maior energia para um de menor energia. Porém os dopantes também podem diminuir a emissão dos fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radioativo (THERÉZIO, 2009; LUCENA *et al.*, 2004).

As emissões luminescentes envolvem transições eletrônicas entre os estados eletrônicos característicos da substância emissora e, para muitas substâncias, o espectro independe da natureza da fonte de excitação. Os estados eletrônicos, responsáveis pelas transições eletrônicas, são criados entre o HOMO e O lUMO, a partir do desdobramento de orbitais do átomo dopante mantido em um campo ligante. Quando se trata de polímeros conjugados, a PL é melhor compreendida em termos dos orbitais moleculares ou bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ . (LUCENA *et al.*, 2004; XIAO *et al.*, 2022).

Bin *et al.* (1992) obteve espectros PL in situ do filme P3MT sintetizado eletroquimicamente em perclorato de tetrabutilamônio ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) e relatam o deslocamento da luminescência para maiores energias com o aumento da concentração do dopante, ou seja, com o aumento do potencial aplicado. Os autores explicam esse fato à diminuição do comprimento da conjugação e aumento da distância entre as cadeias. Na Figura 9 é indicado o espectro PL do filme obtido pelos autores em diferentes dopagens.

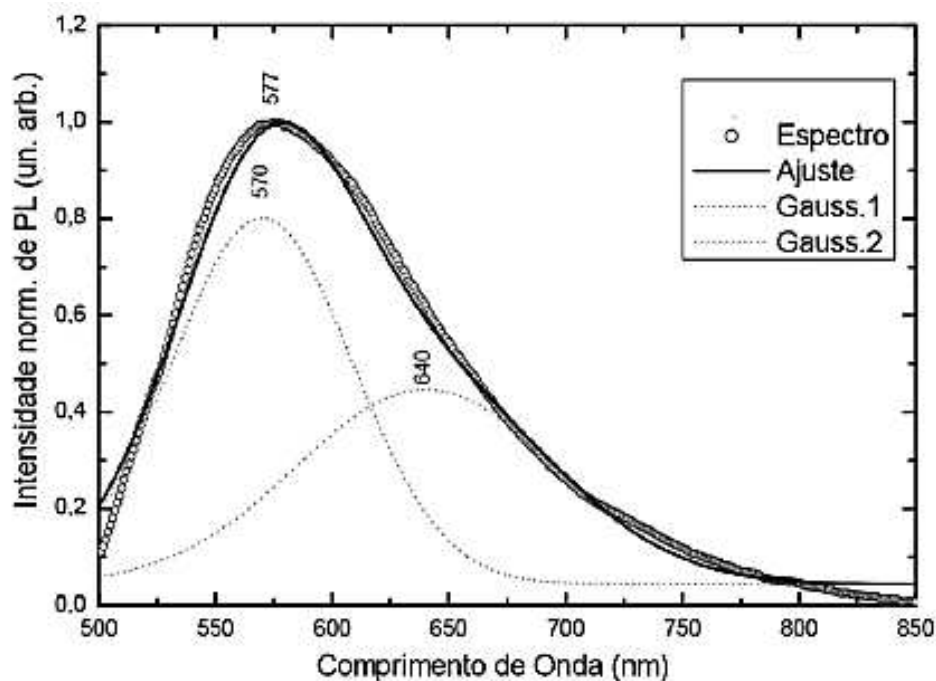
**Figura 9** – Espectro PL *in situ* do P3MT dopado com  $\text{ClO}_4^-$  sob diferentes potenciais: a) -0,80 V; b) -0,40 V; c) -0,20 V; d) 0,00 V; e) 0,20 V; f) 0,40 V; g) 0,70 V.



Fonte: Bin (1992, p. 547)

Na Figura 10 foi apresentado os espectros de PL do P3OT dopado obtido por Therézio (2009). No trabalho, o autor relata que existem duas contribuições principais para a formação do espectro do P3OT dopado, uma encontra-se centrada em 570 nm e foi atribuída a cadeias mistas, compostas por segmentos quinônicos e aromáticos, do filme polimérico de P3OT sintetizado eletroquimicamente e a outra, em 640 nm está relacionada com a emissão de cadeias exclusivamente na forma aromática (SINGH *et al.*, 2005) que apresentam estruturas mais estáveis e cadeias poliméricas mais longas.

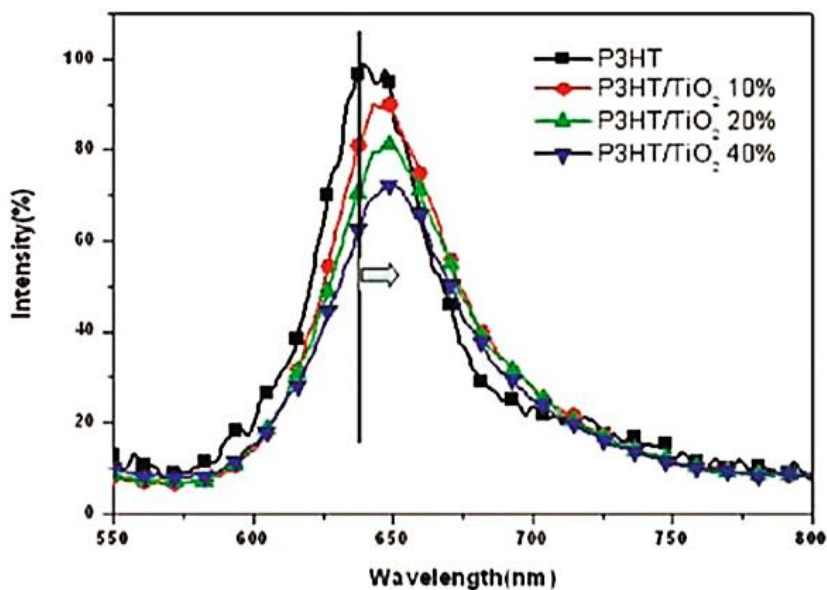
**Figura 10** – Espectro PL do P3OT gerado eletroquimicamente em  $\text{LiClO}_4$  deconvolvido pelo método das gaussianas ( $\lambda_{\text{ext}} = 457,9 \text{ nm}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; potência do LASER = 10 mW).



Fonte: Therézio (2009, p. 90)

Na Figura 11 foi apresentado os espectros de PL do P3HT obtido por Yen *et al.* (2011), nesse trabalho os autores relacionam o efeito da adição de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ao P3HT. No espectro do P3HT sem a presença do  $\text{TiO}_2$ , os autores obtiveram um ombro em torno de 650 nm que foi atribuído a emissão da estrutura aromática e o ombro em 602 nm foi relacionado à emissão de cadeias mistas de segmentos aromáticos e quinônicos.

**Figura 11** – Espectros PL do P3HT e função da quantidade de TiO<sub>2</sub> adicionada.



Fonte: Yen (2011, p. 113)

### 2.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos P3ATs

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) investiga propriedades de materiais e reações nos eletrodos. As medições de EIE dependem tanto do mecanismo sob investigação quanto de parâmetros extrínsecos, como a geometria do eletrodo e oferece a vantagem de realizar medições em diferentes potenciais (WANG *et al.*, 2021).

A EIE usa um potencial de pequena amplitude ou perturbação periódica de corrente para excitar o sistema eletroquímico em diferentes frequências e mede a resposta (corrente ou potencial) do sistema a esta perturbação (WANG, *et al.*, 2021). A impedância eletroquímica do sistema, que é uma função de transferência, é calculada e pode ser expressa por Z:

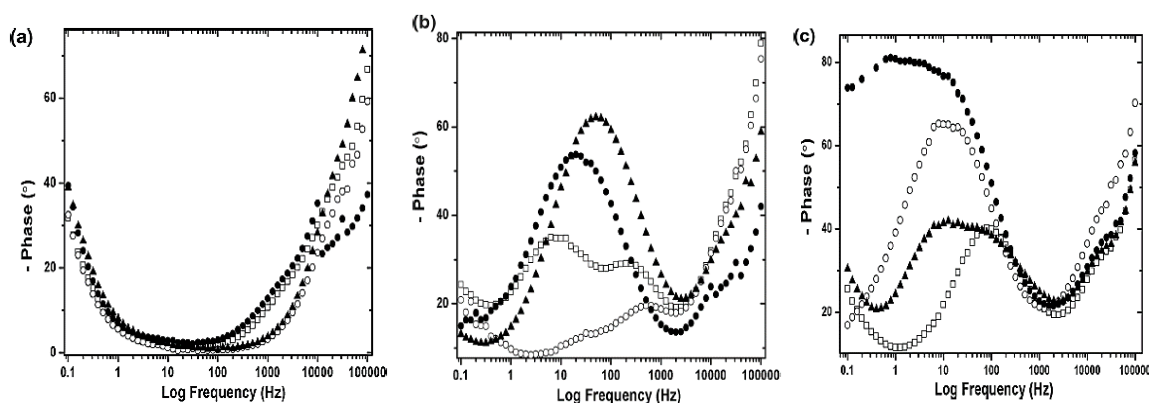
$$Z = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{imag}} \quad (j = \sqrt{-1})$$

Na Figura 12 foi apresentado os diagramas de Bode-fase de EIE dos P3MT, P3HT e P3OT obtidos por Bento *et al.*, (2016) nesse trabalho os autores tiveram como objetivo elucidar os processos de transferência de carga em relação à condução polarônica e bipolarônica do sistema estudado, contendo os P3ATs. Os

autores mostram a predominância da fase relativa à condução polaronica e a condução eletrônica para o sistema contendo o P3MT. No caso do P3HT, há uma fase relacionada à condução bipolaronica que muda para frequências mais baixas conforme a concentração do ácido varia e para o sistema contendo o P3OT acontece algo similar ao P3HT.

Esses resultados demonstraram que nos sistemas contendo o P3HT e o P3OT a presença do ácido prejudicou a estabilidade do radical cátion que é responsável pela melhora da transferência de carga do sistema.

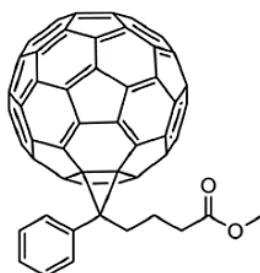
**Figura 12** – Diagramas de Bode-fase para a) P3MT, b) P3HT e c) P3OT, sintetizados em ITO em  $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4^+$  (quadrado aberto)  $0,020$ , (círculo aberto)  $0,040$ , (triângulo fechado)  $0,060$  e (círculo fechado)  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  de difenilfosfato em acetonitrila.



Fonte: Bento (2016, p. 5376)

### 2.3 PCBM

O [6,6]-fenil $C_{61}$ ácido butírico metil éster (PCBM) é um composto orgânico derivado de um fulereno ( $C_{60}$ ) que é composto exclusivamente por átomos de carbono e possui uma ramificação com um grupamento éster e um anel aromático, conforme visto na Figura 13. Possui propriedades interessantes como solubilidade em solventes orgânicos, alta afinidade e mobilidade eletrônica e bandgap entre 1,6 e 1,9 eV, isso faz com que ele seja o aceitador de elétrons mais investigado para aplicação em células solares orgânicas para a separação de cargas fotoinduzidas diminuindo a taxa de recombinação (SANTOS *et al.*, 2010; ZHANG, *et al.*, 2012; YOO, *et al.*, 2011; MATSUO, 2015).

**Figura 13** – Estrutura molecular do PCBM.

**Fonte:** O próprio autor.

Tais características do PCBM sensibiliza o  $\text{TiO}_2$  para que inicie sua atividade fotocatalítica ao ser iluminado com luz visível. Essa sensibilização ocorre devido ao nível mais baixo de energia do orbital desocupado (LUMO) do PCBM ser ligeiramente maior que a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Isso permite a transferência dos elétrons fotoexcitados no PCBM irem para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  (MARUASHI *et al.*, 2015; YOO, *et al.*, 2012). Isso fez com que programas do mundo todo iniciasse sínteses de novos derivados de fulerenos que pudessem ser usados como aceitadores de elétrons para uso em OPCs.

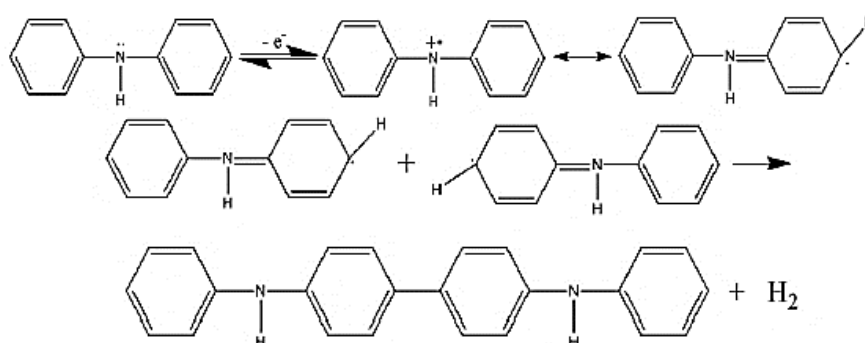
Antes da descoberta das propriedades do PCBM, as células solares apresentavam uma eficiência de aproximadamente 1%. No entanto, após sua descoberta, essa eficiência atingiu 11,7% em 2016, graças à sua compatibilidade com o P3HT (ZHAO, *et al.*, 2016).

## 2.4 PDFA

A polidifenilamina (PDFA) é um derivado da polianilina (PANI) N-substituído e possui muitas aplicações como polímero condutor devido à presença de elétrons  $\pi$ . O fluxo de elétrons  $\pi$  proporciona boa condutividade elétrica e comportamento redox reversível das formas polarônica e bipolarônica estáveis, tem solubilidade em solventes orgânicos e demonstra comportamento eletrocatalítico, assim como a PANI, possui alta área superficial, fácil processabilidade e ser termicamente estável. A principal vantagem da PDFA é a maciez e flexibilidade, podendo ser potencialmente utilizada para aplicação em supercapacitores (ESWARAN, *et al.*, 2021; KEERTHEESWARI, *et al.*, 2021; KEERTHEESWARI, *et al.*, 2022; RAVEENDRAN, *et al.*, 2022).

A PDFA pode ser obtida através da oxidação de seu monômero, a difenilamina (DFA), pelo mecanismo de polimerização (Figura 14). Nesse mecanismo a DFA perde um elétron proveniente do átomo de nitrogênio e há a formação do segmento radical cátion da DFA que é o responsável pela condução eletrônica da PDFA. Após um rearranjo estrutural da molécula oxidada, via ressonância, o grupo fenil fica com um elétron livre, favorecendo o acoplamento deste com outra molécula oxidada da DFA, com a saída do átomo de hidrogênio da molécula ocorre a ligação entre as duas estruturas formando um dímero, a N,N'-difenilbenzidina (DFB) (ATHAWALE; DEORE; CHABUKSWAR, 1999).

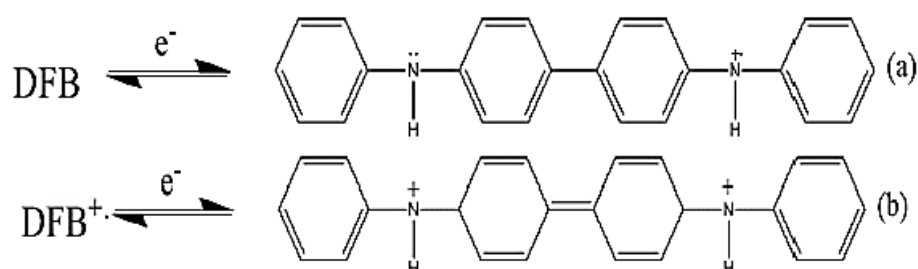
**Figura 14** – Esquema estrutural do mecanismo de polimerização do monômero (DFA) e formação do dímero, DFB.



Fonte: O próprio autor.

Após a formação da N, N'-difenilbenzidina resulta em um radical cátion da difenilbenzidina ( $DFB^+$ ), ocorre a oxidação de um elétron formando assim, o dicátion da difenilbenzidina ( $DFB^{2+}$ ) (Figura 15) (ATHAWALE; DEORE; CHABUKSWAR, 1999).

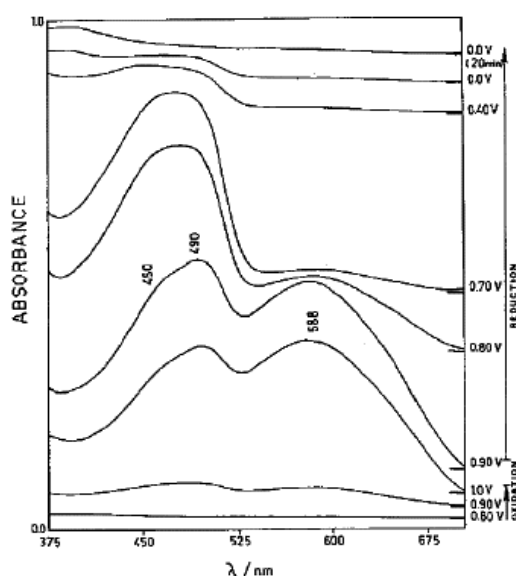
**Figura 15** – Esquema estrutural da formação do a) radical cátion e (b) dicátion da espécie DFB.



Fonte: O próprio autor.

Os dados espectroscópicos de absorção UV-Vis e Raman são importantes para a compreensão da estabilidade das espécies radical cátion e dicátion da DFB, portanto, na Figura 16, foi apresentado os espectros de refletância com variação de potencial de 0,80 - 0,00 V, obtidos por De Santana *et al.* (1993), onde na primeira varredura em potenciais mais positivos são observadas bandas em 475 e 588 nm, atribuídas a presença das espécies radical cátion e dicátion, respectivamente. Também foram observadas estruturas pouco definidas próximas a 450 e 490 nm, porém à medida que a varredura é direcionada para o sentido negativo, a banda intensa em 588 nm perde intensidade, e a banda em 475 nm torna-se menos intensa em potenciais menores que 0,70 V. O desaparecimento total da banda em 475 nm ocorreu somente com a aplicação de um potencial de 0,00 V durante 20 min (DE SANTANA *et al.*, 1993).

**Figura 16** – Espectro de absorbância *in situ* do filme de PDFA em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/ACN em diferentes potenciais.

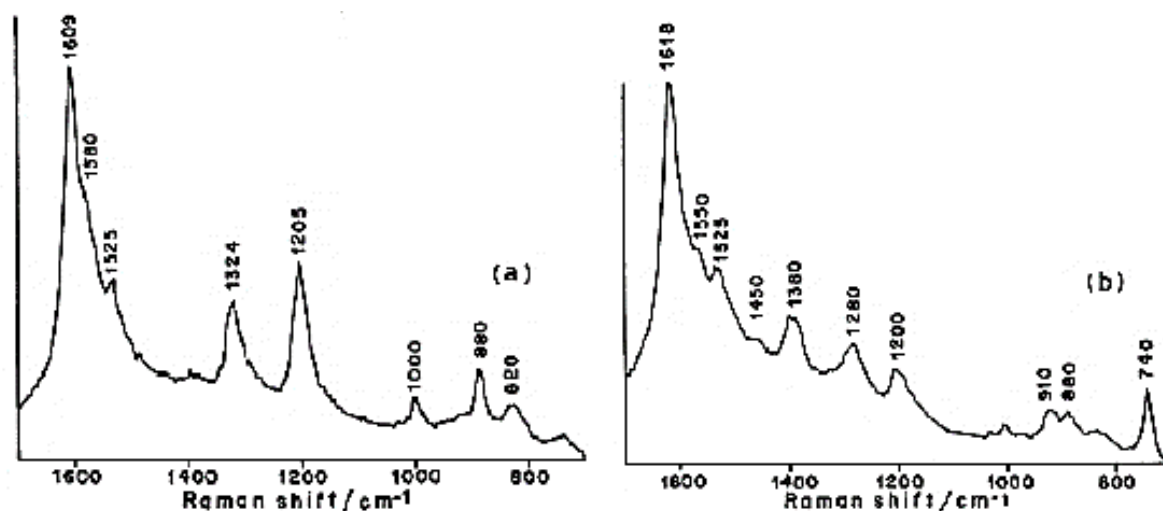


Fonte: De Santana (1993, p. 149)

Na Figura 17, foi apresentado os espectros Raman do filme da PDFA obtidos por De Santana *et al.* (1993), neste trabalho, os autores caracterizam as bandas em 1380 e 1280 cm<sup>-1</sup> ao estiramento CC entre anéis das estruturas difenilquinona e difenil, respectivamente, observadas para o filme polimérico B, onde houve aplicação de um potencial de 0,00 V por 30 min. No espectro do filme A, houve

a aplicação de um potencial de 1,00 V por 30 min e, a banda em  $1324\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída aos mesmos modos vibracionais que o filme B, mas referentes à estrutura difenilsemiquinona presente na matriz polimérica, os autores observaram que no filme B ocorreu a predominância das estruturas difenilquinona e difenil, e para o filme A a estrutura difenilsemiquinona (DE SANTANA *et al.*, 1993).

**Figura 17** – Espectro Raman *ex situ* da PDFA: (a) filme polimérico A; (b) filme polimérico B.  $\lambda_{\text{ext.}} = 514,5\text{ nm}$ .



Fonte: De Santana (1998, p. 316)

## 2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ )

O dióxido de titânio com fórmula química  $\text{TiO}_2$  pertence a uma família de óxidos de metais de transição, tendo como principais vantagens atoxicidade, alta atividade fotocatalítica e excelentes estabilidades térmica e química. Ele é encontrado em todos os tipos de plásticos, borracha, fibras sintéticas, papéis, capacitores, cores de pintura, tinta de impressão, giz de cera, cosméticos e alimentos, juntamente com cerâmicas e componentes eletrônicos, além de serem incluídos em estudos como catálise, fotocatalise e agentes antibacterianos, nano-tinta. Devido às suas propriedades gerais em uma ampla gama de aplicações o  $\text{TiO}_2$  tem sido bastante estudado (CHAUBEY, 2021; HAIDER, *et al.*, 2019; SARI, *et al.*, 2024).

O  $\text{TiO}_2$  possui três fases cristalinas naturais: rutilo (estável a altas temperaturas), brookita (geralmente encontrada em minerais com estrutura cristalina ortorrômbica) e anatase (estável até  $500^\circ\text{C}$ ) e, suas características físicas e químicas

dependem dessa fase cristalina, tamanho e forma das partículas. Por exemplo, a fase rutilo tem um band gap de 3,0 eV, já a anatase tem um band gap de 3,2 eV. Esses valores de band gap são relativamente altos, o que reduz sua eficiência na faixa do espectro visível. Por isso, ele é frequentemente combinado com diversos nanomateriais de carbono, visando superar essa limitação e melhorar seu desempenho (HAIDER, *et al.*, 2019; PURABGOLA, *et al.*, 2022; KATAL, *et al.*, 2020).

A aplicabilidade de TiO<sub>2</sub> na fase cristalina anatase é muitas vezes limitada, devido ao baixo desempenho quântico e necessidade de fonte de radiação incidente na região do UV para proporcionar transferência de elétrons do HOMO para o LUMO. Para superar esses desafios, várias estratégias, como dopagem e inserção de estrutura de heterojunção são amplamente aplicadas por pesquisadores, embora tais técnicas possam representar algumas desvantagens, avanços recentes na estrutura dos nanocristais mostram que, por meio da engenharia da superfície, é possível melhorar o desempenho da fase anatase, especialmente no processo fotocatalítico e fotoeletrocatalítico (KATAL, *et al.*, 2020).

Os estudos dedicados à pesquisa sobre materiais contendo TiO<sub>2</sub> produziram muitos usos promissores em áreas, dentre as quais, variam desde a fotovoltaica e fotocatalise até a fotoeletrocromica e sensores. Tais usos dependem não apenas das propriedades do próprio material, mas também das mudanças no hospedeiro do TiO<sub>2</sub> (por exemplo, com polímeros orgânicos) (HAIDER, *et al.*, 2019; CHAUBEY, 2021).

Os estudos que visam a aplicação do TiO<sub>2</sub> em células solares mostram que ele é utilizado principalmente como a camada de transferência de elétrons, pois possui baixo custo, é quimicamente estável e os métodos de preparação de filme fino são simples. No entanto, o TiO<sub>2</sub> não é ideal como uma camada de transferência de elétrons, pois leva à baixa condutividade, tem incompatibilidade de banda de condução, mobilidade de elétrons desfavorável e sua exposição à luz ultravioleta induz a formação de vacâncias de oxigênio na superfície. Uma forma de resolver esses problemas é fazer a dopagem do TiO<sub>2</sub> com íons metálicos para melhorar suas propriedades eletrônicas (HALIN, *et al.*, 2022; SŁAWEK, *et al.*, 2021; YAN, *et al.*, 2021; ZHEN, *et al.*, 2019).

## 2.6 CÉLULAS SOLARES

A produção de energia elétrica a partir de fontes não renováveis e tradicionais contribuem de maneira significativa para o aumento da degradação ambiental e as mudanças climáticas globais, ainda mais com o aumento populacional a cada ano. Além do impacto ambiental, a falta de recursos energéticos pode resultar no enfraquecimento da economia e no aumento da inflação, podendo comprometer a estabilidade da economia (BOGDANOV, *et al.*, 2019; REHMAN, 2023; SHAH, *et al.*, 2023). Para diminuir o impacto ambiental os pesquisadores sugeriram fontes de energia verde e renovável para a produção de energia, como por exemplo, a energia solar, energia eólica e hidrelétrica (ROSA e TOLEDO, 2021; MURAD, *et al.*, 2020).

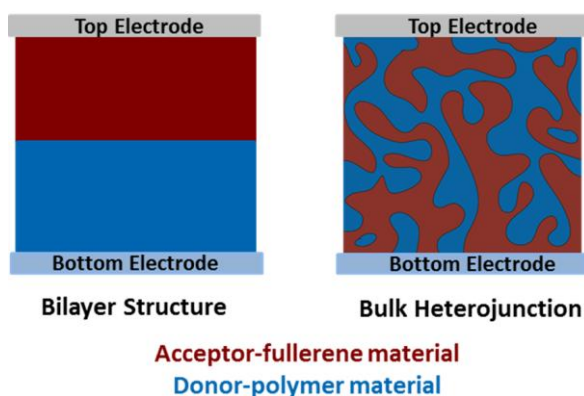
Células solares são dispositivos fotovoltaicos que geram corrente elétrica a partir da absorção da luz do Sol e seus estudos remontam há quase cinco décadas e os diversos avanços tecnológicos geraram 4 gerações de células solares. A primeira geração é composta de silício mono e policristalino (material inorgânico) como camada absorvedora de luz (camada ativa) e foi relatada pela primeira vez em 1954 tendo uma eficiência de 8%. Essa geração de células solares, atualmente dominante no mercado industrial, destaca-se por sua elevada eficiência, embora sofra perdas significativas de desempenho com o aumento da temperatura (ROSA e TOLEDO, 2021; REHMAN, 2023; SHAH, *et al.*, 2023).

As células solares de segunda geração são conhecidas como filmes finos, também utiliza materiais inorgânicos como camada ativa, mas possui uma eficiência menor que as de silício. A terceira geração de células solares possuem uma série de variações de design, como: células solares sensibilizadas por corante, células solares orgânicas, células solares sensibilizadas por ponto quântico e células solares de perovskita. Esta geração possui características atrativas como: flexibilidade, transparência, custo de produção reduzido e boa absorção da camada ativa, mas possuem problemas relacionados à degradação, inviabilizando sua produção em larga escala para uso comercial. A quarta geração, também conhecida como células solares híbridas, devido à sua capacidade de incorporar materiais inorgânicos com materiais orgânicos, combina todos os benefícios exibidos pelas células solares de gerações anteriores porque são mais baratas, têm estruturas flexíveis e também oferecem a alta estabilidade dos nanomateriais (SADOOGI, *et al.*, 2021; KANG, *et al.*, 2019; ROSA e TOLEDO, 2021; REHMAN, 2023; SHAH, *et al.*, 2023).

As células solares orgânicas podem ter duas arquiteturas fundamentais para a construção da camada fotoativa, chamadas de estrutura de bicamada e estrutura de heterojunção em massa (BHJ), como mostrado na Figura 18 (ROSA e TOLEDO, 2021; MACHADO e MIRANDA, 2015; WANG, *et al.*, 2014). A estrutura de heterojunção bicamada foi relatada por Tang em 1986, e o dispositivo possui dois semicondutores orgânicos diferentes, sendo eles polímeros conjugados ou polímero conjugado/molécula superpostos na camada ativa que são bem nítidos e definidos. Um dos polímeros atua como doador de elétrons, sendo comum o uso de polímeros conjugados como o P3HT. O outro componente tem a função de aceitar os elétrons, utilizando-se, nesse caso, de fulerenos como o PCBM. A diferença entre os níveis de energia do LUMO do doador e do LUMO do aceitador facilita a dissociação do par elétron-buraco. Isso permite que os elétrons livres gerados sejam capturados com mais eficiência pelo cátodo. Esses polímeros formam a camada ativa do dispositivo e são incorporados entre um ITO transparente e um eletrodo de metal semitransparente. A Figura 19 mostra as estruturas do doador e do aceitador de elétrons, além de ilustrar o princípio de funcionamento dessa célula (ROSA e TOLEDO, 2021; MURAD, *et al.*, 2020; MACHADO, MIRANDA, 2015; WANG, *et al.*, 2014).

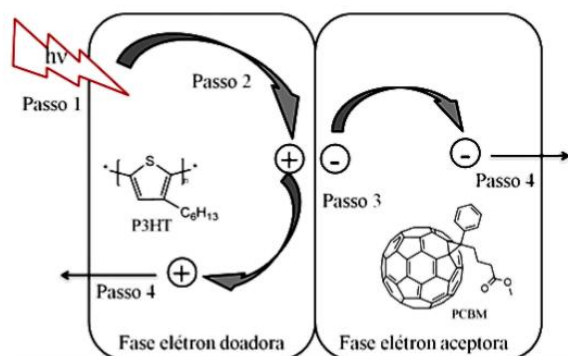
O desempenho dos dispositivos em bicamada é limitado pelo comprimento de difusão dos éxcitons, que, na maioria dos polímeros conjugados, varia entre 4 e 20 nm. Por essa razão, apenas os éxcitons gerados nas proximidades da interface doador-aceitador conseguem ser dissociados com eficiência. Aqueles formados mais distantes da junção tendem a se recombinar antes de alcançar a interface, o que resulta em uma baixa eficiência quântica e, conseqüentemente, em um desempenho reduzido da célula solar (MURAD, *et al.*, 2020).

**Figura 18** – Arquitetura fundamental da camada fotoativa: bicamada e BHJ.



Fonte: WANG (2014, p. 2412)

**Figura 19** – Princípio de funcionamento das células orgânicas.



Fonte: Machado e Miranda (2015, p. 135)

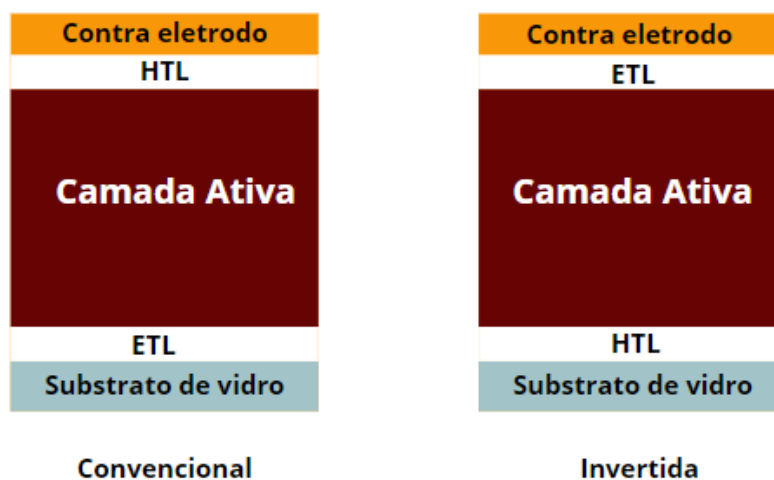
A estrutura BHJ foi introduzida por Yu e colaboradores em 1995, consistindo na mistura do polímero conjugado com derivados de fulereno para formar a camada ativa dos dispositivos OPCs e, assim como a bicamada, aumentam significativamente a eficiência das células solares orgânicas desde que foram reportadas, uma vez que, reduzem significativamente a distância de migração dos éxcitons e, ao mesmo tempo, aumenta a área interfacial entre doador e aceitador, tendo como consequência uma maior eficiência na dissociação dos éxcitons fotogerados, liberando elétrons e buracos de maneira mais eficaz do que na arquitetura de bicamada (TARIQUE; UDDIN, 2023; ROSA; TOLEDO, 2021; MURAD, *et al.*, 2020; WANG, *et al.*, 2014).

Diferente da configuração anterior, em que os materiais doadores e aceptores eram depositados em camadas separadas e em contato direto com os eletrodos de ânodo e cátodo, a arquitetura BHJ exige a presença de dois canais distintos para o transporte de elétrons e buracos até os eletrodos. Em sua arquitetura,

possui um eletrodo positivo transparente, geralmente o ITO, e uma camada tampão de poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS) é colocada entre o eletrodo ITO e a camada fotoativa que suaviza a superfície do ITO e também facilita a extração do buraco. A camada ativa é composta de uma mistura de um polímero doador e um fulereno que é o aceitador de elétrons, sendo revestida na parte superior. Finalmente, um eletrodo negativo, como Al, Mg ou Ca é usado como cátodo. Uma camada de transporte de elétrons (ETL) como LiF é comumente inserida entre o eletrodo negativo e a camada fotoativa. Esse tipo de arquitetura, processada em solução, representa o maior sucesso entre os dispositivos voltados à energia fotovoltaica orgânica, pois permite que a coleta dos éxcitons ocorra de forma mais eficiente por meio da formação de uma estrutura altamente dobrada. Dessa maneira, a maior parte dos éxcitons é gerada próxima à interface da heterojunção, favorecendo sua dissociação e contribuindo para o aumento da eficiência do dispositivo. (MURAD, *et al.*, 2020; WANG, *et al.*, 2014).

As células solares são construídas em uma estrutura com várias camadas, que são formadas utilizando diferentes técnicas de deposição, como drop-casting, spin-coating, doctor-blading, brush-painting, impressão a jato de tinta e eletrodeposição (SUSANNA, *et al.*, 2011; LIANG, *et al.*, 2010). Para compor a arquitetura invertida (Figura 20) desses dispositivos, utiliza-se geralmente um substrato de vidro transparente. Esse substrato é revestido com um eletrodo metálico de baixa função trabalho, que atua como cátodo (normalmente uma camada de TiO<sub>2</sub> ou ZnO sobre ITO). Sobre essa base, são depositados polímeros semicondutores que formam a camada ativa. Por fim, um eletrodo metálico de alta função trabalho, como prata ou ouro, é aplicado para funcionar como ânodo (ABDALLAOUI, *et al.*, 2020; HAU, *et al.*, 2010; LIANG, *et al.*, 2010; ZHAO, *et al.*, 2010). No entanto, o desempenho de dispositivos baseados em tais estruturas ainda é limitado por vários fatores, incluindo dissociação ineficiente de éxcitons e recombinação de carga interfacial. Os fenômenos interfaciais desempenham um papel central nesses tipos de células solares porque a separação e a recombinação de cargas são todos processos interfaciais (LOHEESWARAN, *et al.*, 2016).

**Figura 20** – Modelo esquemático de uma célula solar na arquitetura convencional e invertida.



Fonte: O próprio autor.

Desta forma, entender o funcionamento da arquitetura desses dispositivos, têm se mostrado importante, uma vez que, a estrutura do dispositivo influencia diretamente no desempenho e estabilidade dessas células, podendo ser convencional ou invertidas. Um dispositivo invertido é mais estável em condições ambientais do que na versão convencional e, devido a isso, têm se preferido a arquitetura invertida (AWADA, *et al.*, 2018).

### 3 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e compreender os filmes contendo  $\text{TiO}_2$  e P3ATs para compor a camada ativa de células solares orgânicas invertidas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar o emprego dos polímeros conjugados P3MT, P3HT, P3OT, PDFA e PCBM para compor a camada ativa de células solares orgânicas invertidas, formando a interface com o  $\text{TiO}_2$  e também investigar como essas estruturas afetam as propriedades ópticas e eletrônicas aplicada para o desenvolvimento dessa tecnologia.

Avaliar como a presença do PCBM interfere na forte interação entre o  $\text{TiO}_2$  e os P3ATs e a viabilidade do seu uso em células solares orgânicas invertidas.

Compreender a interação e estabilização entre os segmentos radical cátion, dication e quinônicos na matriz polimérica dos sistemas estudados.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Monômero 3-Hexiltiofeno ( $C_{10}H_{16}S$ ), 3-metiltiofeno ( $C_5H_6S$ ), 3-octiltiofeno ( $C_{12}H_{18}S$ ) e difenilamina [ $(C_6H_5)_2NH$ ] obtidos pela Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos. Como eletrólito de suporte foi utilizado perclorato de lítio ( $LiClO_4$ ) com 99% de pureza, da marca AcrosOrganics e como solvente acetonitrila (ACN), obtida da JT Baker com pureza de 99,5 %, grau HPLC. Para a preparação do  $TiO_2$  em solgel foi usado dióxido de titânio ( $TiO_2$ , P25; Degusa Brasil), triton X-100 ( $C_{34}H_{62}O_{11}$ , > 99% pureza; Amresco Inc. USA), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , 28-30% amônia; Anidrol), acetilacetona ( $C_5H_8O_2$ , 99,5% pureza; Vetec) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 29% pureza; Synth). Para preparar a solução de PCBM foi utilizado clorofórmio ( $CHCl_3$ , 99,4% pureza; Sigma-Aldrich) e PCBM ( $C_{72}H_{14}O_2$ , >99,5% pureza; Sigma-Aldrich). O ácido (1S)-(+)-10-camphorsulfonic 99% (CSA), obtidos pela Sigma-Aldrich, foi utilizado para a dopagem dos filmes.

### 4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA E VOLTAMETRIA CÍCLICA

A PDFA foi sintetizada por voltametria cíclica variando o potencial entre 0,60 a 1,20 V na velocidade de varredura de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , empregando uma solução de DFA  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em  $LiClO_4$ -ACN sobre Platina (Pt), Ouro (Au) ou ITO, durante 60 ciclos voltamétricos, em temperatura ambiente. O eletrodo contendo o filme de PDFA foi retirado no potencial de 1,2 V e mantido em temperatura ambiente.

Os filmes de P3HT, P3MT e P3OT foram sintetizados eletroquimicamente por cronoamperometria, aplicando um potencial de 1,80 V, 1,65 V e 1,75 V para P3HT, P3MT e P3OT, respectivamente, em ITO durante 120 s em uma solução dos monômeros 3-hexiltiofeno, 3-metiltiofeno e 3-octiltiofeno com concentração de 0,04; 0,035 e 0,04  $\text{mol L}^{-1}$  em perclorato de lítio e acetonitrila ( $LiClO_4$ -ACN), respectivamente. A temperatura foi mantida constante em  $22^\circ \text{ C}$  durante a síntese. Os eletrodos contendo os filmes P3HT, P3MT e P3OT foram removidos da solução no potencial de 1,80 V, 1,65 V ou 1,75 V e deixados para análise em

temperatura ambiente.

Para o preparo da camada de P3HT sobre a interface substrato/PDFA, inicialmente foi sintetizada a PDFA sobre o substrato e em seguida foi sintetizado sobre este material o filme de P3HT, P3MT ou P3OT, nas mesmas condições de síntese mencionadas anteriormente. Após serem depositados, os filmes foram mantidos em temperatura ambiente, para posterior caracterização nos tempos estabelecidos nesse estudo.

Para o preparo da camada dos P3ATs sobre a interface substrato/PCBM, inicialmente foi sintetizado o PCBM sobre o substrato e em seguida foi sintetizado sobre este material os filmes de P3HT, P3MT ou P3OT, nas mesmas condições de síntese mencionadas anteriormente. Os filmes após serem depositados sobre os eletrodos, foram mantidos em temperatura ambiente, para posterior caracterização nos tempos estabelecidos nesse estudo.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato/galvanostato, modelo Autolab PGSTAT 302 N, acoplado ao microcomputador com software NOVA 1.8. Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma placa de platina com área  $0,50 \text{ cm}^2$ . Os potenciais foram determinados com referência ao Ag/AgCl disposto em um capilar de Luggin em solução  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  de perclorato de lítio em acetonitrila ( $\text{LiClO}_4\text{-ACN}$ ).

### 4.3 SÍNTESE DOS FILMES DE $\text{TiO}_2$

O  $\text{TiO}_2$  em solgel foi utilizado o método descrito por Cervantes *et al.*, 2013. Uma solução com uma proporção de 0,39 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$ /0,34 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ /10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ /0,70 g  $\text{TiO}_2$  foram disperses em um bécker 25 mL, e o gel formado foi aquecido até 55-60 °C sob agitação magnética por 2 h. Após esse tempo, para aumentar a fluidez do gel, foram adicionadas à solução três gotas de Triton X-100 e sete gotas de acetilacetona. O filme fino de  $\text{TiO}_2$  foi preparado utilizando um método de pintura e foi calcinado a 500 °C por 2 h. Após esse processo, os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente, e obtiveram uma espessura de  $\sim 10 \text{ nm}$ .

O  $\text{TiO}_2$  obtidos por Magnetron Sputtering Excitado por Radio Frequência (Marca HHV modelo Auto 500), foram obtidos a partir de um alvo metálico de  $\text{TiO}_2$ . O fluxo entre o argônio e oxigênio foi controlado a 1,2 e 2,4 SCCM e a potência de deposição também foi variada em 150 e 200 W para a pressão de oxigênio

de 2,4 Pa.

#### 4.4 SÍNTESE DO FILME DE PCBM

Os eletrodos de  $\text{TiO}_2$  preparados foram imersos verticalmente em uma solução de clorofórmio contendo  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$  de PCBM por 5 h sob agitação magnética. A solução de PCBM foi preparada dissolvendo o pó de PCBM em solvente de clorofórmio. Após a imersão, os eletrodos foram secos em condições ambientes. Como resultado, foram obtidos os eletrodos de  $\text{TiO}_2/\text{PCBM}$ , onde uma fina camada de PCBM foi revestida nos eletrodos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.5 SÍNTESE DOS FILMES COM ÁCIDO (1S)-(+)-10-CAMPHORSULFONIC (CSA)

Para a deposição do CSA, uma solução de  $0,010 \text{ g L}^{-1}$  de CSA foi preparada utilizando água milli-Q e, nesta solução, o substrato ITO contendo  $\text{TiO}_2$  foi colocado verticalmente, os filmes foram mantidos em um suporte e deixados sob agitação por 4 h. Após esse tempo, os substratos foram removidos da solução e deixados para secar naturalmente por 24 h. Após 24 h, o P3MT foi aplicado a esse material por cronoamperometria e os filmes foram mantidos em temperatura ambiente até a caracterização após os tempos declarados neste estudo.

#### 4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman ex situ foram obtidos por meio do Espectrômetro Raman portátil Advantage532® da DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Foi utilizado o software NuSpec da DeltaNu, usando recursos de linha de base, para remover a fluorescência de fundo.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

As medidas de Difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como ângulo rasante, com um ângulo de incidência de  $6,0^\circ$ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente,

40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de 5 a  $80^\circ$  com passo angular de  $0,0394^\circ$ . O tempo de contagem por ponto foi de 100,0 s.

#### 4.8 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

As medidas de PL foram feitas no Laboratório de fotoluminescência do departamento de física da UEL, em um criostato de ciclo fechado de hélio a uma temperatura de 15 K. Foi utilizado um laser de 15 mW, 405 nm (LASERLINE, fonte de alimentação FDA LASER). Para coletar a emissão da amostra foi utilizado uma lente de 5,5 cm e dois filtros coloridos (um Schott GG435 e um Edmund GG435). A detecção foi feita por um miniespectrômetro Ocean Optics USB4000.

#### 4.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Os diagramas de impedância foram obtidos utilizando um potenciostato (AutoLab PGSTAT 302 N) com o módulo de impedância FRAM32, variando a frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Os potenciais de estabilização em circuito aberto ( $E_{oc}$ ) foram atingidos quando o  $E_{oc}$  permaneceu constante ( $\pm 5$  mV) por 30 minutos, tempo necessário para atingir o estado estacionário em que a corrente permaneceu constante.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, ÓTICA E ESTRUTURAL DAS INTERFACES CONTENDO POLI(3-METILTIOFENO), POLI(3-HEXILTIOFENO) E POLIDIFENILAMINA SOBRE ITO E TiO<sub>2</sub> PARA USO EM CÉLULAS SOLARES INVERTIDAS

#### 5.1.1 Introdução

A maioria das células solares baseadas em polímeros conjugados são fabricadas na arquitetura convencional, projetada em camadas constituídas por um substrato condutor transparente (ITO), uma camada de transporte de buracos (ânodo), uma camada fotoativa contendo um polímero doador de elétrons e um composto aceitador de elétrons e, um eletrodo metálico com elevada função trabalho para melhorar o transporte de elétrons (cátodo). No entanto, nesta configuração alguns compostos como o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato), utilizados geralmente no ânodo, causa instabilidade na interface da camada fotoativa por corrosão do ITO (ABDALLAOUI, *et al.*, 2020; HAU, *et al.*, 2010). Para melhorar a estabilidade da interface e evitar a degradação do dispositivo, uma alternativa é usar uma configuração invertida, onde o ITO serve como cátodo e um metal de alta função trabalho como ânodo, oferecendo maior estabilidade ao dispositivo (ABDALLAOUI, *et al.*, 2020; HAU, *et al.*, 2010; ZHAO, *et al.*, 2010). O uso de uma fina camada de TiO<sub>2</sub> em sol-gel (~10 nm) na interface ITO como uma camada seletiva de elétrons é muito eficaz em células solares invertidas (HAU, *et al.*, 2010).

Estudos da caracterização estrutural por espectroscopia Raman e por EIS de sistemas contendo a PDFA, P3HT e P3MT para compor a camada ativa gerados em platina e ITO, em comparação com seus monômeros, mostraram as variações nos processos de resistência à transferência de carga e as relacionaram aos deslocamentos do equilíbrio entre os segmentos das espécies aromáticas, radical cátion e dicátion ao longo da matriz polimérica dos materiais gerados (De Lima, *et al.*, 2018; KUBOTA, DE SANTANA, 2021).

Com o objetivo de avaliar as interfaces para compor a camada ativa e estudar as suas propriedades adequadas para aplicação em células solares

orgânicas invertidas, foram preparados os sistemas ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT, ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3MT, ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA, ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT, ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3HT por técnicas químicas e eletroquímicas, e caracterizados pelas técnicas espectroscópicas Raman, EIS e PL.

### 5.1.2 Resultados e Discussões

Inicialmente foi depositado o TiO<sub>2</sub> por Magnetron Sputtering Excitado por Radio Frequência a partir de um alvo metálico de TiO<sub>2</sub>. Porém, após muitos testes esse método de deposição foi descartado por deixar o ITO sem condutividade, impossibilitando assim, a eletrodeposição dos P3ATs.

O segundo método de deposição do TiO<sub>2</sub> foi via paiting por sol gel, após o preparo do mesmo, foram depositados os filmes dos P3MTs e feito a medida de espessura desses filmes por meio de um perfilômetro. Os valores médios das cinco medidas realizadas da espessura dos filmes contendo TiO<sub>2</sub> foi de 6,20 µm. Os valores médios das medidas de TiO<sub>2</sub> contendo P3MT, P3HT e P3OT foram de 8,98; 5,16 e 8,39 µm, respectivamente.

Com o objetivo de monitorar a matriz polimérica na forma do anel tiofênico aromática e quinônicos (segmentos radical cátion e dicátion) estabilizadas nas interfaces formadas entre o TiO<sub>2</sub> e P3HT ou P3MT, ou seja, nas interfaces ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT e ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT, foram obtidos os espectros Raman *ex situ* desses sistemas em diferentes tempos após a síntese eletroquímica.

Na Figura 21 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT, obtidos em diferentes intervalos de tempo. Após a síntese, Figura 21a, foram observadas as bandas pouco intensas em 1373 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento C-C do anel e alargada em torno de 1450 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento C=C simétrico do anel tiofênico (THERÉZIO, *et al.*, 2017). Com o passar do tempo esta última banda desloca de 1450 cm<sup>-1</sup> para 1454 cm<sup>-1</sup> e o espectro apresenta uma melhor relação sinal/ruído.

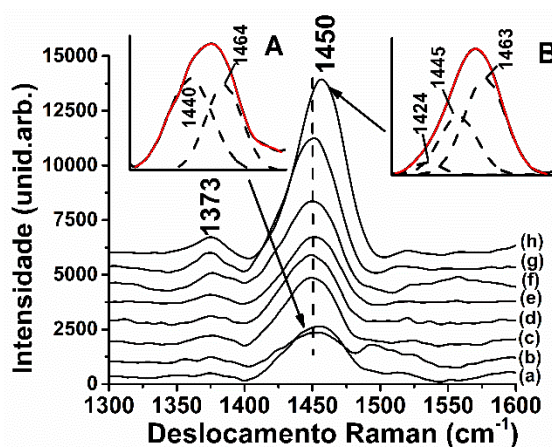
A banda alargada e centrada em torno de 1450 cm<sup>-1</sup> vem sendo associada as contribuições dos segmentos radical cátion, dicátion e aromático do anel tiofênico, que coexistem na matriz polimérica do P3HT após a síntese eletroquímica (CERVANTES, *et al.*, 2012; KANEMOTO, *et al.*, 2006). Mas, para isso, deve ser feita a deconvolução desta banda a fim de se observar a presença de cada um desses

segmentos.

Como indicado no Inseto 21A da Figura 21, na condição do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT recém preparado, com a deconvolução pode ser observada a ocorrência das bandas em 1440 e 1464 cm<sup>-1</sup>, associadas aos segmentos dicátion e radical cátion do anel tiofênico, respectivamente. No Inseto 21B, após 97 h de permanência do filme em condições ambientes, com a deconvolução foi possível observar as frequências em 1424, 1445 e 1463 cm<sup>-1</sup>, relativas aos segmentos do aromático, dicátion e radical cátion do anel tiofênico, respectivamente (KUBOTA, DE SANTANA, 2021). Nesta última deconvolução se destacou a intensificação da banda associada ao segmento radical cátion, em relação ao sistema recém preparado.

Esses resultados podem ser comparados com o trabalho anterior de Kubota, De Santana (2021), onde nas mesmas condições de síntese eletroquímica foi realizado o estudo da deposição do P3HT sobre o substrato condutor ITO. Nesta interface a estabilização do radical cátion não foi tão pronunciada como na interface com o TiO<sub>2</sub> neste estudo, podendo assim ser afirmado que o TiO<sub>2</sub> tem uma maior interação com o material polimérico, de forma a estabilizar os segmentos radical cátion do P3HT.

**Figura 21** – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 21. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT após A) 0h e B) 97h.



Fonte: o próprio autor.

Para complementar os resultados obtidos a partir da técnica de

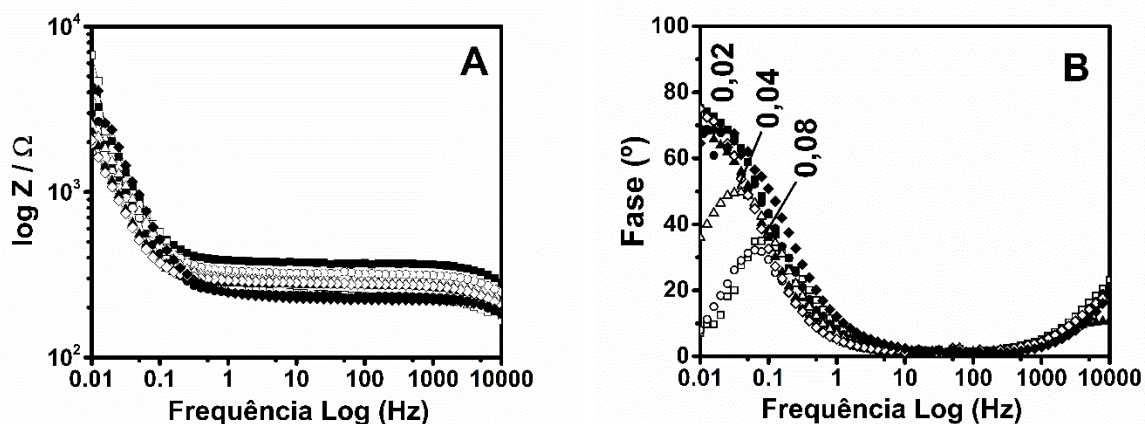
espectroscopia Raman, foram apresentados os diagramas de Bode-Fase, construídos através dos dados obtidos por EIE do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT em 0,100 mol L<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub>ACN. As medidas de EIE foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) e acompanhadas com a mesma variação de tempo observado nos espectros Raman após o preparo do filme sobre o eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub>.

Na Figura 22 foi apresentado o diagrama Bode-Fase do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT, sendo observada a presença de fases em baixa frequência, em torno de ~0,02; ~0,04 e ~0,08 Hz referente aos processos de transferência de carga na interface. No trabalho de Kubota *et al.* (2021), o estudo de EIE com o tempo demonstrou que até um período de 5 h ocorrem duas fases em baixa e alta frequências, que fica instável após este período e predomina a fase alargada em altas frequências, que indicou a estabilidade do segmento dicátion a partir do tempo de 48 h.

Nos resultados obtidos com a presença de TiO<sub>2</sub>, a ocorrência das fases em baixa frequência pode indicar que o processo de transferência de carga da condução é prioritariamente polarônica. Mas, foi observado uma instabilidade no sistema, principalmente nos tempos de 1, 10 e 24 h, com a diminuição drástica da intensidade do ângulo de fase em ~0,02 Hz. Com este efeito foram observados ângulos de fase mais intensos nas frequências em ~0,04 e ~0,08 Hz, provavelmente devido a diminuição da contribuição dos segmentos radical cátion em relação aos segmentos dicátion, aumentando assim a condução bipolarônica do material (BATISTA, *et al.*, 2018). Este efeito de desprotonação natural, envolvendo o equilíbrio entre a quantidade de segmentos radical cátion e dicátion na matriz polimérica, pode ser considerado como responsável pela instabilidade observada. Mas, devido à possibilidade de uma forte interação entre o TiO<sub>2</sub> e o P3HT, os segmentos radical cátion podem estar sendo restabelecidos como prioritários após um período de 30 h, como observado pela predominância da fase estabilizada em baixa frequência, em torno de ~0,02 Hz. Este resultado pode ser assim considerado devido aos anteriormente obtidos pela técnica Raman, em que ocorre a maior intensidade da banda associada aos segmentos radical cátion neste mesmo período.

**Figura 22** – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto),

c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 97 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.



Fonte: o próprio autor.

Na Figura 23 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT, obtidos em diferentes intervalos de tempo. Após a síntese foi observado no espectro Raman as frequências características do anel tiofênico do P3MT, em 1204 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento C-C entre anel, em 1335 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C-C simétrico intra-anel, a banda em 1423 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C=C simétrico do anel tiofênico e a banda em 1518 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento C=C assimétrico do anel tiofênico (LOUARN, *et al.*, 1993).

Esses resultados podem ser comparados com o trabalho anterior de De Lima *et al.* (2018), onde nas mesmas condições de síntese eletroquímica foi realizado o estudo da deposição do P3MT sobre o ITO. Após a síntese, foram observadas as frequências em 1205, 1331, 1480 e 1515 cm<sup>-1</sup>. Destas bandas, somente a banda em 1480 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao segmento radical cátion do P3MT, foi observada 1423 cm<sup>-1</sup> no espectro para o sistema contendo o TiO<sub>2</sub> na interface com o P3MT.

A partir de 15 h, a banda em 1423 cm<sup>-1</sup> sofre um deslocamento para 1448 cm<sup>-1</sup>, um pouco próximo do observado por De Lima *et al.* (2018), que a partir de 15 h desloca para 1457 cm<sup>-1</sup>.

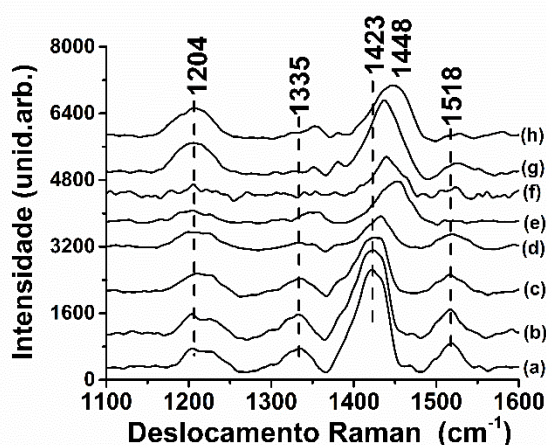
O posicionamento não convencional da banda em 1423 cm<sup>-1</sup> no espectro obtido da interface ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT recém preparada, geralmente observado em aproximadamente 1440 cm<sup>-1</sup>, pode ser um indicativo de que os segmentos radical

cátion do P3MT possuem uma maior interação com o  $\text{TiO}_2$  do que o observado na interface com o P3HT. Pode ser também observado que o filme de coloração azulado de P3MT, depositado inicialmente na superfície do  $\text{TiO}_2$ , sofre alteração com o passar do tempo, sendo incorporado na estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

Foi verificado nos espectros que a partir de 15 h a banda em  $1423\text{ cm}^{-1}$  começa a sofrer um pequeno deslocamento e que após 97 h se posiciona em  $1448\text{ cm}^{-1}$ . Devido a esta forte interação entre o P3MT e o  $\text{TiO}_2$  e a incorporação na estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ , o deslocamento observado indica a presença do segmento radical cátion na matriz polimérica, mesmo após um período de 97 h. Esse resultado indica que o  $\text{TiO}_2$  teve um efeito positivo na formação do radical cátion.

Em comparação com estudos anteriores (DE LIMA *et al.*, 2018), nota-se o favorecimento do segmento dicátion na matriz polimérica do P3MT. A estabilização do radical cátion é importante, uma vez que, promove uma separação eficaz do par elétron-buraco, reduzindo as chances de recombinação e melhorando a geração de corrente nas células solares orgânicas.

**Figura 23** – Espectro Raman do sistema da ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3MT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm.



Fonte: o próprio autor.

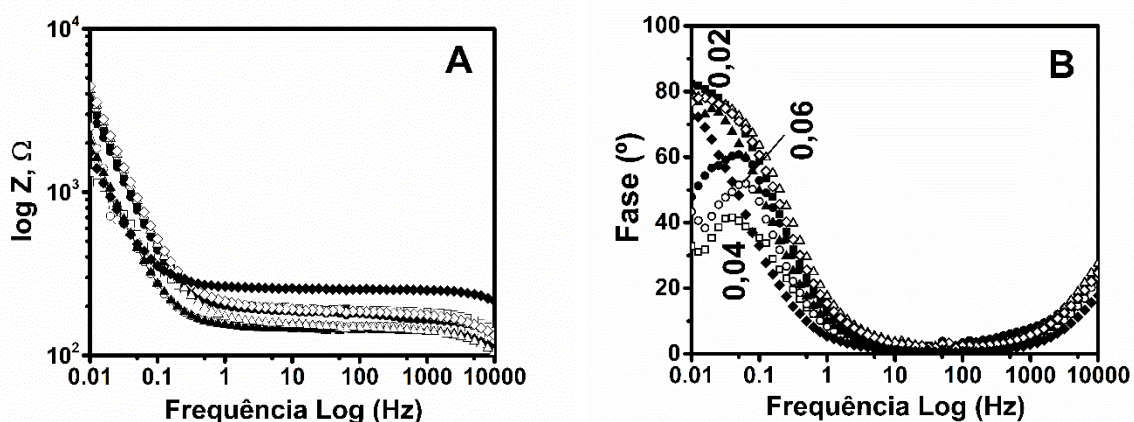
Na Figura 24 foi apresentado o diagrama Bode-Fase do sistema ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3MT que também foram observadas a presença de três fases em baixa frequência, em  $\sim 0,02$ ,  $\sim 0,04$  e  $\sim 0,06$  Hz, nos tempos avaliados. Assim como mostrado anteriormente para o sistema com o P3HT, houve um deslocamento parcialmente da

frequência 0,02 Hz para as em  $\sim 0,04$  e  $\sim 0,06$  Hz.

Conforme concluído nos experimentos por Raman, a forte interação que o P3MT tem com o  $\text{TiO}_2$  com o passar do tempo, deve estar modificando os ângulos de fase como observado, indicando que o processo de transferência de carga da condução é polarônica.

Foi observado que após um período de 15 h ocorre a estabilização do radical cátion na matriz polimérica do P3MT, confirmando os resultados observados nos espectros Raman anteriormente.

**Figura 24** – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3MT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 97 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.

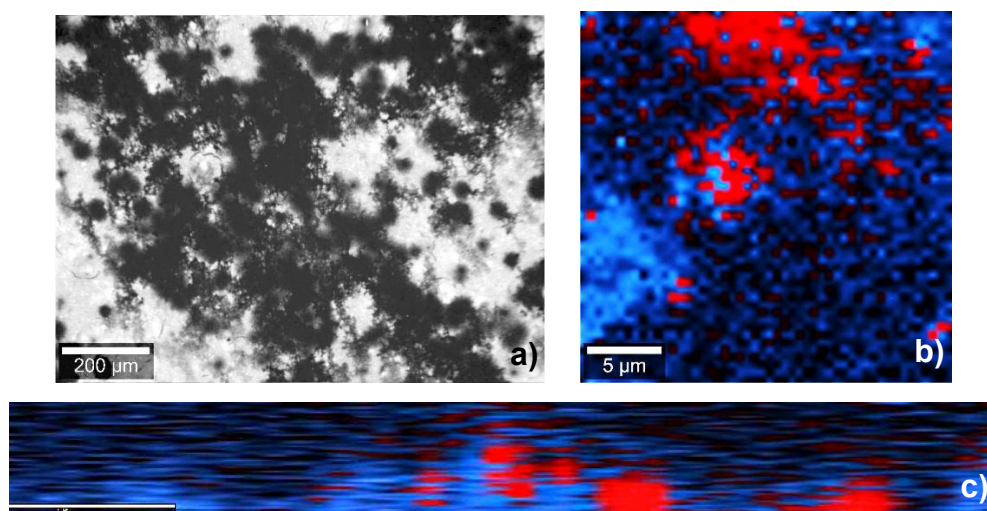


Fonte: o próprio autor.

Considerando a necessidade de verificar a dispersão do filme polimérico sobre a superfície do substrato  $\text{TiO}_2$ , foi obtido a imagem Raman (Figura 25), a partir da imagem obtida do microscópio confocal (imagem real). Foram utilizados os filtros relativos às bandas do  $\text{TiO}_2$  e P3MT em  $1423$  e  $1335$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, para gerar a imagem Raman do filme na área determinada (imagem superfície). Da mesma forma, foi obtido o imageamento da espessura do filme ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3MT, onde foi observado que, aparentemente ocorrem regiões com acúmulo de P3MT na região em azul da Figura 25c, a região em vermelho é o  $\text{TiO}_2$

onde o P3MT não conseguiu incorporar, provavelmente devido à maior concentração de  $\text{TiO}_2$  nessa região. Esses resultados demonstram que o filme de P3MT se incorpora no retículo cristalino do óxido de titânio como discutido anteriormente.

**Figura 25** – Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3MT a) imagem do microscópio confocal, b) imageamento da superfície e c) imageamento da espessura.



Fonte: o próprio autor.

Com o objetivo de modificar o efeito de inclusão dos filmes de P3ATs, que sofrem um rearranjo na estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  após a deposição sobre este material, foram estudados os filmes de P3ATs sobre a interface ITO/ $\text{TiO}_2$ /PDFA, considerando que a PDFA foi anteriormente estudada como uma fase indutora para favorecer a estabilização dos segmentos radical cátion na matriz polimérica do P3ATs (KUBOTA, DE SANTANA, 2021; BENTO, *et al.*, 2015).

Na Figura 26 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/ $\text{TiO}_2$ /PDFA, obtidos em diferentes tempos. Após a síntese e até o período de 97 h, ocorre a predominância das bandas características do radical cátion da PDFA, em  $1202$ ,  $1320$  e  $1530\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação angular C-H, estiramento C-C entre anéis, estiramento C-N, respectivamente. Da mesma forma, a banda alargada característica no anel aromático em  $1607\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C-C do anel aromático da PDFA permanece nos tempos observados (DE SANTANA, *et al.*, 1993).

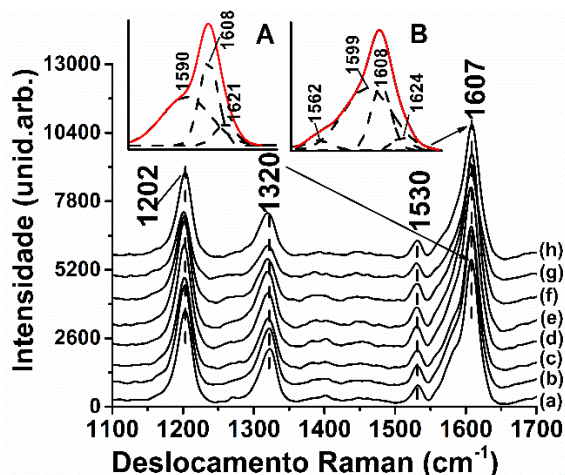
Conforme o estudo de De Santana *et al.*, (1993), os segmentos radical

cátion apresentam uma banda de absorção alargada entre 450-490 nm no espectro UV-Vis, o que permite que o espectro excitado na radiação 532 nm sofra o efeito de intensificação Raman ressonante. Desta forma, as bandas observadas em 1202, 1320 e 1530  $\text{cm}^{-1}$  permanecem intensas no espectro. Neste estudo foi considerado que a banda alargada característica no anel aromático em 1607  $\text{cm}^{-1}$  pode ser deconvoluída e com isto pode ser utilizada para demonstrar a quantidade relativa entre os segmentos dicátion, aromático e radical cátion presentes na matriz polimérica.

Como indicado nos Insertos A e B da Figura 26, foram observados na deconvolução da banda alargada em 1607  $\text{cm}^{-1}$ , do espectro do sistema recém preparado e após 97 h, os segmentos do dicátion, aromático e radical cátion em 1590/1562-1599, 1608 e 1621-1624  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (KUBOTA, DE SANTANA; 2021).

Esses resultados podem ser comparados com o trabalho anterior de Kubota *et al.*, 2021, onde nas mesmas condições de síntese eletroquímica foi realizado o estudo da deposição da PDFA sobre o ITO. Na deconvolução da banda em 1608  $\text{cm}^{-1}$  e após um período de 97 h, há o favorecimento da formação do segmento do radical cátion, ao contrário desse estudo, que foi constatado o favorecimento do segmento dicátion na matriz polimérica do filme, devido a presença de  $\text{TiO}_2$  na interface com a PDFA.

**Figura 26** – Espectro Raman do sistema da ITO/ $\text{TiO}_2$ /PDFA. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 26. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/ $\text{TiO}_2$ /PDFA após A) 0h e B) 97h.

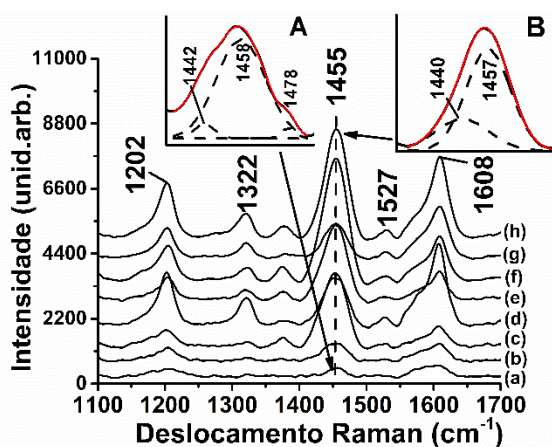


Fonte: o próprio autor.

Na Figura 27 foram apresentados os espectros Raman em diferentes tempos, após a síntese eletroquímica do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3HT, preparados em camadas.

Foi verificado no espectro após a síntese (Figura 27 (a)) as bandas relacionadas ao segmento do radical cátion e aromático da PDFA em 1202, 1322 e 1527 cm<sup>-1</sup> e 1608 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, e a banda alargada e de baixa intensidade em 1455 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento simétrico C=C do anel tiofênico do P3HT. A banda em 1455 cm<sup>-1</sup>, nos diferentes tempos, apresentou algumas variações de frequência e intensidade, e após 97 h se apresentou mais intensa. Para compreender melhor o comportamento da banda em 1455 cm<sup>-1</sup> nesse sistema, foi feita uma deconvolução nessa região. No Inseto A da Figura 26, logo após a deposição, foi observado as frequências relacionadas aos segmentos aromático, dicátion e radical cátion do anel tiofênico em 1442, 1458 e 1478 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, da mesma forma que foi observado no trabalho de Kubota *et al.*, (2021). Estes deslocamentos observados provavelmente ocorrem devido à presença de fortes interações entre as camadas carregadas da PDFA e P3HT em TiO<sub>2</sub>. Após 97 h, a deconvolução (Inseto 26B) apresentou as frequências em 1440 e 1457 cm<sup>-1</sup> relacionadas ao segmento aromático e dicátion do P3HT, respectivamente, comprovando que com o passar do tempo ocorre a estabilização do dicátion e aromático nesse sistema.

**Figura 27** – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3HT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 27. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3HT após A) 0h e B) 97h.

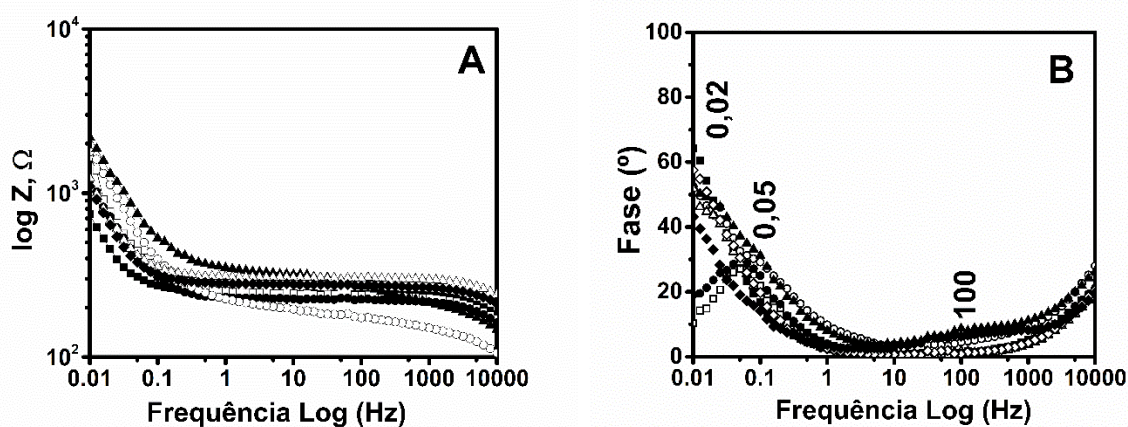


Fonte: o próprio autor.

Na Figura 28 foi apresentado o diagrama Bode-Fase do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3HT, sendo observada a presença de fases em baixa e alta frequências, em torno de ~0,02; ~0,05 e ~100 Hz referente aos processos de transferência de carga na interface.

No trabalho de Kubota *et al.*, (2021), o estudo de EIE com o tempo para o sistema ITO/PDFA/P3HT, demonstrou uma grande instabilidade no tempo avaliado predominando a fase alargada em altas frequências, indicando a estabilidade do segmento dicátion. Nos resultados obtidos com a presença do TiO<sub>2</sub> e PDFA na interface com P3HT, a fase em baixa frequência em ~0,02 Hz, assim como mostrado anteriormente para o sistema com o ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT, se alterna para a em ~0,05 Hz. A interação que o P3HT tem com o TiO<sub>2</sub> com o passar do tempo, modifica o ângulo de fase como observado, indicando que o processo de transferência de carga da condução polarônica pode estar ocorrendo. Mas, também foi observa após 15 h a presença da fase em alta frequência, em 100 Hz, indicando a tendência em estabilizar o segmento dicátion, como observado nos espectros Raman.

**Figura 28** – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3HT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 97 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.



Fonte: o próprio autor.

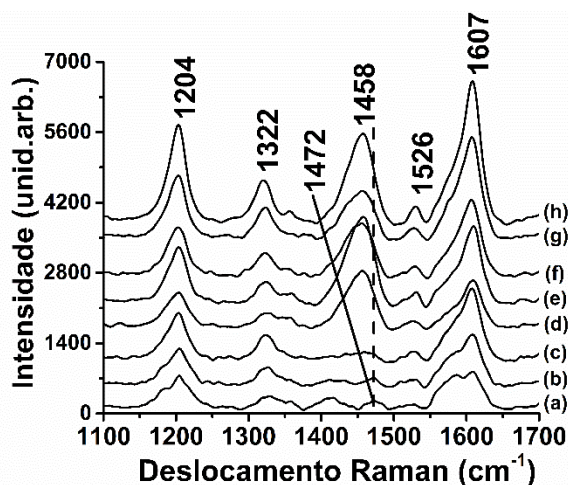
Na Figura 29 foram apresentados os espectros Raman em diferentes

tempos, após a síntese eletroquímica dos sistemas ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3MT, preparados em camadas. Esses resultados podem ser melhor discutidos se comparados com o trabalho anterior de De Lima *et al.*, (2018), onde nas mesmas condições de síntese eletroquímica foi realizado o estudo da deposição do P3MT sobre o ITO. Após a síntese, foram observadas as frequências em 1204, 1322 e 1526 cm<sup>-1</sup> e 1607 cm<sup>-1</sup>, relacionados com os segmentos radical cátion e aromático da PDFA, respectivamente, e a banda em 1472 cm<sup>-1</sup>, característica do radical cátion do anel tiofênico do P3MT.

A partir de 10 h, a banda em 1472 cm<sup>-1</sup> sofre um deslocamento para 1458 cm<sup>-1</sup>, próximo do observado por De Lima *et al.*, (2018), que a partir de 15 h desloca para 1457 cm<sup>-1</sup>.

A presença da banda em 1472 cm<sup>-1</sup> pode ser um indicativo de que os segmentos radical cátion do P3MT não possui uma forte interação com o TiO<sub>2</sub>, como observado para o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT. Por outro lado, esse resultado mostra que o P3MT na interface com o TiO<sub>2</sub> na presença de PDFA não teve um resultado positivo na formação do radical cátion, da mesma forma que observado no trabalho anterior De Lima *et al.*, (2018), onde há o favorecimento do segmento dicátion na matriz polimérica do P3MT, responsável pela banda observada em 1458 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 29** – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3MT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 97 h, na radiação excitante de 532 nm.



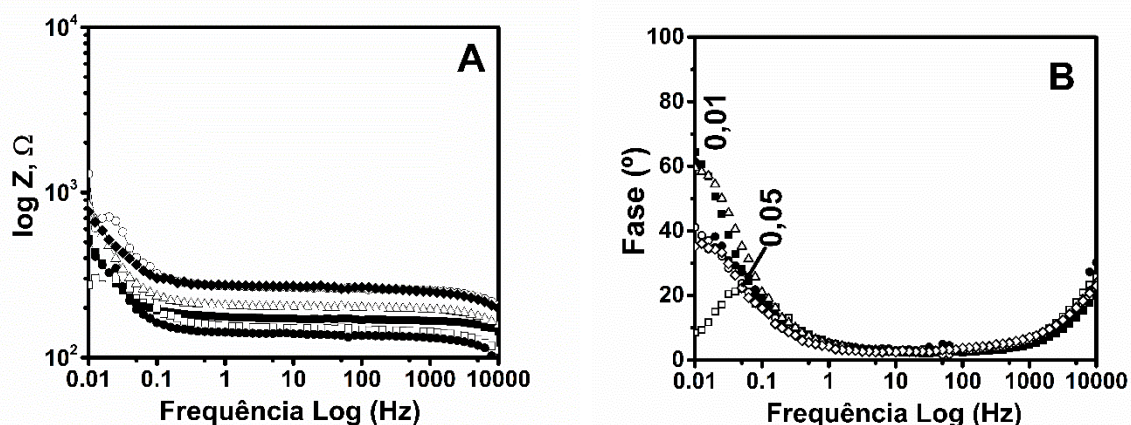
Fonte: o próprio autor.

Na Figura 30 foi apresentado o diagrama Bode-Fase do sistema

ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3MT, sendo observada a presença de fases em baixa frequência, em torno de  $\sim 0,02$  e  $\sim 0,05$  Hz referente aos processos de transferência de carga na interface.

O sistema como um todo demonstrou uma grande instabilidade no tempo avaliado alterando a fase em baixa frequência em  $\sim 0,01$  Hz, com a fase em  $\sim 0,05$  Hz, indicando a dificuldade de estabilização da fase polarônica com a presença de PDFA na interface do P3MT com TiO<sub>2</sub>. Este resultado pode também indicar a tendência em desestabilizar o segmento radical cátion pela presença da PDFA, como observado nos espectros Raman, com a predominância nos espectros das bandas associadas ao dicátion.

**Figura 30** – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PDFA/P3MT em A) traça a magnitude da impedância e B) a mudança de fase. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto) e g) 30 h (losango aberto), após a síntese eletroquímica.



Fonte: o próprio autor.

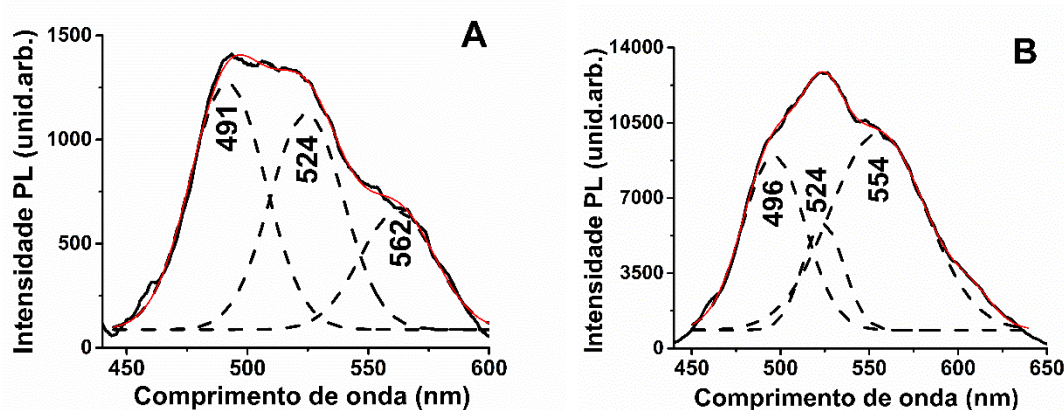
Com o intuito de estudar a emissão associada aos segmentos radical cátion das interfaces poliméricas como preparadas na presença do TiO<sub>2</sub>, foram obtidos os espectros PL destes materiais em baixa temperatura (15 K) após 2h da síntese eletroquímica destes materiais. Após foi comparado estes resultados com o comportamento de emissão observado anteriormente para os P3ATs (Bento *et al.*, 2012), visando comprovar os resultados discutidos por Raman e EIE, em que foram verificadas as interações dos segmentos radical cátion dos P3ATs com o TiO<sub>2</sub>.

Bento *et al.*, (2012) verificou para o sistema Pt/P3MT que o espectro PL a 15 K apresentou uma banda em 476 nm e um ombro em torno de 507 nm, atribuídas às cadeias mistas formadas por segmentos aromáticos e quinônicos [6] e uma banda intensa em 680 nm, somente verificada a baixa temperatura, que foi relacionada ao favorecimento dos segmentos radical cátion na matriz polimérica nesta temperatura em comparação aos espectros PL do sistema Pt/P3MT obtidos na temperatura de nitrogênio (77 K) e a 298 K.

Na Figura 31 foram apresentados os espectros PL a 15 K dos sistemas ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT e ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT nas mesmas condições de excitação e registro dos espectros PL obtidos anteriormente por Bento *et al.*, (2012).

Foram observados nos espectros PL, após a deconvolução da banda alargada obtida, as emissões em 491, 524 e 562 nm para o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT e em 496, 524 e 554 nm para a interface ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT. Comparando os resultados obtidos das interfaces com a presença do TiO<sub>2</sub> com o trabalho de Bento *et al.*, (2012), pode ser inferido que a banda observada em 562 nm para a interface do TiO<sub>2</sub> com P3MT e a banda em 554 nm para as interfaces com P3HT, podem estar relacionadas a emissão do radical cátion. Este resultado comprova que ocorre a interação entre os segmentos radical cátion dos P3ATs com o TiO<sub>2</sub>, considerando a diminuição de intensidade das emissões das bandas relacionadas ao radical cátion e os deslocamentos observados.

**Figura 31** – Espectros PL com a deconvolução, obtidos na temperatura de 15 K para os seguintes sistemas: (a) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT e (b) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT.



Fonte: o próprio autor.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, ÓTICA E ESTRUTURAL DAS INTERFACES CONTENDO P3ATs E PCBM SOBRE ITO/TiO<sub>2</sub>

### 5.2.1 Introdução

Desde meados dos anos 90, os polímeros semicondutores vem sendo atrativos para aplicação na camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos, sendo obtido uma eficiência de conversão de energia de até 7% (SUSANNA, *et al.*, 2011; LIANG, *et al.*, 2010). As pesquisas com os polímeros podem se tornar mais avançadas, com a síntese de novos polímeros semicondutores, ou também pelos estudos das suas composições com materiais híbridos (LAGO, *et al.*, 2023; BRABEC, *et al.*, 2001; AGNALDO, *et al.*, 2006; GOLLU, *et al.*, 2016).

Desta forma, entender o funcionamento da arquitetura desses dispositivos, têm se mostrado importante, uma vez que, a estrutura do dispositivo influencia diretamente no desempenho e estabilidade dessas células, podendo serem convencional ou invertidas. Um dispositivo invertido é mais estável em condições ambientais do que na versão convencional e, devido a isso, têm se preferido a arquitetura invertida (AWADA, *et al.*, 2018).

Para compor a arquitetura invertida desses dispositivos, são geralmente construídas em um substrato de vidro transparente que é revestido com um eletrodo metálico para ser o cátodo (normalmente TiO<sub>2</sub> ou ZnO sobre ITO), polímeros semicondutores para compor a camada ativa e um eletrodo de alta função trabalho para ser o ânodo (prata ou ouro) (LIANG, *et al.*, 2010; ABDALLAOUI, *et al.*, 2020; HAU, *et al.*, 2010; ZHAO, *et al.*, 2010).

Para a caracterização dos materiais e as interfaces formadas no dispositivo, a espectroscopia Raman tem sido uma técnica essencial para analisar as características estruturais, como tamanho do grão e da espessura dos filmes de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (MAMEDOV, 2020; ILIE, *et al.*, 2017) e interações entre as cadeias poliméricas e o TiO<sub>2</sub>, demonstrando ser uma técnica muito versátil e útil. Em estudos anteriores, foi feita a caracterização estrutural por espectroscopia Raman e por EIS de sistemas contendo TiO<sub>2</sub>, P3HT e P3MT para compor a camada ativa gerados em ITO, demonstrando que esses polímeros possuem uma forte interação com o TiO<sub>2</sub>, favorecendo a estabilização do segmento radical cátion na matriz polimérica

dos sistemas gerados (KUBOTA, *et al.*, 2024).

Neste trabalho, foi utilizado as técnicas Raman, Raman confocal e DRX para avaliar como a presença do PCBM interfere na forte interação entre o TiO<sub>2</sub> e os P3ATs e a viabilidade do seu uso em células solares orgânicas invertidas.

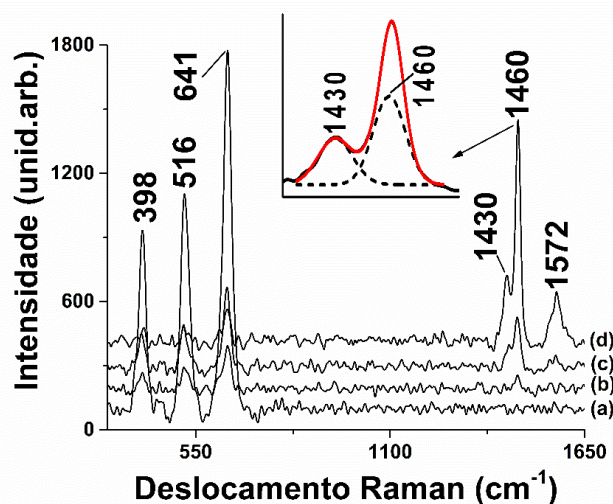
### 5.2.2 Resultados e Discussões

Com o objetivo de monitorar a estabilidade entre os segmentos na forma de anel tiofênico aromático e quinônicos (segmentos radical cátion e dicátion) que compõem a matriz polimérica dos filmes de P3ATs preparados eletroquimicamente, para formar a camada ativa do dispositivo, este estudo avalia o comportamento desses segmentos que podem formar interfaces com o TiO<sub>2</sub> e PCBM para viabilizar a eficiência da célula solar orgânica.

Desta forma, inicialmente foram avaliados por espectroscopia Raman *ex situ*, os sistemas ITO/TiO<sub>2</sub> e ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM em três concentrações de PCBM. Foram selecionadas apenas duas concentrações de PCBM, em 0,5 e 3,5 mg L<sup>-1</sup>, para compor as interfaces dos sistemas ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3HT, ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3MT e ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3OT. Os experimentos com estes sistemas foram necessários, pois pretendeu-se avaliar se ocorre uma mudança na forte interação entre os P3ATs e TiO<sub>2</sub>, verificado em estudo anterior (Kubota, *et al.*, 2024). Para esta análise, foram obtidos os espectros Raman confocal e Raman *ex situ* desses sistemas em diferentes tempos após a síntese eletroquímica.

Na Figura 32 foram apresentados os espectros Raman dos sistemas ITO/TiO<sub>2</sub> e ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM obtidos nas diferentes concentrações de PCBM. No sistema que contém apenas o TiO<sub>2</sub> (Figura 32a) foram observadas três bandas características da forma anatase do TiO<sub>2</sub> (MAMEDOV, 2020; CERVANTES, *et al.*, 2013) em 398, 516 e 641 cm<sup>-1</sup> que também aparecem nos espectros dos sistemas que contém o PCBM, porém em menor intensidade. Nos sistemas contendo PCBM foi observada a banda em 1460 cm<sup>-1</sup> relacionada com a forma mais proeminente do C60 do PCBM (CASTREJÓN-SÁNCHEZ, *et al.*, 2014) e o ombro em 1430 cm<sup>-1</sup>, que pode estar relacionado com a interação entre o PCBM e o TiO<sub>2</sub>, uma vez que a mesma não é verificada na ausência do TiO<sub>2</sub>, o mesmo acontece para a banda em 1572 cm<sup>-1</sup>, que é mais evidente quando se tem uma maior concentração de PCBM.

**Figura 32** – Espectros Raman dos sistemas a) ITO/TiO<sub>2</sub> e ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM nas concentrações de b) 0,5 mg L<sup>-1</sup>, c) 1,0 mg L<sup>-1</sup> e d) 3,5 mg L<sup>-1</sup>, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 32. Espectro Raman deconvoluído do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM na concentração de 3,5 mg L<sup>-1</sup>.



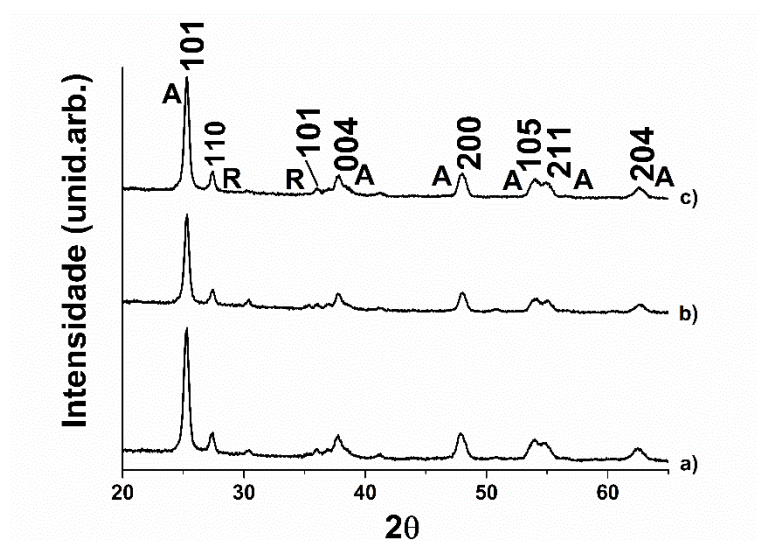
Fonte: o próprio autor.

Como o TiO<sub>2</sub> possui uma rede cristalina com vários sítios vazios, podendo receber e transportar íons com raios pequenos em determinadas condições, foi feita uma análise de DRX com duas concentrações diferentes (0,5 mg L<sup>-1</sup> e 3,5 mg L<sup>-1</sup>) de PCBM sobre TiO<sub>2</sub>, a fim de verificar o comportamento do PCBM no retículo cristalino do TiO<sub>2</sub>, uma vez que, a entrada de um íon na superfície do TiO<sub>2</sub> pode resultar em alterações em suas propriedades ópticas.

Na Figura 33 foram apresentados os difratogramas dos sistemas ITO/TiO<sub>2</sub> e ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM nas concentrações de b) 0,5 mg L<sup>-1</sup> e c) 3,5 mg L<sup>-1</sup>. Foram observados os índices de miller (hkl) mostrando a família de planos cristalinos para cada pico de difração. Os picos 2 $\theta$  que aparecem em 25,3, 37,5, 48, 54,7, 62,4 e 54 correspondem aos índices de miller em (101), (004), (200), (211), (204) e (105) e estão relacionados com a fase anatase do TiO<sub>2</sub> sendo esta a de maior quantidade nas amostras obtidas. Os picos 2 $\theta$  em 27,3 e 35,8 são relacionados com os índices de miller em (110) e (101) e estão relacionados com a fase rutilo do TiO<sub>2</sub> sendo esta a de menor quantidade nos sistemas formados entre PCBM e TiO<sub>2</sub> (KUBOTA, *et al.*, 2024; ILIE, *et al.*, 2017). Considerando que nos difratogramas não foram observados alargamentos dos picos das fases anatase e rutilo do TiO<sub>2</sub> e nenhum deslocamento desses picos, esses resultados comprovam que a presença do PCBM não interfere

na estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>. Esse resultado mostra que as modificações causadas nas interfaces estudadas com a adição dos P3ATs em comparação com o trabalho de Kubota, *et al.*, 2024 se dá devido a interação entre os P3ATs com o PCBM.

**Figura 33** – Difratomogramas dos sistemas em a) ITO/TiO<sub>2</sub> e ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM nas concentrações de b) 0,5 mg L<sup>-1</sup> e c) 3,5 mg L<sup>-1</sup>. A e R referem-se às fases anatase e rutilo do TiO<sub>2</sub>, respectivamente.



Fonte: o próprio autor.

Na Figura 34 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3HT, obtidos em diferentes intervalos de tempo. Após a síntese, foram observadas as bandas pouco intensas referentes ao P3HT em 1375/1372 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento C-C do anel tiofênico, as bandas em 1525/1521 cm<sup>-1</sup> características do estiramento assimétrico C=C, e a banda em torno de 1450/1457 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento C=C simétrico do anel tiofênico (THERÉZIO, *et al.*, 2017; KANEMOTO, *et al.*, 2006). Essa última banda foi utilizada como referência, pois se apresentou sensível a modificações no anel tiofênico associadas as contribuições dos segmentos radical cátion, dicátion e aromático, que podem coexistir na cadeia polimérica dos P3ATs após a síntese eletroquímica (BENTO, *et al.*, 2015; FENG, WANG, 2011; BAIBARAC, *et al.*, 1998). Portanto, a deconvolução desta banda pode favorecer a observação da estabilidade destes segmentos nas diferentes interfaces estudadas.

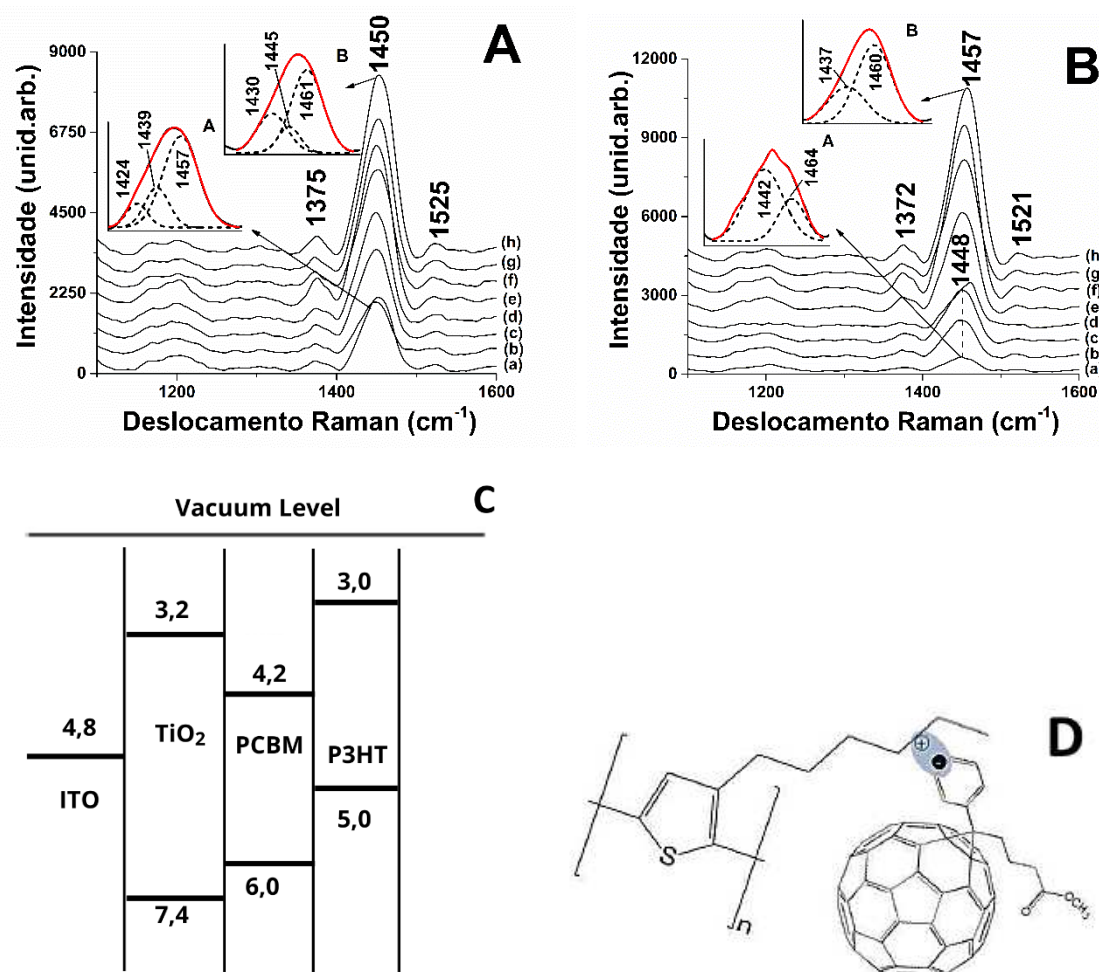
Como indicado nas deconvoluções dos espectros referentes ao sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3HT recém preparado (Insero 34A e 33B da Figura 34A),

pode ser observada a ocorrência das bandas em 1424/1430, 1439/1445 e 1457/1461  $\text{cm}^{-1}$ , associadas aos segmentos do P3HT e do PCBM. As bandas relativas aos segmentos aromáticos e radical cátion foram observadas na mesma região que as características do PCBM (1430 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ ), podendo haver uma sobreposição da contribuição entre as bandas do PCBM e estes segmentos do P3HT. Pode ser considerado que apenas a banda em 1439  $\text{cm}^{-1}$ , que diminuiu de intensidade e deslocou para 1445  $\text{cm}^{-1}$ , indica uma diminuição do segmento dicátion com o tempo após a preparação da interface (BENTO, *et al.*, 2015; KUBOTA, DE SANTANA, 2021).

Nos espectros iniciais da Figura 34B com o tempo, foi observado uma baixa relação sinal/ruído, sendo observado uma banda larga e centrada em 1448  $\text{cm}^{-1}$ . Na deconvolução desta banda foi observado as bandas relativas aos segmentos dicátion do P3HT em 1442  $\text{cm}^{-1}$  e a sobreposição da contribuição entre as bandas do PCBM e dos segmentos radical cátion do P3HT (Insero 34B (A)).

Porém, foi observado que após 10 h (Figura 34B (d)) há um deslocamento evidente da banda em 1448  $\text{cm}^{-1}$  para 1462  $\text{cm}^{-1}$ , e após um período de 96 h esta estabiliza em 1457  $\text{cm}^{-1}$ , com a observação das bandas em 1372 e 1521  $\text{cm}^{-1}$  características do anel tiofênico. Este resultado pode indicar que ocorre um deslocamento do equilíbrio entre os segmentos radical cátion e dicátion em um intervalo de tempo, devido a interface com o PCBM. Esses resultados podem ser comparados com o trabalho anterior de Kubota *et al.*, 2024, onde foi estudado o sistema entre o  $\text{TiO}_2$  e P3HT sem a presença do PCBM e pode ser verificado uma intensificação da banda associada ao radical cátion, após um período de 97 h. Desta forma, pode ser afirmado que o aumento da concentração de PCBM no material está prejudicando a interação entre o  $\text{TiO}_2$  e o material polimérico formado, de forma a desestabilizar os segmentos radical cátion do P3HT, visto que, o diagrama de banda de energia, como ilustrado na Figura 33C, mostra que o filme de óxido modifica a função trabalho do contato do ânodo de 4,8 eV (ITO) para 4,2 eV ( $\text{TiO}_2$ ), o que produz uma fraca força motriz resultante do deslocamento de banda entre a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e o menor nível orbital molecular desocupado do PCBM. Porém, sem a presença do PCBM a diferença de energia entre a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  e a banda de valência do P3HT é menor, resultando assim em uma força motriz mais forte, resultando assim, a uma maior transferência de elétrons do P3HT para o  $\text{TiO}_2$  (ABBASSI, *et al.*, 2021).

**Figura 34** – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3HT nas concentrações de A) 0,5 mg L<sup>-1</sup>; B) 3,5 mg L<sup>-1</sup>. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 34. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3HT após A) 0 h e B) 96 h; C) Diagrama de energia do ITO/ TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3HT para células solares e D) Representação esquemática da ligação entre o P3HT e o PCBM.



**Fonte:** o próprio autor, adaptado de Abbassi (2021, p. 8) e Duarte (2013, p. 11).

Afim de se comparar os comportamentos entre os P3ATs nas interfaces estudadas para compor a camada ativa das OPCs, foram também realizados os estudos para o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3MT.

Na Figura 35 foram apresentados os espectros Raman deste sistema na concentração de PCBM igual a 0,5 mg L<sup>-1</sup>, obtidos em diferentes intervalos de tempo. Após a síntese foram observadas as frequências Raman características do anel tiofênico do P3MT em 1207 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento C-C entre anel, a banda em 1337 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C-C simétrico intra-anel, a banda em

1428  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=C simétrico do anel tiofênico e a banda em 1526  $\text{cm}^{-1}$  característica do estiramento C=C assimétrico do anel tiofênico (LOUARN, *et al.*, 1993).

Esses resultados podem ser comparados com o trabalho anterior de Kubota *et al.*, 2024, onde nas mesmas condições de síntese eletroquímica foi realizado o estudo do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT. Foi observado que a banda em 1423  $\text{cm}^{-1}$  teve um posicionamento não convencional em relação a trabalhos anteriores (BENTO, *et al.*, 2013; LIMA, *et al.*, 2018), devido à forte interação entre os segmentos radical cátion do P3MT e o TiO<sub>2</sub>. Foi possível observar que o mesmo ocorreu para a banda observada na Figura 35A em 1428  $\text{cm}^{-1}$ , que continua tendo um posicionamento não convencional na amostra recém preparada, o que demonstra que, mesmo com a presença do PCBM na composição da matriz polimérica, a interação entre o TiO<sub>2</sub> e os segmentos do radical cátion do P3MT se manteve forte.

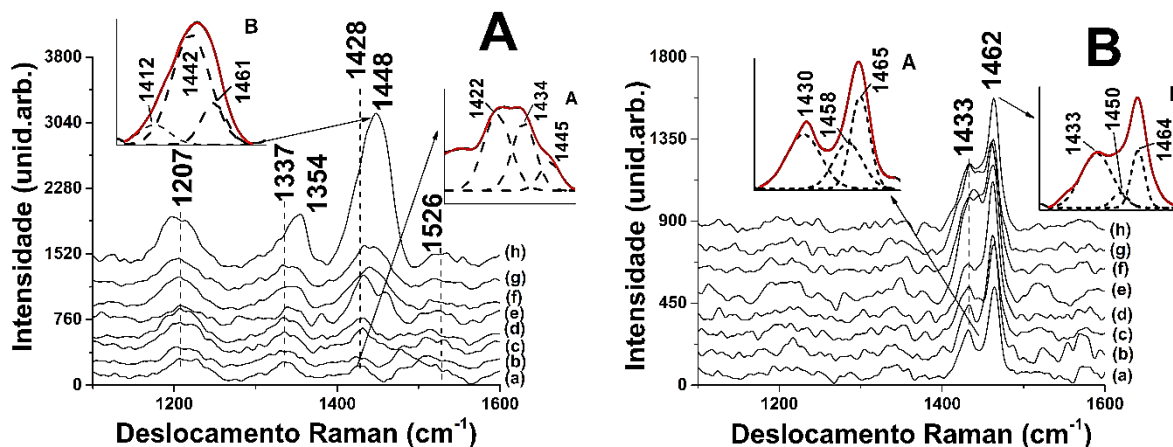
Porém, na Figura 35A(e) foi observado uma alteração significativa no comportamento das bandas observadas na região entre 1430-1460  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente o aparecimento de dois picos, um em 1432  $\text{cm}^{-1}$  e outro em 1460  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que a partir deste tempo de análise os segmentos do radical cátion do P3MT com TiO<sub>2</sub> não apresentam uma interação tão forte como observado nos tempos anteriores, sendo observado a banda em 1460  $\text{cm}^{-1}$  na posição característica deste segmento. Da mesma forma, a banda em 1432  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos segmentos aromáticos do P3MT (BENTO, *et al.*, 2013; LIMA, *et al.*, 2018). Após 96 h a estabilidade entre estes segmentos foi alterada novamente e se observa uma melhor relação sinal/ruído no espectro e a banda em 1448  $\text{cm}^{-1}$  se tornou mais intensa.

No Inserto 35 da Figura 35A pode ser observado com a deconvolução, que a banda referente ao radical cátion (1461  $\text{cm}^{-1}$ ) fica mais intensa após um período de 96 h em relação a banda do dicátion (1445  $\text{cm}^{-1}$ ) na amostra como preparada, indicando o favorecimento desse segmento, mesmo na presença do PCBM. Comparando esse resultado com o obtido no trabalho anterior de Kubota *et al.*, 2024, sem a presença do PCBM, foi verificado o favorecimento do radical cátion devido à forte interação entre o TiO<sub>2</sub> e o P3MT, além disso, também terem sido apresentados os espectros de EIS comprovando os resultados obtidos pela técnica Raman, podendo assim, ser afirmado que a presença do PCBM no material não está prejudicando a forte interação entre o TiO<sub>2</sub> e o material polimérico formado.

Na Figura 35B foram apresentados os espectros Raman do sistema

ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3MT na concentração de PCBM igual a 3,5 mg L<sup>-1</sup>, obtidos em diferentes intervalos de tempo. Nestes espectros foram observadas bandas intensas em 1433 e 1462 cm<sup>-1</sup>, características do PCBM. Foi possível observar as bandas relativas aos segmentos do P3MT somente através da deconvolução (Insertos 35A e B). Após a síntese, a banda observada em 1458 cm<sup>-1</sup> pode indicar a presença dos segmentos radical cátion do P3MT e com o passar do tempo (Insero 35B) as frequências em 1450 cm<sup>-1</sup> pode estar indicando que o segmento dicátion foi estabilizado. Comparando esses resultados com os obtidos em uma menor concentração de PCBM (0,5 mg L<sup>-1</sup>), podemos observar que o aumento da concentração do PCBM prejudica a estabilização do radical cátion e favorece a estabilização do segmento dicátion na interface formada.

**Figura 35** – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3MT nas concentrações de A) 0,5 mg L<sup>-1</sup> e B) 3,5 mg L<sup>-1</sup>. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 35. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3MT após A) 0h e B) 96h.



Fonte: o próprio autor.

Para complementar os estudos dos P3ATs nos sistemas ITO/TiO<sub>2</sub> e ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM, foi também verificado o comportamento dos segmentos de P3OT na presença e na ausência do PCBM, visando analisar as melhores interações entre os P3ATs com o TiO<sub>2</sub> e PCBM na camada ativa dos OPCs.

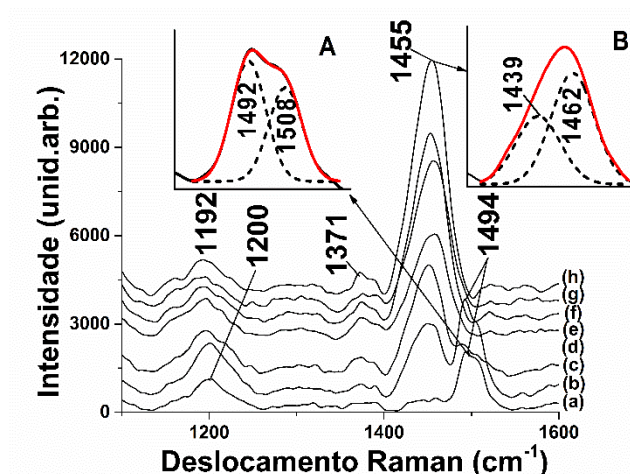
Na Figura 36 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3OT obtidos em diferentes intervalos de tempo. Foram observados no

espectro Raman as frequências características do anel tiofênico do P3OT em 1192/1200  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C-C entre anel, a banda em 1371  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-C do anel e a banda em 1455/1494  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=C assimétrico do anel tiofênico (LOUARN, *et al.*, 1995; NASCIMENTO, *et al.*, 2020).

No espectro como preparado foi observado uma banda larga e pouco intensa em 1455  $\text{cm}^{-1}$  e um posicionamento não convencional da banda em 1494  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente devido à forte interação entre os segmentos radical cátion do P3OT e o  $\text{TiO}_2$ , assim como o estudado para o P3MT (KUBOTA, *et al.*, 2024). Após 1h foi observado a intensificação da banda em 1455  $\text{cm}^{-1}$ , demonstrando um provável aumento dos segmentos dicátion e aromático. Após um período de 10h a banda em 1494  $\text{cm}^{-1}$  desaparece, sendo observado nesta região somente a banda em 1455  $\text{cm}^{-1}$ .

No Inseto 36A da Figura 36 pode ser observado com a deconvolução, que a banda referente ao estiramento C=C assimétrico foi observado em 1508  $\text{cm}^{-1}$ , como normalmente observado (LOUARN, *et al.*, 1995; NASCIMENTO, *et al.*, 2020). Como observado em trabalhos anteriores, esta mesma banda sofre uma intensificação quando ocorre uma maior presença do segmento radical cátion na amostra como preparada (LOUARN, *et al.*, 1993). Desta forma, a maior intensidade desta banda em 1492  $\text{cm}^{-1}$  após a síntese pode indicar a maior presença do segmento radical cátion e a sua forte interação com as partículas de  $\text{TiO}_2$ . Como observado no Inseto 35B, a presença da banda em 1462  $\text{cm}^{-1}$  pode indicar a estabilidade do segmento radical cátion após 96 h, mas que o rearranjo observado com o tempo desestabiliza a interação observada inicialmente com o  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 36** – Espectro Raman do sistema da ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3OT. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm. Inseto 36. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3OT após A) 0h e B) 96h.



Fonte: o próprio autor.

Na Figura 37 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3OT nas concentrações de PCBM iguais a 0,5 mg L<sup>-1</sup> e 3,5 mg L<sup>-1</sup>, obtidos em diferentes intervalos de tempo. Foi observado no espectro Raman a frequência característica do anel tiofênico do P3OT, em 1457/1458 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento C=C simétrico do anel tiofênico e uma banda em 1375/1377 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C-C do anel. Na concentração de 3,5 mg L<sup>-1</sup> também foi observada a banda em 1195 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C-C entre anéis do P3OT (BENTO, *et al.*, 2013).

Nos espectros da Figura 37A foi observado que, após um período de 1h, a banda em torno de 1458 cm<sup>-1</sup> apresentou dois picos, um em torno de 1447 cm<sup>-1</sup> e outro em torno de 1458 cm<sup>-1</sup>, indicando uma instabilidade no espectro. Após 5 h foi novamente estabilizado e se observa a banda em 1458 cm<sup>-1</sup>.

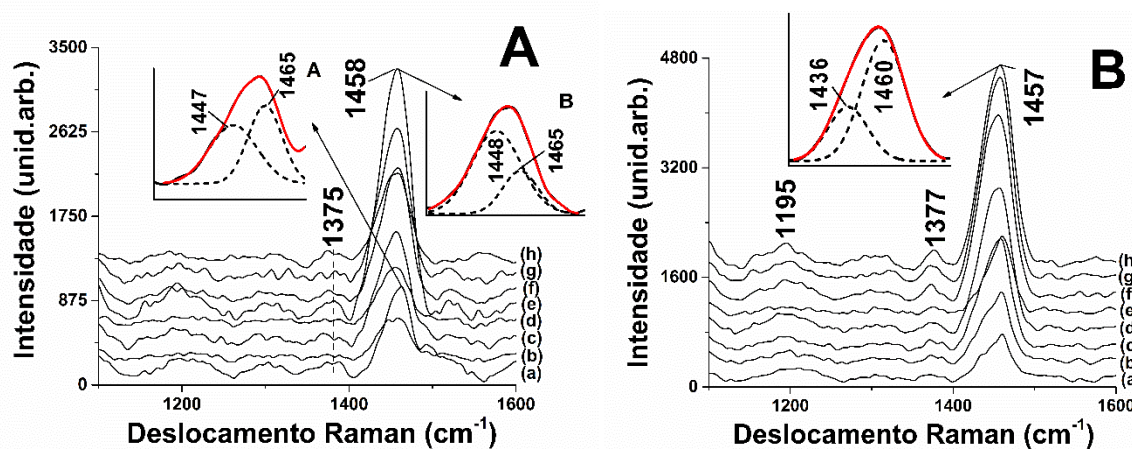
Foi observado no Inseto 37A da Figura 37A, que a deconvolução do espectro após a síntese apresentou as bandas em 1447 e 1465 cm<sup>-1</sup>, que foram relacionadas com os segmentos do dicátion e do radical cátion do P3OT, respectivamente (NASCIMENTO, *et al.*, 2020). Após um período de 96 h foi observado que a intensidade da banda relacionada ao radical cátion diminuiu em relação à banda do dicátion, indicando a estabilização do segmento dicátion na matriz polimérica. Esse resultado demonstra que a presença do PCBM no sistema prejudica a estabilização do radical cátion e favorece a estabilização do segmento dicátion na interface formada.

Nos espectros da Figura 37B foi observado a banda em 1457 cm<sup>-1</sup> durante todos os tempos estudados, mas em 10 h houve o aparecimento de um ombro

em  $1424\text{ cm}^{-1}$  associado a esta banda e que posteriormente desaparece, indicando uma estabilização dos segmentos na matriz polimérica. Também foi possível observar as bandas em  $1377$  e em  $1195\text{ cm}^{-1}$  referentes ao P3OT.

No Inseto 37B da Figura 37B pode ser observado que a deconvolução do espectro após 96 h as bandas em  $1436$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao PCBM. Porém, as bandas relativas aos segmentos do aromático e radical cátion do P3OT podem ser observadas na mesma região que a banda principal ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda secundária ( $1430\text{ cm}^{-1}$ ) do PCBM, podendo haver uma mistura entre o PCBM e estes segmentos do P3OT.

**Figura 37** – Espectro Raman do sistema da ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3OT nas concentrações de A)  $0,5\text{ mg L}^{-1}$  e B)  $3,5\text{ mg L}^{-1}$ . Foi variado o tempo de análise após a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de  $532\text{ nm}$ . Inseto 37. Espectros Raman deconvoluídos do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3OT após A) 0 h e B) 96 h.



Fonte: o próprio autor.

Com o intuito de compreender melhor estes resultados, cabe destacar que o TiO<sub>2</sub> presente como uma mistura de fases anatase e rutilo atua no processo de heterojunção propiciando a transferência eletrônica entre as fases, pois este possui a propriedade de reduzir a taxa de recombinação do par elétron/buraco (BOJINOVA, *et al.*, 2007; SU, *et al.*, 2011). Assim, a composição da camada aceitadora de elétrons é fundamental para promover a separação eficiente das cargas e suprimir a recombinação de cargas interfaciais (WANG, *et al.*, 2014). Mas, quando o TiO<sub>2</sub> é associado à interface com o PCBM, este último claramente afeta a interação dos

P3ATs com o  $\text{TiO}_2$ , desestabilizando os elétrons do radical cátion dos P3ATs e prejudicando a transferência eletrônica entre as fases. Outra possibilidade pode ser pelo fato do PCBM aumentar a área interfacial com o  $\text{TiO}_2$ , aumentando assim a taxa de recombinação de cargas interfaciais (LOHEESWARAN, *et al.*, 2016).

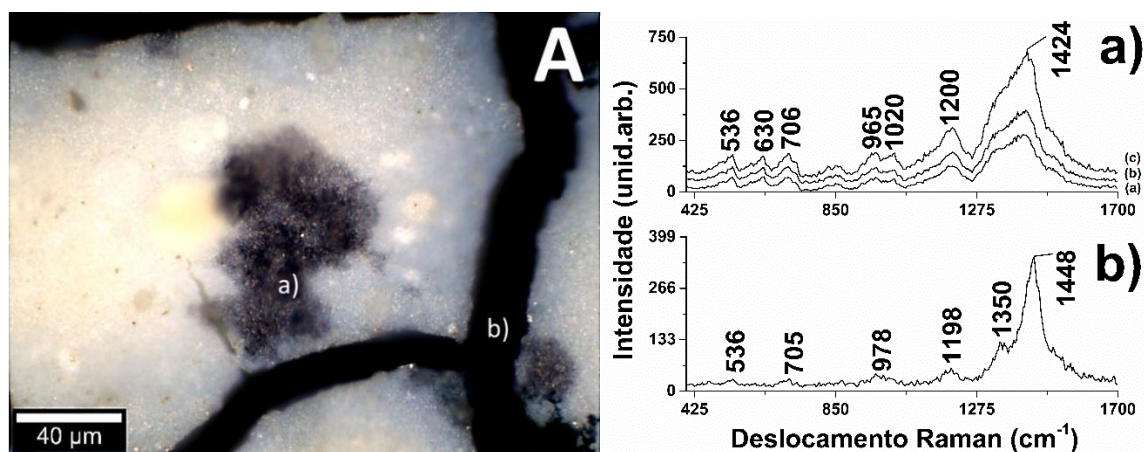
A técnica de Raman Confocal foi utilizada com o objetivo de trazer uma abordagem diferente de entendimento das regiões de interface formada entre o  $\text{TiO}_2$ , PCBM e P3MT ou P3HT ou P3OT, o que possibilitou monitorar as regiões de maior e menor inserção do polímero na matriz cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

Os espectros Raman foram adquiridos em duas regiões da imagem gerada no equipamento confocal (Figura 38A): a) área onde tem a mistura entre o  $\text{TiO}_2$ , PCBM e o P3MT e b) área de maior concentração do P3MT na superfície, como um filme espesso. Na região a) foi realizada a análise em diferentes níveis de profundidade nessa região, possibilitado pelos imageamentos obtidos pela técnica de microscopia confocal.

Nos espectros da Figura 38(a) foi observado a presença das bandas em 1424, 1200, 1020 e 965  $\text{cm}^{-1}$  relativas ao P3MT e em 536, 630 e 706  $\text{cm}^{-1}$  relativas ao  $\text{TiO}_2$  em todos os níveis de profundidade analisados. Os resultados indicam que ocorreu a inserção do filme de P3MT na matriz cristalina do  $\text{TiO}_2$  e o posicionamento não convencional da banda em 1423  $\text{cm}^{-1}$  no espectro, geralmente observado em aproximadamente 1440  $\text{cm}^{-1}$ , foi um indicativo de que o segmento radical cátion do P3MT possui uma grande interação com o  $\text{TiO}_2$  (KUBOTA, *et al.*, 2024). Esta interação, mesmo na presença do PCBM, pode ser observada.

Nos espectros da Figura 38(b) foi observado uma melhor definição da banda característica do P3MT após a síntese, em 1448  $\text{cm}^{-1}$  e uma diminuição na intensidade das bandas relativas ao  $\text{TiO}_2$ . Esses resultados indicam a maior concentração de P3MT nessas regiões do sistema, dificultando constatar as interações entre os materiais.

**Figura 38** – (A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3MT na concentração de 0,5 mg L<sup>-1</sup> e espectros Raman normalizados das regiões a) e b) da imagem obtida.



Fonte: o próprio autor.

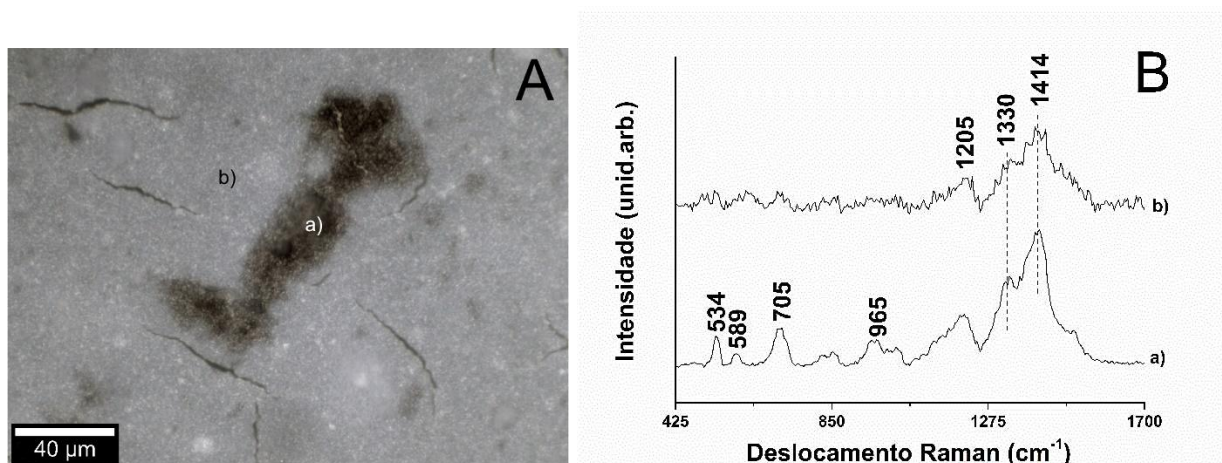
Com o objetivo de compreender melhor, com auxílio da técnica de Raman Confocal, como essas interfaces se comportam espacialmente na ausência do PCBM, foi feito um estudo para monitorar as regiões de maior e menor inserção do polímero (P3MT ou P3HT ou P3OT) na matriz cristalina do TiO<sub>2</sub> sem a presença do PCBM.

Na Figura 39 foram apresentados a imagem Confocal e os espectros Raman adquiridos em duas regiões da imagem: a) área de maior concentração do P3MT e b) área onde se tem a mistura entre o TiO<sub>2</sub> e P3MT, como um filme mais espesso.

Nos espectros da Figura 39B a) foi observado a presença das bandas em 1414, 1330, 1205 e 965 cm<sup>-1</sup> relativas ao P3MT e em 534, 589 e 705 cm<sup>-1</sup> relativas ao TiO<sub>2</sub>. Mas, na região b), devido ao efeito de fluorescência, o espectro apresentou uma baixa relação sinal/ruído.

A frequência observada em 1414 cm<sup>-1</sup> (Figura 39Ba) pode ser um indicativo de que a interação entre o segmento radical cátion do P3MT e TiO<sub>2</sub> ocorreu mais fortemente neste sistema do que na interface contendo PCBM; pois na Figura 38a, a banda do P3MT ocorreu em 1424 cm<sup>-1</sup>, sendo assim um indicativo que na presença do PCBM ocorre uma concorrência pelos elétrons livres disponibilizados pelo segmento radical cátion.

**Figura 39** – A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT e B) espectros Raman normalizados das regiões a e b da imagem obtida.

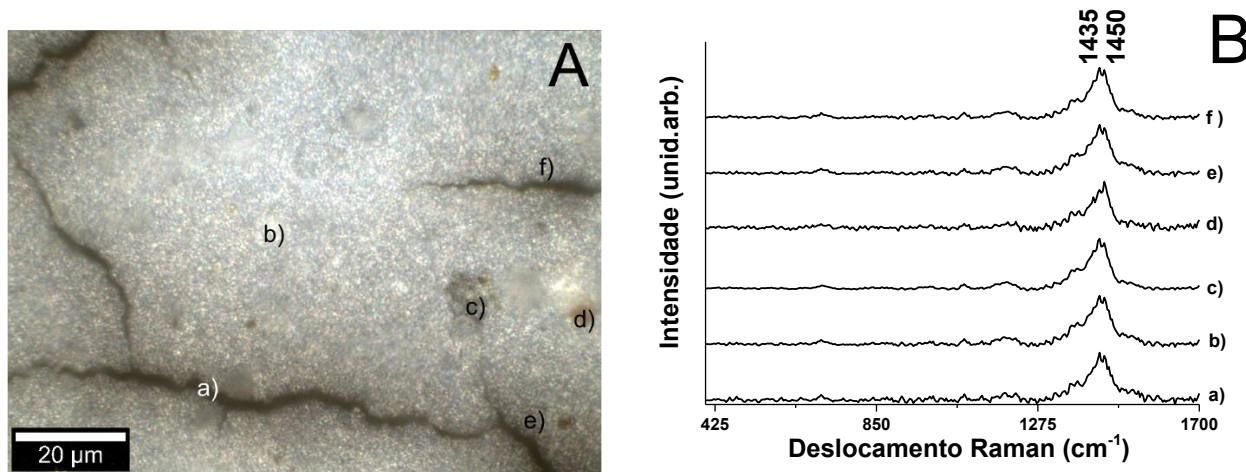


Fonte: o próprio autor.

Na Figura 40 foram apresentados a imagem Confocal e os espectros Raman adquiridos em seis regiões distintas a fim de estudar as variações em cada região da imagem confocal (Figura 40A): a) uma área de rachadura onde há uma maior concentração de P3HT, b) área de maior concentração do TiO<sub>2</sub>, c) área de maior aglomerado de P3HT, d) área de maior aglomerado de PCBM, e) área de mistura entre TiO<sub>2</sub>, PCBM e o P3HT e f) área de mistura entre o TiO<sub>2</sub> e P3HT.

Na Figura 40B foram observadas no espectro Raman as bandas em 1435 e 1450 cm<sup>-1</sup> relativas ao PCBM e P3HT, respectivamente. Devido a fraca relação sinal/ruído, em todas as regiões estudadas foi possível observar espectros semelhantes, quando não há excesso de PCBM, indicando assim certa homogeneidade na interação entre o TiO<sub>2</sub> e P3HT. Porém, na região d), quando há excesso de PCBM, há uma alteração no espectro, indicando que o PCBM interfere de forma negativa na forte interação entre o TiO<sub>2</sub> e o P3HT.

**Figura 40** – A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3HT na concentração de 0,5 mg L<sup>-1</sup> e B) espectros Raman normalizados das regiões a-f da imagem obtida.

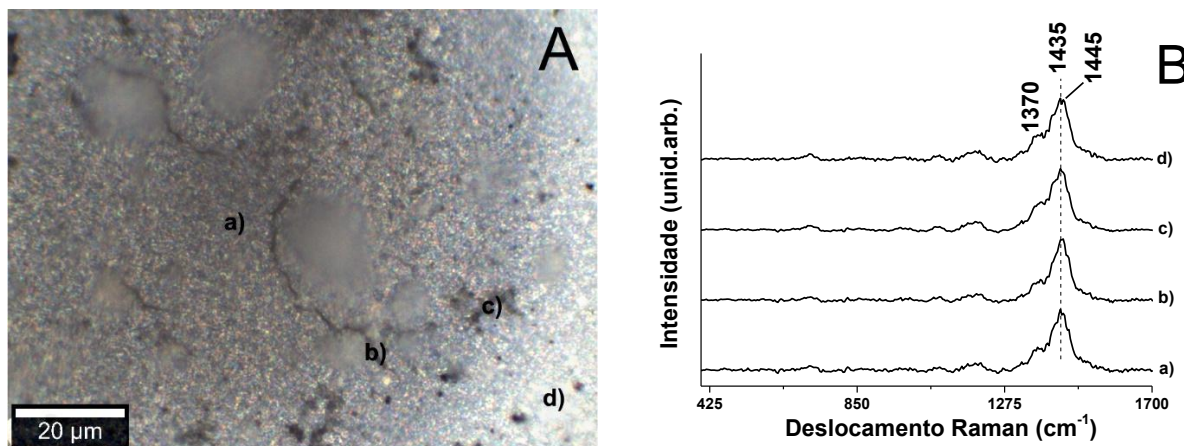


Fonte: o próprio autor.

Na Figura 41 foram apresentados a imagem Confocal e os espectros Raman adquiridos em quatro regiões distintas a fim de estudar as variações em cada região da imagem confocal (Figura 41A): a) área de mistura entre TiO<sub>2</sub> e P3HT, b) área de rachadura onde há maior concentração de P3HT, c) área de maior aglomerado de P3HT e d) área de maior concentração do TiO<sub>2</sub>.

Nos espectros Raman da Figura 41B foi possível observar as bandas características do P3HT, indicando que esse sistema apresenta certa homogeneidade na interação entre o TiO<sub>2</sub> e P3HT, na ausência de PCBM.

**Figura 41** – A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT e B) espectros Raman normalizados das regiões a-d da imagem obtida.

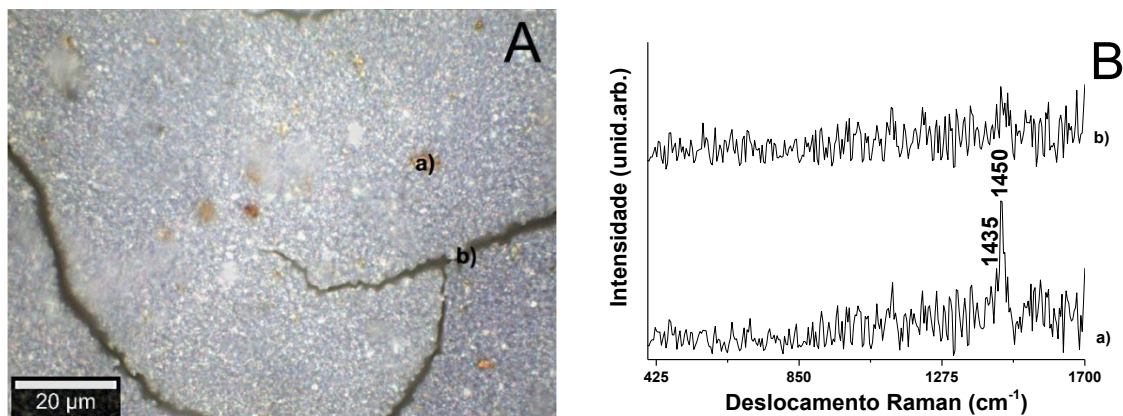


Fonte: o próprio autor.

Na Figura 42 foram apresentados a imagem Confocal e os espectros Raman adquiridos em duas regiões distintas a fim de estudar as variações em cada região da imagem confocal (Figura 42A): a) área de maior aglomerado de PCBM e b) área de rachadura onde há maior concentração de P3OT.

Devido a fraca relação sinal/ruído, pelos espectros Raman foi possível observar somente a banda do P3OT em  $1450\text{ cm}^{-1}$  (Figura 42B(a)), mesmo na região onde há aglomerado de PCBM. No espectro Raman da Figura 42B(b), onde há maior concentração de P3OT, não foi possível observar as bandas relativas ao P3OT e PCBM devido ao efeito de fluorescência que a amostra apresenta devido ao laser utilizado.

**Figura 42** – A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3OT na concentração de 0,5 mg L<sup>-1</sup> e (B) espectros Raman normalizados das regiões a e b da imagem obtida.

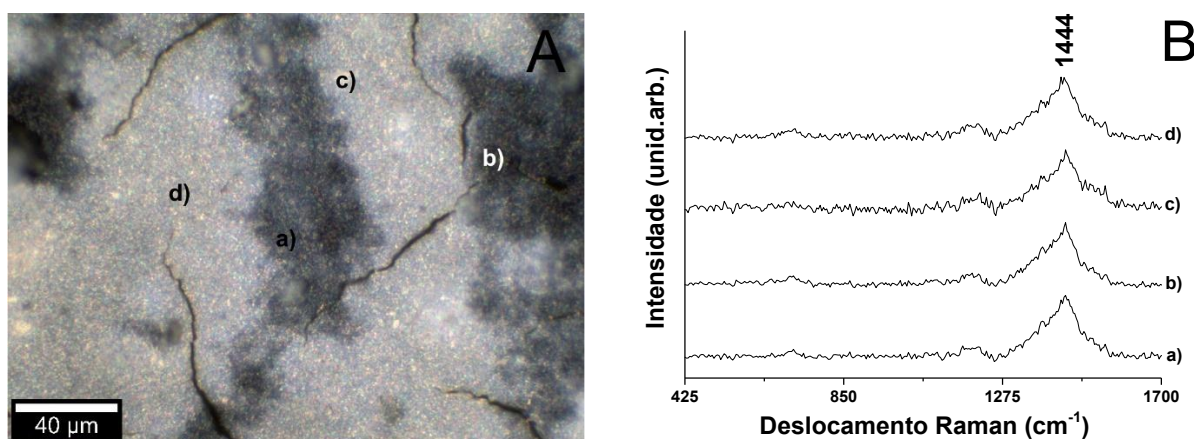


Fonte: o próprio autor.

Na Figura 43 foram apresentados a imagem Confocal e os espectros Raman adquiridos em quatro regiões distintas a fim de estudar as variações em cada região da imagem confocal (Figura 43A): a-b) área de maior aglomeração de P3OT, c) área de maior concentração do TiO<sub>2</sub> e d) área de mistura entre TiO<sub>2</sub> e P3OT.

Nos espectros Raman da Figura 43B foi possível observar a banda característica do P3OT em todas as regiões do sistema, indicando que esse sistema apresenta certa homogeneidade na interação entre o TiO<sub>2</sub> e P3OT.

**Figura 43** – A) Imagem Raman obtida do microscópio confocal do filme ITO/TiO<sub>2</sub>/P3OT e B) espectros Raman normalizados das regiões a-d da imagem obtida.



Fonte: o próprio autor.

### 5.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E ESTRUTURAL DO POLI(3-METILTIOFENO) EM DIFERENTES INTERFACES: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

#### 5.3.1 Introdução

Polímeros semicondutores ( $\pi$  conjugados) têm atraído pesquisas com maior interesse tecnológico, devido as suas propriedades químicas, ópticas e elétricas, pois são materiais promissores para as aplicações em dispositivos orgânicos avançados, tais como células solares, transistores, sensores e supercapacitores, sendo este último de grande interesse nos últimos anos (KOJIMA, *et al.*, 2023; CHO, *et al.*, 2023; ZHU, PENG, 2023; ZHAO, *et al.*, 2024; HONG, *et al.*, 2024; SAHIN, *et al.*, 2022; XAVIER, 2024; GANESAN, XAVIER, 2024). Dada à relação entre as estruturas possíveis dos polímeros  $\pi$  conjugados e as várias propriedades observadas, faz-se necessário compreender melhor as variáveis experimentais de preparado destes, pois permite um controle estrutural dos filmes poliméricos com propriedades bem definidas. Ou seja, a estabilização de estruturas polarônicas (radical cátion) e bipolarônicas (dicátion) nos polímeros semicondutores, como no caso da polianilina, polibenzidina, politiofeno e seus derivados, entre outros, apresentam papel fundamental no desenvolvimento de materiais com potenciais aplicações (KOJIMA, *et al.*, 2023; CHO, *et al.*, 2023; ZHU, PENG, 2023; YOON, *et al.*, 2011; STEJSKAL, *et al.*, 1996; MONKMAN, *et al.*, 1989; PAUL, *et al.*, 1985; ICHIKAWA, *et al.*, 2022; DO NASCIMENTO, PRADIE, 2021; ABUTAHA, *et al.*, 2023).

O politiofeno e seus derivados têm se destacado devido às suas características como estabilidade ambiental, alta condutividade elétrica, baixo custo, carga/descarga rápida, alta capacitância e estabilidade na forma oxidada (VIJETH, *et al.*, 2019; GNANAKAN, *et al.*, 2009; HÜR, *et al.*, 2013). No entanto, a baixa estabilidade do politiofeno e seus derivados em processos cíclicos de carga-descarga tem sido uma desvantagem na aplicação como materiais ativos para supercapacitores. Deste modo, surge a necessidade de estudos mais aprofundados, visando compreender as variáveis experimentais envolvidas no preparo e estabilização de interfaces contendo estes materiais frente aos processos redox cíclicos (HÜR, *et al.*, 2013).

Este trabalho teve como maior objetivo um estudo sistemático da

interface ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT, principalmente visando aprimorar o conhecimento estrutural e elétrico deste sistema em relação aos estudos observados na literatura, para favorecer o desenvolvimento de aplicação em diversos materiais. Desta forma, as propriedades eletroquímicas dos filmes gerados foram analisadas através dos estudos por espectroscopia Raman *ex situ* e complementados os resultados pela caracterização dos segmentos radical cátion e dicátion na matriz polimérica do sistema estudado.

### 5.3.2 Resultados e Discussões

Para alcançar os objetivos de tornar o sistema atraente para outras aplicações além das células solares, foi inicialmente monitorado a estabilidade entre os segmentos radical cátion e dicátion no sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT, onde o CSA pode agir como um dopante secundário (SHANBOGH, *et al.*, 2024; VIJETH, *et al.*, 2019) das espécies oxidadas que compõem a matriz polimérica, uma vez que a condutividade do P3MT eletropolimerizado pode ser alterada variando o estado dopado ou desdopado do filme polimérico, promovendo diferentes estágios de oxidação em sua matriz polimérica. Além disso, a dopagem e a desdopagem nesses dispositivos baseados em polímeros condutores podem apresentar propriedades interessantes, como resistência diferencial negativa (NDR) com alta razão de corrente pico-vale (PVCR) e características de memristor (SHANBOGH, *et al.*, 2024).

Desta forma, o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT foi caracterizado por espectroscopia Raman *ex situ* em diferentes tempos após a síntese eletroquímica. Estes experimentos foram necessários, pois pretendeu-se avaliar se ocorre alguma mudança na forte interação entre os P3ATs e TiO<sub>2</sub> na presença de um dopante, verificado em estudo anterior (KUBOTA, DE SANTANA, 2024).

Na Figura 44 foram apresentados os espectros Raman do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT em diferentes intervalos de tempo. Após a síntese eletroquímica sobre o eletrodo de ITO foram observadas as bandas características do P3MT, como atribuído anteriormente na Figura 23.

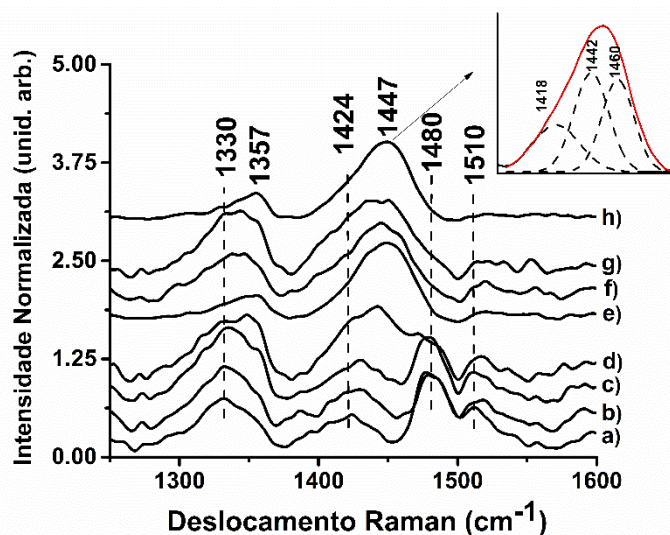
Esses resultados podem ser comparados com os resultados obtidos anteriormente, onde nas mesmas condições de síntese eletroquímica foi realizado o estudo do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT, em que a banda posicionada em 1423 cm<sup>-1</sup> demonstrou uma forte interação entre o TiO<sub>2</sub> e os segmentos do radical cátion do

P3MT na amostra recém preparada e continuou sendo observada no espectro por até 10 h. No entanto, para o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT (Figura 44(a)) essa banda foi observada com baixa intensidade e além dela, foi verificado o aparecimento da banda em 1480 cm<sup>-1</sup> relativa ao segmento do radical cátion com uma maior intensidade. Este comportamento demonstrou que a presença do dopante interfere na interação entre o TiO<sub>2</sub> e o P3MT.

Mas, a partir de 15h (Figura 44(e)) ocorreu uma alteração significativa no espectro devido ao desdopamento natural do P3MT, sendo observadas alterações na região entre 1390-1550 cm<sup>-1</sup>. Foi verificado o desaparecimento das bandas em 1480 e 1510 cm<sup>-1</sup> e a presença de uma banda alargada e posicionada em 1447 cm<sup>-1</sup>. Isto indicou uma mudança no equilíbrio entre os segmentos radical cátion e dicátion com o tempo, sendo a banda em 1447 cm<sup>-1</sup> característica do segmento dicátion.

Foi verificado após 96 h no espectro as bandas do P3MT em suas frequências características, confirmado a estabilidade entre seus segmentos. Esta estabilidade entre os segmentos pode ser melhor verificada no Inseto da Figura 44, com a deconvolução da banda centrada em 1447 cm<sup>-1</sup>. Neste tempo, foi constatado um equilíbrio entre os segmentos quinônicos, em que a frequência referente ao segmento radical cátion em 1460 cm<sup>-1</sup> ficou com a mesma intensidade da banda relacionado ao segmento do dicátion em 1442 cm<sup>-1</sup> (KUBOTA, DE SANTANA, 2024). Desta forma, a ação do dopante pode ser justificada devido ocupar e estabilizar os sítios carregados na cadeia polimérica, através da interação coulômbica (LOUARN, *et al.*, 1993. Assim se constatou que a intensidade dessas bandas foi maior que a intensidade da banda referente ao segmento aromático (1418 cm<sup>-1</sup>), o que torna esse resultado favorável para filmes que precisam ser química e eletricamente estáveis (SHANBOGH, *et al.*, 2024).

**Figura 44** – Espectros Raman do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT obtidos em diferentes tempos de análise: a) 0 h, b) 1 h, c) 5 h, d) 10 h, e) 15 h, f) 24 h, g) 30 h e h) 96 h, na radiação excitante de 532 nm e Inseto 44) deconvolução da banda em 1447 cm<sup>-1</sup>.



Fonte: o próprio autor.

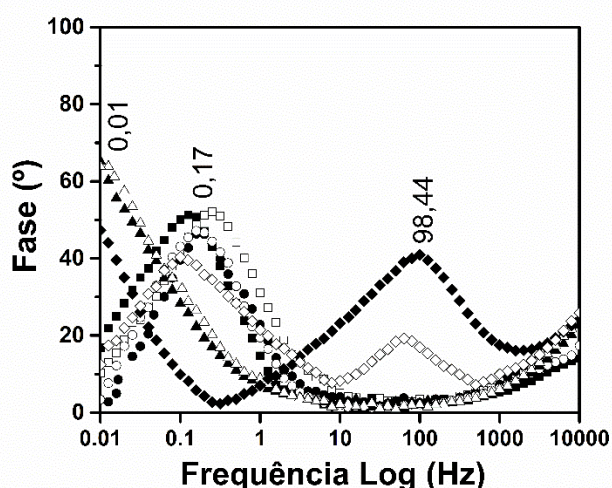
Para complementar os resultados obtidos a partir da técnica de espectroscopia Raman, foram apresentados os diagramas de Bode-Fase, construídos através dos dados obtidos por EIE do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT em 0,100 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>-ACN. As medidas de EIE foram realizadas em potencial de circuito aberto (OCP) e acompanhadas com a mesma variação de tempo observado nos espectros Raman após o preparo do filme sobre o eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub>.

Na seção 5.1, o estudo de EIE com o tempo demonstrou que durante o período estudado ocorrem três fases em baixa frequência, indicando a estabilidade do segmento radical cátion.

Na Figura 45 foram apresentados os diagramas de Bode-Fase do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT e foram observadas a presença de três fases, duas em baixa frequência e uma em alta frequência, em ~0,01, ~0,17 e ~98,44 Hz, referente aos segmentos radical cátion e dicátion, respectivamente. Foi observado que até um período de 10h há um deslocamento não convencional do segmento radical cátion em ~0,17 Hz, isso pode estar acontecendo devido à presença do ácido na matriz polimérica do sistema. Nos períodos de 15 e 24 h há a presença majoritária do segmento radical cátion e após o período de 30 h há o aparecimento da frequência

relativa ao segmento dicátion, confirmando assim, os resultados observados nos espectros Raman anteriormente. Esse resultado também pode ser comparado com os resultados obtidos no trabalho de KOENIG, *et al.*, 2025, onde em potenciais maiores verificou-se a presença das duas espécies (segmentos radical cátion e dicátion) na matriz polimérica, indicando que com o passar o tempo, a estabilização desses segmentos foi alcançada.

**Figura 45** – Diagrama Bode-Fase gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT, a temperatura constante de 22 °C. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado fechado), b) 1 h (quadrado aberto), c) 5 h (círculo fechado), d) 10 h (círculo aberto), e) 15 h (triângulo fechado), f) 24 h (triângulo aberto), g) 30 h (losango aberto) e h) 96 h (losango fechado), após a síntese eletroquímica.



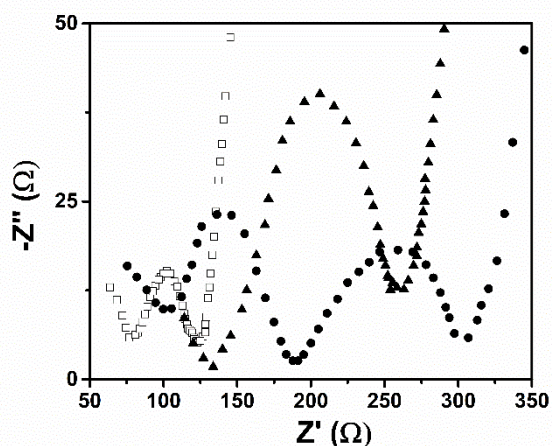
Fonte: o próprio autor.

Na Figura 46 foram apresentados os diagramas de Nyquist obtidos para o sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT em 0,100 mol L<sup>-1</sup> de LiClO<sub>4</sub>·ACN. As medidas de EIE foram realizadas em OCP e com variação de tempo de 0, 15 e 96 h após o preparo do filme sobre o eletrodo de ITO/TiO<sub>2</sub>. Foi observado nos diagramas da Figura 45 no tempo de 0h um semicírculo referente a presença do segmento radical cátion, com uma resistência a transferência de carga (RCT) de 25,99 Ω cm<sup>2</sup>, e uma matriz polimérica menos resistiva. Entretanto, após 15h ocorreu um aumento equivalente ao dobro da resistência observada anteriormente (RCT de 62,80 Ω cm<sup>2</sup>) indicando um aumento dos segmentos dicátion na matriz polimérica.

No diagrama, para o tempo de 96 h, foram observados dois semicírculos com RCT de 34,14 e 84,80  $\Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente, correspondentes aos segmentos radical cátion e dicátion na matriz polimérica indicando um equilíbrio entre os segmentos radical cátion e dicátion, após este período e a presença de espécies mais oxidadas demonstra que a condutividade do P3MT foi aumentada.

Esses resultados podem ser comparados com os obtidos no trabalho de KOENIG, *et al.*, 2025, onde nos potenciais de 0,85; 1,05; 1,15 e 1,25 V, foi observado o mesmo comportamento para o tempo de 0, 15 e 96 h, respectivamente.

**Figura 46** – Diagramas de Nyquist gerados em potencial de circuito aberto do sistema ITO/TiO<sub>2</sub>@CSA/P3MT, a temperatura constante de 22 °C. Foi variado o tempo de análise após a) 0 h (quadrado aberto), b) 15 h (triângulo fechado) e c) 96 h (círculo fechado), após a síntese eletroquímica.



Fonte: o próprio autor.

## 6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi possível verificar o comportamento dos diferentes sistemas estudados na presença do  $\text{TiO}_2$  e como os compostos envolvidos se comportam ao longo do tempo nas interfaces previamente preparadas. Pôde ser avaliado que a presença do  $\text{TiO}_2$  possui uma forte interação entre os P3ATs fazendo com que o segmento do radical cátion seja estabilizado na matriz polimérica do P3MT e P3HT, tendo bons resultados nos tempos avaliados após a síntese.

Com os resultados das medidas de EIS e Raman para os sistemas estudados foi possível monitorar os segmentos presentes nestes sistemas. A interface que mais se apresentou favorável à estabilização do segmento radical cátion foi formado pelo sistema ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3MT, pois foi a que interagiu mais fortemente com o  $\text{TiO}_2$  incorporando-se em sua estrutura cristalina, além de ter tido um resultado inédito e não avaliado em outros trabalhos. Foi observado que ocorre a estabilização do radical cátion na matriz polimérica, mesmo após um período de 97 h. Nos sistemas contendo a PDFA, foi observado que esta desestabiliza a interação entre o  $\text{TiO}_2$  e os P3ATs, desfavorecendo a presença dos segmentos radical cátion na interface da camada ativa. Além disso, os resultados de PL complementaram os resultados observados pelas técnicas Raman e EIS, favorecendo o reconhecimento sobre a interação entre os segmentos radical cátion e o  $\text{TiO}_2$ .

Também foi possível compreender como o PCBM interfere nos sistemas contendo  $\text{TiO}_2$  e P3ATs. Podendo ser avaliado que o aumento da concentração do PCBM prejudica a estabilização do radical cátion e favorece a estabilização do segmento dicátion na interface formada, interferindo assim, de forma negativa na forte interação entre os P3ATs e o  $\text{TiO}_2$ . Considerando a composição do  $\text{TiO}_2$  utilizado na interface com os P3ATs, pode ser inferido que o processo de heterojunção está promovendo a separação eficiente das cargas e suprimindo a recombinação de cargas interfaciais. Mas, a presença do PCBM afeta esse processo, principalmente pela desestabilização dos segmentos radical cátion dos P3ATs. Esses resultados foram complementados por DRX, onde foi constatado que o PCBM não interfere na estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ .

Com os resultados das medidas da técnica de Raman Confocal para os sistemas estudados foi possível observar a homogeneidade dos filmes mesmo na presença do PCBM, além de permitir uma análise mais detalhada no comportamento

da deposição dos filmes.

Já os resultados envolvendo o P3MT na interface com  $\text{TiO}_2$  impregnado com CSA também favoreceu inicialmente a maior estabilização do radical cátion, considerando estudos prévios e pode ser comparado com o comportamento observado na interface ITO/P3MT. Entretanto, foi observado que com o tempo há a estabilização dos segmentos radical cátion e dicátion, resultando uma mesma proporção de segmentos na interface formada.

Dessa forma, considera-se que as interfaces estudadas nesse trabalho sejam promissoras para a formação da camada ativa de células solares orgânicas invertidas, uma vez que, a interface contendo o P3MT com o  $\text{TiO}_2$  estabiliza o radical cátion, mesmo após um período de 97h.

## 7 BIBLIOGRAFIA

ABDALLAOUI, M.; SENGOUGA, N.; CHALA, A.; MEFTAH, A. F.; MEFTAH, A. M. Comparative study of conventional and inverted P3HT: PCBM organic solar cell. *Opt. Mater.*, v. 105, p. 109916, 2020.

ABBASSI, F.; MBAREK, M.; ALMONEEF, M.; ALIM, K. Photophysical Properties of the PVK-MEH-PPV/PCBM Composite for Organic Solar Cells Application: Synthesis, Characterization and Computational Study. *Polymers*, v. 13, n. 17, p. 2902, 2021.

ABUTAHA, A.; CHELLAPPAN, V.; KUMAR, P.; HIPPALGAONKAR, K. Linking polaron signatures to charge transport in doped thiophene polymers, *ACS Appl. Energy Mater.*, v. 6, p. 3960-3969, 2023.

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante. *Rev. Bras. De Ensino de Fis.*, v. 28, p. 77-84, 2006.

ATHAWALE, A. A.; DEORE, B. A.; CHABUKSWAR, V. V. Studies on poly(diphenylamine) synthesized electrochemically in nonaqueous media. *Materials Chemistry and Physics, India*, v. 1, n. 58, p. 94-100, February 1999.

ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 6.ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.

AWADA, H.; MATTANA, G.; TOURNEBIZE, A.; RODRIGUEZ, L.; FLAHAUT, D.; VELLUTINI, L.; LARTIGAU-DAGRON, C.; BILLON, L.; BOUSQUET, A.; CHAMBON, S. Surface engineering of ITO electrode with a functional polymer for PEDOT:PSS-free organic solar cells *Org. Elec.*, v. 57, p. 186-193, 2018.

BAIBARAC, M.; LAPKOWSKI, M.; PRON, A.; LEFRANT, S.; BALTOG, I. SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 29, n. 9, p. 825-832, 1998.

BATISTA, A. D.; RENZI, W.; DUARTE, J. L.; DE SANTANA, H. Structural Stability and Optical Studies of Poly(3-hexylthiophene) in an ITO/PEDOT:PSS/P3HT Interface. *J. Electron. Mater.*, v. 47, p. 6403–6410, 2018.

BATISTA, A. D.; RENZI, W.; FERNANDES, R. V.; LAURETO, E.; DUARTE, J. L.; DE SANTANA, H. Effects of Au/PEDOT:PSS/P3HT interface morphology on the electrical

and optical properties of poly(3-hexylthiophene). *J. Eletron. Mat.*, v. 48, n. 9, p. 6008-6017, 2019.

BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; CERVANTES, T. N. M.; FERNANDES, R. V.; DI MAURO, E.; LAURETO, E.; DA SILVA, M. A. T.; DUARTE, J. L.; DIAS, I. F. L.; DE SANTANA, H. Optical and electrical characteristics of poly(3-alkylthiophene) and polydiphenylamine copolymers: Applications in light-emitting devices. *Synth. Met.*, v. 162, p. 2433–2442, 2012.

BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; CERVANTES, T. N. M.; DE ALMEIDA, C. O.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Complementary study on the electrical and structural properties of poly(3-alkylthiophene) and its copolymers synthesized on ITO by electrochemical impedance and Raman spectroscopy *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, v. 26, p. 149–161, 2015.

BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; RODRIGUES, P. R. P.; MOORE, G. J.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Poly(3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, v. 24, p. 4732–4738, 2013.

BENTO, D. C.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. Structural stability and improved properties of poly(3-alkylthiophenes) synthesized in an acid medium. *J Mater Sci: Mater Electron.*, v. 27, p. 5371-5382, 2016.

BENTO, D. C. Correlação entre estrutura e propriedades dos homo e copolímeros dos poli(3-alkiltiofenos) para aplicação em dispositivos orgânicos. 2017. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

BIN, H.; XINYI, Z.; XURONG, X.; WENBIN, Z.; SHAOJUN, D. Doping Effects on the polymer-chain structure of poly(3-methylthiophene). *J. Lumin.* v. 53, p. 546 – 548, 1992.

BOGDANOV, D.; FARFAN, J.; SADOVSKAIA, K.; AGHAHOSSEINI, A.; CHILD, M.; GULAGI, A.; OYEWO, A. S.; BARBOSA, L. S. N. S.; BREYER, C. Radical

transformation pathway towards sustainable electricity via evolutionary steps. *Nature Communications*, v. 10, p. 1077, 2019.

BOJINOVA, A.; KRALCHEVSKA, R.; POULIOS, I.; DUSHKIN, C. Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry, *Mater. Chem. Phys.*, v. 106, p. 187-192, 2007.

BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, v. 11, p. 15-26, 2001.

BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v. 347, p. 539, 1990.

CAI, W.; GONG, X.; CAO, Y. Polymer solar cells: recent development and possible routes for improvement in the performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, v. 94, p. 114-127, 2010.

CASTREJÓN-SÁNCHEZ, V. H.; CAMPS, E.; CAMACHO-LÓPEZ, M. Quantification of phase content in TiO<sub>2</sub> thin films by Raman spectroscopy, *Superf. Vacío*, v. 27, n. 3, p. 88-92, 2014.

CERVANTES, T. N. M.; BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; ZAIA, D. A. M.; LAURETO, E.; DA SILVA, M. A. T.; MOORE, G. J.; DE SANTANA, H. In situ and ex situ spectroscopic study of poly(3-hexylthiophene) electrochemically synthesized. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, v. 23, p. 1916–1921, 2012.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; MOORE, G. J.; DE SANTANA, H. Photoelectrocatalysis Study of the Decolorization of Synthetic Azo Dye Mixtures on Ti/TiO<sub>2</sub>, *Eletrocatalysis*, v. 4, p. 85-91, 2013.

CHAUBEY, R. S. Review of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *IJEAS*, v. 8, p. 14-20, 2021.

CHEN, F.; SHI, G.; ZHANG, J.; FU, M. Raman spectroscopic studies on the structural

changes of electrosynthesized polythiophenes films during the heating and cooling processes. *Thin Solids Films.*, v. 424, p. 283-290, 2003.

CHENG, Y-J.; YANG, S-H.; HSU, C-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.* v.109, p. 5868-5923, 2009.

CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R. JR.; PARK, Y. W.; HEEGER A, J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical review letters.*, v. 39, n. 17, 1977.

CHO, K. G.; ADRAHTAS, D. Z.; LEE, K. H.; FRISBIE, C. D. Sub-band filling and Hole transport in polythiophene-based electrolyte-gated transistors: effect of side-chain length and density, *Adv. Funct. Mater.*, v. 33, p. 2303700, 2023.

DA SILVA, D. C. **Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** 2012. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

DE LIMA, J. H. C.; VALEZI, D. F.; BATISTA, A. D.; BENTO, D. C.; DE SANTANA, H. Structural stability of poly(3-methylthiophene) and polydiphenylamine blend as an interface applied to hole injector. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, v. 29, p. 6511–6518, 2018.

DE SANTANA, H.; DIAS, C. F. Characterization and properties of polydiphenylamine electrochemically modified by iodide species. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v. 82, n. 3, p. 882-886, 2003.

DE SANTANA, H.; MAIA, E.C.R.; BENTO, D.C.; CERVANTES, T.N.M.; MOORE, G.J. J. Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions. *Mater. Sci.: Mater. Electron.* v. 24, p. 3352-58, 2013.

DE SANTANA, H.; TEMPERINI, M. L. A.; RUBIM, J. C. In situ resonance Raman and reflectance spectroscopic study of the electrochemical oxidation of diphenylamine. *J.*

Electroanal. Chem, v. 356, p. 145-155, 1993.

DE SANTANA H., MATOS, J. R., TEMPERINI M. L. A., Characterization polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. Polym. J., v. 30, n. 4, 315-321, 1998.

DOS REIS, G. A. **Análise das propriedades ópticas do poli(3-metiltofeno) sintetizado eletroquimicamente.** 2009. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

DUARTE, D. A. P. **Otimização de células solares orgânicas do tipo P3HT:PCBM.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física), Universidade de Aveiro, Portugal.

DUGGAL, A. R.; HELLER, C. M.; SHIANG, J. J.; LIU, J.; LEWIS, L. N. Solution-processed organic light-emitting diodes for lighting. J. Disp. Technol., v. 3, p. 184-192, 2007.

ESWARAN, M.; WAB Aidur, S. M.; ALOTHMAN, Z. A.; DHANUSURAMAN, R.; PONNUSAMY, V. K. Improved cyclic retention and high-performance supercapacitive behavior of poly(diphenylamine-coaniline)/phosphotungstic acid nanohybrid electrode. Int J Energy Res., v. 45, p. 8180-8188, 2021.

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. D. Polímeros Condutores. Quím. Nova, n. 11, p. 13-14, 2000.

FENG, X.; WANG, X. Thermophysical properties of free-standing micrometer-thick Poly (3-hexylthiophene) films, Thin Solid Films, v. 519, p. 5700-5705, 2011.

FOSCHINI, M. **Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes.** 2004. 72 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

GANESAN, R.; J. R. XAVIER, Fabrication of polythiophene/graphitic carbon nitride/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite for high-performance supercapacitor electrode, *Mater. Sci. Eng. B.*, v. 300, p. 117101, 2024.

GEFFROY, B.; LE ROY, P.; PRAT, C. Review organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym Int.* v. 55, p. 572-582, 2006.

GNANAKAN, S. R. P.; RAJASEKHAR, M.; SUBRAMANIA, A. Synthesis of polythiophene nanoparticles by surfactant - assisted dilute polymerization method for high performance redox supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 4, p. 1289-1301, 2009.

GOLLU, S. R.; SHARMA, R.; SRINIVAS, G.; KUNDU, S.; GUPTA, D. Incorporation of silver and gold nanostructures for performance improvement in P3HT: PCBM inverted solar cell with rGO/ZnO nanocomposite as an electron transport layer. *Org. Elec.*, v. 29, p. 79-87, 2016.

HAIDER, A. J.; JAMEEL, Z. N.; AL-HUSSAINI, I. H. M. Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*, v. 157, p. 17-29, 2019.

HAU, S. K.; YIP, H. L.; JEN, A. K. Y. A Review on the development of the inverted polymer solar cell Architecture, *Polym. Rev.*, v. 50, p. 474–510, 2010.

HONG, M.; PARK, S. Y.; LEE, J. E.; PARK, Y. D. High-performance flexible organic gas sensor via alkyl side chain engineering of polyalkylthiophene, *Chem. Eng. J.*, v. 480, p. 147962, 2024.

HÜR, E.; VAROL, G. A.; ARSLAN, A. The study of polythiophene, poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on pencil graphite electrode as an electrode active material for supercapacitor applications, *Synth. Met.*, v. 184, p. 16-22, 2013.

ICHIKAWA, M.; KOMABA, K.; GOTO, H. Rainbow polyaniline: chemical–

electrochemical parallel polymerization for the production of rainbow color polyaniline as a morphological composite, *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, v. 61, p. 325-333, 2022.

ILIE, A. G.; SCARISOAREANU, M.; MORJAN, I.; DUTU, E.; BADICEANU, M.; MIHAILESCU, I. Principal component analysis of Raman spectra for TiO<sub>2</sub> nanoparticle characterization *App. Surf. Sci.*, v. 417, p. 93-103, 2017.

JADOUN, S. and RIAZ, U. Conjugated Polymer Light-Emitting Diodes. In *Polymers for Light-Emitting Devices and Displays*; Wiley-Scrivener: Beverly, MA, USA, pp. 77–98, 2020.

JONES, R. R.; HOOPER, D. C.; ZHANG, L. W.; WOLVERSON, D.; VALEV, V. K. Raman techniques: fundamentals and frontiers. *Nanoscale Research Letters*, v. 14, n. 231, 2019.

KANEMOTO, K.; SUDO, T.; AKAI, I.; HASHIMOTO, H.; KARASAWA, T.; ASO, Y.; OTSUBO, T. Intrachain photoluminescence properties of conjugated polymers as revealed by long oligothiophenes and polythiophenes diluted in an inactive solid matrix. *Phys. Ver. B*, v. 73, p. 235203, 2006.

KANG, S. B.; KIM, J. H.; JEONG, M. H.; SANGER, A.; KIM, C. U.; KIM C. M.; CHOI, K. J. Stretchable and colorless freestanding microwire arrays for transparent solar cells with flexibility. *Light Sci Appl*, v. 8, p. 121, 2019.

KATAL, R.; MASUDY-PANAH, S.; TANHAEI, M. FARAHANI, M. H. D. A.; JIANGYONG, H. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO<sub>2</sub> facets and their applications for photocatalysis. *J. Chem. Eng.*, v. 384, p. 123384, 2020.

KEERTHEESWARI, N. V.; MADASWAMY, S. L.; CHOKKIAH, B.; ALBAQAMI, M. D.; WABAIDUR, S. M.; LEE, S. C.; DHANUSURAMAN, R. Synthesis of polydiphenylamine nanostructures via microwave and ultra-sonication method for supercapacitor performance. *J Mater Sci: Mater Electron.*, v. 33, p. 23236-23249, 2022.

KEERTHEESWARI, N. V.; MADASWAMY, S. L.; WABAIDUR, S. M.; HABILA, M. A.;

AL-ANAZY, M. M.; DHANUSURAMAN, R.; PONNUSAMY, V. K. Platinum nanoparticles/phosphotungstic acid nanorods anchored poly(diphenylamine) nanohybrid coated electrode as a superior electro-catalyst for oxidation of methanol. *Progress in Organic Coatings*, v. 161, n. 106470, 2021.

KING, S. M.; CASS, M.; PINTANI, M.; COWARD, C.; DIAS, F. B.; MONKMAN A. P.; ROBERTS, M. The contribution of triplet–triplet annihilation to the lifetime and efficiency of fluorescent polymer organic light emitting diodes, *J. Appl. Phys.* v. 109, 074502 (5 pages), 2011.

KIPPELEN, B; BRÉDAS, J. L. Organic photovoltaics. *Energy and Environment Science*. v. 2, p. 241-332, 2009.

KOJIMA, M.; XUE, L.; OYAIZU, K.; NISHIDE, H.; SUGA, T. Combination of poly(3-butylthiophene) hole-transporting layer and butylammonium interface passivation to improve an inorganic perovskite solar cell, *ACS Appl. Polym. Mater.*, v. 5, p. 4100-4105, 2023.

KOBAYASHI, T.; HAMAZAKI, J.; KUNUGITA, H.; EMA, K. PHYS. Coexistence of photoluminescence from two intrachain states in polythiophene films. *Rev. B.* v. 67, p. 205214, 2003.

KOENIG, L. R.; KUBOTA, M. M.; DE SANTANA, H. Electrochemical and structural behavior of poly(3-methylthiophene) at different interfaces: Synthesis and characterization. *Results in Chemistry*, v. 15, p. 102226, 2025.

KUBOTA, M. M.; DE SANTANA, H. Electrical and structural characterization of poly(3-hexylthiophene)–polydiphenylamine blends synthesized on various conductive substrates. *J. Elect. Mat.*, v. 50, p. 1167-1176, 2021.

KUBOTA, M. M.; DE SANTANA, H. Electrical, optical and structural characterization of interfaces containing poly(3-alkylthiophenes)(P3ATs) and polydiphenylamine on ITO/TiO<sub>2</sub>: Interaction between P3ATs polymeric segments and TiO<sub>2</sub>, *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 89, p. 1323-1336, 2024.

KUBOTA, M. M.; DE SANTANA, H.; FERNANDES, R. V. Electrical, optical and structural characterization of interfaces containing poly(3-alkylthiophenes)(P3ATs) and polydiphenylamine on ITO/TiO<sub>2</sub>: Interaction between P3ATs polymeric segments and TiO<sub>2</sub>, J. Serb. Chem. Soc., v. 00(0), p. 1-14, 2024.

LAGO, N.; REDDY, S. H.; MAGLIANO, E.; DI CARLO, A.; CESTER, A. Accelerated constant current stress on triple cation perovskite solar cells. Sol. Energy Materials & Solar Cells, v. 262, p. 112535, 2023.

LARSSON, L. F. G.; TRACTZ, G. T.; MAIA, G. A. R.; ALVES, G. J. T.; RODRIGUES, P. R. P.; DA CUNHA, M. T.; BANCZEK, E. P. Comparative study of TiO<sub>2</sub> and ZnO application in hybrid solar cells using copolymer P3OT/P3MT. Quim. Nov. v, 42. n.3, p. 283-288, 2019.

LE, T-H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. Polymers (Basel), v. 9, n. 4, p. 150, 2017.

LIANG, Y.; XU, Z.; XIA, J.; TSAI, S.T.; WU, Y.; LI, G.; RAY, C.; YU, LI. Enhance the performance of polymer solar cells via extension of the flanking end groups of fused ring acceptors. Adv. Mater., v. 22(12), p. E135–E138, 2010.

LOHEESWARAN, S.; THANIHAICHELVAN, M.; RAVIRAJAN, P.; NELSON, J. Controlling recombination kinetics of hybrid poly-3-hexylthiophene (P3HT)/titanium dioxide solar cells by selfassembled monolayers. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., v. 28, p. 4732-4737, 2016.

LOO, Y.-L.; McCULLOCH, I. Progress and challenges in commercialization of organic electronics. MRS Bulletin. v. 33, p. 653–662, 2008.

LOUARN, G.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S.; FICHOU, D. Vibrational studies of a series of alpha-oligothiophenes as model systems of polythiophene, J. Phys. Chem., v. 99, p. 11399-11404, 1995.

LOUARN, G.; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophenes. Synth. Met., v. 55-57, p. 587-592, 1993.

LOUARN, G.; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Experimental and theoretical-study of vibrational properties of polythiophene, polymethylthiophene and polyoctylthiophene. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, v. 89, n. 5, p. 987-995, 1992.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. Rev. Virtual Quim., v. 7(1), p. 126-143, 2015.

MAMEDOV, S. Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanopowders by Raman Spectroscopy, Spectroscopy Supplements, v. 35, p. 41-49, 2020.  
<https://www.spectroscopyonline.com/view/characterization-tio2-nanopowders-raman-spectroscopy> (acessado em 22 Março de 2024).

MATSUO, Y. Fullerene Derivatives as Electron Acceptors in Polymer Solar Cells. In: HUANG, F.; YIP, H.; CAO, Y. (Ed.). Polymer Photovoltaics: Materials, Physics, and Device Engineering. Royal Society of Chemistry, 2015. Cap. 3. p. 78-100

MARDI, S.; PEA, M.; NOTARGIACOMO, A.; YAGHOOBINIA, N.; CARLO, A.D.; REALE, A. The Molecular Weight Dependence of Thermoelectric Properties of Poly (3-Hexylthiophene). Materials, v, 13, p. 1404, 2020.

MARUHASHI, H.; OKU, T.; SUZUKI, A.; AKIYAMA, T. Fabrication and characterization of silicon naphthalocyanine/fullerene-based photovoltaic devices with inverted structures. JJAP Conference Proceedings, 2015.

MIRANDA, P. B. **Espectroscopia não linear de interfaces e de polímeros semicondutores**. 2015. 17-22 p. Tese (Doutorado em Livre Docência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

MIYAZAKI, D. R.; MENEZES, N. P.; DE LIMA, A. A.; HEILMANN, A.; ZANELLA, F.;

BURKARTER, E.; MARIANO, A. A.; THOMAZI, F.; DARTORA, C. A. Modelos de polímeros utilizando o Hamiltoniano de tight-binding. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 44, p. e 20210341, 2022.

MONKMAN, A. P.; BLOOR, D.; STEVENS, G. C.; STEVENS, J. C. H.; WILSON, P. Electronic structure and charge transport mechanisms in polyaniline, *Synth. Met.*, v. 29, p. E277-E284, 1989.

MURAD, A. R.; IRAQUIANO, A.; AZIZ, S. B.; ABDULLAH, S. N.; BRZA, M. A. Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: a review. *Polymers*, v. 12, p. 2627, 2020.

NASCIMENTO, C. A.; SCHURA, A. B.; CHAGAS, E. F.; RAMOS, R. J.; DE SANTANA, H.; MARLETTA, A.; THERÉZIO, E. M. Análises de transição inter e intracadeia por fotoluminescência e espectroscopia Raman de filmes de P3OT sintetizados eletroquimicamente. *J Mater Sci: Mater Electron*, v. 31, p. 6629–6635, 2020.

DO NASCIMENTO, G. M.; PRADIE, N. A. Resonance Raman characterization of poly(benzidine) in different oxidation states, *J. Mol. Struct.*, v. 1242, p. 130751, 2021.

NODARI, F. M. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. 2005. 95 p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NGUYEN, T.-D.; NGUYEN, V.-H.; SONG, J.; AN, J.; TRUONG, N.-T.; DANG, C.-H.; IM, C. Molecular Weight-Dependent Physical and Photovoltaic Properties of Poly(3-alkylthiophene)s with Butyl, Hexyl, and Octyl Side-Chains. *Polymers*, v. 13, n.19, p. 3440, 2021.

ORLANDO, A.; FRANCESCHINI, F.; MUSCAS, C.; PIDKOVA, S.; BARTOLI, M.; ROVERE, M.; TAGLIAFERRO, A. A comprehensive review on raman spectroscopy applications. *Chemosensors*, v. 9, p. 262, 2021.

PARENTE, R. A. **Elementos estruturais do plástico reciclado**. Dissertação de

Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. SP. 153p. 2006.

PAUL, E. W.; RICCO, A. J.; WRIGHTON, M. S. Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices, *J. Phys. Chem.*, v. 89, p. 1441-1447, 1985.

PURABGOLA, A.; MAYILSWAMY, N.; KANDASUBRAMANIAN, B. Graphene-based TiO<sub>2</sub> composites for photocatalysis & environmental remediation: synthesis and progress. *Environ Sci Pollut Res*, v. 29, p. 32305–32325, 2022.

RAVEENDRAN, A.; CHANDRAN, M.; WABAIIDUR, S. M.; ISLAM, M. A.; DHANUSURAMAN, R.; PONNUSAMY, V. K. Facile electrochemical fabrication of Nickel-Coated Polydiphenylamine (Ni/PDPA) nanocomposite material as efficient anode catalyst for direct alcohol fuel cell application. *Fuel*, v. 324 part B, n. 124424, 2022.

REHMAN, F.; SYED, I. H.; KHANAM, S.; IJAZ, S.; MEHMOOD, H.; ZUBAIR, M.; MASSOUD, Y.; MEHMOOD, M. Q. Fourth-generation solar cells: a review. *Energy Adv*, v. 2, p. 1239-1262, 2023.

ROSA, E. H. S.; TOLEDO, L. F. R. B. Uma revisão dos princípios de funcionamento de células solares orgânicas. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 43, p. e20200519, 2021.

ROSTRON, P.; GABER, S.; GABER, D. Raman spectroscopy, review. *IJETR*. v. 6, p. 2454-4698, 2016.

SANTOS, G.; DOS REIS, G.; ZILLES, R.; BAGNIS, D.; SOARES, G. A. Estudo de células solares orgânicas de heterojunção flexíveis em processo de degradação acelerada utilizando espectroscopia de impedância. VIII Congresso Brasileiro de Energia Solar, 2020.

SADOOGI, N.; ROSTAMI, A.; FARIDPAK, B.; FARROKHIFAR, M. Performance analysis of organic solar cells: Opto-electrical modeling and simulation. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, v. 24, p. 229, 2021.

SAHIN, M. E.; BLAABJERG, F.; SANGWONGWANICH, A.; A comprehensive review on supercapacitor applications and developments, *Energies*, v. 15, p. 674, 2022.

SANTOS, L. J.; ROCHA, G. P.; ALVES, R. B.; DE FREITAS, R. P. Fulereo[C60]: química e aplicações. *Quim. Nov.*, v. 33, n. 3, p.680-693, 2010.

SHANBOGH, S. M.; ROY, A.; VARADE, A.; PONNAM, A. Multi-functionality in de-doped poly 3-methylthiophene memristor device, *Synth. Met.*, v. 306, p. 117648, 2024.

SU, R.; BECHSTEIN, R.; SØ, L.; VANG, R. T.; SILLASSEN, M.; ESBJÖRNSSON, B.; PALMQVIST, A.; BESENBACHER, F. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem.*, v. 115, p. 24287-24292, 2011.

SUSANNA, G.; SALAMANDRA, L.; BROWN, T. M.; DI CARLO. A.; BRUNETTI, F.; REALE, A. Airbrush spray-coating of polymer bulk-heterojunction solar cells. *Sol. Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 1775-1778, 2011.

SWART, J. W., *Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações*, Ed. UNICAMP, Campinas, 2008.

SHAH, N.; SHAH, A. A.; LEUNG P. K.; KHAN, S.; SUN, K.; ZHU, X.; LIAO, Q. A Review of Third Generation Solar Cells. *Processes*, v. 11, p. 1852, 2023.

SARI, Y.; GARESO, P. L.; ARMYNAH, B.; TAHIR, D. A review of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for organic degradation and sustainable hydrogen energy production Author links open overlay panel. *International Journal of hydrogen Energy*, v. 55, p. 984-996, 2024.

SINGH, R.; KUMAR, J.; SINGH, R. K.; KAUR, A.; SOOD, K. N.; RASTOGI, R. C. Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films. *Polymer*, v. 46, n. 21, p. 9126-9132, 2005.

SINGH, W. J.; SINGH, K. J.; DEVI, K. N. Effect of synthesis temperature on the charge transport properties of poly(3-methylthiophene) devices. *Mater Today Proc*, 2023.

SŁAWEK, A.; STAROWICZ, Z.; LIPÍŃSKI, M. The Influence of the Thickness of Compact TiO<sub>2</sub> Electron Transport Layer on the Performance of Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *Materials*, v. 14, p. 3295, 2021.

STEJSKAL, J.; KRATOCHVIL, P.; JENKINS, A. D. The formation of polyaniline and the nature of its structures, *Polymer.*, v. 37, p. 367-369, 1996.

TARIQUE, W. B.; UDDIN, A. A review of progress and challenges in the research developments on organic solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, v. 163, p. 107541, 2023.

THERÉZIO, E. M. **Análise das propriedades óticas e caracterização do poli(3 3-octiltiofeno) sintetizado eletroquimicamente.** Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

THERÉZIO, E. M.; DE SÁ, S. S.; BASÍLIO, F. C.; DE SANTANA, H.; MARLETTA, A. Electrochemical deposition of P3AT films used as a probe of optical properties in polymeric system. *Mod. Technol. Creating Thin-Film Syst. Coat.*, p. 101-119, 2017.

VEERENDER, P., SAXENA, V.; CHAUHAN, A. K.; KOIRY, S. P.; JHA, P.; GUSAIN, A.; CHOUDHURY, S.; ASWAL, D. K.; GUPTA, S. K. Probing the annealing induced molecular ordering in bulk heterojunction polymer solar cells using in-situ Raman spectroscopy. *J. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 120, p. 526–535, 2014.

VIJETH, H.; ASHOKKUMAR, S. P.; YESAPPA, L.; NIRANJANA, M.; VANDANA, M.; DEVENDRAPPAN, H. Camphor sulfonic acid assisted synthesis of polythiophene composite for high energy density all-solid-state symmetric supercapacitor, *J Mater Sci: Mater Electron.*, v. 30, p. 7471–7484, 2019.

WANG, S.; ZHANG, J.; GHARBI, O.; VIVIER, V.; GAO, M.; ORAZEM, M. E. Electrochemical impedance spectroscopy. *Nat. Ver. Methods Primers*, v. 1, n. 41, 2021.

WANG, H.; CHEN, C.; JENG, R. Polythiophenes Comprising Conjugated Pendants for Polymer Solar Cells: A Review, *Materials*, v. 7, p. 2411-2439, 2014.

XAVIER, J. R. Effect of the integration of tin oxide/tin sulphide nanoparticles on the properties of polythiophene films for supercapacitor applications, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 54, p. 2219-2240, 2024.

XIAN, K.; GENG, Y.; YE, L. The rise of polythiophene photovoltaics. *Joule*, v. 6, p. 941-955, 2022.

XIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHOU, L.; LI, B.; GU, L. Photoluminescence and fluorescence quenching of graphene oxide: a review. *Nanomaterials*, v. 12, n. 14, p. 2444, 2022.

YAN, Y.; LIU, C.; YANG, Y.; HU, G.; TIWARI, V.; JIANG, D.-E.; PENG, W.; JHA, A.; DUAN, H.-G.; TELLKAMP, F.; DING, Y.; SHI, W.; YUAN, S.; MILLER, D.; MA, W.; ZHAO, J. Fundamental Flaw in the Current Construction of the TiO<sub>2</sub> Electron Transport Layer of Perovskite Solar Cells and Its Elimination. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 13, p. 39371-39378, 2021.

YEN, W. C.; LEE, Y. H.; LIN, J. F.; DAI, C. A.; JENG, U. S.; SU, W. F. Effect of nanoparticles on self-assembly behaviors and optical and photovoltaic properties of the P3HT-b-P<sub>2</sub>VP block copolymer. *Langmuir*, v. 27, n. 1, p. 109-115, 2011.

YOO, S.; KUM, J.; CHO, S. Tuning the electronic band structure of PCBM by electron irradiation. *Nanoscale Research Letters*, v. 6, n. 1, p.545, 2011.

YOO, S. H.; KUM, J. M.; ALI, G.; HEO, S. H.; CHO, S. O. Improvement in the photoelectrochemical responses of PCBM/TiO<sub>2</sub> electrode by electron irradiation. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, p.142, 2012.

YOON, S-B.; YOON, E-H.; KIM, K-B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications, *J. Power Sources.*, v. 196, p. 10791-10797, 2011.

WANG, H-J.; CHEN, C-P.; JENG, R-J. Polythiophenes Comprising Conjugated Pendants for Polymer Solar Cells: A Review. *Materials*, v. 7, p. 2411-2439, 2014.

ZHANG, Q.; SUN, Y.; XU, W.; ZHU, D. Thermoelectric energy from flexible P3HT films doped with a ferric salt of triflimide anions. *Energy Environ. Sci.* 2012, v. 5, p. 9639–9644.

ZHANG, F.; ZHUO, Z.; ZHANG, J.; WANG, X.; XU, X.; WANG, Z.; XIN, Y.; WANG, J.; WANG, J.; TANG, W.; XU, Z.; WANG, Y. Influence of PC<sub>60</sub>BM or PC<sub>70</sub>BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 97, p. 71-77, 2012.

ZHAO, D. W.; TAN, S. T.; KE, L.; LIU, P.; KYAW, A. K. K.; SUN, X. W.; LO, G. Q.; KWONG, D. L. Optimization of an inverted organic solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 94, p. 985–991, 2010.

ZHAO, J., LI, Y., YANG, G.; JIANG, K.; LIN, H.; ADE, H.; MA, W.; YAN, H. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nat Energy.*, v. 1, n. 15027, 2016.

ZHAO, Q.; ZHENG, H.; LI, D.; PENG, J. Interrogating cocrystallization and microphase segregation in meticulously engineered rod-rod poly(thieno)thiophene-based block copolymers for organic field-effect transistors, *Macromolecules*, v. 57, p. 4782-4792, 2024.

ZHEN, C.; WU, T.; CHEN, R.; WANG, L.; LIU, G.; CHENG, H.-M. Strategies for Modifying TiO<sub>2</sub> Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, v. 7, p. 4586–4618, 2019.

ZHENG, W.; HE, L. Label-Free, Real-Time Multiplexed DNA Detection using Fluorescent Conjugated Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* v. 131, p. 3432-3433, 2009.

ZHU, S-Y.; PENG, J. Meniscus-assisted solution printing enables cocrystallization in

poly(3-alkylthiophene)-based blends for field-effect transistors, Chinese J. Polym. Sci., v. 41, p. 1269-1276, 2023.

## **ANEXOS**

### **ANEXO A**

Artigos publicados durante o doutorado



*J. Serb. Chem. Soc.* 89 (10) 1323–1336 (2024)  
JSCS–5790

**Journal of  
the Serbian  
Chemical Society**

*JSCS* | [mf.hqaz.rs](http://mf.hqaz.rs) • [www.elsevier.com/jscs](http://www.elsevier.com/jscs)  
Original scientific paper  
Published 3 September, 2024

### Electrical, optical and structural characterization of interfaces containing poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) and polydiphenylamine on ITO/TiO<sub>2</sub>: Interaction between P3ATs polymeric segments and TiO<sub>2</sub>

MAYARA MASAE KUBOTA<sup>1</sup>, RICARDO VIGNOTO FERNANDES<sup>2</sup>  
and HENRIQUE DE SANTANA<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil and <sup>2</sup>Departamento de Física, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

(Received 25 November 2023, revised 24 January, accepted 3 March 2024)

**Abstract:** With the aim of studying the use of conjugated polymers poly(3-methylthiophene) (P3MT), poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and polydiphenylamine (PDPA) in order to produce the active layer of inverted organic solar cells forming the interface with TiO<sub>2</sub> and also to help shed light on the optical and electronic properties applied to develop this technology, the interfaces between films containing P3MT, P3HT and PDPA on the indium tin oxide (ITO) electrode were electrochemically prepared, after chemically depositing a film of TiO<sub>2</sub>. The systems under investigation were designated ITO/TiO<sub>2</sub>/P3MT, ITO/TiO<sub>2</sub>/PDPA/P3MT, ITO/TiO<sub>2</sub>/PDPA, ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT and ITO/TiO<sub>2</sub>/PDPA/P3HT and characterized by Raman techniques (spectroscopy and microscopy), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and photoluminescence (PL). In this study, the aromatic, semiquinone and quinone segments in the polymer matrices of P3ATs and PDPA at these interfaces were monitored and characterized by comparison with films of their homopolymers by means of Raman spectroscopy and EIS. The Raman imaging demonstrates that the P3MT film can be incorporated into the titanium oxide crystalline lattice. The systems containing P3MT or P3HT were found to strongly interact with the TiO<sub>2</sub>, stabilizing the P3AT radical cation segments and the presence of PDPA destabilized this interaction. These findings were complemented by the low-temperature (15 K) PL spectra, revealing a reduction in the intensity and displacement of the band associated with the radical cation emission, observed in the absence of TiO<sub>2</sub> in the system under investigation.

**Keywords:** film incorporated, interaction, Raman, EIS, organic photovoltaic cells.

\*Corresponding author. E-mail: [hensan@uel.br](mailto:hensan@uel.br)  
<https://doi.org/10.2298/JSC231125024K>



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

## Results in Surfaces and Interfaces

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/rsurfi](http://www.elsevier.com/locate/rsurfi)



### Effect of PCBM impregnation on titanium dioxide films containing Poly (3-alkylthiophene) derivatives

Mayara Masae Kubota<sup>a, \*</sup>, Paulo Rogério Catarini da Silva<sup>b, \*</sup>, Henrique de Santana<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, CCE, Universidade Estadual de Londrina, PR, 86051-990, Brazil

<sup>b</sup> Department of Physics, CCE, Universidade Estadual de Londrina, PR, 86051-990, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Poly(3-alkylthiophenes)  
[6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester  
Raman spectroscopy  
Organic photovoltaic cells

#### ABSTRACT

To study how the presence of [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) affects interactions and electronic transfer between poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), which are priority effects in the active layer of inverted organic solar cells, PCBM was first incorporated into the ITO/TiO<sub>2</sub> system and then the poly(3-methylthiophene) or poly(3-hexylthiophene) films were electrochemically deposited. The interfaces formed were called ITO/TiO<sub>2</sub>/PCBM/P3ATs, subsequently characterized by Raman spectroscopy. The presence of PCBM was found to destabilize the radical cation segments of P3ATs, favoring the dication segments and interfering with the strong interaction observed between P3ATs and TiO<sub>2</sub> studied in a previous work. The possibility of interaction between PCBM and TiO<sub>2</sub> was also studied using the X-ray Diffraction technique, but demonstrated the non-interference of PCBM in the crystalline structure of TiO<sub>2</sub>. These results were supplemented by Confocal Raman images, presenting areas of higher and lower concentrations of PCBM, TiO<sub>2</sub> and P3ATs. However, even with these areas, the spectra demonstrated a certain homogeneity of the segments studied throughout the generated film.



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

## Results in Chemistry

journal homepage: [www.sciencedirect.com/journal/results-in-chemistry](http://www.sciencedirect.com/journal/results-in-chemistry)



### Electrochemical and structural behavior of poly(3-methylthiophene) at different interfaces: Synthesis and characterization

Leandro Rodrigues Koenig<sup>a</sup>, Mayara Masae Kubota<sup>a</sup>, Henrique de Santana<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 86051-990, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Poly(3-alkylthiophene)  
Polaron  
Bipolaron  
Raman spectroscopy  
Electrochemical impedance spectroscopy

#### ABSTRACT

Recent advances in poly(3-alkylthiophenes) (P3ATs) research have facilitated application of these materials in advanced organic devices in which charge transport and energy storage properties are required, owing to their ability to stabilize oxidized structures in their polymer chains. To improve understanding their associated behavior, systematic studies of poly(3-methylthiophene) (P3MT) electrochemically deposited on indium tin oxide (ITO) and platinum were carried out, using cyclic voltammetry, UV-Vis. absorption spectroscopy, *ex situ* and *in situ* Raman spectroscopy and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results showed that the electrochemical synthesis conditions and applied potential determine the stability of the radical cation and dication segments in the polymer matrix. With the knowledge acquired, the conditions for applying these results to the interface, involving P3MT and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) impregnated with camphorsulfonic acid, could be defined. This system was characterized by *ex situ* Raman techniques and EIS. A significant increase in the formation of the radical cation segment was observed after electrochemical synthesis. Furthermore, it was found that the transition of the radical cation to dication segments occurs over time, favoring an improved stability between these segments at the interface with TiO<sub>2</sub>.