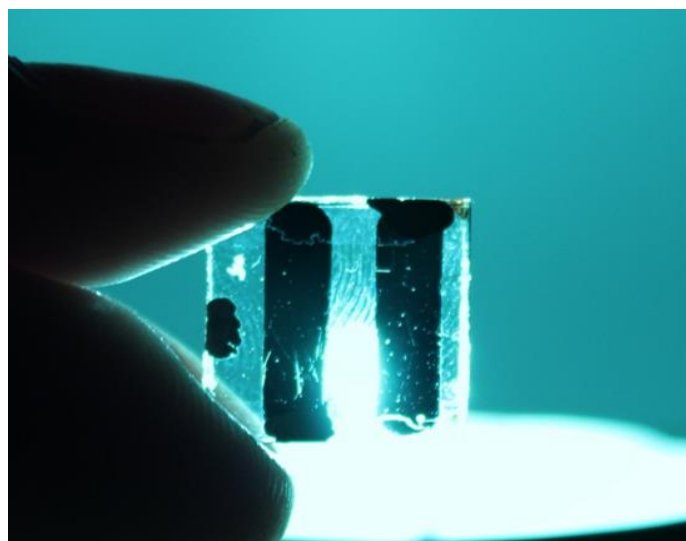




ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Síntese de um novo polímero conjugado e reticulável e sua aplicação em células fotovoltaicas

Soraia Cristina Fagueiro Lourenço

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica**

Orientadores:

Doutora Ana Maria de Matos Charas

Doutor Manuel José de Matos

Júri:

Doutor José Augusto Paixão Coelho

Doutor Manuel José de Matos

Doutor Jorge Manuel Ferreira Morgado

Doutor António Jorge Silvestre

Doutora Ana Maria de Matos Charas

Novembro de 2012

Em memória e homenagem ao meu Pai
que sempre foi um exemplo de
força, coragem e dedicação.

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora Doutora Ana Charas, todo o apoio e dedicação que destinou a este trabalho, como também a partilha de conhecimentos e conselhos que me deram motivação e aprendizagem para um futuro tanto a nível profissional como a nível pessoal.

Agradeço ao meu orientador Doutor Manuel Matos, não só pelo apoio prestado durante este trabalho como também todo o apoio que demonstrou desde o início da minha vida académica.

Ao Professor Doutor Jorge Morgado agradeço por todo o apoio científico e laboratorial dispensado no decorrer do trabalho como também a sua colaboração no mesmo.

À aluna de doutoramento, Graça Brotas por todo o apoio ao longo do trabalho laboratorial, como também na colaboração do fabrico e medição dos dispositivos fotovoltaicos adquiridos.

À Doutora Ana Luísa Mendonça e Doutor Rui Meira por todo apoio a nível de síntese orgânica e companheirismo no decorrer deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luís Alcácer agradeço o apoio, dedicação e profissionalismo, como também os seus ensinamentos e exemplos de vida.

Ao Professor Doutor António Maçanita e a todo o grupo 4B do CQE pela disponibilidade do fluorímetro.

À minha mãe e à memória do meu pai por todo apoio e compreensão em momentos em que estive menos presente e pela força que sempre me incutiu para o desempenho neste trabalho. Agradeço toda a educação e confiança que me incutiram ao longo de todos os passos da minha vida. Como também a possibilidade que me deram em poder ser quem sou tanto a nível profissional como pessoal.

Ao meu irmão João Lourenço, pelos conselhos dados ao longo das etapas académicas e exemplo de dedicação profissional. À minha cunhada Marisa e sobrinho Martim pelas motivações tanto a nível familiar como emotivo.

Agradeço a todos os meus familiares e amigos que me acompanharam nesta etapa e que foram uma fonte valiosa para os momentos de altos e baixos. Obrigado por estarem sempre comigo.

Aos meus colegas de estudo em especial à Marta Martins e Inês Nicolau que sempre me acompanharam nesta etapa desde o início da vida académica.

Ao Instituto de Telecomunicações e ao Instituto Superior Técnico agradeço o acolhimento como bolsista de investigação e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelos fundos do projecto PTDC/CTM-NAN/111263/2009, Micro- and Nanopatterning of Cross-linkable Electro-active Polymers by Spin-coating (NanoPEPs).

INDICE

Agradecimentos	i
Abstract	vii
1. Introdução	1
1.1. Breve nota sobre o desenvolvimento da “electrónica orgânica”	1
1.2. Os polímeros conjugados como componentes activos em células fotovoltaicas	4
1.3. Princípio de operação das células fotovoltaicas orgânicas	5
1.4. Caracterização de células fotovoltaicas orgânicas	11
1.5. Utilização de polímeros conjugados reticuláveis em OPVs	13
1.6. <i>Design</i> de um novo polímero conjugado reticulável para aplicações em OPVs	16
Bibliografia	18
2. Síntese e caracterização estrutural do polímero PF4TOx	20
2.1. Síntese do polímero PF4TOx	20
2.1.1. Reagentes e materiais	23
2.1.2. Técnicas de caracterização estrutural	24
2.1.3. Reacção de polimerização: procedimento experimental	24
2.1.4. Síntese dos monómeros	25
2.2. Tentativas de vias de síntese	31
2.3. Nota sobre a utilização de micro-ondas em síntese orgânica	34
3. Propriedades ópticas e electroquímicas do polímero PF4TOx	36
3.1. Condições de reticulação de PF4TOx	36
3.1.1. Procedimento experimental	37
3.2. Propriedades ópticas de PF4TOx	38
3.2.1. Espectrofotometria de absorção UV-Visível	38
3.2.2. Espectrofotometria de fluorescência	39
3.2.3. Procedimento experimental	40
3.2.4. Resultados e discussão	40
3.3. Propriedades electroquímicas de PF4TOX	49
3.3.1. Voltametria cíclica	50
3.3.2. Condições de medida e equipamento	51

3.3.3.	Estimativa da Afinidade Electrónica e da Energia de Ionização	52
3.3.4.	Resultados e discussão	53
4.	Aplicação do Polímero PF4TOx em células orgânicas fotovoltaicas	56
4.1.	Estrutura das células fotovoltaicas fabricadas com PF4TOx	56
4.2.	Fabrico das células orgânicas fotovoltaicas	58
4.3.	Medidas das características eléctricas das células	61
4.4.	Resultados e discussão	62
5.	Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	68
	APÊNDICE	i
	Apêndice 1:	
	Espectros de RMN	iii
	Apêndice 2: Cromatograma GPC	viii

Resumo

No campo da investigação das células fotovoltaicas orgânicas é necessário desenvolver e otimizar estratégias para incrementar quer a eficiência das mesmas, quer o tempo de vida dos dispositivos e assim aumentar a competitividade em relação às células convencionais de materiais inorgânicos (ex.: silício). Neste âmbito, o adequado design molecular de novos materiais orgânicos para a camada activa das células e o controlo das características morfológicas desta camada representam factores determinantes para alcançar a optimização destes dispositivos. A utilização de polímeros conjugados e reticuláveis como componentes doadores de electrões na camada activa das células demonstrou, em trabalhos anteriores, a possibilidade de obter um controlo da morfologia daquela camada a uma escala submicrométrica. Mais, a capacidade dos polímeros reticuláveis para formar redes poliméricas constituídas por ligações cruzadas deverá permitir maior estabilidade da camada activa onde o polímero se incorpora, face à exposição a variações de temperatura e a tempo prolongado. Neste trabalho foi sintetizado um novo polímero conjugado e reticulável, da família do poli(dioctilfluoreno), com o objectivo de testar a sua potencial aplicação em células fotovoltaicas, como doador de electrões. A fórmula estrutural do novo polímero é do tipo estatístico, com cadeias formadas por três tipos de blocos conjugados, um dos quais envolveu a preparação de um monómero original. A característica reticulável deve-se à presença de grupos oxetanos como grupos terminais de cadeias laterais. As propriedades ópticas e electroquímicas determinadas para o novo polímero permitiram antever a sua potencial aplicação em células fotovoltaicas com aceitadores de electrões derivados do fulereno C60. Células preparadas com o novo polímero demonstraram baixa eficiência, todavia, foi testado um conjunto muito reduzido de condições que podem afectar o desempenho das células e, por isso, a exploração futura do novo polímero em OPVs é ainda encorajadora.

Palavras-Chave:

Células orgânicas fotovoltaicas, polímeros conjugados, orgânica electrónica, design molecular de polímeros, polímeros semicondutores, polifluorenos.

Abstract

In the research field of organic photovoltaic cells (OPVs) it is necessary to develop and to optimize strategies to enhance both cell efficiencies and device lifetimes in order to compete with conventional inorganic cells (e.g.: silicon-based cells). In this context, the proper molecular design of new organic materials and the control of the morphologic characteristics of the cell's active (organic) layer are determinant to accomplish the optimization of such devices. The use of conjugated polymers with cross-linking capability as the electron-donor component in OPVs enabled to demonstrate, in previous works, the possibility of gaining control over the morphology of the active layer within the submicron scale. Moreover, the ability of cross-linkable polymers to form a cross-linked polymer network is expected to allow greater stability of the active layer where the polymer is incorporated against the exposure to temperature variations and time. In this work, a new conjugated polymer, derivative of poli(dioctylfluorene), with cross-linking ability was synthesized, aiming at exploring its potential application in OPV devices as the electron donor component. The structural formula of the new polymer is statistical, with conjugated chains formed by three types of blocks, one of which involved preparing a new monomer. The cross-linkable ability is due to the presence of oxetane moieties as end groups of lateral chains. The optical and electrochemical properties determined for the new polymer allowed to predict its potential application in photovoltaic cells with electron acceptors of the fullerene (C60) type. Cells prepared with the new polymer exhibited low efficiency, however a small number of conditions which may affect the device performance was tested, and therefore the further exploration of the new polymer is still encouraging.

Key words:

Organic photovoltaic cells, conjugated polymers, organic electronics, molecular design of polymers, semiconductor polymer, polyfluorenes.

1. Introdução

Neste capítulo pretende-se introduzir o tema da dissertação, apresentando alguns dos conceitos relevantes da área da orgânica electrónica e exemplos de algumas das aplicações mais importantes, com destaque para dispositivos fotovoltaicos com base em polímeros conjugados. A abordagem aos dispositivos fotovoltaicos será continuada no capítulo 4, no qual será apresentado o trabalho referente ao fabrico e caracterização destes dispositivos.

1.1. Breve nota sobre o desenvolvimento da “electrónica orgânica”

Os materiais orgânicos são utilizados na indústria electrónica desde há muito, mas convencionalmente, como materiais isoladores ou como protecção anti-estática. Contudo, a investigação em alguns tipos de materiais, nomeadamente polímeros de cadeia conjugada, ao longo das últimas três décadas, permitiu que estes materiais sejam actualmente reconhecidos como potenciais componentes activos em dispositivos electrónicos ou optoelectrónicos, existindo hoje já algumas aplicações comerciais que os incorporam. O ponto de viragem para a «era» da «electrónica orgânica», também referida como «electrónica de plástico» ocorreu a partir do trabalho de H. Shirakawa, A.G. MacDiarmid e A. Heeger ⁽¹⁾ em 1977, sobre a preparação e dopagem de poliacetileno (Figura 1.1) cuja condutividade à temperatura ambiente (medida por estes investigadores) atingiu valores próximos de 40 Scm^{-1} , o que representa um aumento de cerca de 10^7 vezes em relação ao valor medido para o polímero no estado não dopado.

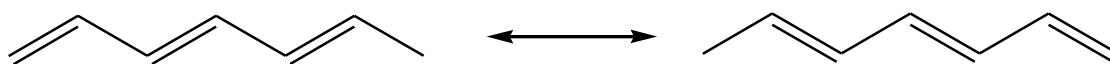


Figura 1.1 - Estrutura do trans-poliacetileno. No estado fundamental existem duas configurações de igual energia (estados degenerados).

A contribuição para o estudo e exploração dos polímeros conjugados como materiais condutores valeu a estes cientistas a atribuição do prémio Nobel da química, em 2000 ⁽²⁾. A figura 2 apresenta um esquema representativo do processo de dopagem de um polímero conjugado, o polifenileno, por oxidação com I_2 .

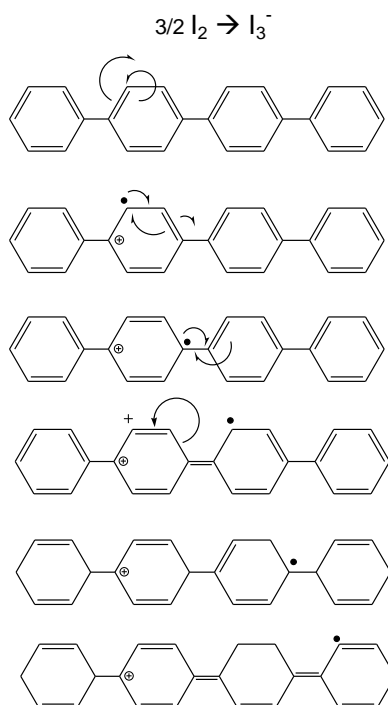


Figura 1.2 – Efeito de dopagem do polifenileno por iodo molecular: deslocação da carga (positiva) gerada por remoção do electrão na cadeia conjugada. (adaptado de ⁽¹⁾)

Os polímeros conjugados são constituídos por cadeias de átomos de carbono ligados através de ligações simples alternadas com ligações duplas ou triplas. No estado não dopado (neutro) estes materiais são semicondutores intrínsecos, com condutividades que se relacionam com a estrutura molecular e o grau de ordenamento das cadeias (cristalinidade); por exemplo, no caso do poliacetileno não dopado, a forma isomérica *trans* (Figura 1) apresenta uma condutividade à temperatura ambiente de $4.4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, enquanto o *cis*-poliacetileno apresenta uma condutividade menor, de $1.7 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$.

As cargas positivas geradas por remoção (oxidação) ou adição de electrões (redução) ao sistema de electrões π da cadeia conjugada acomodam-se em estados designados por “polarões positivos” e “polarões negativos” respectivamente e correspondem a estados excitados com carga associados a deformações das cadeias. Os polarões são os transportadores de carga em polímeros conjugados. O processo de «dopagem» corresponde assim a um aumento da densidade de estados com carga e em consequência a um aumento da condutividade eléctrica, devido à mobilidade dos polarões ao longo da cadeia conjugada (condutividade intracadeia) e envolvendo cadeias vizinhas (condutividade intercadeias). A dopagem pode ser causada através de processos electroquímicos (oxidação/redução à superfície de eléctrodos ou na

presença de agentes oxidantes/redutores) ou de reacções ácido-base. Neste último caso, tipicamente, são usados ácidos próticos, que, na presença do polímero doam hidrogeniões ao polímero conjugado (ex.: polianilina dopada com ácido canforsulfónico).

Outro marco a assinalar no desenvolvimento da electrónica orgânica reporta a 1990, quando foi observado, pela primeira vez, o fenómeno de electroluminescência (emissão de luz por acção da aplicação de um campo eléctrico) num polímero conjugado (o poli(*para*-fenileno vinileno), PPV) ⁽³⁾. Esta «descoberta» feita pelo grupo do Prof. Sir Richard Friend no laboratório Cavendish em Cambridge (Reino Unido) impulsionou a síntese de um enorme número de estruturas químicas derivadas do PPV, uma vez que as potenciais e mais imediatas aplicações destes materiais são em ecrãs luminescentes finos, leves e flexíveis, características de elevado valor no mercado dos ecrãs para televisores, telemóveis, etc. O desenvolvimento no campo da investigação de díodos emissores de luz (LEDs, *Light-emitting diodes*) permitiu atingir valores de eficiência que possibilitaram a substituição da camada activa dos díodos comerciais por camadas unicamente orgânicas. Contudo, mesmo exibindo eficiências inferiores em LEDs (em relação às dos materiais inorgânicos convencionais), o fácil processamento dos polímeros (possibilidade de serem depositados em solução por técnicas de baixo custo), baixa densidade e versatilidade de modificação das suas propriedades optoelectrónicas (nomeadamente rendimento de fluorescência e mobilidade de transportadores de carga), através de modificações estruturais, representam características vantajosas face às dos materiais inorgânicos convencionalmente utilizados.

Um protótipo de LEDs, na sua estrutura mais simples, é composto por três camadas finas (de espessura submicrométrica) sobrepostas sobre um substrato transparente (em geral vidro) (Figura 3). O substrato transparente comporta assim uma estrutura de dois eléctrodos e a camada de material electroluminescente entre eles. Em geral, o substrato é coberto pelo ânodo, que consiste num filme de óxido misto de índio e estanho (ITO), que sendo transparente à radiação visível, permite a transmissão da luz gerada pelo LED. Sobre o ânodo, é depositado o polímero electroluminescente que é posteriormente coberto pelo eléctrodo que funciona como cátodo, sendo este, tipicamente, metálico (de cálcio, alumínio, etc.) e depositado por evaporação térmica.

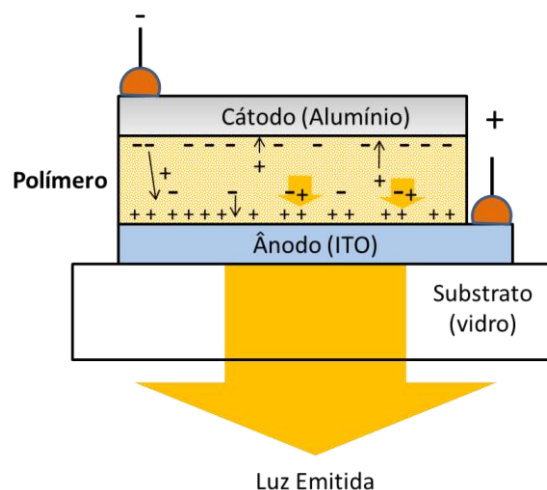


Figura 1.3 – Esquema da estrutura de um LED com camada electroluminescente de polímero.

O funcionamento de um LED «orgânico» (OLED) compreende três etapas principais:

- 1) formação de estados do tipo polarão positivos e negativos no polímero a partir do ânodo e do cátodo, respectivamente, através da oxidação do polímero junto do ânodo e da redução junto do cátodo;
- 2) migração dos transportadores de carga na camada de polímero sob acção do campo eléctrico; neste trajecto ocorre recombinação de transportadores com carga de sinal oposto para formar estados excitados neutros (excitão);
- 3) decaimento dos excitões para o estado fundamental acompanhado de emissão de luz.

As vantagens de fácil processamento dos polímeros conjugados (solubilidade em solventes orgânicos e também em água) que permite a sua síntese/purificação e deposição em substratos de áreas relativamente extensas recorrendo a técnicas de baixo custo (técnicas de deposição de soluções, como por exemplo, técnicas de *spray* e de *spin coating*) atraíram uma vasta comunidade científica - químicos, físicos, biólogos, engenheiros – para explorar estes materiais noutras aplicações. Neste contexto, os polímeros conjugados têm sido alvo de estudo em diversos dispositivos no campo da optoelectrónica, como por exemplo, transístores de efeito de campo, sensores, lasers, dispositivos de memória, fibras ópticas e células fotovoltaicas.

1.2. Os polímeros conjugados como componentes activos em células fotovoltaicas

O «salto» para aplicações comerciais a partir da investigação laboratorial verificado para o caso dos OLEDs de polímero é encorajador para investir no desenvolvimento

de aplicações em que o baixo custo pode compensar os níveis de eficiência baixos dos produtos (dispositivos) fabricados. Neste quadro, as células fotovoltaicas (OPVs, do termo em inglês, *Organic Photovoltaic Cells*) apresentam-se como alvos de grande interesse, não apenas a nível mais fundamental, pela possibilidade do estudo e controlo de novos fenómenos e tecnologias, quer a nível industrial, pelos interesses óbvios a nível da exploração da energia solar.

Contudo, os estudos feitos na área das OPVs ainda não revelaram grandes desempenhos por parte dos dispositivos relativamente às células fotovoltaicas inorgânicas de silício, mas a possibilidade de fabricar células flexíveis (depositadas em superfícies flexíveis e/ou curvas), leves e mais baratas incrementa a capacidade de integração destes dispositivos e possibilita a sua entrada em novos mercados. Fachadas verticais de edifícios, tecidos que incorporam dispositivos fotovoltaicos, mobiliário de exterior etc. representam produtos tecnicamente atingíveis com a tecnologia OPV.

Até à data, as células orgânicas registadas mais eficientes apresentam eficiências de conversão de energia de cerca de 10%, consideradas por isso pouco vantajosas para a sua comercialização. Para comparação, as tradicionais células fotovoltaicas de silício têm eficiências de cerca de 16 % (embora existam células de materiais inorgânicos de elevada pureza que apresentam eficiências de cerca de 40% de eficiência). A terceira e mais recente geração de células fotovoltaicas inclui as OPVs e outras tecnologias, na sua maioria em fase de desenvolvimento, como por exemplo, células fotoelectroquímicas e células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-sensitized Solar cells*).

Neste trabalho é «desenhado» e preparado um polímero conjugado para a sua aplicação em células fotovoltaicas. Por isso, para uma melhor compreensão dos tópicos que o trabalho envolve e seu enquadramento, são de seguida descritos os conceitos mais importantes e o princípio de operação das células fotovoltaicas orgânicas.

1.3. Princípio de operação das células fotovoltaicas orgânicas

Os dispositivos OPV têm uma estrutura semelhante à dos LEDs, contudo, enquanto estes emitem luz, as OPVs absorvem luz e convertem-na em corrente eléctrica (fotocorrente). Na sua estrutura mais simples uma célula OPV consiste em três camadas principais sobrepostas (Figura 1.4):

- um substrato transparente (vidro ou outro material transparente à luz solar), sobre o qual se encontra o eléctrodo (transparente) de óxido misto de índio e estanho

(ITO) que, tipicamente, é coberto por uma camada fina (ca. 40-60 nm) de um polímero condutor, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS, do inglês *poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulfonate)*). O PEDOT:PSS permite uma melhor adesão da camada seguinte (orgânica) e otimiza a recepção de carga (positiva) do polímero devido ao posicionamento da HOMO (Orbital Molecular Ocupada de Mais Alta Energia) deste polímero em relação à HOMO do polímero conjugado.

- uma camada «activa» na qual ocorre o fenómeno fotovoltaico propriamente dito, isto é; de absorção de fotões e geração de carga eléctrica. Esta camada pode apresentar várias configurações: i) camada única composta por um só material (esta configuração é muito pouco eficiente), ii) bicamada composta por dois materiais diferentes funcionando um como doador de electrões (D) e o outro como aceitador (A) (heterojunção em bicamada), iii) camada formada pela mistura dos dois materiais, doador e aceitador (heterojunção “bulk”) (Figura 1.4). No topo desta estrutura em camadas é depositado o segundo eléctrodo, tipicamente de alumínio.

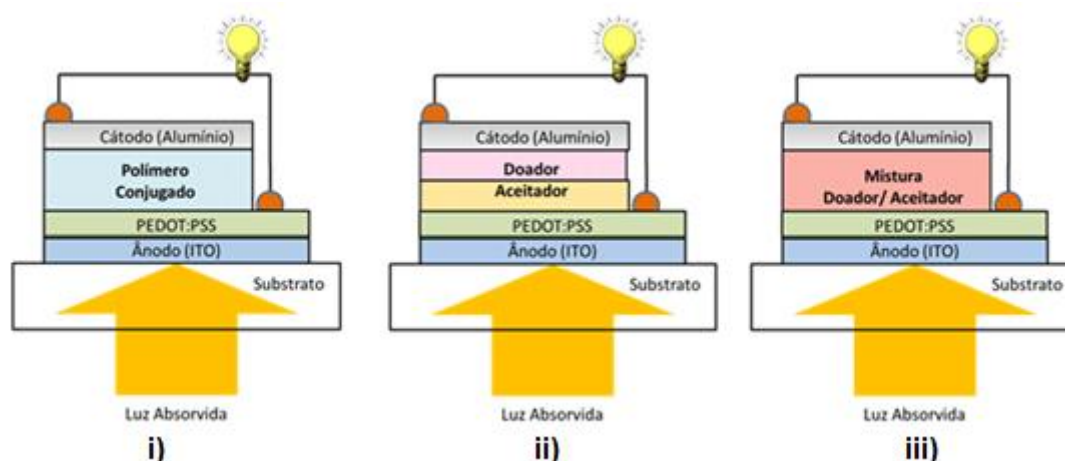


Figura 1.4 - Estruturas de dispositivos fotovoltaicos com camada activa orgânica e possíveis configurações: i) camada única composta por um só material (polímero conjugado), ii) heterojunção em bicamada, iii) camada de mistura de doador e aceitador (heterojunção “bulk”).

O princípio de operação da estrutura OPV envolve 4 passos principais (Figura 5) ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾:

- a) Absorção dos fotões na camada orgânica através do eléctrodo de ITO/PEDOT:PSS com consequente geração de estados electrónicos excitados neutros (excitões). Os excitões, formados pela promoção de um electrão da HOMO para a LUMO (Orbital desocupada de menor energia) do componente

- activo, correspondem a um par buraco (na HOMO) e um electrão (na LUMO) ligados por uma determinada energia (atração de Coulomb).
- Difusão dos excitações para a interface doador/aceitador, onde, devido ao campo eléctrico aí gerado, ocorre a separação do excitão em cargas.
 - Separação (dissociação) do excitão em cargas, na interface doador/aceitador: o electrão do excitão é transferido do doador para o aceitador através das respectivas orbitais LUMO e/ou: o buraco é transferido do aceitador para o doador através das respectivas orbitais HOMO.
 - Migração dos transportadores de carga, quer positivos quer negativos (respectivamente, polarões positivos no doador e polarões negativos no aceitador) para os eléctrodos correspondentes e passagem de electrões para o circuito externo na interface com os eléctrodos. Os polarões positivos migram favoravelmente para o eléctrodo de maior função de trabalho (ITO/PEDOT:PSS) e os negativos para o eléctrodo de menor função de trabalho (Alumínio), de acordo com as diferenças de potencial geradas na interface com os eléctrodos.

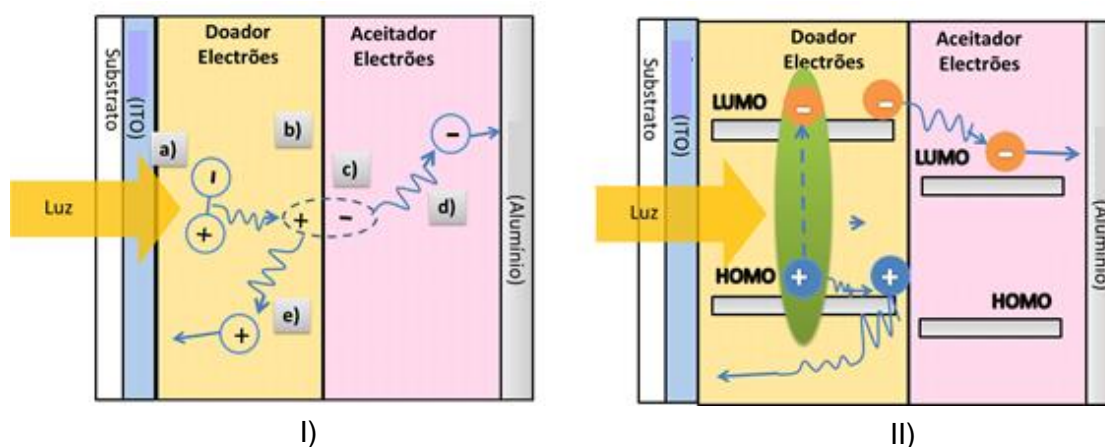


Figura 1.5 – I) Representação esquemática da geração de carga numa OPV. II) sequência de passos envolvendo as orbitais HOMO e LUMO dos componentes da camada orgânica; por simplicidade apresenta-se apenas a criação de excitões (pares electrão-buraco) no doador.

De entre as três configurações descritas – de unicamada, bicamada e mistura - as que têm apresentado maior eficiência, correspondem àquelas em que a camada activa é composta por uma mistura, em particular, de um polímero conjugado como o doador e um fulereno (C_{60}) como o aceitador de electrões. Designadamente, o fulereno mais utilizado consiste num derivado solúvel do fulereno C_{60} de modo a processar/depositar as misturas em solução. A maior eficiência associada a tais sistemas deve-se ao facto

do fulereno ter um carácter aceitador bastante acentuado (elevada afinidade electrónica) o que otimiza a eficiência do passo de dissociação do excitação (gerado no polímero) na interface doador/aceitador. Na figura 6, apresenta-se a estrutura dos componentes da mistura mais estudada em células fotovoltaicas: o derivado solúvel do fulereno C_{60} referido - o [6,6]-fenil- C_{61} -butilato de metilo ([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester, PCBM) - e o polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (com cadeia regioregular, isto é, em que em as cadeias laterais hexilo estão dispostas no arranjo *Head-to-Tail*). Os politiofenos foram os primeiros polímeros a ser utilizados em OPVs com eficiências «promissoras»; o primeiro dispositivo, publicado em 1984, utilizava poli(3-metiltiofeno) (P3MT) preparado por polimerização electroquímica *in situ* no eléctrodo de ITO, e exibia uma eficiência de 0,007 % (electrões ejetados/fotões incidentes). Desde então, vários grupos têm explorado o uso de politiofenos (especialmente P3HT) em células orgânicas fotovoltaicas, sendo a maior eficiência relatada até à data de 5,2 % para o sistema P3HT:PCBM.⁽⁶⁾

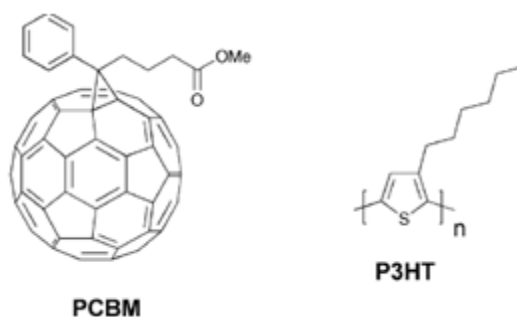


Figura 1.6 – Estruturas do PCBM, derivado solúvel do fulereno C_{60} e do poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT).

As misturas dos componentes P3HT e PCBM são tipicamente preparadas a partir de soluções destes compostos em solventes orgânicos (tolueno, clorobenzeno, etc.) e são depositadas pela técnica de *spin coating* sobre a camada de PEDOT:PSS, que é insolúvel em solventes orgânicos e por isso «resiste» à deposição da camada activa. As características morfológicas da camada final podem ser controladas quer pelas condições de deposição (tipo de solvente ou mistura de solventes, composição da mistura, concentração, velocidade de rotação, etc.), quer através de tratamentos posteriores envolvendo aquecimento (*thermal annealing*), exposição a vapores de solventes (*solvent annealing*). De um adequado processamento da camada, pode ser conseguido um controlo da sua morfologia até à escala nanométrica. Deste controlo resulta uma modificação da eficiência dos processos dependentes da morfologia: dissociação do excitação e transporte de cargas para os eléctrodos. Na configuração

“mistura”, a área interfacial entre o doador e aceitador tende a ser grande (estende-se ao longo de toda a camada), contudo o estabelecimento de domínios «puros» ou enriquecidos num dos componentes que criam caminhos de percolação para as cargas é dificultado (Figura 1.7).

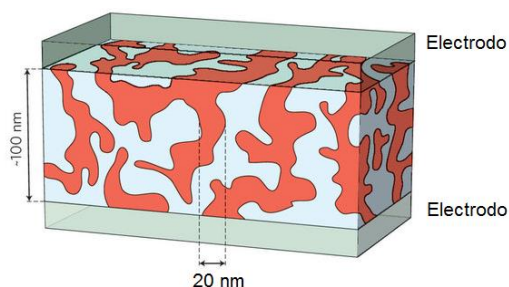


Figura 1.7 – Esquema da morfologia da camada orgânica formada a partir de uma mistura dos componentes doador e aceitador de electrões, evidenciando a separação das fases de doador e de aceitador a uma escala nanométrica e a presença de caminhos de percolação para as cargas na sua migração para os eléctrodos.

Por outro lado, na configuração de camada activa em bicamada (Fig. 1.4-ii), a área interfacial doador-aceitador é inferior (e apenas as excitações geradas perto da interface doador-aceitador alcançam a mesma e são dissociadas) mas por outro lado, a «pureza» das camadas permite que as cargas migrem para os respectivos eléctrodos sem que ocorra recombinação significativa com outras cargas de sinal oposto (este passo é mais eficiente). Assim, as camadas activas formadas a partir da deposição de misturas do doador com o aceitador, em que é conseguido um controlo adequado da morfologia, apresentam tipicamente o melhor desempenho em termos de intensidade de carga gerada no dispositivo.

Como se referiu, podem ser adoptadas estratégias para melhorar o desempenho das células fotovoltaicas orgânicas. Num quadro mais lato, tais estratégias envolvem não apenas melhorar os processos de geração de carga no dispositivo às custas da optimização da morfologia, mas também (Figura 1.8).

- o *design* molecular de novos materiais;
- a optimização dos outros componentes do dispositivo (materiais para eléctrodos, interface com os eléctrodos etc.)
- novas arquitecturas para a camada activa ou para as células (por exemplo, a sua nanoestruturação)

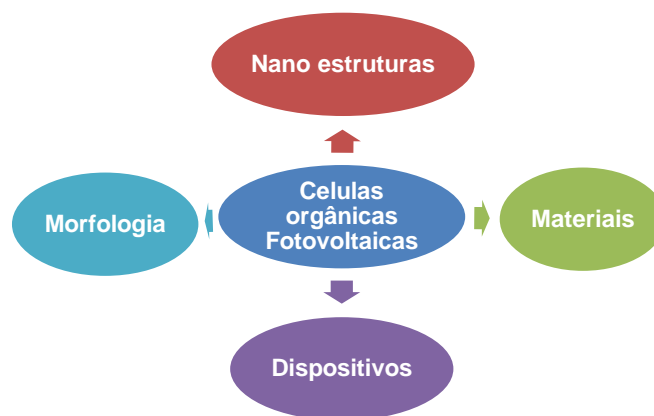


Figura 1.8- Factores que podem ser otimizados de forma a aumentar o desempenho das células orgânicas fotovoltaicas.

As propriedades optoelectrónicas dos materiais orgânicos utilizados na célula são determinantes para o bom funcionamento da mesma e, por isso, o *design* molecular destes componentes é determinante para a optimização da célula. No caso dos polímeros conjugados e do fulereno, tipicamente utilizados em OPVs devidos às suas boas propriedades eléctricas (semicondutores, com mobilidades de carga, positivas e negativas, respectivamente, relativamente elevadas), as propriedades ópticas (absorção do espectro de emissão solar) são, em geral, pouco adequadas para aplicações em células solares. Tal deve-se ao facto destes materiais apresentarem hiatos ópticos (diferença energética entre a HOMO e a LUMO) relativamente elevados, da ordem de 2 - 3 eV, limitando assim a gama de fótons do espectro solar absorvida. A Figura 1.8 confronta o espectro de potência de emissão solar (irradiância) com o espectro de absorção (absorvância) para o sistema P3HT:PCBM. Uma vez que o hiato óptico do P3HT é de cerca de 1.9 eV (aproximadamente 650 nm) e o do PCBM é superior, apenas são absorvidos fótons de parte da região espectral mais intensa do espectro solar.

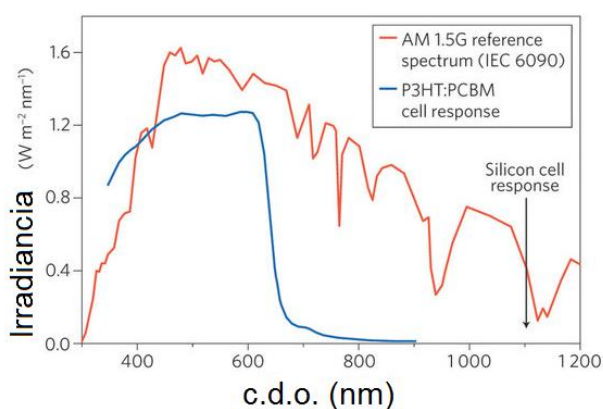


Figura 1.9- Espectro de irradiância solar e espectro de absorção da mistura P3HT:PCBM.

O design molecular deve assim objectivar reduzir o hiato óptico dos materiais, embora, mesmo para materiais absorventes na região do infravermelho próximo (com hiatos de cerca de 1.1 eV) apenas cerca de 77 % da energia solar incidente possa ser absorvida. Para além da absorção numa região «larga» de comprimentos de onda, o posicionamento relativo dos níveis de energia HOMO e LUMO dos componentes é determinante para a eficiência da dissociação dos excitões e para a diferença de potencial gerada pela célula (tensão de circuito aberto, V_{OC}). Neste contexto, têm sido sintetizados vários tipos de polímeros conjugados, de entre os quais alguns são apresentados na Figura 1.10.

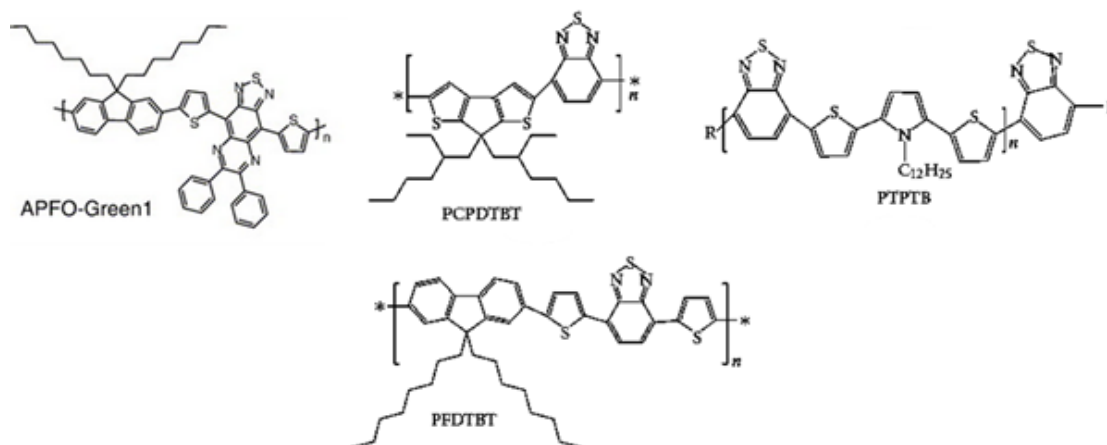


Figura 1.10 – Estruturas de alguns polímeros conjugados sintetizados com vista à sua aplicação em células fotovoltaicas.

Os polímeros representados na Figura 1.10 foram desenhados segundo uma estratégia que visa a redução do hiato óptico através da introdução de blocos conjugados com densidade electrónica π elevada; esta modificação conduz a um aumento do nível de energia da HOMO e assim a uma diminuição do hiato entre a HOMO e a LUMO.

1.4. Caracterização de células fotovoltaicas orgânicas

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são caracterizados através da medição de corrente gerada na célula em função da tensão aplicada (resposta eléctrica) sob iluminação e no escuro (Figura 1.11).

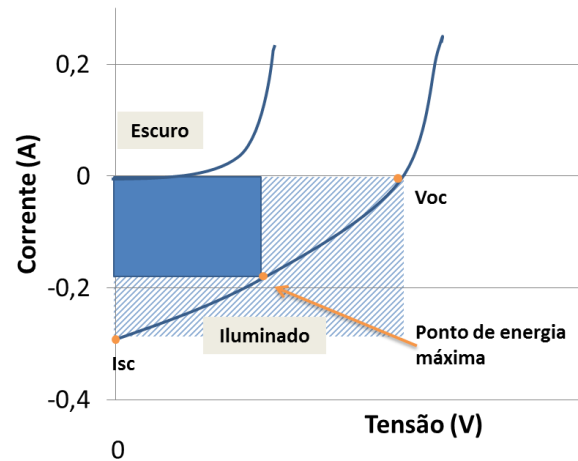


Figura 1.11 – Característica I-V sob iluminação e no escuro para células orgânicas fotovoltaicas (adaptado de (5))

Através da análise da curva I-V para o dispositivo sob iluminação, é possível determinar os parâmetros que caracterizam o desempenho do dispositivo, nomeadamente, a eficiência de conversão energética, η , tensão de circuito aberto, V_{oc} (do inglês *open-circuit voltage*), a corrente máxima gerada pela célula, I_{sc} (corrente em curto-circuito, do inglês *short-circuit current*) e potência máxima gerada pela célula, $P_{máx}$. A eficiência de conversão energética (η) representa a razão entre a potencia máxima gerada pela célula ($P_{máx}$) e a potência da radiação incidente (P_{in}):

$$\eta = \frac{(I \cdot V)_{máx}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Em que

$$P_{máx} = (V \cdot I)_{máx}$$

I_{sc} representa a corrente gerada pelo dispositivo quando os eléctrodos estão em curto-circuito ($V = 0$ V), V_{oc} corresponde à tensão máxima gerada pela célula, isto é, diferença de potencial entre os eléctrodos obtida quando a corrente é nula. O FF (do termo em inglês, *Fill Factor*) traduz a idealidade da curva I-V sendo dado por:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

A potência máxima gerada pela célula $P_{máx}$ corresponde assim à área máxima contida na curva I-V (representada na fig. 1.11 a azul escuro, enquanto o FF representa a razão entre esta área e a área a sombreado (na Figura 1.11). A tabela 1 apresenta os

parâmetros de desempenho para células fotovoltaicas fabricadas com os sistemas apresentados na Figura 1.10 e para o sistema P3HT:PCBM, segundo resultados publicados em literatura.

Tabela 1.1 – Parâmetros de desempenho de células fotovoltaicas com base em alguns sistemas publicados em literatura.

Doador	Aceitador	η	V_{oc}	FF	I_{sc}	Referência
P3HT	PCBM	5.0%	0.6V	68%	NA	Ma et al. ⁽⁷⁾
PCPDTBT	PCBM	2.7%	0.7V	NA	31%	Muhlbacher et al. ⁽⁸⁾
PFDTBT	PCBM	2.2%	1.0 V	46%	40%	Svensson et al. ⁽⁹⁾
APFO-Green1	PCBM	2.2%	0.6 V	44%	38%	Zhang et al. ⁽¹⁰⁾
PTBTB	PCBM	1.0%	0.7 V	37%	20%	Dhanabalan et al. ⁽¹¹⁾

As células mais eficientes reportadas em literatura exibem já eficiências de aproximadamente 10 % ⁽¹²⁾ contudo, para além da ainda baixa eficiência, a estabilidade das células deverá atingir níveis adequados para a sua comercialização.

1.5. Utilização de polímeros conjugados reticuláveis em OPVs

Alguns autores têm explorado polímeros conjugados reticuláveis como doadores de electrões em OPVs, de modo a otimizar a estabilidade da camada activa face a variações morfológicas provocadas pela temperatura e tempo ou para preparar camadas nanoestruturadas com características próximas das ideais.

A reticulação (*cross-linking*) de polímeros consiste num processo de formação de ligações covalentes cruzadas entre as cadeiras de polímero, formando-se assim uma rede tridimensional de alto peso molecular e, conseqüentemente, insolúvel em água e em solventes orgânicos. A estrutura mais rígida da rede tridimensional reticulada deverá ser adversa a variações de morfologia e, por isso, misturas da rede reticulada com o aceitador deverão também ser mais estáveis morfologicamente. Este tipo de estabilidade é valorizado para o bom desempenho da célula, pois a separação de fases entre os dois componentes pode ser favorecida quer pela variação de temperatura a que a célula fica exposta quer pelo prolongamento do tempo de operação. Saliente-se que a morfologia da camada activa formada após o passo de formação da mesma não deverá corresponder à termodinamicamente mais estável, uma vez que a camada activa é formada pela evaporação rápida de solvente (durante

a formação da camada por *spin coating*). Uma vez que a separação de fases pode conduzir a morfologias desfavoráveis à operação da célula, como por exemplo, a formação de agregados, é pois importante estabilizar a estrutura morfológica da camada activa e assim melhorar a estabilidade do dispositivo.

Os poucos trabalhos conhecidos com polímeros reticuláveis em OPVs reportam a polímeros derivados do P3HT e de polifluorenos, nomeadamente do poli(dioctilfluoreno-bitiofeno) ⁽¹³⁾. Em relação aos derivados do P3HT, foram utilizados derivados com cadeias laterais 5-hexenil (em substituição da cadeia hexilo) ⁽¹⁴⁾ e com cadeias laterais 6-bromo-hexilo ⁽¹⁵⁾ (Figura 1.12).

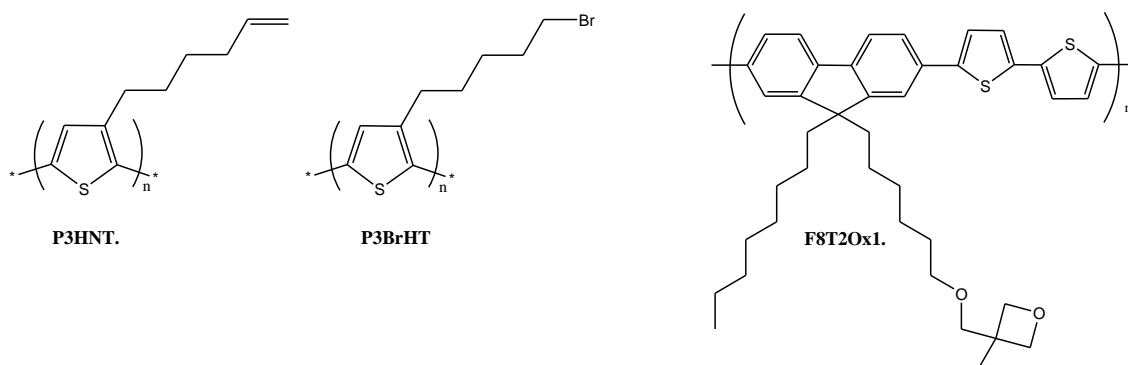


Figura 1.12. Estrutura de polímeros conjugados reticuláveis utilizados em células fotovoltaicas: P3HNT, P3BrHT, F8T2Ox1.

No caso do P3HNT, a reticulação térmica, realizada por aquecimento do polímero depositado em filme, resultou na insolubilidade do filme. Este tratamento foi posteriormente aplicado em camadas activas de P3HNT e PCBM incorporadas em células fotovoltaicas, tendo estas demonstrado melhor desempenho em relação às células daqueles polímeros não reticulados, devido à redução de agregados que são formados por aquecimento em ensaios de «envelhecimento» das células. No caso do P3BrHT, este polímero foi reticulado na presença de um foto-ácido e radiação ultravioleta; em misturas com PCBM, os filmes reticulados resultaram num aumento da estabilidade térmica das células resultantes. O número reduzido de trabalhos com polímeros derivados do P3HT pode ser justificado pelo efeito negativo que a reticulação pode provocar a nível estrutural: a formação de ligações cruzadas causa distorções das cadeias conjugadas, diminuindo assim os comprimentos de conjugação e aumentando o grau de desordem no empacotamento das cadeias no filme. Este efeito resulta numa redução dos hiatos ópticos e eventualmente numa diminuição da mobilidade dos transportadores de carga no filme. Contudo, vários trabalhos com

polímeros reticuláveis em OLEDs, em particular polímeros com grupos reticuláveis do tipo oxetano, demonstraram ultrapassar aquelas desvantagens e são encorajadoras para que esta classe de materiais seja investigada em OPVs. Os grupos oxetano (ver Figura 1.12, F8T2Ox1) introduzidos como grupos terminais em cadeias laterais à cadeia conjugada dão origem a cadeias lineares do tipo oligoéter, por reacções de polimerização iniciadas por hidrogeniões (H^+ ou H_3O^+) (que provocam a abertura do anel oxetano).

Para além de melhorar a estabilidade dos dispositivos com base em misturas do polímero reticulado e aceitador, a possibilidade de controlar a solubilidade do polímero doador permitiu a J. Farinhas e colaboradores ⁽¹³⁾ preparar camadas de polímero nanoestruturadas e insolúveis com vista à obtenção de camadas activas com morfologias próximas das ideais, através de técnicas que utilizam apenas soluções. Neste trabalho, os autores demonstraram o controlo das dimensões das camadas nanoestruturadas através do controlo do processo de separação de fases entre polímeros conjugados reticuláveis e poliestireno em solução. Basicamente, o método de nanoestruturação do polímero reticulável consiste em três passos. i) a deposição, por *spin coating*, da solução composta pelo polímero reticulável, o poliestireno, e uma quantidade catalítica de um foto iniciador para a reticulação; ii) reticulação selectiva do polímero conjugado envolvendo a activação do foto-ácido por irradiação ultravioleta e o aquecimento do filme; iii) remoção do poliestireno através da lavagem do filme com um bom solvente para este polímero (ex.: THF). Por último, o aceitador pode ser depositado sobre o filme nanoestruturado a partir de solução, pois a camada nanoestruturada, sendo reticulada, é insolúvel (Fig. 1.13).

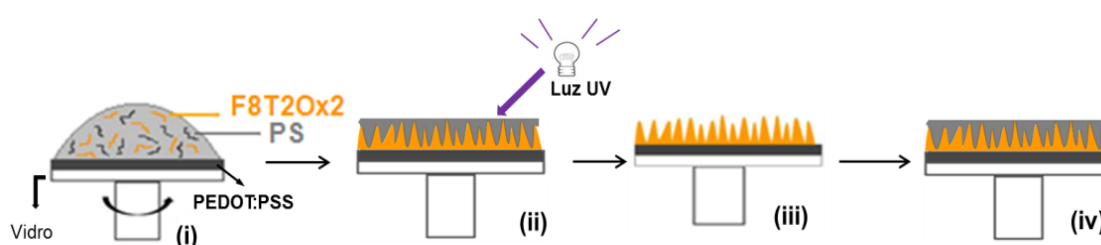


Figura 1.13 – Esquema do método de estruturação de camadas activas com morfologia do tipo colunar, recorrendo a separação de fases entre polímeros reticuláveis e poliestireno (exemplo para o polímero F8T2Ox1).

Através da modificação das características das misturas e segundo este método, os autores exploraram o controlo das características da morfologia final da camada reticulada com o objectivo de obter camadas com a morfologia considerada “ideal”

para células fotovoltaicas (que permite a maximização dos processos de dissociação dos excitões em cargas e o transporte das mesmas para os eléctrodos correspondentes). Contudo, apesar de se terem obtido filmes do tipo colunar, em que os caminhos de percolação para as cargas são assegurados pela disposição perpendicular das colunas em relação aos eléctrodos, o diâmetro das colunas mínimo atingido ainda excede significativamente o comprimento de difusão do excitão que é típico dos polímeros conjugados (cerca de 10 nm). Em resultado, verificou-se que as células com camadas nanoestruturadas apresentaram eficiências inferiores às preparadas com os mesmos componentes na forma de misturas, pois nesta configuração, a maior área interfacial doador/aceitador favorece uma maior separação do excitão em cargas. Contudo, a versatilidade do método de estruturação em obter morfologias com características (dimensões de grão) diferentes permitiu estudar a influência destas no desempenho das células orgânicas, podendo assim definir condições de forma a tornar os dispositivos mais eficientes.

1.6. *Design* de um novo polímero conjugado reticulável para aplicações em OPVs

Considerando estas duas potenciais vantagens do uso de polímeros reticuláveis em OPVs - aumento da estabilidade das células e possibilidade de nanoestruturação das camadas activas – o presente trabalho pretendeu prosseguir a exploração de polímeros conjugados reticuláveis para aplicações em OPVs. Assim, foram estabelecidas as seguintes estratégias para o *design* molecular de um novo polímero reticulável:

- a diminuição do teor (na cadeia conjugada) de monómeros com grupos reticuláveis, dado que a densidade de ligações cruzadas conduz a uma redução dos comprimentos de conjugação em estado sólido e num aumento da desordem (condições desfavoráveis);
- a diminuição do hiato óptico através da introdução de monómeros de elevada densidade electrónica π ;
- o aumento da mobilidade das cargas geradas, através da introdução de monómeros apontados como favoráveis a tal efeito.

Assim, projectou-se um copolímero derivado do poli(dioctilfluoreno), que foi designado por PF4TOx, mas, ao invés dos anteriormente utilizados por J. Farinhas *et al.* que são copolímeros alternados, este é do tipo estatístico, em que o teor dos vários

monómeros pode ser variado mediante as razões molares utilizadas no passo de polimerização. Para a modificação do hiato óptico e da mobilidade, foi «desenhado» um comonómero de estrutura original (não reportado em literatura) composto por quatro unidades tiofénicas, dado o carácter electronicamente rico destas unidades, em que se incorporou uma unidade intermédia aromática plana – o tieno[2,3-b]tiofeno. A incorporação desta unidade em polímeros derivados do P3HT demonstrou resultar num aumento da mobilidade de transportadores positivos em trabalhos publicados em literatura ⁽¹⁶⁾. A estrutura do copolímero projectado encontra-se esquematizada na secção seguinte, secção **2.1**.

Bibliografia

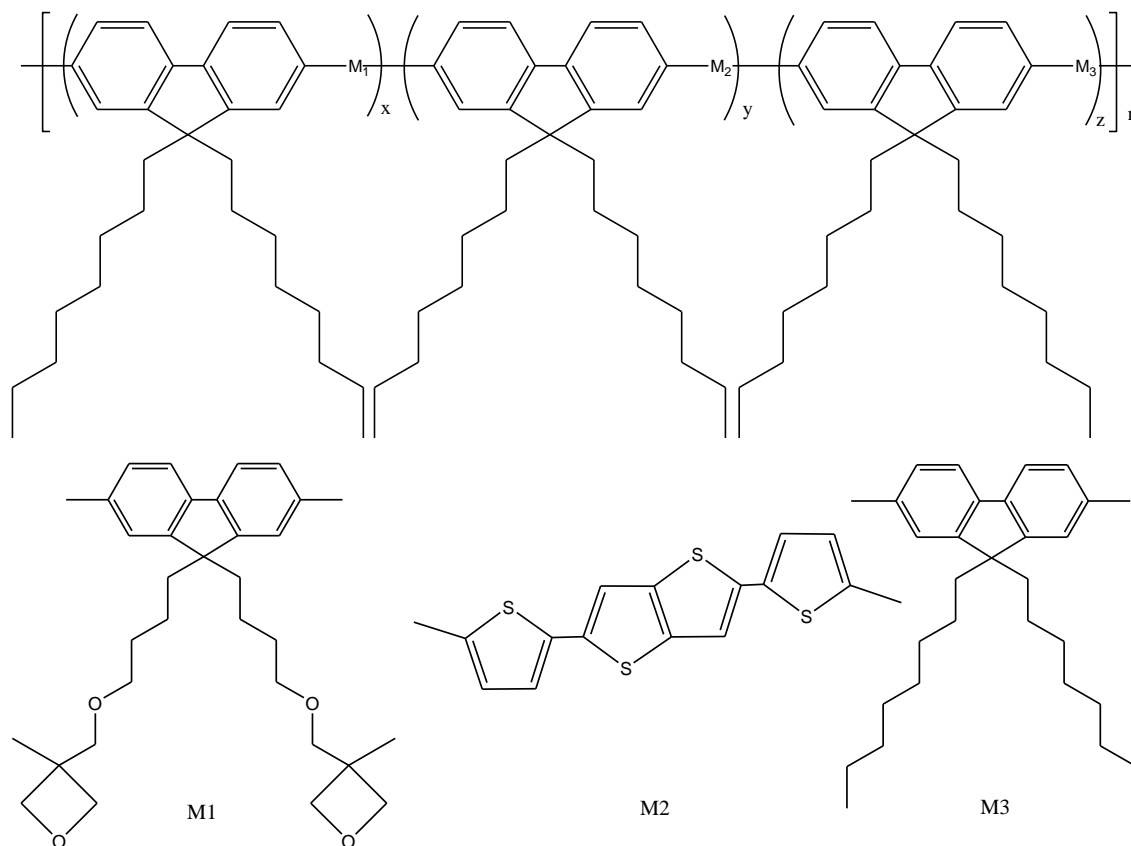
1. **Melo, J. Sérgio Seixas de, Moreno, Maria João, Burrows, Hugh D., Gil, Maria Helena**, *Química de Polímeros*. Coimbra : Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.
2. **H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger**. *J. Chem. Soc. Chem.* 1978, Vols. 1977, pp. 578.
3. **J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L.,A. B. Holmes**. *Nature*. 1990, Vols. 347,pp. 539.
4. **G. Chidichimo, L. Filippelli**. *International Journal of Photoenergy*. 2010, ID123524.
5. **Kietzke, Thomas**. *Hindawi Publishing Corporation*. *Advances in OptoElectronics*, 2007.
6. **Reyes-Reyes, M., Kim, K. e Carroll, D. L.** *Appl. Phys.* 2005, 87, 083506.
7. **W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger**,. *Advanced Functional Materials*, 2005, vol. 15, no. 10, pp. 1617–1622.
8. **D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana**. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, no. 21, pp. 2884–2889.
9. **M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra**. *Advanced Materials*, 2003, vol. 15, no. 12, pp. 988–991.
10. **F. Zhang, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, M. R. Andersson, and O. Inganäs**. *Advanced Materials*, 2006, vol 18, no. 16, pp. 2169–2173.
11. **A. Dhanabalan, J. K. J. van Duren, P. A. van Hal, J. L. J. van Dongen, and R. A. J. Janssen**. *Advanced Funtional Materials*, 2001,vol. 11, no. 4, pp. 255–262.
12. © **Heliatek GmbH. All rights reserved.** Heliateck. [Online] 2006. [Citação: 3 de Setembro de 2012.] <http://www.heliatek.com/>.
13. **Farinhas, Joana; Ferreira, Quirina; Paolo Roberto; Alcácer Luís; Morgado Jorge; Charas Ana**. *Journal of Materials Chemistry*. 21, 2011, Vol. 12511.
14. **Miyanishi, S., Tajima, K. e Hashimoto, K.** *Macromolecules*. 42, 2009, Vol. 1610.
15. **Kim, B. J.; Miyamoto, Y.; Ma, B.; Fréchet, J., M. J.** *Adv. Funct. Mater*, 2009, Vol. 2273, 19.
16. **Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M.; Chrzaszcz, R. Pielichowski**. *J. Macromolecules*. 1998, Vol. 5051,31.
17. **Martin Helgesen, Roar Søndergaard and Frederik C. Krebs**. *Journal of Materials Chemistry*. 2009.
18. **Jiun-Tai Chen, Chain-Shu Hsu**. *RCH Publishing*. *Polymer Dynamic* , 2011.
19. **Eva Bundgaard, Frederik C. Krebs**. *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 2007, Vol. 91, 954–985.

2. Síntese e caracterização estrutural do polímero PF4TOx

Neste capítulo é descrita a via de síntese utilizada para preparar o polímero PF4TOx e os passos envolvidos na preparação dos monómeros necessários à polimerização. São também apresentados os resultados de caracterização estrutural do polímero, obtidos através de medidas de análise elementar, RMN e GPC. São também descritos, em detalhe, os procedimentos envolvidos na preparação dos monómeros ou intermediários destes, e os respectivos resultados de caracterização estrutural. Por fim, são ainda apresentadas tentativas de síntese, que por se terem revelado pouco eficientes, foram posteriormente modificadas ou substituídas.

2.1 . Síntese do polímero PF4TOx

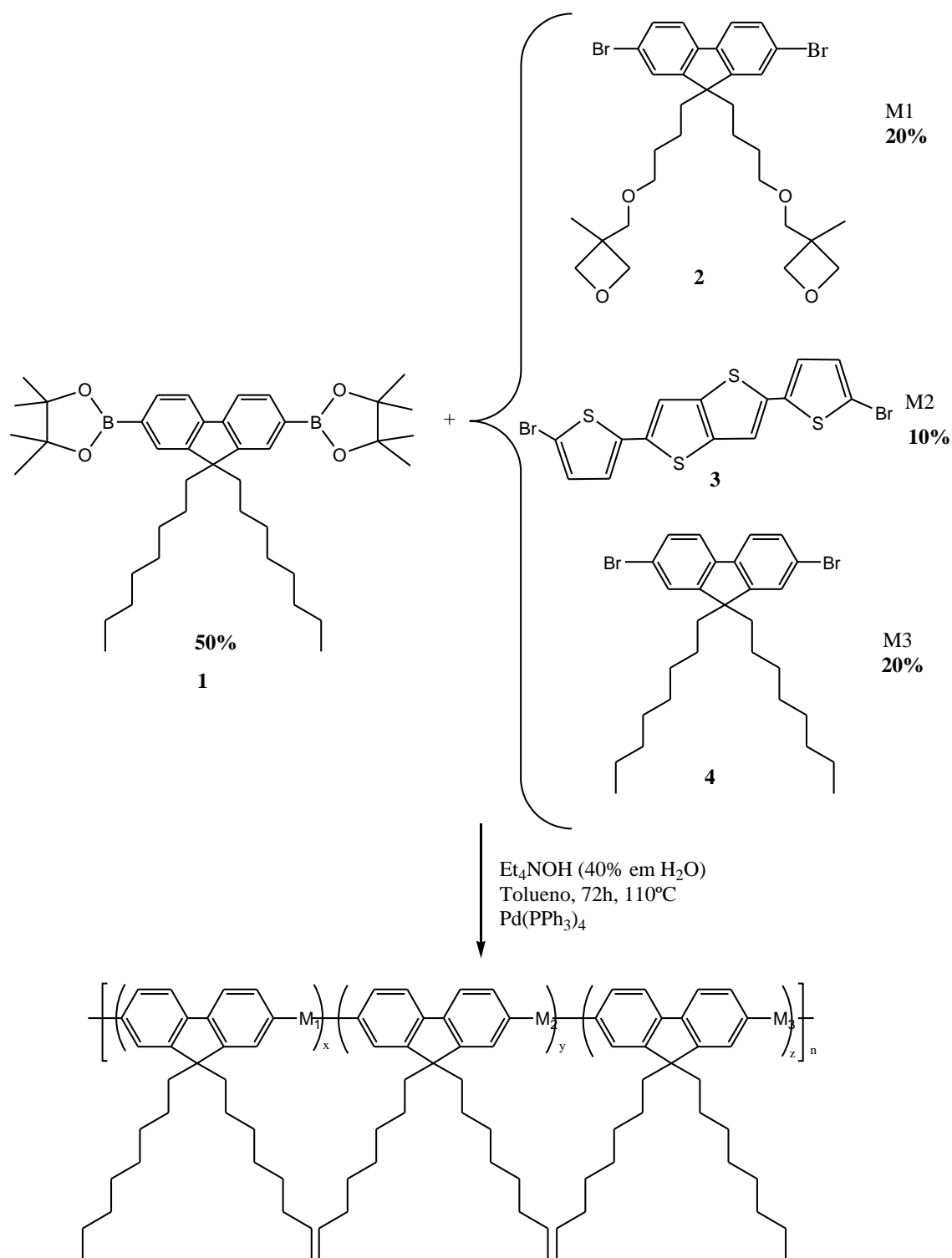
O polímero PF4TOx consiste num copolímero estatístico cujos blocos constituintes são formados por duas unidades aromáticas, sendo uma delas o monómero 9,9-dioctilfluoreno e a outra M₁, M₂ ou M₃ (esquema 1) (no caso de M₃, o bloco resultante é composto por duas unidades iguais de 9,9-dioctilfluoreno).



Esquema 2.1 - Fórmula de estrutura do polímero PF4TOx.

Além da estratégia seguida descrita na secção 1.6, o *design* da fórmula de estrutura de PF4TOx permite antever outras vantagens para a aplicação posterior em células fotovoltaicas; em particular, uma vez que todos os blocos possuem unidades com grupos solubilizantes (cadeias octilo), deverá ser impedida a precipitação do polímero durante a polimerização e favorecida a formação de cadeias de peso molecular moderado/elevado e solúveis em solventes orgânicos. Por outro lado, a fórmula de polímero estatístico permite a futura preparação de polímeros com diferentes composições (diferentes x, y, e z), através da variação das razões molares dos monómeros introduzidos na polimerização.

O polímero PF4TOx foi preparado através de uma reacção de polimerização de acoplamento de Suzuki (esquema 2) na presença do catalisador tetra(trifenilfosfina) de paládio (0), através do monómero derivado do 9,9-dioctilfluoreno substituído com esteres borónicos e os monómeros adequados dibromados, em razões seleccionadas. Os monómeros envolvidos foram previamente preparados no âmbito deste trabalho, sendo o monómero M₂ original (não reportado em literatura). Os restantes monómeros (1, M₁ e M₃) ou já haviam sido preparados no âmbito de outros trabalhos no grupo OE (monómeros 1 e M₃) ou são semelhantes a monómeros já preparados (M₁). A reacção de acoplamento de Suzuki envolve três passos principais (figura 2.1.): a) adição oxidativa do hidrocarboneto insaturado (em geral um composto aromático) halogenado, ArX, ao complexo metálico de Pd(0) com a formação de Pd(II); b) transmetalacção com o composto organoboro ArB(OR)₂; c) eliminação redutiva que regenera a espécie de Pd(0). Em geral, como bases são utilizados Na₂CO₃, K₂CO₃, que substituem o halogénio adicionado no passo de adição oxidativa (a), dando origem a complexos alcóxopaládio muito reactivos (dado ao seu carácter ácido macio – base dura da ligação Pd-O) que por sua vez facilitam o passo de transmetalacção. Através do mecanismo de acoplamento de Suzuki, com base em monómeros aromáticos bifuncionalizados - dihalogenados e diácidos borónicos ou diboratos - obtêm-se os polímeros correspondentes de fórmula estrutural (Ar-Ar')_n. Na reacção de polimerização para obter o polímero PF4TOx utilizou-se como base hidróxido de tetraetilamónio (Et₄NOH) em solução aquosa, devido à sua elevada solubilidade no meio reaccional da polimerização (meio bifásico, de tolueno e água). Por outro lado, trabalhos anteriores desenvolvidos no grupo OE conduziram a pesos moleculares e rendimentos de polimerização moderados ou elevados quando se utilizou a referida base em reacções de polimerização de derivados de polifluorenos.



Esquema 2.2 – Reacção de polimerização para obtenção do polímero PF4TOx com indicação das quantidades percentuais utilizadas dos vários monómeros.

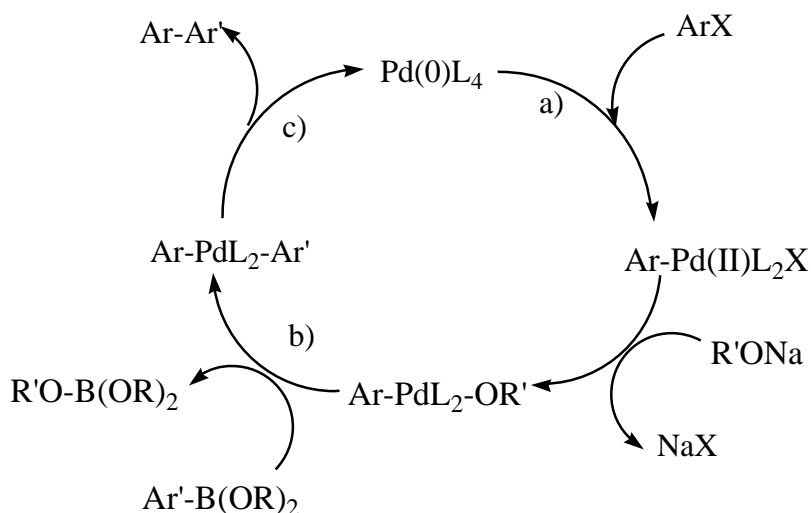


Figura 2.1- Ciclo catalítico envolvido na reacção de acoplamento de Suzuki.

2.1.1 Reagentes e materiais

Todos os reagentes cuja preparação não é descrita, foram adquiridos à ALDRICH ou à Strem Chemicals, conforme indicação e foram usados sem purificação. Os compostos líquidos preparados foram mantidos a baixa temperatura (inferior a 5 °C) e os sólidos foram guardados em exsiccador sob azoto. O catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ foi guardado a baixa temperatura (ca. - 20 °C) sob atmosfera inerte e manuseado em caixa de luvas. O reagente tieno[2,3-b]tiofeno foi guardado a baixa temperatura (-20°C). A N-bromosucinimida foi recristalizada em água e seca sob vácuo dinâmico e na ausência de luz, durante cerca de doze horas, antes de ser usada. A sílica (Silica Gel 60, 0.063-0.2 mm/70-230 mesh ASTM para Cromatografia) usada como enchimento em cromatografia, foi utilizada conforme adquirida. Na cromatografia em camada fina (TLC) usaram-se placas de sílica gel (Aldrich) com revelador de fluorescência. A revelação foi realizada com radiação UV.

Purificação de solventes:

Na purificação do polímero foram usados solventes de pureza para HPLC. Os restantes solventes foram utilizados com pureza para análise (PA) e posteriormente secos e destilados sob azoto conforme as especificações para cada caso e quando indicado. Designadamente, o tetra-hidrofurano e o éter dietílico foram destilados sobre fio de sódio com benzofenona como indicador. Os solventes CHCl_3 e DMF foram secos sobre CaH_2 durante 24 h (mínimo) e destilados sobre estes exsiccantes. Os solventes usados e soluções de reagentes nas reacções de *Stille* e de Suzuki foram

desarejados através do método de borbulhamento de azoto ou congelamento/vácuo, conforme indicado.

2.1.2 Técnicas de caracterização estrutural

Todos os espectros de RMN foram adquiridos num espectrómetro Bruker "Advance II" (300 MHz ou 400 MHz), em CDCl_3 (Aldrich) com tetrametilsilano como referência interna. A análise da distribuição de pesos moleculares do polímero foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC) num cromatógrafo Waters 1515 equipado com três colunas Styragel (HR5E, HR4, HR3) em série. As análises de GPC foram realizadas em soluções filtradas (0,2 μm , Millipore Millex HV) em tetrahydrofurano (THF) e usando como padrões amostras de poliestirenos monodispersos. As análises elementares foram realizadas no Laboratório CHN do Grupo de Química do Instituto Tecnológico e Nuclear.

2.1.3 Reacção de polimerização: procedimento experimental

A reacção de polimerização foi realizada em meio de tolueno/solução aquosa de Et_4NOH (40 %) (17 ml de tolueno/6 ml de $\text{Et}_4\text{NOH}_{\text{aq}}$), em refluxo, contendo os reagentes: 1 (0.75 mmol), 2 (M_1) (0.30 mmol), 3 (M_2) (0.15 mmol) e 4 (M_3) (0.30 mmol) e uma quantidade catalítica de $\text{Pd}[(\text{PPh}_3)]_4$ (0.035 g) (1-2 mol %), durante 3 dias, sob N_2 e agitação vigorosa (Esquema 2). Os reagentes sólidos e o catalisador foram transferidos para o balão em caixa de luvas com atmosfera inerte (devido à instabilidade do catalisador ao ar). Os reagentes líquidos foram dissolvidos em tolueno e esta solução foi desarejada pelo método de ciclos de congelamento/vácuo. A solução aquosa de base foi também desarejada pelo mesmo método. As soluções foram transferidas para o balão reaccional com os sólidos através de seringas evitando a entrada de ar. Acabado o período de reacção, o polímero foi precipitado pela adição da mistura reaccional a 250 ml de metanol em agitação. De forma a purificar o polímero de fracções de mais baixo peso molecular e monómeros não reagidos, o sólido recolhido foi dissolvido em tolueno, esta solução foi concentrada e novamente adicionada a um excesso de metanol. O sólido foi depois recolhido para um dedo de filtração de Soxhlet e extraído com metanol, até o extracto se apresentar incolor. De seguida, o sólido foi extraído com um bom solvente - clorofórmio – de forma a dissolver o produto retido no filtro do Soxhlet. A solução de polímero foi levada à secura sob pressão reduzida num rotavapor e o sólido obtido foi posteriormente seco em vácuo dinâmico durante a noite. Obtiveram-se 340 mg de produto (sólido vermelho

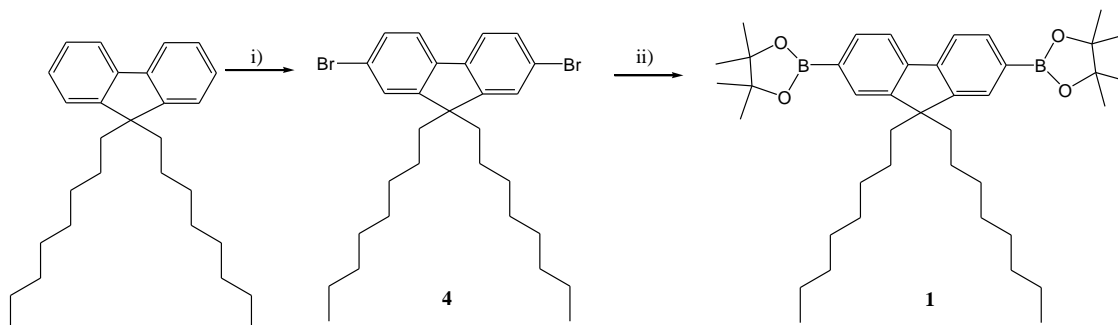
escuro). Análise elementar: calculado para $(C_{60}H_{80}O_4)_{0.4}(C_{43}H_{44}S_4)_{0.2}(C_{58}H_{80})_{0.4}$, C= 84,15, H=9,16, S=3,72 resultados experimentais: C= 73.93, H = 9.25, S = 4.16RMN - 1H δ (ppm): 7.75-7.43 (38H, m); 4.45-4.27 (8H, d); 3.40-3.28 (8H, d); 2-25-1.84 (19H, m); 1,15 (65H, s); 0.75 (254H, s). Análise GPC: Mn = 9400, Mw = 392100, M peak = 5600, PD = 42. Verifica-se um valor acentuadamente elevado de Mw que se deverá à possibilidade de haver presença de agregados na solução analisada.

2.1.4 Síntese dos monómeros

De seguida, são descritas as vias de síntese utilizadas para a obtenção dos monómeros identificados como 1, 2 (M_1), 3 (M_2) e 4 (M_3).

2.1.4.1 . Síntese do 2,7-bis(4,4,5,5)-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano-2-il)-9,9-dioctilfluoreno (1)

Foi preparado segundo a via de síntese apresentada no esquema 2.3., partindo do 9,9-dioctilfluoreno (composto previamente sintetizado no grupo OE). A via sintética consistiu na bromação deste último nas posições 2 e 7, seguida (após isolamento de 4) da reacção de permuta lítio-bromo e substituição com éster de boro. Note-se que o intermediário 4 também é um dos monómeros utilizados na polimerização de PF4TOx.



Esquema 2.3 – Via de síntese utilizada para obtenção do monómero 2,7-bis(4,4,5,5)-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano-2-il)-9,9-dioctilfluoreno (1). (i) 2 equiv. Br_2 , $CHCl_3$, $0^\circ C$, $Fe(0)$, temp. ambiente, 24h, escuro; (ii) 4,4 equiv. $t-BuLi$, $-78^\circ C$, 2h, seguida de adição de 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (2.5 equiv.), temp. ambiente 24h.

Procedimentos experimentais:

2,7-dibromo-9,9-dioctilfluoreno (4)

A uma solução de 9,9-dioctilfluoreno (3 g, 7.69 mmol) em CHCl_3 (17,5 ml) (previamente seco por destilação sob CaH_2 , sob atmosfera de N_2) protegida da luz, a 0°C (banho de gelo), e em agitação, adicionou-se o catalisador $\text{Fe}(0)$ (8.4 mg, 0.15 mmol) e 1.2 ml (3,73 g, 23.3 mmol) de Br_2 com uma pipeta, de uma só vez. Deixou-se a mistura aquecer gradualmente até à temperatura ambiente e ficou em agitação durante 24 horas, sob N_2 e protegida da luz (balão envolvido em folha de alumínio). Adicionou-se uma solução aquosa de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) até à completa eliminação do Br_2 (desaparecimento da cor vermelha). Separadas as fases, a fase aquosa foi extraída com volumes de 30 ml de CHCl_3 , e juntos os extractos orgânicos, estes foram secos com MgSO_4 . Filtrado o exsiccante, o solvente foi removido por evaporação a baixa pressão, tendo-se obtido um óleo amarelo. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica flash com éter de petróleo como eluente ($R_f = 0.4$). Obtiveram-se 1.50 g de produto (óleo amarelo claro). Rendimento: 44 %. RMN ^{-1}H δ (ppm): 7.53-7.43 (6H, m); 1.93-1.87 (4H, m); 1.26-1.04 (20H, m); 0.84-0.80 (6H, t, $J=7.0\text{Hz}$); 0.59-0.56 (4H, m).

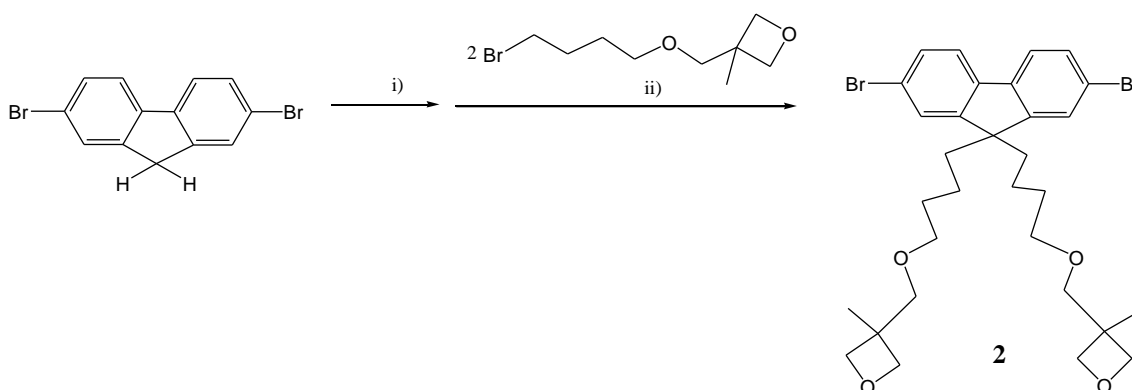
2,7-bis(4,4,5,5)tetrametil-1,3,2-dioxaborolano-2-il-9,9-dioctilfluoreno (1)

A uma solução de 1.20 g (2.74 mmol) de 2,7-dibromo-9,9-dioctilfluoreno (4) em 21 ml de THF (previamente seco por destilação sob Na /benzofenona, sob atmosfera de N_2 .) em agitação, a -78°C (banho de acetato de etilo e azoto líquido) adicionou-se, gota a gota, através de uma ampola sob N_2 , 7 ml de *tert*-butil-lítio (12 mmol, solução 1.7 M em pentano). A mistura ficou em agitação, àquela temperatura, durante 2 horas, depois 15 minutos a 0°C (banho de gelo) e foi novamente arrefecida a -78°C durante mais 15 minutos. Durante a litiação, a mistura foi adquirindo um aspecto turvo e cor amarela pálida. A -78°C , adicionaram-se, de uma só vez, 1.7 ml (8.2 mmol) de 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (Aldrich). Deixou-se aquecer gradualmente a mistura até à temperatura ambiente e ficou em agitação durante 24 horas. Adicionaram-se 40 mL de água destilada e a fase aquosa foi extraída com éter dietílico e seca com MgSO_4 . Após filtração e evaporação do solvente a baixa pressão, obteve-se um óleo amarelo muito viscoso. Adicionou-se *n*-hexano e a solução foi arrefecida instantaneamente sob azoto líquido para precipitar o produto. O sólido (pó branco) foi filtrado removendo a solução sobrenadante por diferença de pressão. Obteve-se 1.04g. Rendimento 66 %. RMN ^{-1}H δ (ppm): 7.83-7.72 (6H, m); 2.04-1.97 (4H, m); 1.41 (24H, s); 1.22-1.03 (20H, t, $J=2.0\text{Hz}$); 0.57 (4H,m).

A síntese deste monómero envolveu várias tentativas que não foram bem sucedidas, provavelmente devido à solução de *tert*-BuLi não se encontrar em boas condições (molaridade reduzida em relação à esperada). Uma vez que se observou que o produto se decompõe quer em sílica-gel, quer em alumina neutra, estas técnicas não podem ser utilizadas.

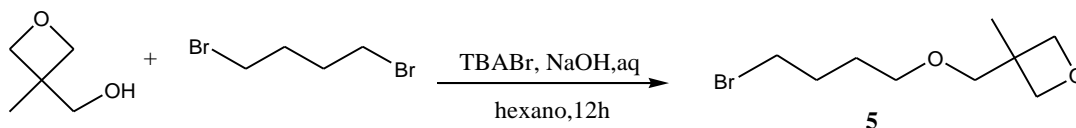
2.1.4.2. Síntese do 2,7-dibromo-9,9-bis-[metil-4-(4-(3-metiloxetan-3-il)-metoxi)butil]fluoreno (2)

Foi sintetizado a partir de 2,7-dibromo-9H-fluoreno, previamente preparado no grupo OE, segundo a reacção descrita no esquema 2.4. O método de síntese consistiu na desprotonação no átomo de carbono «em ponte» (carbono 9) do grupo fluoreno e substituição nucleófila no composto 3-[(4-bromobutoxi)metil]-3-metil-oxetano (ii) no esquema 2.4) previamente preparado.



Esquema 2.4 - Reacção utilizada para a obtenção do monómero 2. i) NaOH,
ii) 3-[(4-bromobutoxi)metil]-3-metil-oxetano

O reagente 3-[(4-bromobutoxi)metil]-3-metil-oxetano (5) (não comercial) foi preparado pela primeira vez no âmbito deste trabalho, utilizando uma estratégia de síntese análoga à já utilizada no grupo OE para a preparação de 3-[(4-bromohexoxi)metil]-3-metil-oxetano. Assim, **5** foi preparado segundo uma reacção ácido-base com NaOH e (3-metiloxetan-3-il)metanol (Aldrich) seguida de substituição nucleófila em 1,4-dibromobutano (esquema 2.5):



Esquema 2.5 - Síntese do reagente 3-[(4-bromobutoxi)metil]-3-metil-oxetano (5).

Procedimentos experimentais:

3-[(4-bromobutoxi)metil]-3-metil-oxetano (5)

Num balão de 250 ml de três tubuladuras e equipado com um condensador de refluxo, colocaram-se 0.81 g de TBABr (brometo de tetrabutílamónio, Aldrich) e adicionaram-se 50 ml de n-hexano e uma solução aquosa de NaOH a 50 % (34 g de NaOH dissolvidas em 34 ml de água). A mistura foi arrefecida a 0°C (banho de gelo) e, sob agitação, adicionaram-se 5.11 g de (3-metiloxetan-3-il)metanol (Aldrich) e 30.8 g de 1,4-dibromobutano (Aldrich) gota-a-gota e através de uma ampola. A mistura reaccional ficou em agitação e à temperatura ambiente durante 30 minutos, apresentando-se muito viscosa e de aspecto leitoso durante este período. A mistura foi aquecida ao refluxo e ficou em agitação, em refluxo, durante 12 horas. Ao fim deste período, a mistura apresentava-se límpida e com duas fases nitidamente separadas. As fases foram separadas e a fase aquosa foi extraída com n-hexano. Juntos os extractos orgânicos, estes foram extraídos com água até a fase aquosa apresentar pH neutro. A fase orgânica foi seca com MgSO₄. Evaporou-se o solvente a baixa pressão, obtendo-se um líquido de cor amarela. Separou-se o produto desejado por destilação fraccionada a pressão reduzida. Foram destiladas três fracções a temperaturas de vapor distintas. A fracção correspondente ao produto (óleo incolor) foi identificada por ¹H-RMN. Rendimento: 97 %. Análise Elementar: Calculado para C₉H₁₇O₂Br, C: 45.58; H: 13.49; Br: 33.69; H: 7.22%, Exp.:C, 42.56; H, 7.05 %. RMN ¹H: δ (ppm) 4.47-4.44 (2H,d); 4.32-4.30 (2H,d), 3.49-3.38 (6H,m); 1.97-1.88 (2H,m); 1.75-1.66 (2H,m); 1.27 (3H,s).

2,7-dibromo-9,9-bis-[metil-4-(4-(3-metiloxetan-3-il)-metoxi)butil]fluoreno (2)

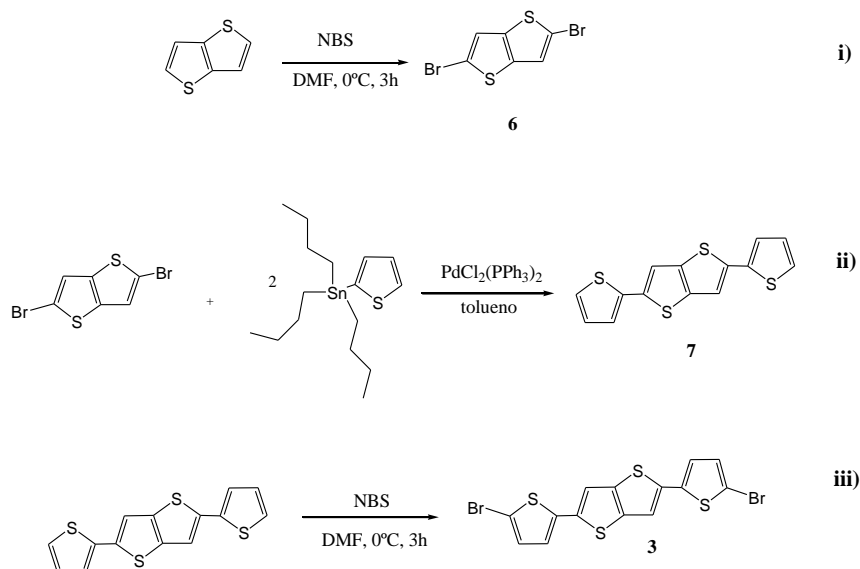
A uma solução aquosa de NaOH (Sigma) a 50% (20 g de NaOH e 20 ml de H₂O) contendo 0.967 g (3.0 mmol) de brometo de tetrabutílamónio (TBABr, Merck-Schurhardt), em agitação e à temperatura ambiente, sob N₂, adicionaram-se 3.05 g (9.39 mmol) de 2,7-dibromofluoreno, formando-se uma suspensão. A mistura foi aquecida a 60°C durante 30 minutos, ao fim dos quais, se adicionaram, gota-a-gota, 4.45 g (18.78 mmol) de 3-[(4-bromobutoxi)metil]-3-metil-oxetano (5). Imediatamente se formou uma suspensão com partículas vermelhas escuras. A reacção prosseguiu durante 24 horas em agitação, a 60°C, sob atmosfera de N₂. Extraíu-se a mistura com uma mistura de THF:éter dietílico (50/50) e lavou-se a fase orgânica com água até pH neutro. Juntos os extractos orgânicos, estes foram secos com MgSO₄. Filtrado o exsicante, o solvente foi removido por evaporação a baixa pressão, tendo-se obtido um óleo amarelo. O produto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica flash com éter de petróleo/acetato de etilo (7/3 v/v) como eluente. Obtiveram-se 1.16 g (1.91 mmol) de produto (óleo amarelo). Rendimento 20 %. Análise Elementar: Calculado para C₂₉H₃₆O₄Br₂: C: 51.99; H: 5.42; Exp.: C, 55.21; H, 6.82 %. RMN - ¹H δ(ppm): 7.53-7.44 (6H, m); 4.36-4.35 (4H, d); 3.32 (4H, s); 3.27-3.22 (4H, t).

2.1.4.3 . Síntese do 2,5-bis(5-bromotiofeno-2-il)tieno[3,2-b]tiofeno (3)

Para a obtenção de **3**, foi desenhada uma estratégia de síntese que consistiu em três passos, partindo do reagente comercial tieno[2,3-b]tiofeno (esquema 2.6):

- i) bromação nas posições 2 e 5 (átomos de carbono *alfa*)
- ii) reacção de acoplamento de Stille entre o produto dibromado e o reagente (comercial) 2-tributil(estanato)tiofeno
- iii) bromação nos átomos de carbono *alfa* dos grupos tiofénicos terminais

A reacção de acoplamento C-C de Stille, que ocorre entre os átomos de carbono insaturados com grupos organo-estanho e halogenetos, na presença de Pd(0) é conhecida por conduzir a bons rendimentos quando estão envolvidas unidades aromáticas derivadas do tiofeno. O composto intermediário (7) não se encontra descrito em literatura e a sua síntese exigiu condições «agressivas», nomeadamente temperatura muito levada e aplicação de radiação de micro-ondas (como será descrito posteriormente, o meio de aquecimento convencional não conduziu à formação de produto).



Esquema 2.6 - Via de síntese utilizada para obtenção do monómero 3.

Procedimentos experimentais:

2,5-dibromotieno[2,3-b]tiofeno (6)

A uma solução de 0.50 g de tieno[2,3-b]tiofeno (Strem Chemicals), adicionaram-se 7.14 ml de DMF previamente seca por destilação sob CaH_2 , sob atmosfera de N_2 . Adicionaram-se 1.29 g (7.2 mmol) de N-bromosucinamida previamente recristalizada. Observou-se uma cor alaranjada. Adicionaram-se 180 ml de H_2O e extraiu-se a fase aquosa com éter dietílico. Lavou-se a fase orgânica com água. Juntaram-se as fases orgânicas e secaram-se com MgSO_4 . Evaporou-se o solvente a baixa pressão. Obtiveram-se 0.996 g (3.35 mmol) de produto (sólido branco). Rendimento: 93%. RMN ^1H : $\delta(\text{ppm})$ 7.17 (s).

2,5-bis(tiofeno-2-il)tieno[3,2-b]tiofeno (7)

Primeiramente, a reacção de Stille foi experimentada com aquecimento convencional (banho de óleo), em tolueno, em refluxo (110°C). Nestas condições, verificou-se a difícil dissolução dos reagentes, que levou à utilização de soluções mais diluídas que o desejado. Contudo, em nenhuma tentativa se observou a presença significativa de **7** na mistura de produtos formados através de análises posteriores de RMN. Assim, a reacção foi experimentada em ambiente de micro-ondas em vaso fechado por forma a permitir aumentar a pressão dentro do vaso e assim aumentar a temperatura reaccional até valores acima do ponto de ebulição do solvente à pressão atmosférica. Foram também testados vários solventes, tendo-se seleccionado o tolueno por atingir

uma temperatura razoavelmente elevada (160°C) ao fim de pouco tempo (30 min) sob uma potência de 300 W (potência máxima fornecida pelo aparelho). O procedimento experimental consistiu em:

Para um vaso reaccional de micro-ondas (marca CEM, modelo Discover) (tubo de 10 ml) pesaram-se 0.100 g de 2,5-dibromotieno(2.3-b)tiofeno, 0.300 g de tributil(estanato)tiofeno e adicionaram-se 5 ml de tolueno. Esta solução foi desarejada pelo método de borbulhamento de N₂ através de uma seringa e uma suba durante 15 minutos. Após o desarejamento, sob uma atmosfera de N₂, a suba foi retirada e adicionaram-se de imediato 5 mg de catalisador PdCl₂(PPh₃)₄, tendo-se selado de seguida o tubo com tampa de teflon estanque. Iniciou-se a reacção em micro-ondas com agitação, durante 60 min, a uma potência de irradiação constante de 300 W. A temperatura atingida foi de cerca de 160 °C ao fim de 10 minutos. Terminada a reacção, o tubo foi deixado arrefecer, tendo-se retirado do aparelho apenas quando atingiu cerca de 70 °C. Nesta fase, observou-se a presença de um sólido castanho claro. Deixou-se arrefecer o tubo até à temperatura ambiente e o sólido foi filtrado e lavado com n-hexano. Obtiveram-se 0.034 g de produto. Rendimento 18 %.

Análise Elementar: Calculado para C₁₄H₈S₄ C: 55.22; H: 2.60; S:42.12% Exp: C, 55.20; H, 3.08; S, 42.31%. RMN ¹H: δ(ppm) 7.30 (2H,s); 7.26-7.24 (2H, dd), 7.22-7.21 (2H, dd) J=1.1Hz; 7.06-7.03 (2H,t).

2,5-bis(5-bromotiofeno-2-il)tieno[3,2-b]tiofeno (3)

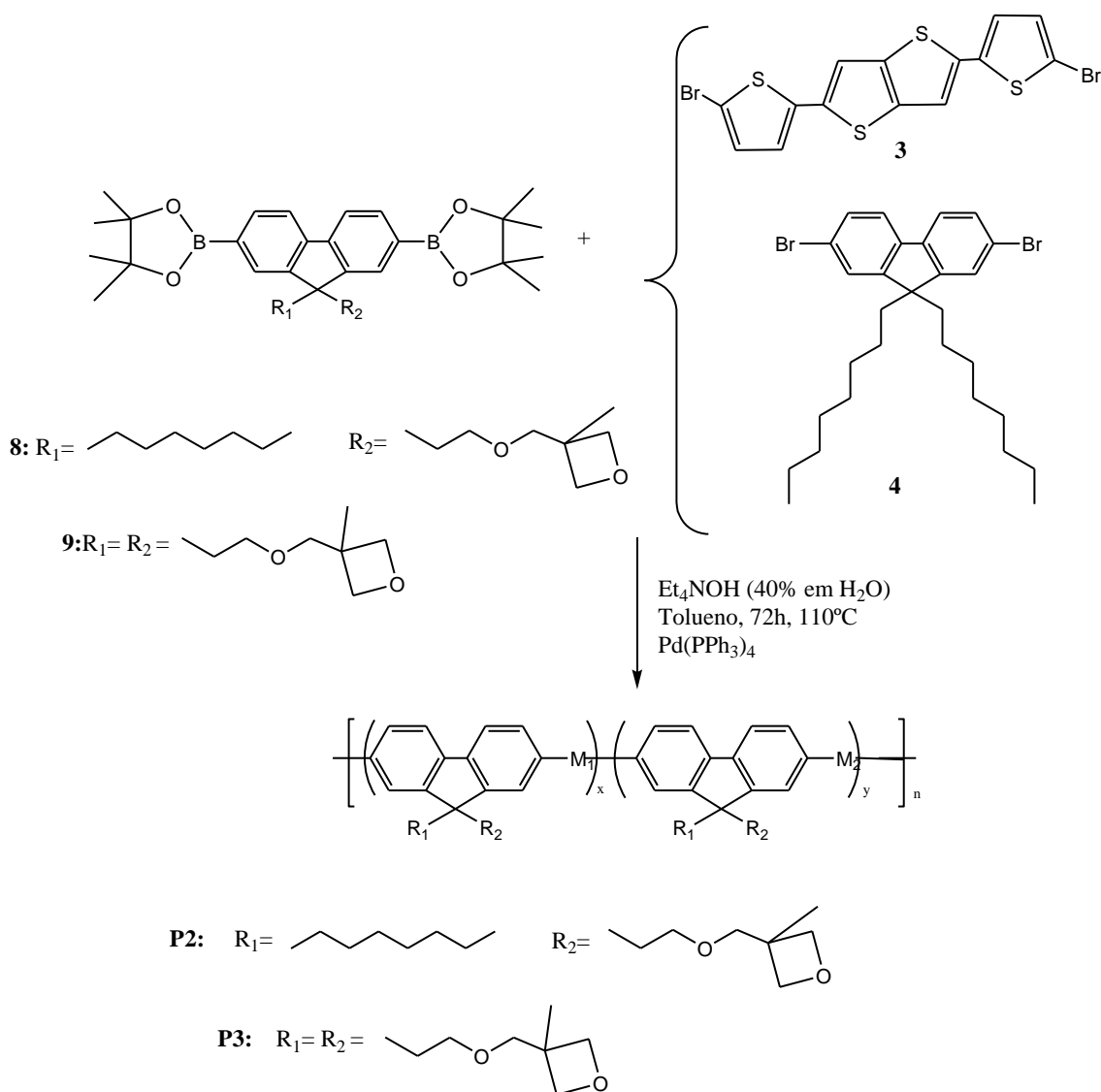
A 0.20 g de 2,5-di(tiofeno-2-il)tieno[3,2-b]tiofeno (7), adicionaram-se 10 ml de clorofórmio (previamente seco por destilação sob CaH₂) em atmosfera de N₂. A solução foi arrefecida a 0 °C e colocada sob agitação sob atmosfera de N₂. Adicionaram-se 0.285 g (1.6 mmol) de N-bromosucinimida (Aldrich) previamente recristalizada. A reacção ficou em agitação durante 3 horas. Ao fim deste período, adicionaram-se 180 ml de H₂O, tendo-se formado um precipitado amarelo, que foi recolhido por filtração. Obtiveram-se 0.07 g (0.15 mmol) de produto. Rendimento: 9 %.

Análise Elementar: Calculado para C₁₄H₆S₄Br₂, C: 36.40, H: 1.31, S: 27.74 % Exp: C, 36.34; H, 1.70; S, 24.07 %. RMN ¹H: δ(ppm) 7.24 (2H,s); 7.01-7.00 (2H,d, J=3.7 Hz); 6.97-6.96 (2H,d, J=3.7Hz).

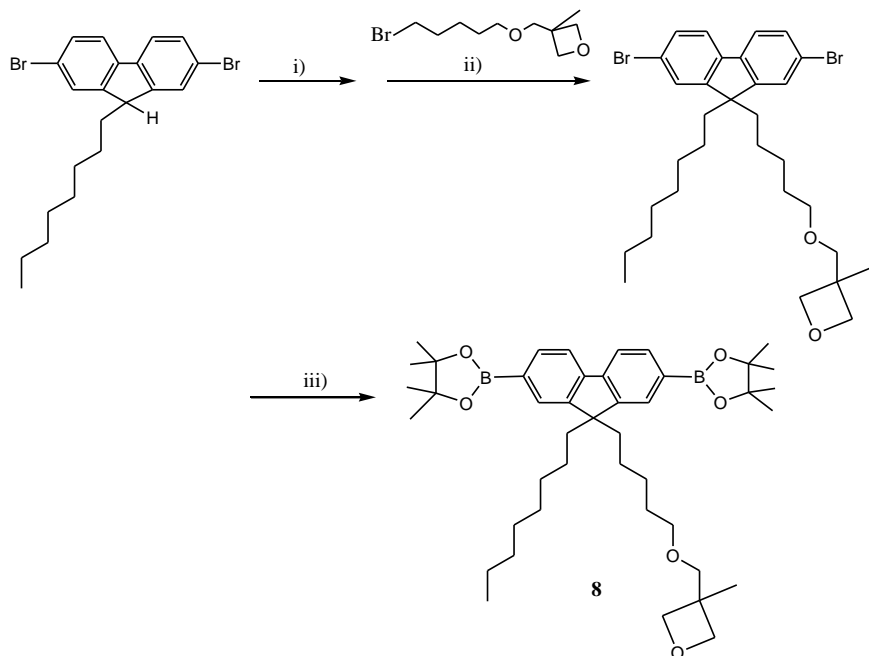
2.2 . Tentativas de vias de síntese

Anteriormente à síntese do polímero PF4TOx, foram desenhadas outras fórmulas de copolímero estatístico, mais simples do que a de PF4TOx, compostos por dois blocos distintos que continham um monómero reticulante e o monómero M3 ou M2 (esquema

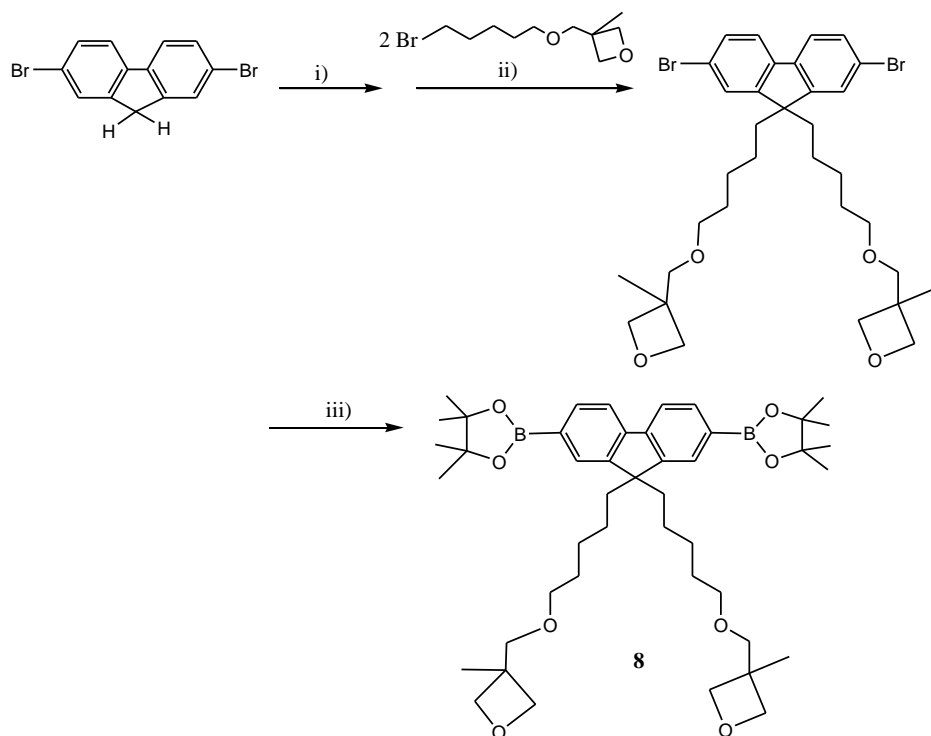
2.7). Em relação ao monómero reticulante, foram desenhados dois compostos, que diferiram no número de cadeias com grupos terminais oxetano e com grupos espaçadores, entre a unidade fluoreno e os grupos terminais oxetano, de seis átomos de carbono (monómeros 8 e 9, no esquema 2.7). A maior cadeia «espaçadora» deveria permitir maior mobilidade e permitir atingir rendimentos de *cross-linking* elevados. Este polímero seria sintetizado segundo a reacção de polimerização (acoplamento de Suzuki) já descrita. Assim, procedeu-se à preparação dos monómeros reticulantes 8 e 9 segundo as vias de síntese descritas nos esquemas 2.8 e 2.9, respectivamente.



Esquema 2.7 – Estruturas desenhadas inicialmente para preparar polímeros reticuláveis no âmbito deste trabalho e cuja preparação foi abandonada.



Esquema 2.8 – Plano de síntese do monómero 8. i) Solução aquosa 50% NaOH em TBABr a 60°C durante 15 min, ii) adição do oxcetano a 60°C durante 12 horas, iii) em THF a -78°C, adicionar ter-butil lítio, após 2 horas adicionar 2-isopropoxi-4,5,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolano.



Esquema 2.9 - Plano de síntese do monómero 9. i) Solução aquosa 50% NaOH em TBABr a 60°C durante 15 min, ii) adição do oxcetano a 60°C durante 12 horas, iii) em THF a -78°C, adicionar terc-butil lítio, após 2 horas adicionar 2-isopropoxi-4,5,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolano.

Os monómeros 8 e 9 já haviam sido preparados anteriormente no grupo OE segundo as vias sintéticas apresentadas. Contudo, no âmbito deste trabalho, não foi possível obter estes produtos com pureza suficiente para serem utilizados na reacção de polimerização, apesar de se ter conseguido obter os intermediários dibromados com boa pureza. A dificuldade em obter os derivados ésteres borónicos puros deveu-se ao facto destes serem óleos muito viscosos que não se conseguem destilar (sem que haja decomposição) e não são estáveis nos enchimentos usualmente utilizados em cromatografia (sílica, alumina, alumina neutra). Ao invés, o monómero **1** (esquema 2.2) com cadeias octilo, é um sólido que se recristaliza e por isso foi desenhada uma nova via de síntese que envolvesse tal éster borónico. Saliente-se que as impurezas associadas ao éster de boro são principalmente produtos da reacção incompleta de permuta de lítio-bromo que, no *work-up* da reacção com água, resultam em compostos monofuncionalizados, isto é, só com um grupo éster borónico. Este produto monofuncionalizado, se utilizado como monómero na reacção de polimerização, contribui para a formação de fins de cadeia e conduz a cadeias de baixo peso molecular ou oligómeros, o que é indesejável. Desta forma, o grau de pureza deste monómero é de crucial importância para o sucesso da polimerização.

2.3 . Nota sobre a utilização de micro-ondas em síntese orgânica

A síntese química com radiação de micro-ondas tem-se demonstrando bastante eficiente em inúmeros casos, principalmente devido ao aquecimento dos reagentes que ocorre de modo muito eficiente. Este fenómeno está dependente da capacidade específica de um material (solvente ou reagente), absorver energia micro-ondas e convertê-la em calor. O componente eléctrico do campo electromagnético causa aquecimento através de dois mecanismos principais: polarização dipolar e condução iónica. Tradicionalmente a síntese orgânica é levada a cabo com aquecimento por condução utilizando uma fonte externa de calor (por exemplo, banho de óleo). Este método é relativamente lento e ineficiente para a transferência de energia para o sistema, uma vez que depende da condutividade térmica dos diferentes materiais, incluindo a do material do vaso reaccional. Em contrapartida, a irradiação de micro-ondas produz um aquecimento interno e eficaz por acoplamento directo da energia de microonda com as moléculas (solventes, reagente, catalisadores) presentes na mistura da reacção. (ver fig. 2.2). Para além de ser eficaz na propagação de aquecimento, há aparelhos que permitem manipular também a pressão, ou seja a reacção pode ser realizada em vaso fechado, o que faz com que a pressão possa ser

superior à atmosférica e, conseqüentemente, a temperatura poderá ser mais elevada. O aparelho utilizado neste trabalho permite a síntese em vaso fechado (CEM, Discover).

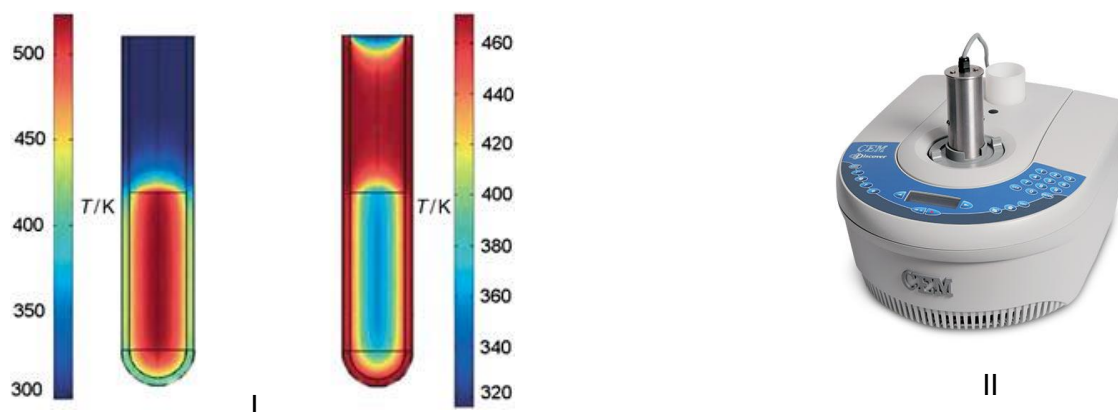


Figura 2.2- I- Esquema representativo do gradiente de temperatura durante o aquecimento (após 1 min de irradiação/aquecimento) do vaso reaccional por acção de radiação micro-ondas (tubo da esquerda) em comparação com banho de óleo (tubo à direita) e II- Aparelho de micro-ondas Discover CEM .

3. Propriedades ópticas e electroquímicas do polímero PF4TOx

Com o objectivo de analisar as propriedades ópticas do novo polímero sintetizado (PF4TOx) e prever o modo como poderá ser aplicado como componente doador de electrões em células fotovoltaicas, foram determinados os espectros de absorção e de fluorescência quer na forma não reticulada quer após reticulação e realizados medidas electroquímicas para estimar os níveis de energia HOMO e LUMO. Estes parâmetros são relevantes para seleccionar o componente aceitador de electrões nas células em que o polímero poderá ser utilizado. Neste capítulo, descrevem-se os detalhes experimentais e resultados obtidos no contexto destas medidas.

3.1. Condições de reticulação de PF4TOx

O polímero PF4TOx, como já referido nos capítulos anteriores, é reticulável devido à presença dos grupos oxetano como grupos terminais nas cadeias laterais solubilizantes. Estes grupos (oxetano), na presença de H^+ , dão origem a grupos oligoéter lineares entre as cadeias (formando assim ligação cruzadas entre as cadeias conjugadas), formando-se uma rede «tridimensional» reticulada. O mecanismo segundo o qual a formação de cadeias de oligoéter ocorre é um mecanismo catiónico de abertura de anel (Cationic Ring Opening mechanism, CROM) (Figura 3.1.), segundo o qual, a espécie H^+ actua como um iniciador, protonando o átomo de oxigénio do anel e favorecendo o ataque nucleófilo de um anel de um grupo vizinho.

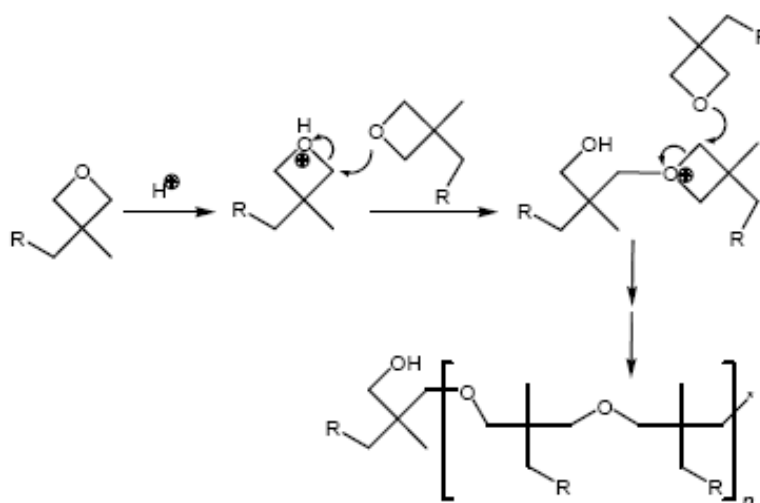


Figura 3.1. Mecanismo de reticulação através dos grupos oxetano. O grupo R representa a cadeia de polímero que incorpora o grupo oxetano.

Assim, é necessária a presença de um ácido prótico junto do polímero para que tal reticulação ocorra. Neste trabalho utilizou-se um foto-ácido (identificado neste trabalho como PAG, *Photo-acid Generator*) - o {4-[(2-hidroxitetradecil)oxil]-fenil} fenil iodínio (Figura 3.2). Este composto é um sal que gera H^+ , quando activado por irradiação com luz ultravioleta. Uma vez que apenas é activado sob iluminação UV, é possível preparar soluções e filmes que contêm o polímero e o PAG, sem que ocorra reticulação do polímero.

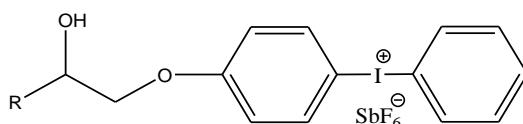


Figura 3.2. Fórmula química do foto-ácido (PAG)

Foram procuradas as condições de concentração ideal de PAG para um tempo de iluminação de 1 minuto e temperatura de 125 °C para a reticulação do polímero PF4TOx na forma de filme, depositado num substrato de vidro ou quartzo, através da técnica de *spin coating*. Como critério de reticulação eficiente, utilizou-se a insolubilização do filme resultante num bom solvente.

3.1.1. Procedimento experimental

O protocolo apresentado na Figura 3.3 é de seguida descrito:

- i) Foram preparadas soluções de PF4TOx em tolueno (2% p/p) contendo 4 % de PAG (em peso e em relação ao polímero) que foram agitadas até completa dissolução do polímero.
- ii) Os substratos consistiram em discos de quartzo previamente submetidos a um tratamento com plasma de oxigénio durante 5 minutos.
- iii) As soluções de polímero e PAG foram depositadas por *spin coating* nos substratos mantendo uma velocidade angular de 1800 rpm durante 45 segundos.
- iv) Os substratos cobertos foram colocados sobre uma placa de aquecimento a 125°C e em simultâneo, fez-se incidir sobre os filmes uma lâmpada de UV (6 W, $\lambda = 254$ nm) durante 1 minuto. De seguida o filme foi mantido sobre a placa a 125°C durante mais 10 minutos.

v) Os filmes, após arrefecimento até à temperatura ambiente, foram lavados por imersão dos substratos em THF.

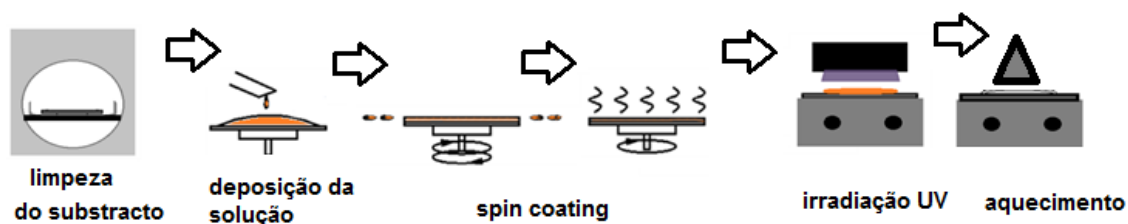


Figura 3.3 – Protocolo de reticulação do polímero PF4TOx em filme.

Verificou-se que as soluções de lavagem não apresentavam coloração (à vista), assim utilizou-se esta concentração em procedimentos posteriores de reticulação do polímero.

3.2. Propriedades ópticas de PF4TOx

Foram determinados os espectros de absorção, de fotoluminescência e de excitação em estado estacionário e à temperatura ambiente, para o PF4TOx em solução de tolueno diluída ($\sim 10^{-6}$ M) e sob a forma de filme sólido, depositado sobre Spectrosil, em ambas as formas: não reticulada (solúvel) e após reticulação.

3.2.1. Espectrofotometria de absorção UV-Visível

Todas as análises obtidas através de espectros de absorção UV-Visível foram adquiridas por transmissão num espectrofotómetro de feixe duplo de marca Cecil 7200 na gama de comprimento de onda de 300 a 800 nm.

3.2.1.1. Determinação do hiato óptico

O hiato óptico (ΔE_{opt}) do polímero foi estimado a partir do espectro de absorção para o polímero na forma de filme, como correspondendo ao «início» da banda de absorção a menor energia. Este valor foi calculado através da intersecção de uma recta tangente ao pico de absorção com o eixo das abcissas.

3.2.2. Espectrofotometria de fluorescência

Os espectros de fluorescência do polímero foram obtidos utilizando um fluorímetro de marca Spex Fluorog 3-22 numa configuração geométrica para os feixes de excitação/emissão detectada a 90° para o caso das amostras em solução e cerca de 45° para o caso das amostras em filme (evitando-se desta forma a detecção do feixe de excitação devido à reflexão pelo plano do filme).

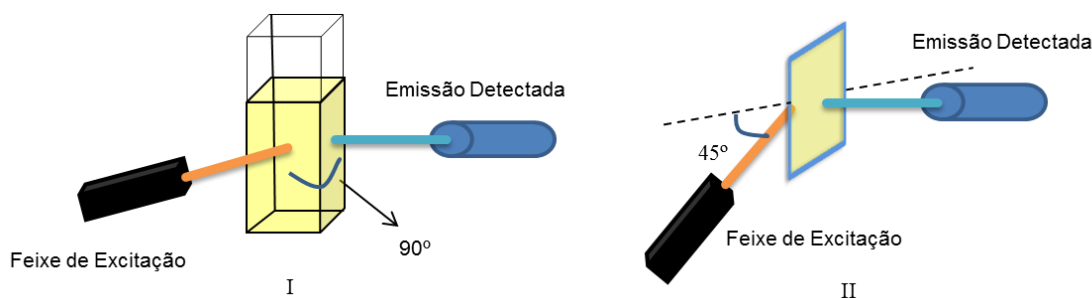


Figura 3.4- Geometria do sistema de detecção da fluorescência do polímero (I) em solução e (II) em filme depositado num substrato.

Os espectros de fluorescência foram determinados com excitação ao comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção, obtido através do espectro de absorção. No caso dos espectros de excitação, estes foram obtidos com emissão ao comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão ou a um valor próximo.

3.2.2.1. Determinação de rendimentos quânticos de fluorescência em solução

Através dos espectros adquiridos, estimou-se o rendimento quântico de fluorescência, Φ_{FL} , do polímero em solução diluída, por meio do método relativo. Este método consiste na comparação entre a área do espectro de emissão da amostra e a área do espectro de uma substância de rendimento conhecido, admitindo que os valores de absorvância são iguais e corrigindo a diferença entre os índices de refração das amostras (equação 3.1 (1)). Esta estimativa é apenas válida para soluções de padrões e amostras muito diluídas, onde é garantido que efeitos de auto-absorção por agregação não são significativos. Assim, o rendimento quântico de fluorescência da amostra é dado por ⁽²⁾:

$$\Phi_{\text{FL, amostra}} = \Phi_{\text{FL, padrão}} \left(\frac{I_{\text{amostra}}}{I_{\text{padrão}}} \right) \left(\frac{A_{\text{padrão}}}{A_{\text{amostra}}} \right) \left(\frac{n_{\text{amostra}}}{n_{\text{padrão}}} \right)^2 \quad \text{eq. 3.1}$$

Em que A_{amostra} e $A_{\text{padrão}}$ são os valores de absorvância ao comprimento de onda empregado para a excitação da amostra e do padrão, respectivamente e $I_{\text{padrão}}$ e I_{amostra} , referem-se às integrações das bandas de emissão para o padrão e amostra, respectivamente. Os valores de índice de refração, n , são tipicamente aproximados aos valores para os solventes puros utilizados na amostra e no padrão, dado a elevada diluição das soluções ($\sim 10^{-6}$ M). Todos os espectros foram obtidos nas mesmas condições.

3.2.3. Procedimento experimental

Preparação de amostras

As soluções de polímero para determinação dos espectros de UV-Visível foram preparadas em tolueno (ALDRICH, grau de pureza: 99,9%, A.C.S. HPLC grade) e foram utilizadas células de Quartzo com 1 cm de percurso óptico. As soluções foram diluídas até apresentarem um máximo de absorvância inferior a 0,1. As amostras em camada fina (filme) foram preparadas através da deposição de soluções de polímero (concentração de 2 % (p/p) em tolueno) sobre discos de Spectrosil por *spin coating*, durante 45 segundos a 1800 rpm num *spin coater* de marca Chemat Technology KW-4A. Para a caracterização dos filmes do polímero na forma reticulada, foram preparados filmes de acordo com o protocolo de reticulação estabelecido em 3.1.1.

3.2.4. Resultados e discussão

3.2.4.1. Propriedades ópticas em solução

Na figura 3.5 apresentam-se os espectros de absorção e emissão (com excitação na segunda banda de absorção) do polímero PF4TOx em solução. Analisando o espectro de absorção, observam-se duas bandas distintas com máximos de intensidade aos comprimentos de onda 360 nm e 440 nm. Excitando a 440 nm, o espectro de emissão resultante apresenta uma banda com resolução vibrónica e com máximo de intensidade a 501 nm (na região do verde do espectro electromagético). Excitando ao

máximo da primeira banda de absorção, a 360 nm, obtém-se um espectro de emissão com duas bandas, ambas com resolução vibrónica, com máximos a 409 nm e a 499 nm (Figura 3.6).

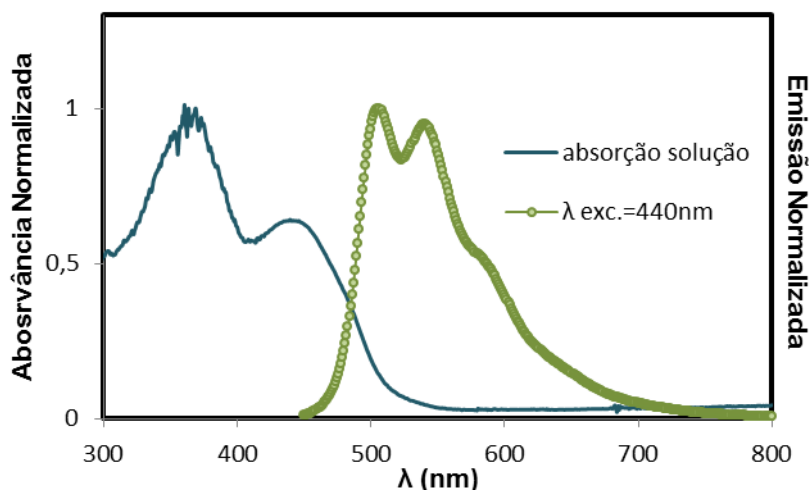


Figura 3.5 – Espectro de absorção e emissão com $\lambda_{exc.} = 440$ nm de PF4TOx em tolueno.

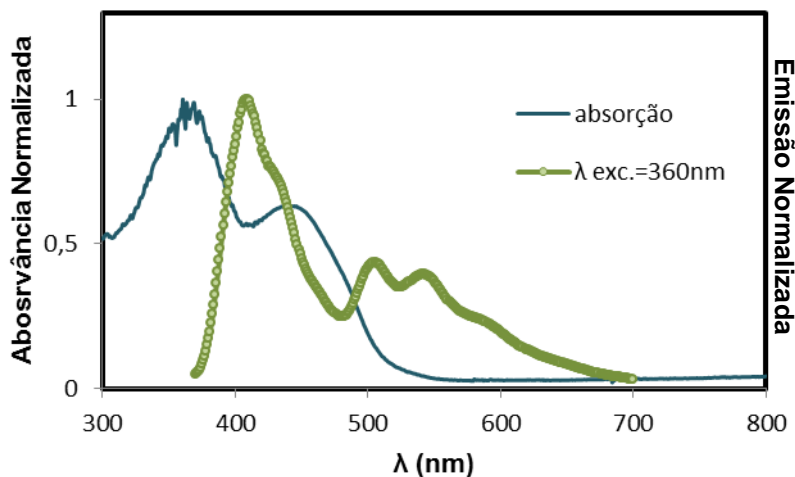


Figura 3.6 – Espectro de absorção e emissão com $\lambda_{exc.} = 360$ nm de PF4TOx em tolueno.

Os espectros de excitação são apresentados nas figuras 3.7 e 3.8. A figura 3.7 apresenta o espectro obtido com emissão a $\lambda = 550$ nm e fazendo o varrimento da excitação entre 300 e 540 nm, enquanto que na figura 3.8, o espectro foi obtido com emissão $\lambda = 410$ nm e fazendo o varrimento da excitação entre 300 e 400 nm. Nesta figura sobrepõe-se o espectro de absorção (obtido por transmissão) para uma melhor comparação entre os dois.

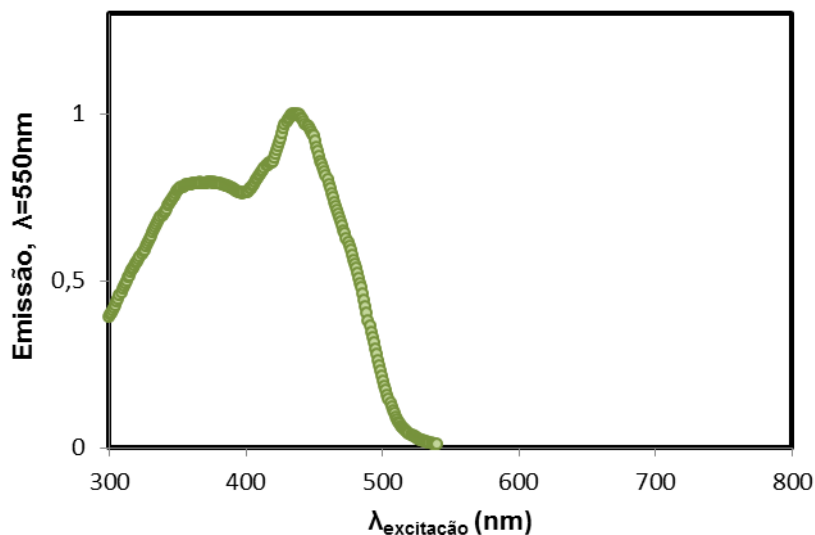


Figura 3.7- Espectro de excitação com emissão a $\lambda = 550\text{nm}$ do PF4TOx em tolueno.

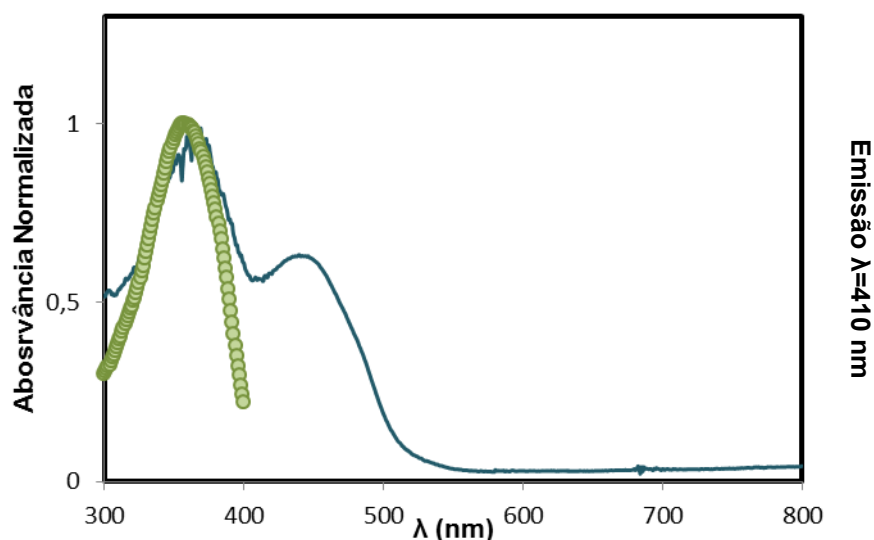


Figura 3.8 - Espectro de absorção e emissão com $\lambda_{exc} = 410\text{ nm}$ do PF4TOx em tolueno.

Tendo em conta a fórmula de estrutura prevista para o polímero PF4TOx, que contém blocos distintos, uns compostos por duas unidades fluoreno e outros por unidades fluoreno e tiofeno, a presença de duas bandas distintas no espectro de absorção estará provavelmente associada a cromóforos localizados em blocos distintos com níveis de energia fronteira, HOMO e LUMO, de diferentes energias. É provável, apesar de não terem sido realizados cálculos teóricos para aquelas energias, que a banda a maior energia se deva à absorção de blocos localizados em unidades fluoreno (não se podendo especular acerca do número de unidades fluoreno envolvido dado a formulação estatística do polímero) e a banda a menor energia se deva à absorção de blocos que incluem as unidades de tiofenos⁽³⁾. As unidades de anéis tiofénicas, por serem electronicamente mais ricas que o fluoreno (devido à presença de átomos

doadores de electrões, S) deverão corresponder à absorção de menor hiato energético. Da excitação do polímero na banda de emissão de maior energia, observam-se duas bandas de emissão, que deverão estar associadas às emissões dos dois tipos de cromóforos mencionados. Uma vez que se observam duas bandas distintas, conclui-se que não haverá transferência de energia total entre eles, caso contrário, observar-se-ia apenas a banda a menor energia no espectro de emissão aquando da excitação a 360 nm. Excitando na banda de menor energia (a 440 nm), obtém-se (como esperado) a emissão do cromóforo referido como incluindo as unidades tiofénicas.

Para concluir acerca da influência da fórmula estrutural nas propriedades ópticas do polímero, estes resultados foram comparados com os obtidos para os copolímeros alternados PF3T e PFBTVT (Figura 3.9) em solução diluída de clorofórmio (Figura 13), caracterizados anteriormente no grupo OE.

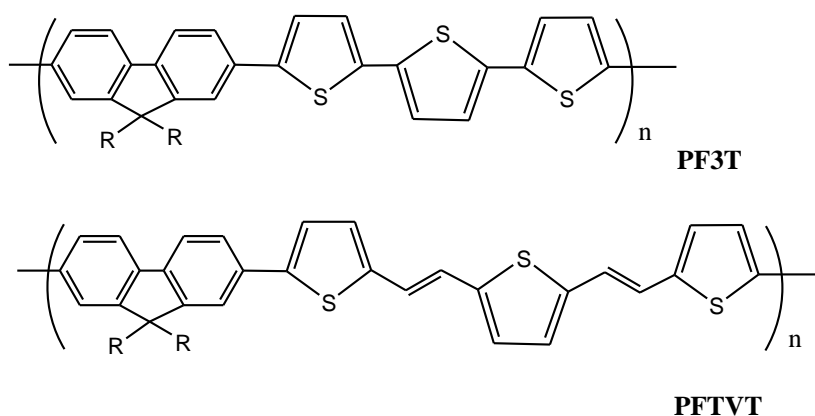


Figura 3.9 – Fórmula de estrutura dos polímeros PF3T e PFBTVT. R representa uma cadeia 2-etilhexilo.

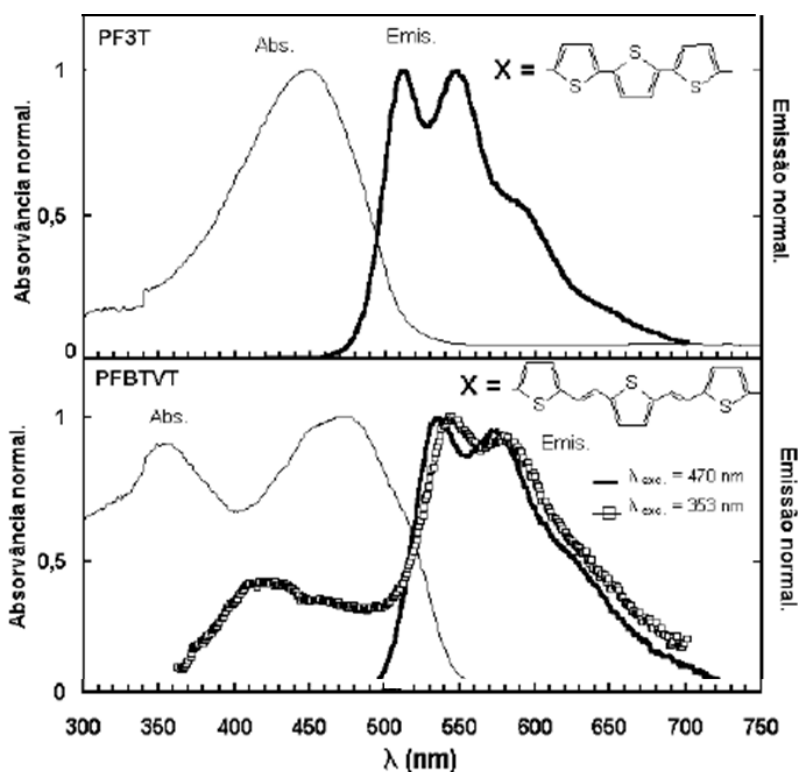


Figura 3.10 – Espectros de absorção e de emissão dos polímeros PF3T e PFBTVT em solução de clorofórmio ⁽⁴⁾.

À semelhança do polímero PF4TOx, os espectros do PFBTVT apresentam duas bandas de absorção numa região espectral próxima da do PF4TOx e duas bandas de emissão (se a excitação for na banda de maior energia), também em gamas de energia semelhantes. Esta localização das transições electrónicas (que dão origem a estas características espectrais) foi atribuída ao carácter distinto, em termos de densidade electrónica π , dos blocos formados por unidades fluoreno e unidades BTVT (de tiofenos). Em contraste, o espectro de absorção do PF3T apresenta apenas uma banda, indicando a ausência de blocos muito diferentes (em termos de energias HOMO e LUMO) e portanto a presença de apenas um tipo de cromóforos. Neste caso, é esperado que ocorra deslocalização electrónica π ao longo de unidades que incluem unidades tiofénicas e fluorenos. Da comparação com estes polímeros, conclui-se que o polímero PF4TOx, de formulação estatística e contendo, em princípio, apenas 10 % de monómeros «tiofénicos» (ver capítulo 2, esquema 2.1) apresenta absorção e emissão em solução comparável à do polímero PFBTVT de formulação alternada e em que o monómero BTVT se encontra num teor de 50 %. Em relação à comparação com o polímero PF3T, os espectros de absorção e de emissão deste polímero apresentam máximos a 448 e 512 nm, respectivamente, sendo este último muito próximo do máximo de emissão do polímero PF4TOx (360 e 438 nm). Esta comparação vem

reforçar a conclusão de que a introdução do monómero de tiofenos em PF4TOx de forma estatística e num baixo teor conduz à formação de cromóforos localizados na unidade tiofénica.

Determinação de rendimentos quânticos de fluorescência em solução, Φ_{FL}

Como já referido, o rendimento quântico de fluorescência de PF4TOx foi determinado através do método relativo através da equação:

$$\Phi_{FL, amostra} = \Phi_{FL, padrão} \left(\frac{I_{amostra}}{I_{padrão}} \right) \left(\frac{A_{padrão}}{A_{amostra}} \right) \left(\frac{n_{amostra}}{n_{padrão}} \right)^2$$

Utilizou-se como padrão um oligotiofeno em solução de benzeno ($n_{benzeno} = 1,500$) que apresenta um rendimento quântico de 0,42 e espectros de emissão na mesma região espectral que o PF4TOx⁽⁵⁾. O solvente da amostra de polímero for tolueno ($n_{tolueno} = 1,496$). Após determinar os espectros de absorção e emissão em regiões espectrais próximas, obteve-se⁽⁶⁾:

$$\Phi_{FL, amostra} = 0.27$$

Em comparação com os dois polímeros, PF3T e PFBTVT já referidos tem-se:

Tabela 2 – Rendimentos quânticos de fluorescência para o PF4TOx, PF3T e PFBTVT⁽⁴⁾.

Polímero	Φ_{FL}
PF4TOx	27%
PF3T	37%
PFBTVT	11%

Verifica-se que o valor obtido para o PF4TOX é intermédio entre o obtido para o PFBTVT e PF3T e portanto pode-se indicar como típico de polímeros conjugados que incorporam unidades baseadas em anéis tiofénicos.

3.2.4.2. Propriedades ópticas em filme

Na Figura 3.11 apresentam-se os espectros de absorção obtido para o polímero PF4TOx em filme não reticulado e após reticulação, em comparação com o espectro obtido em solução diluída de tolueno (anteriormente apresentado). Observa-se que os espectros são muito semelhantes, o que sugere que a hipótese colocada para a atribuição da origem das bandas se poderá estender à situação do polímero em filme sólido. Os máximos de absorção são um pouco desviados para menores energias (ver Tabela 2) o que será devido a efeitos de deslocalização electrónica a cadeias conjugadas vizinhas, pois em estado sólido, o empacotamento das cadeias poderá causar a sobreposição das orbitais moleculares HOMO e LUMO de cadeias vizinhas (ao invés, em solução diluída considera-se que as cadeias estão isoladas umas das outras).

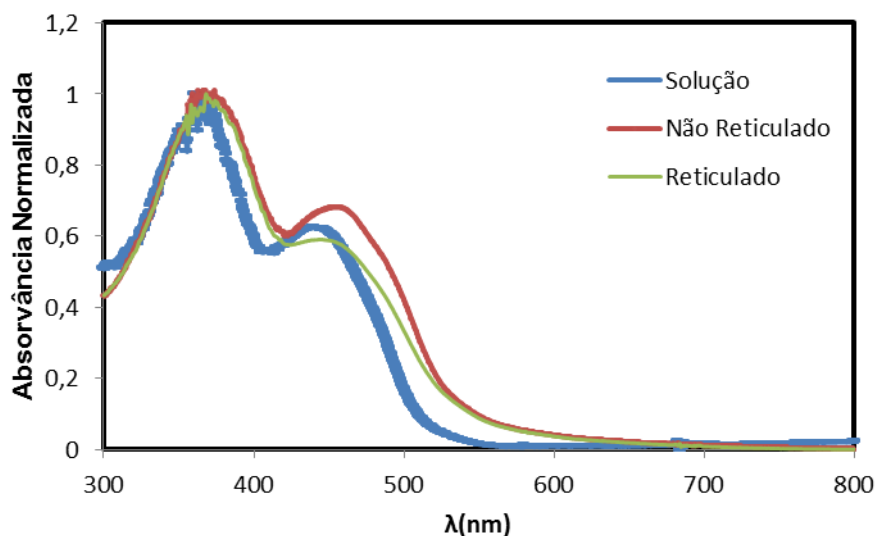


Figura 3.11- Espectro de absorção do PF4TOx em filme reticulado, não reticulado e em solução diluída.

Os espectros de fluorescência obtidos aos máximos de absorção, para o polímero na forma de filme, não reticulado e reticulado, são apresentados nas Figura 3.12 e 3.13, respectivamente.

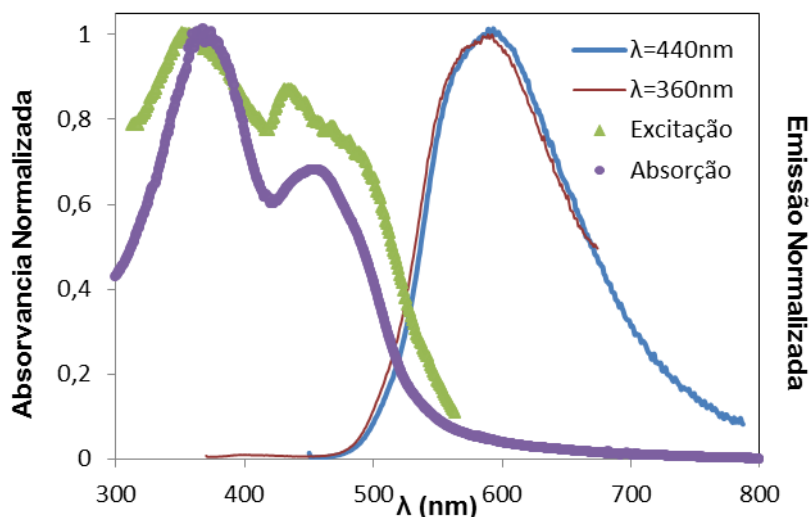


Figura 3.12- Espectro de absorção, excitação e emissão a $\lambda = 440$ e 360 nm do PF4TOx em filme não reticulado.

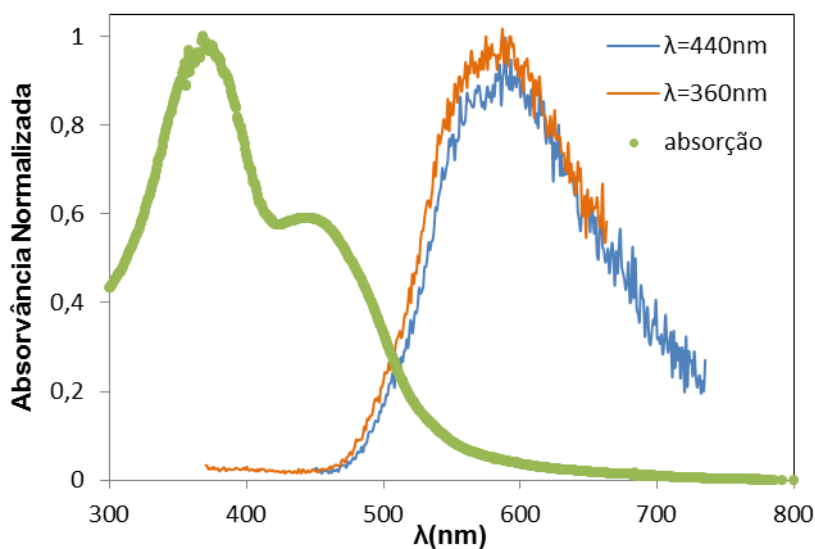


Figura 3.13- Espectro de absorção, emissão a $\lambda = 440$ e 360 nm do PF4TOx para o filme reticulado.

Em filme, na forma não reticulada (Figura 3.12), ao excitar na primeira banda de absorção ($\lambda_{exc.} = 360$ nm), verifica-se uma emissão muito baixa na região correspondente à banda de emissão de maior energia observada em solução, enquanto que a segunda banda, intensa, se encontra deslocada para o vermelho e «perde» resolução vibrónica (em relação ao espectro em solução). Excitando a $\lambda_{exc.} = 440$ nm o espectro sobrepõe-se ao obtido a 360 nm, na região de 450-650 nm. O desaparecimento quase completo da banda a maior energia no espectro em que a excitação ocorre a 360 nm, é explicado como sendo devido a uma transferência de

energia eficiente entre blocos com diferente hiato, favorecido pela proximidade (empacotamento) das cadeias conjugadas no filme sólido. Note-se que a região de emissão correspondente aos blocos que absorvem a maior energia se sobrepõe à região da segunda banda de absorção. Ao contrário, em solução diluída, no caso de existir transferência de energia, será intracadeias, pois à partida as cadeias estarão isoladas umas das outras por solvente. Quanto ao filme reticulado o comportamento é bastante semelhante ao do filme não reticulado, contudo observa-se um deslocamento adicional da banda de emissão para o vermelho e o espectro é pouco intenso, o que sugere uma redução da eficiência do rendimento quântico de fluorescência em relação ao do filme não reticulado (embora não tenham sido determinados). Este desvio da emissão para menores energias e perda de intensidade luminosa poderá estar associado ao empacotamento das cadeias, no filme sólido, provocado pelo processo de reticulação. É expectável que seja introduzido algum grau de constrangimento às cadeias para se ordenarem, devido à formação de ligações cruzadas entre as cadeias conjugadas luminescentes. Em relação aos hiatos ópticos, os valores obtidos (Tabela 2), quer para o filme na forma não reticulada, quer na forma reticulada são comparáveis aos obtidos para os copolímeros de referência PF3T e PFBTVT, o que indica que a presença de um teor baixo da unidade de pequeno hiato de tiofenos conduz a uma redução do hiato do polímero resultante que é comparável à obtida em copolímeros com 50 % de unidades tiofénicas 3T e BTVT.

Tabela 2 – Valores das propriedades ópticas obtidos do polímero e comparação com os polímeros PF3T e PFBTVT.

Polímero	Solução		Filme não reticulado			Filme reticulado		
	$\lambda_{\text{máx. absorção}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx. emissão}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx. absorção}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx. emissão}}$ (nm)	$\Delta E_{\text{opt.}}$ (eV)	$\lambda_{\text{máx. absorção}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx. emissão}}$ (nm)	$\Delta E_{\text{opt.}}$ (eV)
PF4TOx	360, 438 ^a	406, 505 ^a	367, 454 ^a	606	2.37	368 , 443	610	2.26
PFBTVT	353, 474 ^a	427, 544,543 ^a	354, 459 ^a	610	2.20	-	-	-
PF3T	448	512,547	441	567,609	2.30	-	-	-

^a observam-se duas bandas

3.3. Propriedades electroquímicas de PF4TOX

Através de voltametria cíclica, foram determinados os potenciais de início de oxidação e redução, permitindo assim aceder a estimativas do potencial de ionização (I_p) e da afinidade electrónica (EA) do polímero depositado sob a forma de filme sólido, na forma não reticulada e após reticulação. Contudo, estas medidas são afectadas de erros, como por exemplo, os valores de potencial obtidos podem ser afectados por efeitos de difusão dos contra iões (presentes no electrólito) através do filme durante os processos redox. A energia de Ionização (EI) e a afinidade electrónica (AE) obtidas através de processos redox a ocorrer no polímero podem ser relacionadas ⁽¹⁾ com a energia dos níveis de energia fronteira HOMO (ou nível de maior energia na banda de valência) e LUMO (nível de menor energia na banda de condução), respectivamente (Figura 3.14).

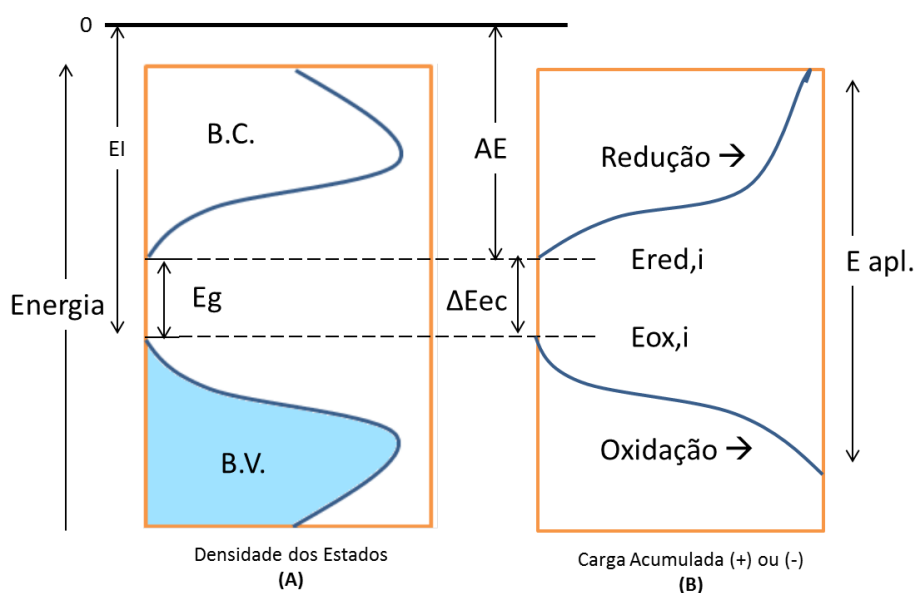


Figura 3.14 – Diagrama de bandas relacionando a Afinidade Electrónica (AE) e a Energia de Ionização (EI) com os potenciais de início de redução ($E_{red,in.}$) e de oxidação ($E_{ox,in.}$) respectivamente, medidos por um método electroquímico para polímeros conjugados. ΔE_{opt} e ΔE_{ec} representam o hiato óptico e o hiato electroquímico, respectivamente. BV- banda de valência, BC - banda de condução.

Na figura 3.14, são indicados os posicionamentos energéticos relativos às bandas de valência e de condução; a HOMO corresponde assim ao ponto de maior energia da banda de valência e a energia da LUMO pode ser aproximada ao ponto de menor energia da banda de condução, ambas referenciadas ao nível de vácuo. Representa-se ainda a relação entre a energia de ionização e a afinidade electrónica com os processos de oxidação/redução, em função da carga acumulada no polímero.

No processo electroquímico, para que ocorra a remoção de electrões do polímero (oxidação), é necessário aplicar um valor de potencial equivalente ou superior à energia da orbital HOMO, correspondendo este, em valor absoluto, à energia de ionização do polímero. Este valor de potencial mínimo designa-se por potencial de início de oxidação ($E_{ox,i}$). Com o aumento do potencial, o número de electrões removidos de estados de menor energia da banda de valência vai aumentando. No caso da redução, é necessário aplicar um potencial equivalente ($E_{red,i}$) à sua afinidade electrónica para que os electrões sejam acomodados nas cadeias conjugadas do polímero. A identificação dos potenciais de início da oxidação e da redução permite assim estimar a posição energética das orbitais HOMO e LUMO respectivamente.

3.3.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica electroquímica que permite a determinação dos potenciais redox de uma determinada substância e da cinética de processos redox. Segundo este método, são utilizados três eléctrodos - o eléctrodo de trabalho ou indicador, o eléctrodo de referência e o contra-eléctrodo ou auxiliar – mergulhados numa solução (electrólito) condutora iónica (de um sal) que contém a substância que se irá reduzir ou oxidar aquando da aplicação de um potencial ao eléctrodo de trabalho. Em alternativa, o analito pode ser depositado à superfície do eléctrodo de trabalho. A informação sobre a substância (analito) é obtida através da medida da corrente entre o eléctrodo de trabalho e o contra-eléctrodo em função do potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho. Obtém-se assim uma curva de I (corrente eléctrica) em função de E_{apl} (Potencial aplicado), designado por voltamograma (Figura 3.15).

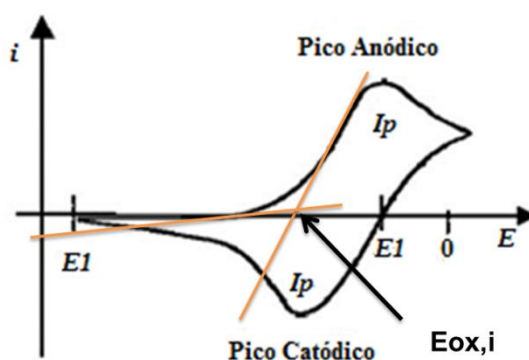


Figura 3.15 – Exemplo de voltamograma obtido para a oxidação de um analito, identificando o potencial de início de oxidação, $E_{ox,i}$.

A forma do voltamograma relaciona-se com o número de electrões trocados com o eléctrodo de trabalho à medida que é feito o varrimento linear de potencial. À medida que o potencial aumenta em valores positivos (em relação ao eléctrodo de referência) maior é número de espécies que se oxidam, verificando-se um aumento de corrente. Quando o potencial é suficientemente positivo, a corrente alcança um valor máximo, I_p , onde a corrente é limitada pela difusão da espécie desde o interior da solução para a superfície do eléctrodo. Quando o potencial é invertido (ciclo) as espécies oxidadas começam a reduzir-se à superfície do eléctrodo verificando-se uma corrente de sentido inverso. Assim, o voltamograma, no caso de reversibilidade neste processo, apresenta dois picos. Uma descrição análoga pode ser feita para o caso da redução (pico catódico). No decorrer da análise procede-se em geral a um ciclo de varrimento do potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho que varia entre potenciais positivos e negativos, de modo a observar os picos anódicos e picos catódicos para o analito. O aspecto do voltamograma é também influenciado pela temperatura, os parâmetros que determinam o processo de transferência electrónica e a geometria do eléctrodo.

3.3.2. Condições de medida e equipamento

Para as análises em estudo, o eléctrodo de trabalho constou de uma placa de platina, o eléctrodo de referência foi um eléctrodo saturado de calomelanos e o eléctrodo auxiliar consistiu num fio de platina. O electrólito de suporte consistiu numa solução 0.2 M de tetrafluorborato de tetra-n-butilamónio (Bu_4NBF_4) em acetonitrilo (grau de pureza para HPLC). Optou-se por depositar o polímero PF4TOx à superfície do eléctrodo de trabalho, uma vez que interessa determinar o comportamento redox do polímero em filme sólido. Assim depositou-se uma gota de solução de PF4TOx (em THF) sobre a placa de platina de modo a obter-se uma camada fina após a evaporação do solvente. Para a análise do polímero reticulado, a solução de polímero conteve PAG e a placa, após coberta, foi submetida ao protocolo de reticulação.

Os voltamogramas foram obtidos com um potencióstato Solatron, a uma velocidade de varrimento constante de 50 mV/s. Os potenciais obtidos são referidos ao eléctrodo de referência calibrado contra o ferroceno, como referência externa. O electrólito foi previamente desarejado com um fluxo de azoto e as medidas foram realizadas em atmosfera de azoto.

3.3.3. Estimativa da Afinidade Electrónica e da Energia de Ionização

Para a determinação dos potenciais de início de oxidação, $E_{ox,i}$, e de início de redução, $E_{red,i}$, intersectaram-se duas rectas (obtidas por regressão linear), uma correspondente à corrente de oxidação (ou de redução) e outra correspondente à corrente residual dos voltamogramas (ver exemplo na Figura 3.15). Dado que o nível de energia do sistema (ferroceno/ião ferricínio) é estimado a 4.8 eV abaixo do nível do vácuo⁽⁵⁾ e o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) medido para este sistema foi de 0.40 V em relação ao eléctrodo saturado de calomelanos, concluiu-se que os potenciais determinados nas condições experimentais são inferiores aos valores definidos em relação ao nível do vácuo em 4.40 eV. Estas relações são esquematizadas na figura 3.16. Deste modo, a energia de ionização (EI), a afinidade electrónica (AE) e a energia das orbitais HOMO e da LUMO, referenciadas ao nível do vácuo, foram determinadas de acordo com as equações.

$$EI \text{ (eV)} = E_{ox,i} + 4.40 \text{ (V)} \quad \text{Eq. 2}$$

$$E \text{ (HOMO)} = -EI \quad \text{Eq. 3}$$

$$AE \text{ (eV)} = E_{red,i} + 4.40 \text{ (V)} \quad \text{Eq. 4}$$

$$E \text{ (LUMO)} = -AE \quad \text{Eq. 5}$$

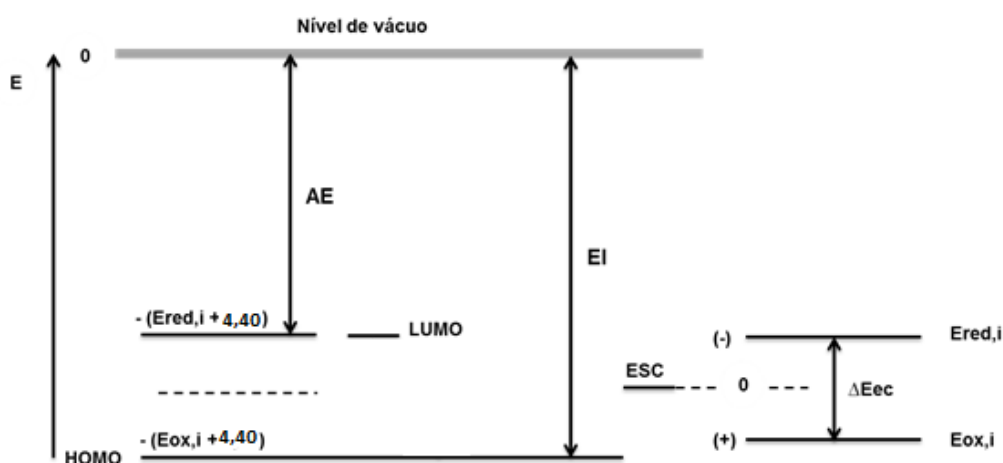


Figura 3.16 – Relação entre os potenciais de início de redução, $E_{red,i}$ e de início de oxidação, $E_{ox,i}$, referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos (ESC) e a energia de ionização, afinidade electrónica e a energia da LUMO.

3.3.4. Resultados e discussão

As figuras 3.17 e 3.18 reúnem os voltamogramas obtidos para o PF4TOX em filme na forma não reticulada e reticulada respectivamente, enquanto que a Tabela 3 reúne os valores de interesse determinados a partir dos voltamogramas e utilizando as equações 2-5. Estes valores são comparados com os obtidos pelo mesmo método electroquímico para os polímeros PF3T e PFBTVT. Dada a pouca reversibilidade dos processos de oxidação e de redução observada, foram utilizados filmes «frescos» para cada um dos processos.

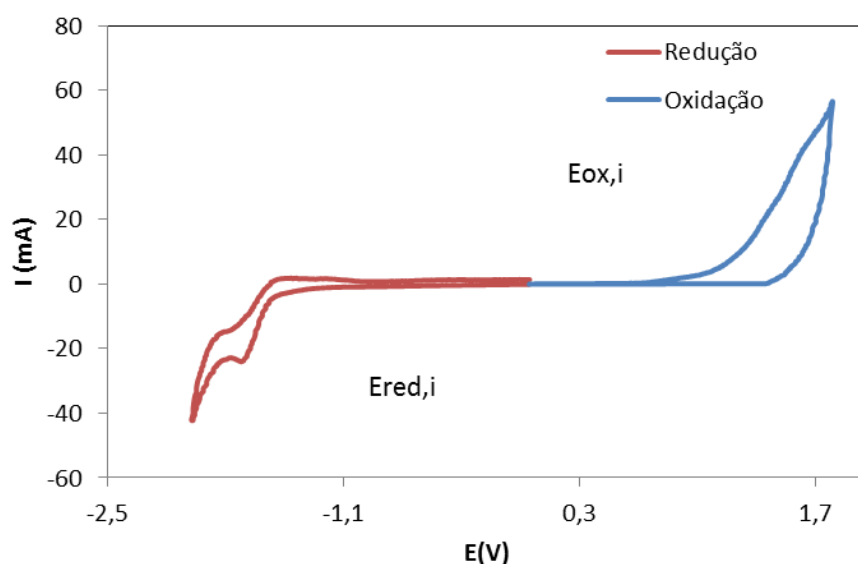


Figura 3.17- Voltamograma obtido para o polímero PF4TOx em filme não reticulado.

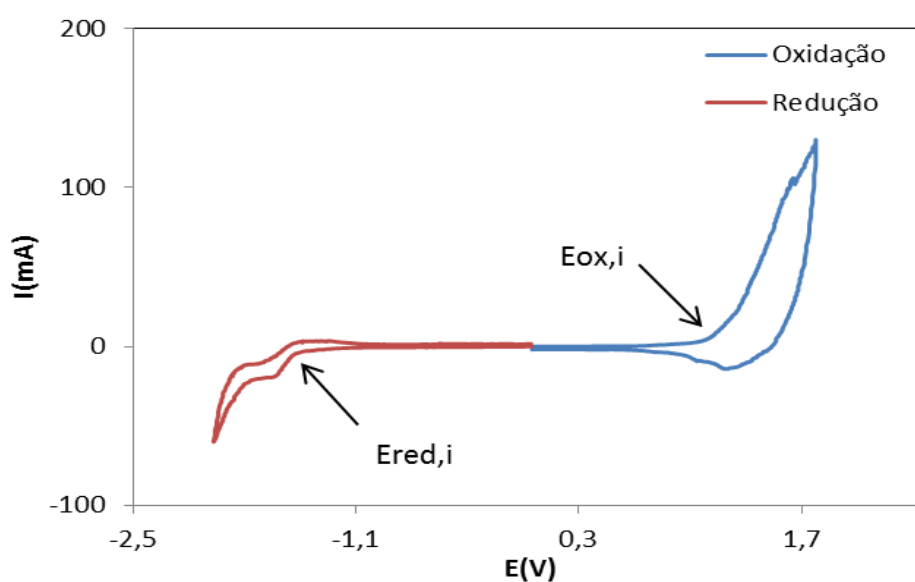


Figura 3.18- Voltamograma obtido para o polímero PF4TOx em filme reticulado.

Tabela 3 – Valores obtidos experimentalmente para os potenciais de oxidação e de redução e estimados para a energia de ionização (EI) e afinidade electrónica (EA) para o PF4TOx em filme, na forma não reticulada e reticulada e comparação com os valores conhecidos para os polímeros PF3T e PFBTVT, em filme.

Polímero	$E_{ox,i}$ (V)	EI (eV)	$E_{red,i}$ (V)	AE (eV)
PF4TOx Filme não reticulado	1.20	5.60	-1.37	3.03
PF4TOx Filme Reticulado	1.12	5.52	-1.41	2.99
PF3T	1.00	5.39	-1.58	2.81
PFBTVT	0.85	5.24	-1.50	2.89

Conclui-se que o polímero PF4TOx, quer na forma não reticulada, quer após reticulação, sofre oxidação e redução a potenciais superiores que os medidos para os polímeros de referência PF3T e PFBTVT. Em particular, o aumento do potencial de oxidação indica uma maior estabilidade do polímero PF4TOx ao ar (ao oxigénio). Por outro lado, a tensão de circuito aberto (V_{oc}) gerada em células que contem este polímero também deverá ser maior, em relação à prevista para os casos em que se utilizam os copolímeros de referência, uma vez que o V_{oc} se relaciona com a diferença entre a energia da HOMO do polímero e a energia da LUMO do aceitador de electrões presente da célula. Desta forma, um abaixamento do nível energético da HOMO deverá aumentar aquele parâmetro em relação a um determinado aceitador de electrões. Verifica-se que a reticulação produz uma pequena diminuição do potencial de oxidação, o que poderá ser devido à introdução de desordem já anteriormente comentada e consequente aumento da torção das cadeias e diminuição de comprimentos de conjugação efectiva. Em relação aos valores da afinidade electrónica, estes são menos afectados pelo processo de reticulação e são superiores aos conhecidos para os polímeros referência. Daqui, conclui-se que o carácter aceitador do polímero foi acentuado em relação aos polímeros de referência. Este efeito pode estar relacionado com o menor teor de grupos electronicamente ricos (anéis tiofénicos) no PF4TOx em relação aos polímeros referência, o que causa assim um aumento da afinidade electrónica.

Referências

1. **J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance,**. J. Am. Chem. Soc. 1983, Vol. 105.
2. **L. Groenendal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds,**. Adv. Mater. 12. 2000, p. 481.
3. **J. Morgado, A.Charas, J.M.G. Martinho, F. Cacialli, L. Alcácer.** Synthetic Metals. 154 (1-3) *Special Issue*. 2005, pp.81-84.
4. **Charas, A.** *Tese Doutoramento - Copolímeros derivados do poli[2,7-(9,9-bis(2'-etil-hexil)fluoreno)]: Síntese, propriedades e aplicações em díodos emissores de luz.* Lisboa, 2002.
5. **J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bäessler, M. Porsh, J. Daub.** Adv. Mater. 7. 1995, p. 551.
6. **J.Pina, H.D.Burrows, R.S.Becker, F.B.Dias, A.L.Maçanita e J. Seixas de Melo.** J Phys Chem B, 2006, 110, pp. 6499.

4. Aplicação do Polímero PF4TOx em células orgânicas fotovoltaicas

Neste capítulo é demonstrada a aplicação do polímero sintetizado PF4TOx em células orgânicas fotovoltaicas, sendo descrita a preparação das mesmas e apresentada a sua caracterização eléctrica.

4.1. Estrutura das células fotovoltaicas fabricadas com PF4TOx

O polímero PF4TOx foi aplicado como componente doador de electrões em células fotovoltaicas cuja camada activa é composta por uma mistura do tipo doador:aceitador na forma de filme. Como aceitador utilizou-se o PCBM, o substrato consistiu numa placa plana de vidro, coberto por ITO/PEDOT (eléctrodo de maior função de trabalho) e sobre a camada orgânica foram depositados, por evaporação térmica, dois pixéis como eléctrodo de topo compostos por uma camada fina de LiF e alumínio (Figura 4.1).

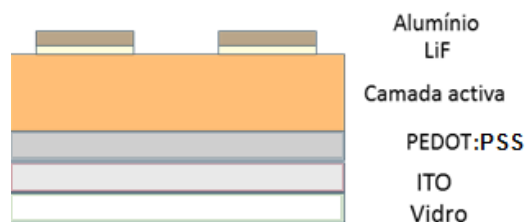


Figura 4.1 - Estrutura das células orgânica fotovoltaicas preparadas.

A camada de LiF/Al foi depositada por evaporação térmica. As funções de trabalho, Φ , para o ITO, o PEDOT:PSS e o alumínio são, respectivamente, 4.8 eV, 5.2 eV e 4.2 eV. Assim, de acordo com o posicionamento dos níveis de energia fronteira para os componentes da célula que incluem os valores determinados para a HOMO (- Energia de Ionização) e para a LUMO (- Afinidade Electrónica) (ver capítulo 3) (Figura 4.2) do PF4TOx, prevê-se o favorecimento da dissociação dos excitões na interface polímero/PCBM e do transporte de buracos (h^+) para o eléctrodo de ITO/PEDOT:PSS e de electrões (e^-) para o eléctrodo de LiF/alumínio, quer nas células em que o polímero está na forma não reticulada quer naquelas em que o polímero sofreu reticulação.

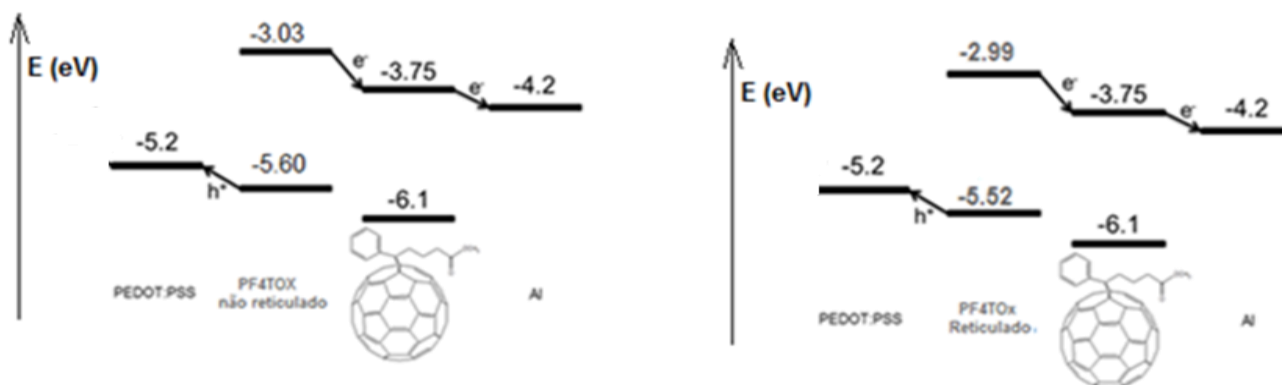


Figura 4.2 – Diagrama de níveis de energia fronteira para os componentes das células preparadas com o polímero PF4TOx.

A presença do poli (3,4-etileno-dioxitiofeno) dopado com ácido poliestireno-sulfónico - (PEDOT:PSS) sobre a camada de ITO é vantajosa pois, para além do transporte facilitado (por «degraus») das cargas positivas para o ITO, permite diminuir alguma rugosidade de superfície da camada de ITO (picos elevados à superfície deste eléctrodo podem fazer com que estes se penetrem pelas camadas seguintes a depositar, gerando assim curto-circuitos) e ainda, dada a sua natureza química orgânica (Figura 4.3) melhora a adesão da camada activa, também orgânica, que é depositada sobre ela.

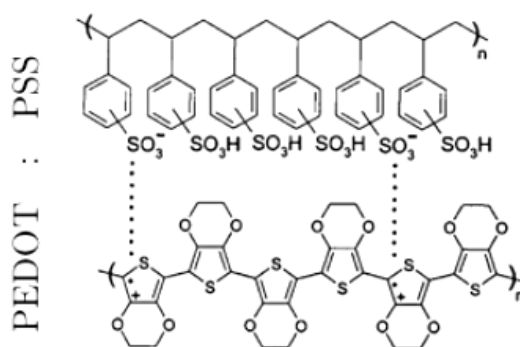


Figura 4.3 – Fórmula de estrutura do PEDOT:PSS.

Em relação ao aceitador seleccionado - o 5-fenil-5-C61-pentanoato (PCBM) (Figura 4.4) - este, como já referido no capítulo 1, consiste num derivado do grupo dos fulerenos, com boa solubilidade em solventes orgânicos, como por exemplo o clorobenzeno, o que permite a preparação de misturas D/A em solventes. O PCBM exhibe ainda elevada mobilidade para electrões e por isso, dado o seu posicionamento para a HOMO e LUMO que permitem antever a dissociações dos excitões gerados no

polímero PF4TOx, este material foi seleccionado como aceitador para as células. O espectro de absorção do PCBM (figura 4.4(b)) é muito pouco intenso na gama espectral em que o espectro de emissão solar é mais intenso, se onde se prevê que não contribua significativamente para a geração de excitações por excitação fotónica da luz solar.

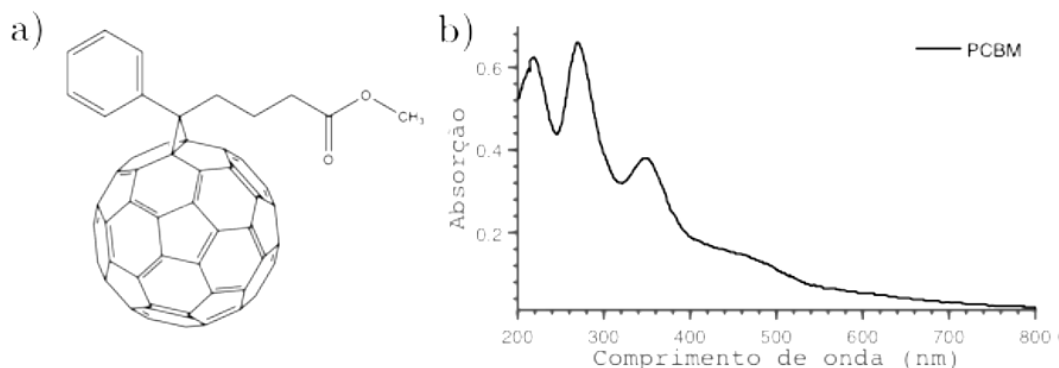


Figura 4.4 – Estrutura molecular (a) e espectro de absorção do PCBM (b).

4.2. Fabrico das células orgânicas fotovoltaicas

As células fotovoltaicas fabricadas são compostas por uma camada activa formada a partir da deposição de misturas Doador/Aceitador num solvente pela técnica de *spin-coating*. As características das misturas, tais como, a sua composição (razão doador/aceitador, solvente, concentração, mas também a velocidade de evaporação do solvente no processo de deposição por *spin coating* podem afectar o comportamento eléctrico dos dispositivos e, por isso, devem ser fixos, de forma a obter reprodutibilidade no desempenho das células. Por outro lado, a fim de explorar o modo como aqueles parâmetros influenciam a eficiência das células e conseguir assim a sua optimização é conveniente estudar a variação de condições. Neste trabalho, devido ao período limitado para a preparação de células, foram apenas investigadas as seguintes diferentes condições para a preparação da camada activa:

- mistura 20 mg/ml, PF4TOx:PCBM = 1:1 (razão mássica), sem reticulação
- mistura 20 mg/ml, PF4TOx:PCBM = 1:1 (razão mássica), com reticulação
- mistura 40 mg/ml, PF4TOx:PCBM = 1:1 (razão mássica), sem reticulação

Em relação às condições de deposição das misturas (velocidade de *spin coating* e tempo de rotação) e solventes, estas foram mantidas constantes. Saliente-se contudo

que as camadas que sofreram o protocolo de reticulação foram preparadas a partir de soluções que continham uma quantidade catalítica de PAG. O fabrico das células investigadas envolveu os seguintes passos:

i) Preparação das soluções de misturas PF4TOx:PCBM

Foram preparadas três tipos de soluções diferentes de modo a se obter dispositivos com diferentes características.

- soluções «diluídas» compostas por 3 mg de PF4TOx, 3mg de PCBM, 300µL de clorobenzeno (ALDRICH, grau de pureza para HPLC) e 68 µL de THF (ALDRICH, grau de pureza para HPLC), com espessura de camada activa de 130nm.
- soluções «diluídas» compostas por 3 mg de PF4TOx, 3 mg de PCBM, 300 µL de clorobenzeno (ALDRICH, grau de pureza para HPLC) e 68 µL de solução de PAG em THF (ALDRICH, grau de pureza para HPLC) (a concentração final de PAG em relação ao polímero é de 4 %), com espessura de camada activa de 130nm.
- soluções «concentradas» compostas por 6 mg de PF4TOx, 6 mg de PCBM e 300µL de clorobenzeno, com espessura de camada activa de 160nm.

Todas as soluções foram preparadas num frasco escuro para impedir o contacto com a luz, agitadas com uma barra magnética sobre uma placa a 70 °C durante 2 horas e posteriormente filtradas com filtro de teflon de 0,45 µm.

ii) Preparação dos substratos

Foram utilizados substratos de vidro com uma camada de ITO depositada. A estes foram removidos posteriormente duas bandas laterais de forma a permitir estabelecer mais tarde a deposição de um contacto eléctrico numa região que não contém ITO (ver Figura 4.7). O processo de remoção selectiva do ITO consiste numa sequência de passos que envolve a cobertura com fita-cola da região que se pretende remover, a cobertura com verniz (máscara) da região a proteger, remoção da fita-cola seguida de lavagem com HCl (*etching* do ITO) e lavagem com acetato de etilo para remoção do verniz (Figura 4.6)

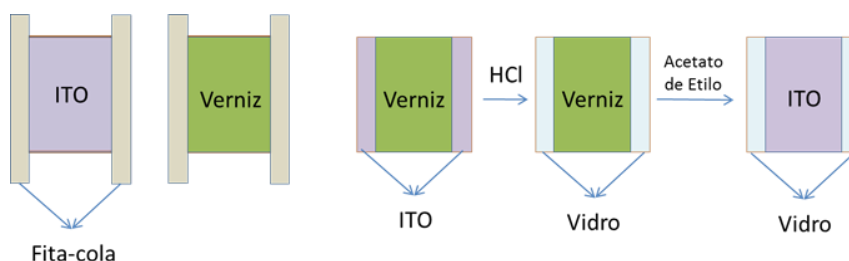


Figura 4.5 – Esquema de preparação dos substratos de ITO.

Após a obtenção do substrato com as duas bandas de ITO removidas, estes foram limpos em ultra-sons com os seguintes solventes (Figura 4.7): 1) detergente + água destilada, 2) acetona; 3) isopropanol. A limpeza com detergente, acetona e isopropanol permite remover principalmente compostos orgânicos que estejam presentes no substrato. Após secagem sob um fluxo de azoto, os substratos foram submetidos a plasma de oxigénio durante 5 minutos e procedeu-se de imediato à deposição da camada de PEDOT:PSS.

iii) Deposição da camada de PEDOT:PSS

Utilizou-se uma dispersão aquosa de PEDOT:PSS comercial (Heraeus da Clevios P) filtrada com filtros de 0,45 μm antes da sua deposição. A dispersão foi depositada pela técnica de *spin-coating* sobre o substrato de ITO, utilizando uma velocidade de 1800 rpm durante 15 segundos e 1600 rpm durante 30 segundos. Após a deposição, fez-se os substratos foram secos por aquecimento a 125°C durante 10 minutos.

iv) Deposição da camada activa polímero:PCBM

As soluções cuja composição se descreveu em i) foram depositadas pela técnica de *spin coating* com velocidade de 1800 rpm sobre os substratos de vidro/ITO/PEDOT:PSS. No caso das soluções com PAG os substratos foram de seguida submetidos ao protocolo de reticulação descrito no capítulo 3.

v) Deposição do contacto de LiF/Alumínio e contactos eléctricos

Foram depositados, em cada substrato, dois contactos (píxeis) de LiF/Al com 0,16 cm^2 de área sobre a camada do polímero, por evaporação térmica em alto vácuo ($P \sim 8 \times 10^{-6}$ mbar) numa câmara de evaporação situada no interior de uma caixa de luvas sob azoto. As espessuras das camadas de LiF e Al foram de 1,5 e 100 nm, respectivamente. Após a deposição dos píxeis foram depositados manualmente e dentro da caixa de luvas, contactos de tinta de prata sobre a superfície de alumínio para favorecer o contacto eléctrico com o porta-células utilizado para as medidas (célula de medida).

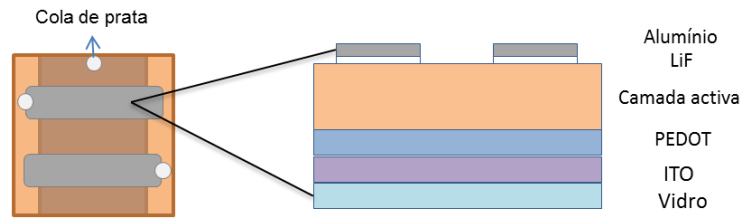


Figura 4.6- Esquema de uma célula orgânica fotovoltaica vista de topo e sob uma secção.

Os dispositivos foram então transferidos, sob atmosfera de azoto, para a célula de medida tendo-se realizado a sua caracterização eléctrica de seguida. A figura 4.7 esquematiza os passos anteriormente descritos:

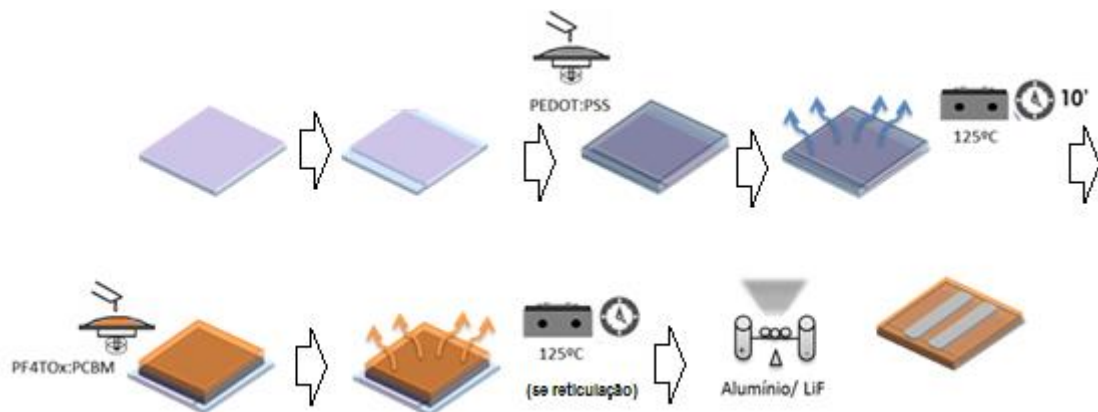


Figura 4.7 – Esquema de preparação do dispositivo utilizado no presente trabalho.

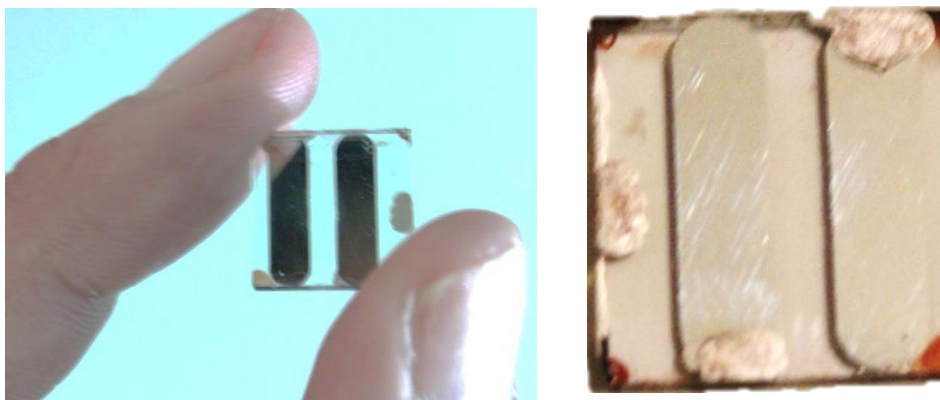


Figura 4.8 – Imagens reais das células fotovoltaicas fabricadas no laboratório

4.3. Medidas das características eléctricas das células

Foram realizadas medidas de corrente eléctrica em função da tensão aplicada nas células fabricadas e calculados os parâmetros que caracterizam o desempenho da célula (V_{oc} , FF e η). A tensão aplicada foi controlada utilizando uma fonte de tensão e medidor de corrente Keithley 2400. Utilizou-se um simulador solar AM 1.5 G de marca Oriel e modelo 92250A-1000 com com potência de iluminação de 60 mW cm^{-2} , previamente calibrado utilizando uma célula de silício de referência. As medidas foram controladas por um computador, que permite adquirir os valores de corrente gerada pela célula a cada valor de tensão aplicada. Realizaram-se também medidas I-V iluminado as células com uma lâmpada de Xénon. Os resultados destas medidas são apresentados como eficiência quântica externa em percentagem (EQE (%), nº de electrões gerados por 100 fotões incidentes para cada comprimento de onda).

4.4. Resultados e discussão

Foram preparadas quatro substratos/células para cada uma das três soluções referidas em 4.2; uma vez que cada célula é composta por dois píxeis, obtiveram-se oito curvas de I-V para cada condição estudada. Das 8 medidas foram escolhidas curvas representativas do comportamento médio dos píxeis, contudo algumas medidas foram ignoradas devido a não se ter observado comportamento de díodo.

As figuras 4.9-4.11 apresentam as curvas representativas da densidade de corrente (J) em função da tensão para os dispositivos fabricados sob iluminação e no escuro.

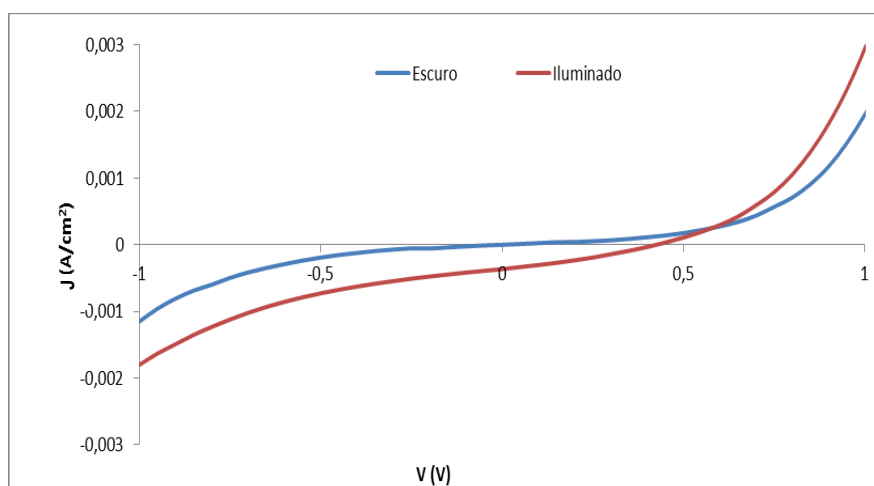


Figura 4.9 – Curvas J-V para células com mistura PF4TOx:PCBM, espessura 130nm e sem reticulação (NR).

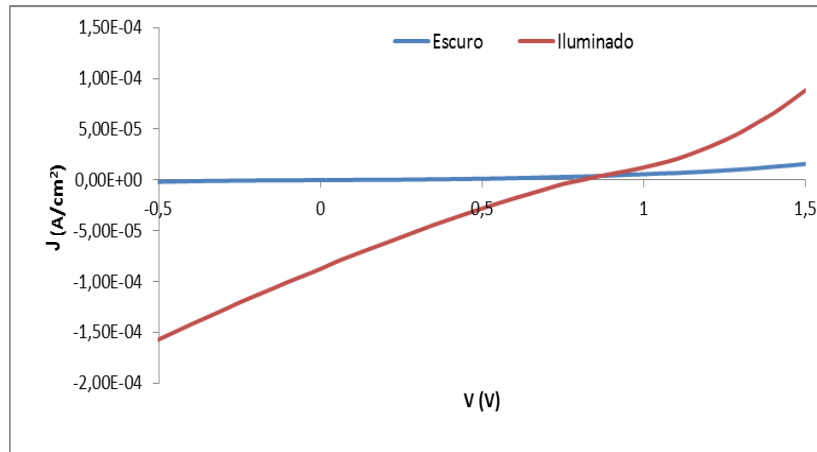


Figura 4.10- Curvas J-V para células com mistura PF4TOx:PCBM, espessura 130nm e com reticulação (R).

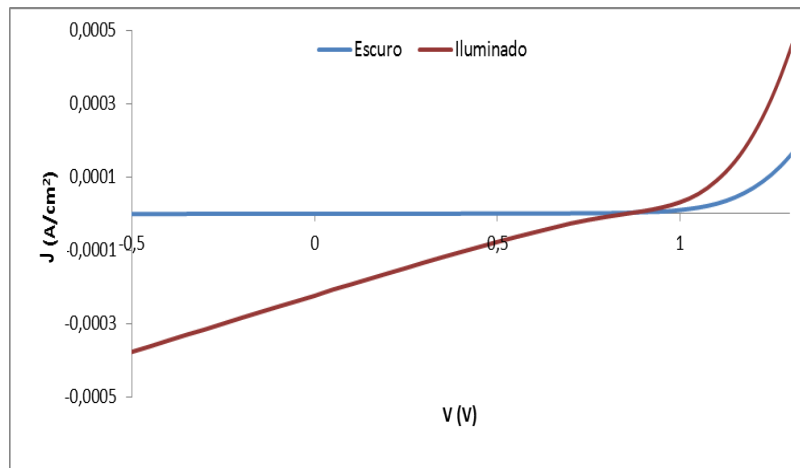


Figura 4.11 – Curvas J-V para células com misturas PF4TOx:PCBM, espessura 160nm e sem reticulação (NR).

As figuras 4.12-4.14 apresentam os gráficos de EQE em função do comprimento de onda da iluminação e o espectro de absorção (obtido por espectrofotometria de absorção UV-Vis) para cada tipo de célula antes da deposição da camada de LiF/Al.

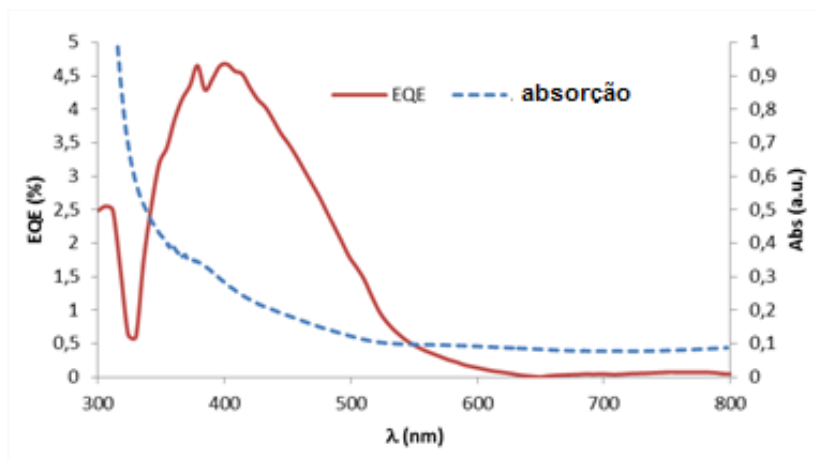


Figura 4.12– Eficiência quântica externa em função do c.d.o. da luz de iluminação e espectro de absorção para as célula com misturas PF4TOx:PCBM, espessura 130nm sem reticulação (NR).

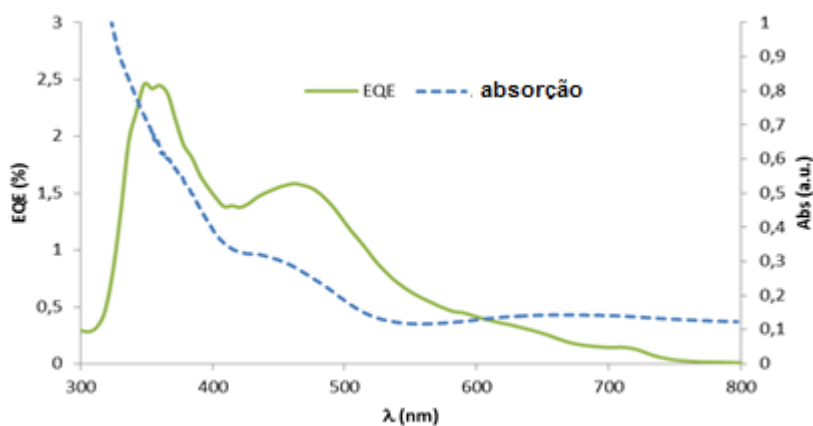


Figura 4.13 - Eficiência quântica externa em função do c.d.o. da luz de iluminação e espectro de absorção para as célula com misturas PF4TOx:PCBM, espessura 130nm com reticulação (R).

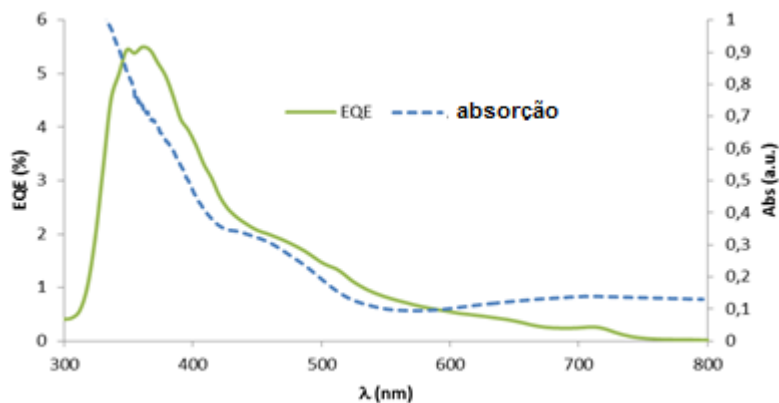


Figura 4.14 - Eficiência quântica externa em função do c.d.o. da luz de iluminação e espectro de absorção para as célula com misturas PF4TOx:PCBM, espessura 160nm sem reticulação (NR).

A tabela 4.1 reúne os parâmetros relevantes que caracterizam o desempenho das células preparadas, calculados conforme descrito no capítulo 1.

Tabela 4.3 – Parâmetros de desempenho das células fabricadas com base em misturas de PF4TOx e PCBM.

Mistura da camada activa	PF4TOx:PCBM (1:1), 130nm NR*	PF4TOx:PCBM (1:1) 130nm reticulada (R)	PF4TOx:PCBM (1:1) 160nm NR*
V_{oc} (V)	0,43	0,81	0,85
J_{sc} (mA/cm²)	0,365	0,087	0,223
FF	0,31	0,22	0,22
PCE (%)	0,08	0,03	0,07

* Mistura não reticulada

Através dos gráficos que representam as curvas J-V verifica-se que a corrente gerada pela célula (2º quadrante, correspondente a tensão e corrente de sinal negativo) é baixa, mas superior à corrente medida quando o dispositivo é mantido no escuro, o que indica a produção de fotocorrente no dispositivo. A forma da curva para as células com mistura reticulada e mistura mais espessa também é anómala, apresentando um comportamento quase linear neste quadrante, o que se revela em valores baixos de *Fill Factor* (Tabela 4.1).

Os gráficos que representam a resposta espectral das células, isto é; de EQE (%) em função do c.d.o. da luz de iluminação, apresentam curvas diferentes para cada tipo de células estudadas, enquanto os espectros de absorção apresentam maior semelhança, à parte da diferença em intensidade. Saliente-se que os espectros de absorção incluem a contribuição da camada de ITO/PEDOT:PSS e por isso apresentam valores muito elevados para comprimentos de onda próximos de 300 nm.

Em relação aos gráficos de EQE, para o caso das células com mistura de solução diluída (Figura 4.12) e com reticulação (Figura 4.13), estes revelam a contribuição do polímero na produção de excitações que são posteriormente dissociados e geram cargas que chegam ao circuito externo (uma vez que a intensidade de EQE é elevada na região espectral de absorção do polímero. Quanto à contribuição do PCBM para a geração de corrente, é mais difícil avaliar dada a sobreposição espectral com a banda de maior energia do polímero (ver espectro de absorção do PCBM na figura 4.5. Em relação ao gráfico de EQE, para o caso das células com mistura de solução

concentrada (Figura 4.14) este sugere que a contribuição do PCBM para a fotocorrente relativamente ao polímero é superior se comparada com os outros tipos de células. Esta diferença pode estar relacionada com diferenças na morfologia causadas pela maior concentração das misturas. Por exemplo, uma maior concentração pode conduzir à formação de agregados de polímeros, diminuindo assim a fracção de excitações próximos da interface D/A e a sua possível dissociação em cargas.

Em relação aos valores de tensão gerada pela célula (diferença de potencial em circuito aberto, V_{oc}) obtiveram-se valores semelhantes para as células com mistura «diluída» reticulada e para as células «concentradas». Esta diferença não é expectável, uma vez que os componentes da mistura, doador e aceitador, são idênticos. Para clarificar esta questão, será necessário preparar um maior número de células com estas condições a fim de obter um maior grau de confiança nestes resultados.

Os valores de eficiência energética resultantes para as células medidas são baixos e verifica-se que a reticulação da mistura tem um efeito negativo na performance das mesmas. Tal efeito poderá estar relacionado com uma menor mobilidade de carga nas cadeias de polímero conjugado devido à desordem introduzida aquando do processo de reticulação. Por outro lado, a presença do PAG nas células sujeitas a reticulação também poderá influenciar o transporte de carga no dispositivo (o PAG é um composto iónico) e consequentemente a densidade de carga que chega aos eléctrodos.

Apesar dos resultados obtidos para as células preparadas serem bastante modestos, são representativos apenas de um número muito restrito de condições que se podem testar e modificar com o objectivo de explorar a potencialidade do polímero em OPVs. O período curto estabelecido para o teste do polímero não permitiu explorar outras condições.

5. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

O trabalho desenvolvido em laboratório descrito nesta dissertação, levou à obtenção de um novo polímero conjugado e reticulável (com um novo design molecular) que foi caracterizado em relação às suas propriedades mais relevantes para aplicações em células fotovoltaicas e seguidamente testado neste tipo de dispositivos, como doador de electrões.

O novo polímero (PF4TOx) é um copolímero de blocos derivado do poli(dioctilfluoreno) e caracteriza-se estruturalmente por um arranjo estatístico, com cadeias formadas por três tipos de blocos conjugados, um dos quais envolveu a preparação de um monómero original formado por três unidades tiofénicas em que a unidade central é o tieno[2,3-b]tiofeno e as terminais são anéis tiofénicos. A capacidade de formar ligações cruzadas é devida à presença de grupos oxetano como grupos terminais ancorados em cadeias laterais (em relação às cadeias principais conjugadas). O design molecular do novo polímero, em particular a escolha do arranjo de monómeros do tipo estatístico visou permitir variar o teor dos vários blocos em preparações futuras e utilizar um teor baixo de monómeros reticuláveis, com vista a minimizar o grau de reticulação entre as cadeias e consequentemente o grau de desordem intermolecular que esta característica estrutural tipicamente introduz. Por outro lado, a introdução de um novo monómero formado exclusivamente por unidades tiofénicas e portanto com elevada densidade electrónica objectivou a redução do valor do hiato óptico do polímero. A reacção de polimerização utilizada foi a reacção de acoplamento de Suzuki; como monómeros difuncionalizados com átomos de bromo utilizou-se o novo monómero composto por unidades tiofénicas, 9,9-dioctilfluoreno e um fluoreno com duas cadeias com grupos oxetano terminais, como monómeros difuncionalizados com ésteres borónicos utilizou-se também um derivado do 9,9-dioctilfluoreno. A síntese do novo monómero envolveu uma reacção de acoplamento de Stille realizada sob uma potência de irradiação de micro-ondas de 300 Watts, a temperatura elevada (160 °C) em vaso pressurizado. Este procedimento foi implementado uma vez que não foi verificado produto em condições usuais (com aquecimento convencional). Contudo, o rendimento global da síntese do novo monómero é baixo, devido à sua baixa solubilidade e consequente dificuldade verificada na sua purificação. De futuro, pretende-se otimizar o processo de purificação deste monómero, através do teste de outros sistemas de solventes para a sua recristalização, de forma a tornar viável a utilização do mesmo em outras sínteses de polímeros ou oligómeros conjugados.

As propriedades ópticas e electroquímicas determinadas para o novo polímero, quer na forma reticulada quer na forma não reticulada, permitiram antever a sua potencial aplicação em células fotovoltaicas com aceitadores de electrões derivados do fulereno C60. Em particular, verificou-se que, em comparação com copolímeros de referência alternados que contêm blocos de dialquilfluoreno e de unidades tiofénicas, que a energia de ionização e a afinidade electrónica do PF4TOx são superiores aos determinados para os polímeros de referência, em valores da ordem de 0,1-0,2 eV para a energia de ionização e até 0,1 para a afinidade electrónica. Sugere-se que o carácter mais aceitador do polímero PF4Tox esteja relacionado com a presença de um menor número de monómeros electronicamente ricos (monómero formado por anéis tiofénicos) em relação aos copolímeros de referência. Em relação às propriedades ópticas, conclui-se que a introdução do monómero de tiofenos no polímero PF4TOx, de forma estatística e em baixo teor, conduz à formação de cromóforos localizados na unidade tiofénica. Observou-se que a forma reticulada do PF4Tox exhibe espectros de absorção e de fluorescência bastante semelhante aos do polímero na forma não reticulada (em filme sólido), contudo observa-se que o espectro do filme reticulado perde intensidade, o que sugere uma redução da eficiência do rendimento quântico de fluorescência em relação ao do filme não reticulado. Contudo, o valor de rendimento de fluorescência em solução diluída (cadeias isoladas) estimado para o novo polímero encontra-se numa gama que é típica para polímeros conjugados que incorporam unidades baseadas em anéis tiofénicos. A redução de eficiência de fluorescência (degradação da fluorescência) verificada para o filme reticulado deverá ser considerada se o novo polímero vier a ser testado em dispositivos em que sua fluorescência é uma propriedade relevante (como por exemplo, LEDs).

Em relação aos hiatos ópticos, os valores obtidos para o PF4TOx, quer para o filme na forma não reticulada, quer na forma reticulada são comparáveis aos obtidos para os copolímeros de referência, o que indica que a mesma presença de um teor baixo de monómero formado por unidades tiofénicas, conduziu a uma redução do hiato que é comparável à obtida em copolímeros alternados com 50 % de unidades tiofénicas.

As células fabricadas com o novo polímero sintetizado foram compostas por uma camada activa do tipo mistura de doador: aceitador, sendo o PF4TOx o doador de electrões e o aceitador o PCBM de electrões. Foram testados apenas três tipos de camada activa com características diferentes; tendo-se variado a concentração da mistura inicial de doador e aceitador e testado o efeito do protocolo de reticulação sobre a mistura. Os espectros de EQE obtidos para as células indicaram a contribuição do polímero para a produção de excitações que posteriormente se dissociam e geram cargas. A eficiência energética determinada para as células

testadas é muito baixa (menor que 0,1 %), contudo, considerando o número reduzido de condições diferentes testadas, é prematuro avaliar a potencial aplicação deste polímero em células fotovoltaicas.

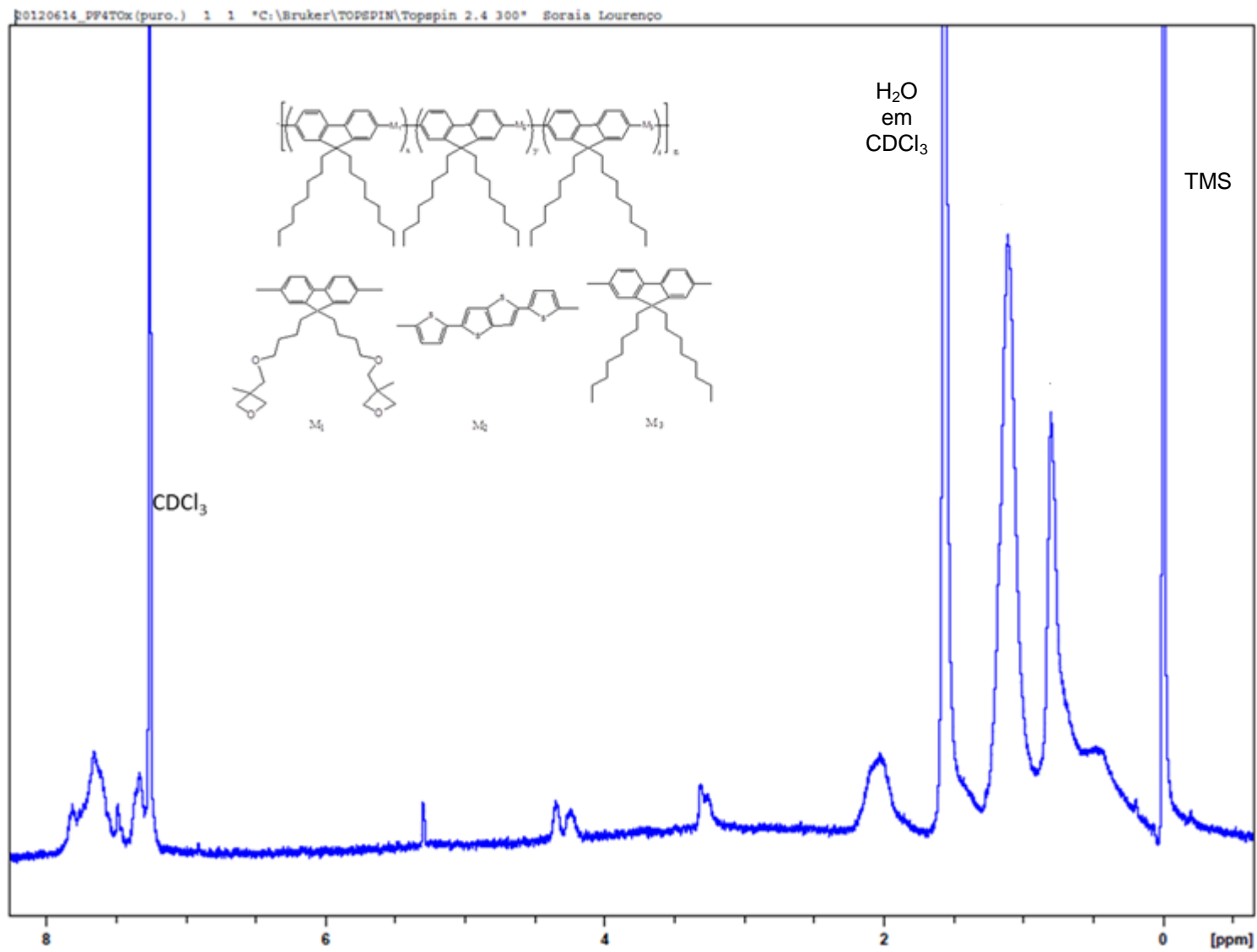
Os resultados obtidos para o polímero em termos das suas propriedades ópticas e electroquímicas e a facilidade em obter filmes reticulados são motivadores para, em trabalhos futuros, continuar a investigar a sua aplicação em células. Para além da sua exploração em dispositivos, outros pontos podem vir a ser optimizados ou mais explorados, segundo uma perspectiva de trabalho futuro, designadamente:

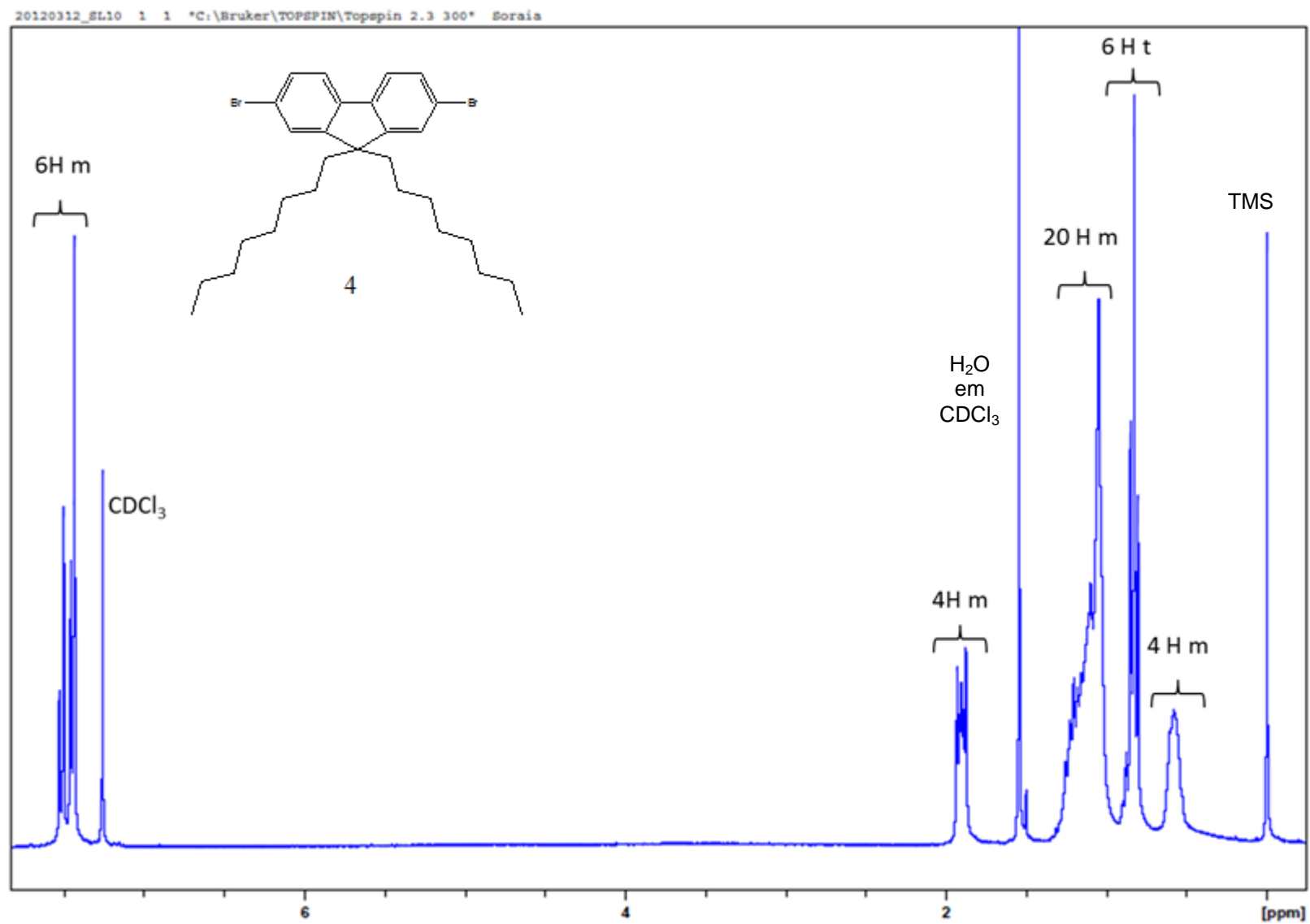
- i) Modificar detalhes na purificação do novo monómero de modo a que se aumente o rendimento para este monómero ou:
- ii) Optimizar o design molecular do novo monómero de modo a aumentar a sua solubilidade e consequentemente o seu rendimento;
- iii) Modificar as razões molares de introdução dos monómeros na polimerização para estudar o seu efeito nas propriedades ópticas e electroquímicas;
- iv) Aferir as concentrações e composições das soluções para a fabricação de células de modo a chegar a condições que optimizem a eficiência da célula;
- v) Testar a utilização de co-solventes adjuvantes da morfologia favorável da camada activa (ex.: diiodo-octano);
- vi) Aferir as condições de reticulação com vista a minimizar o efeito negativo nas células;

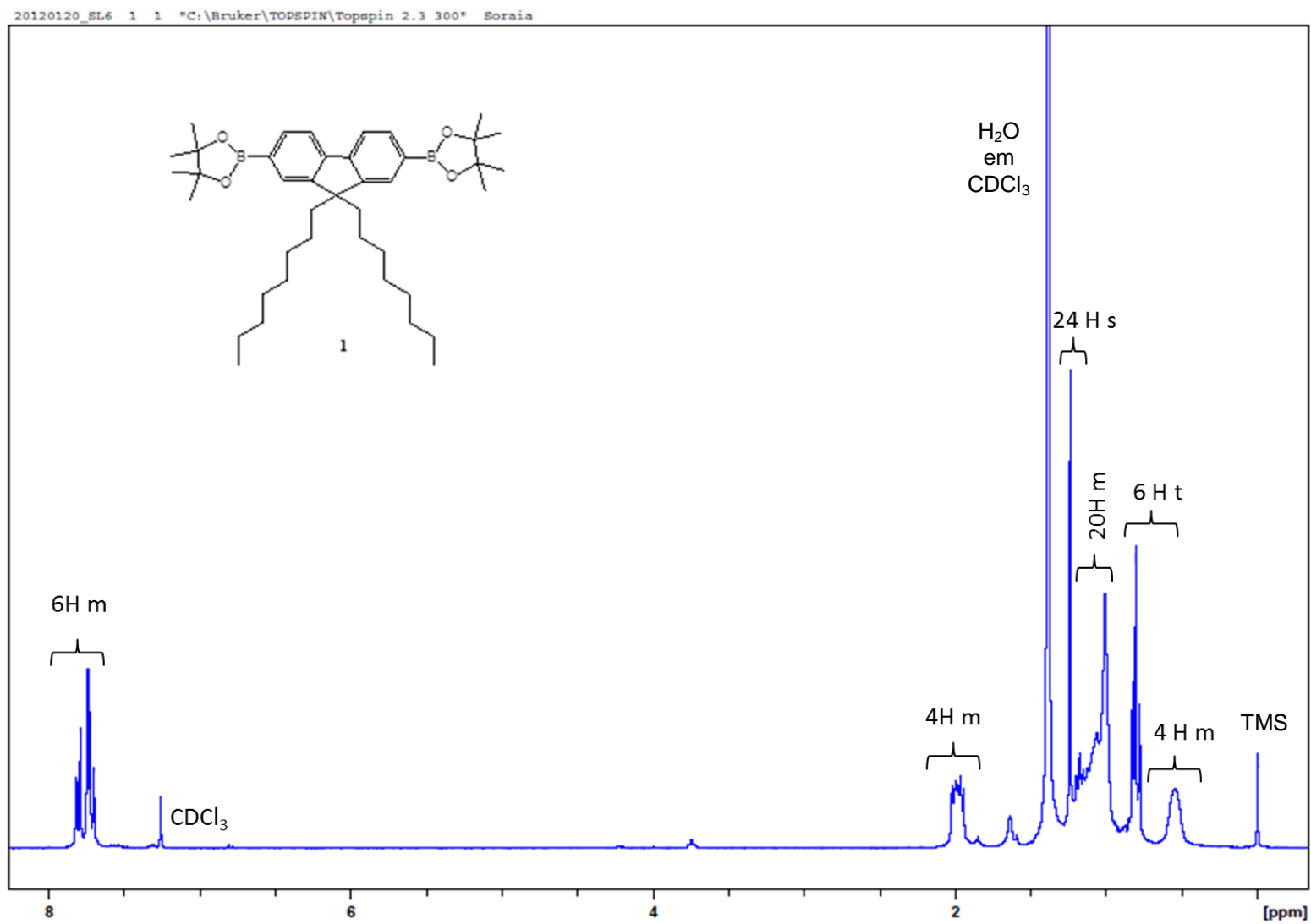
Assim pretende-se, com a continuação deste trabalho, avaliar melhor a potencial aplicação do polímero em células fotovoltaicas e optimizar a síntese realizada, de modo a explorar mais extensivamente uma possível nova família de materiais com interesse para aplicações em dispositivos optoelectrónicos.

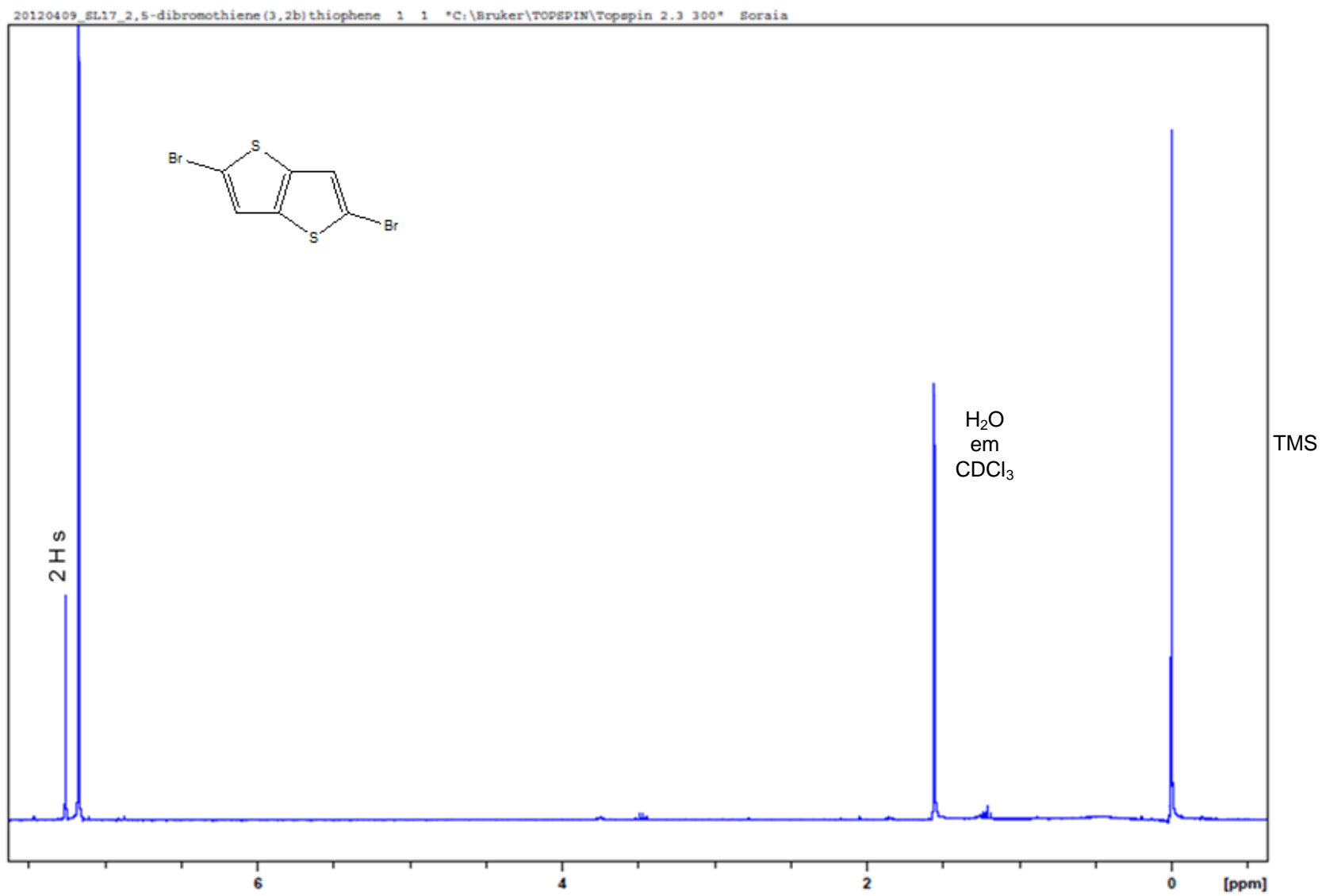
APÊNDICE

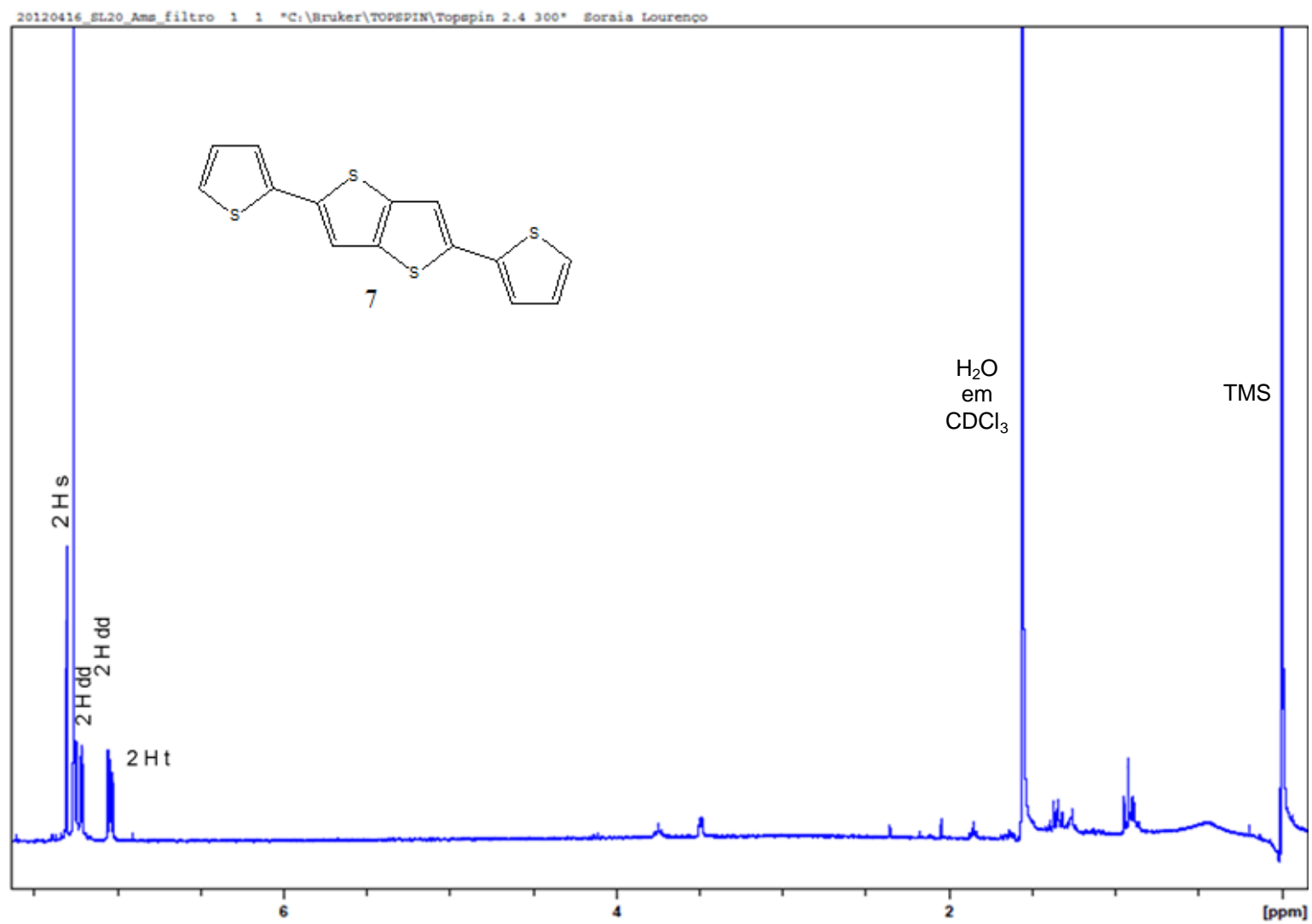
Apêndice 1: Espectros de RMN

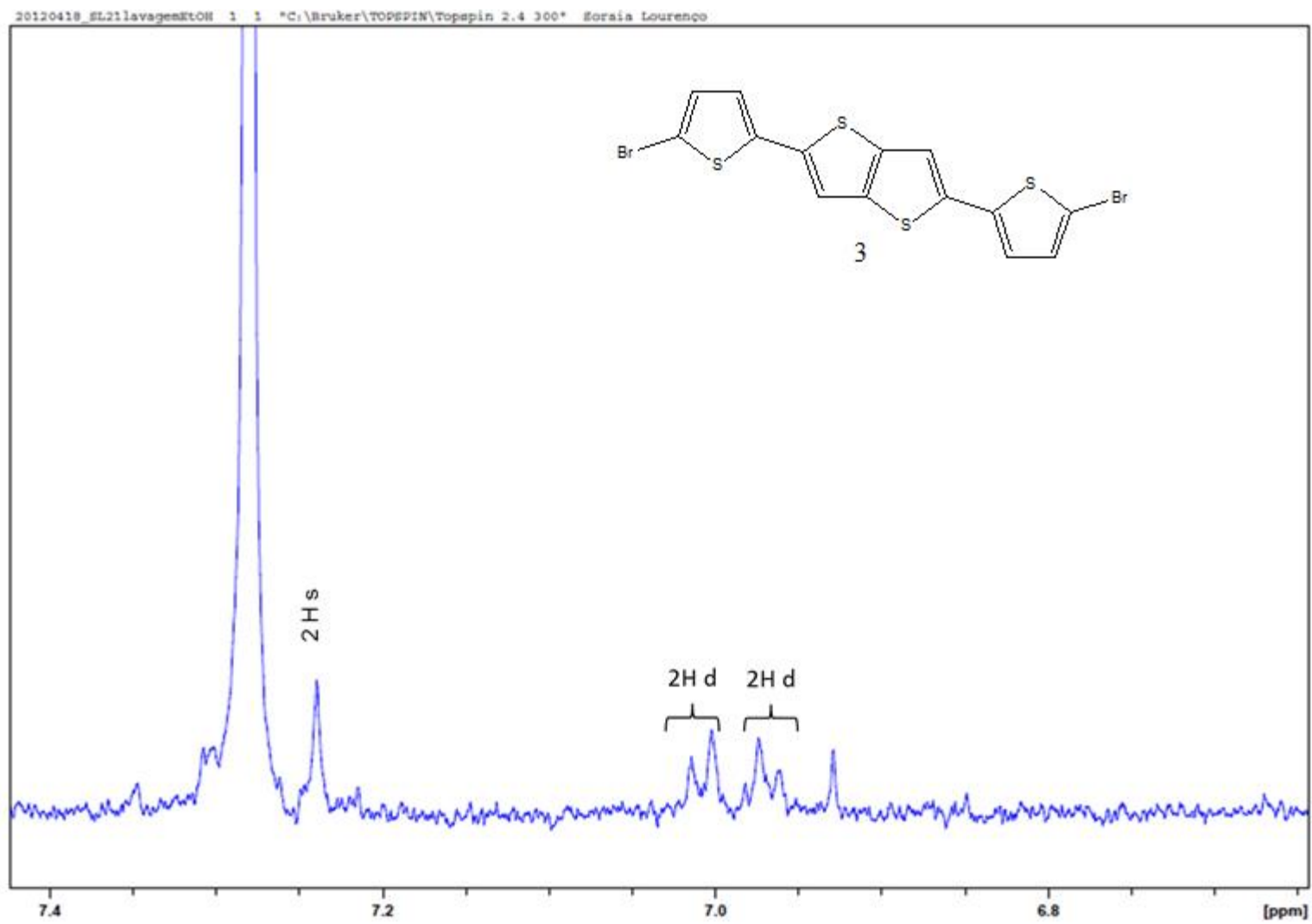


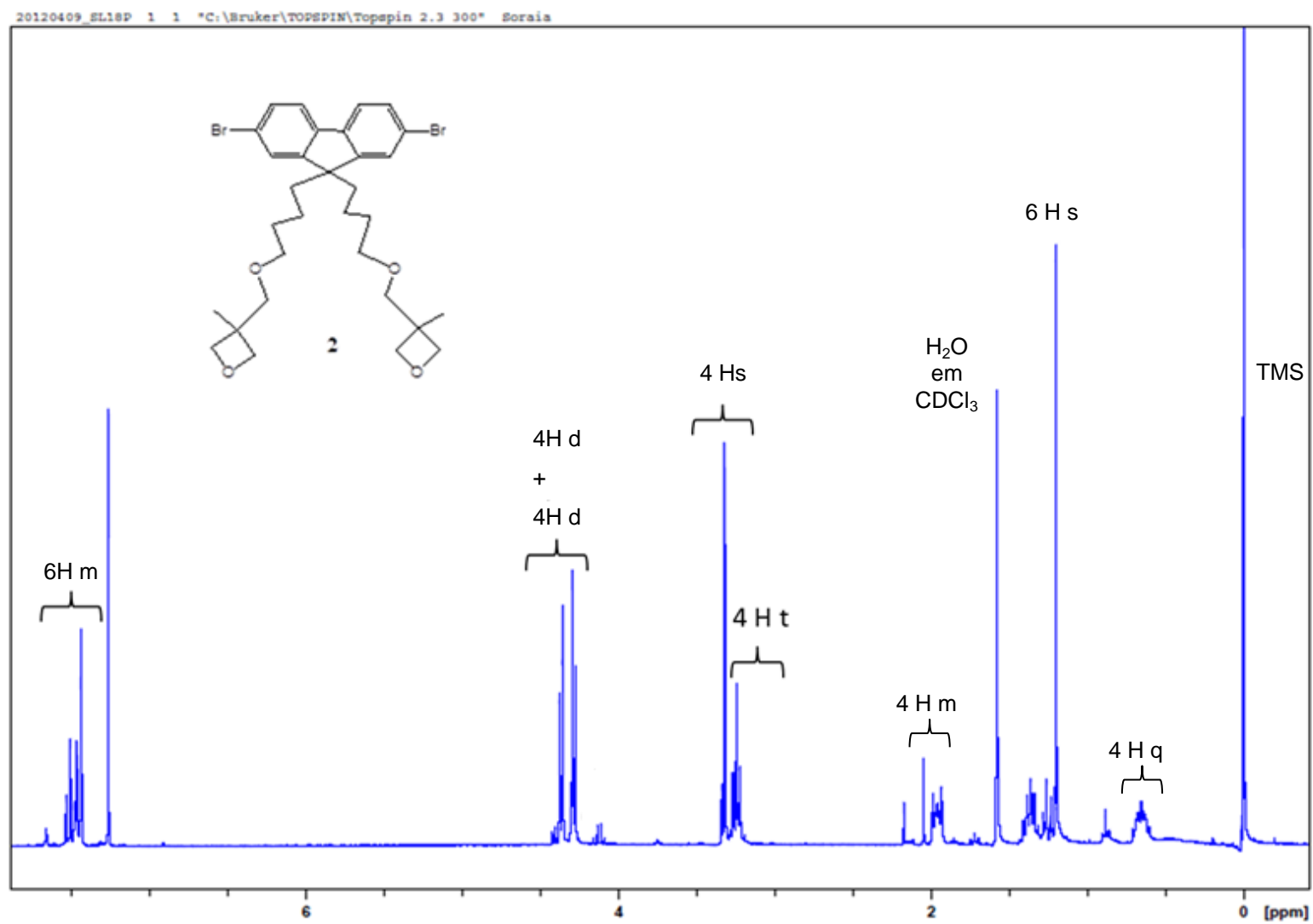


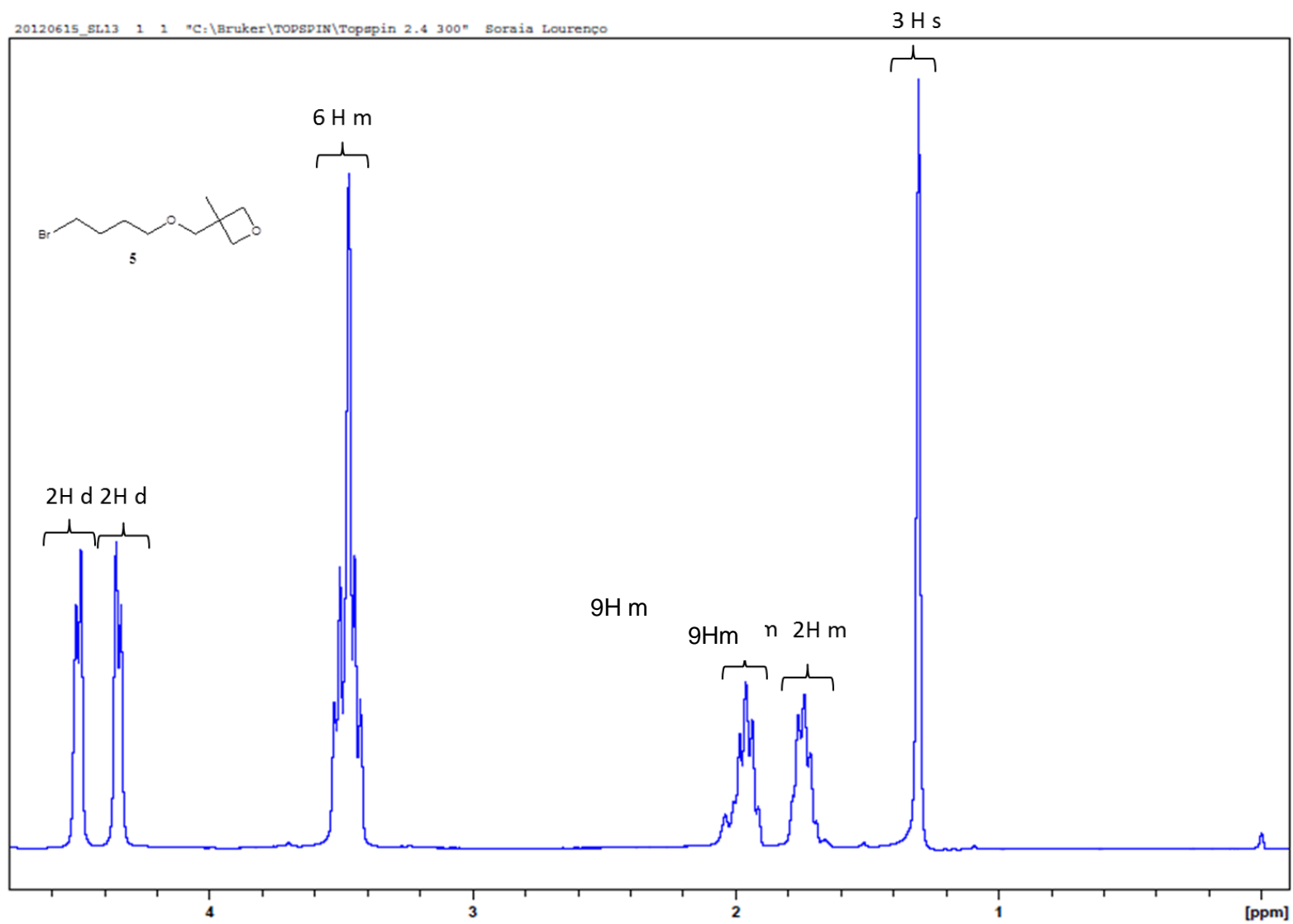




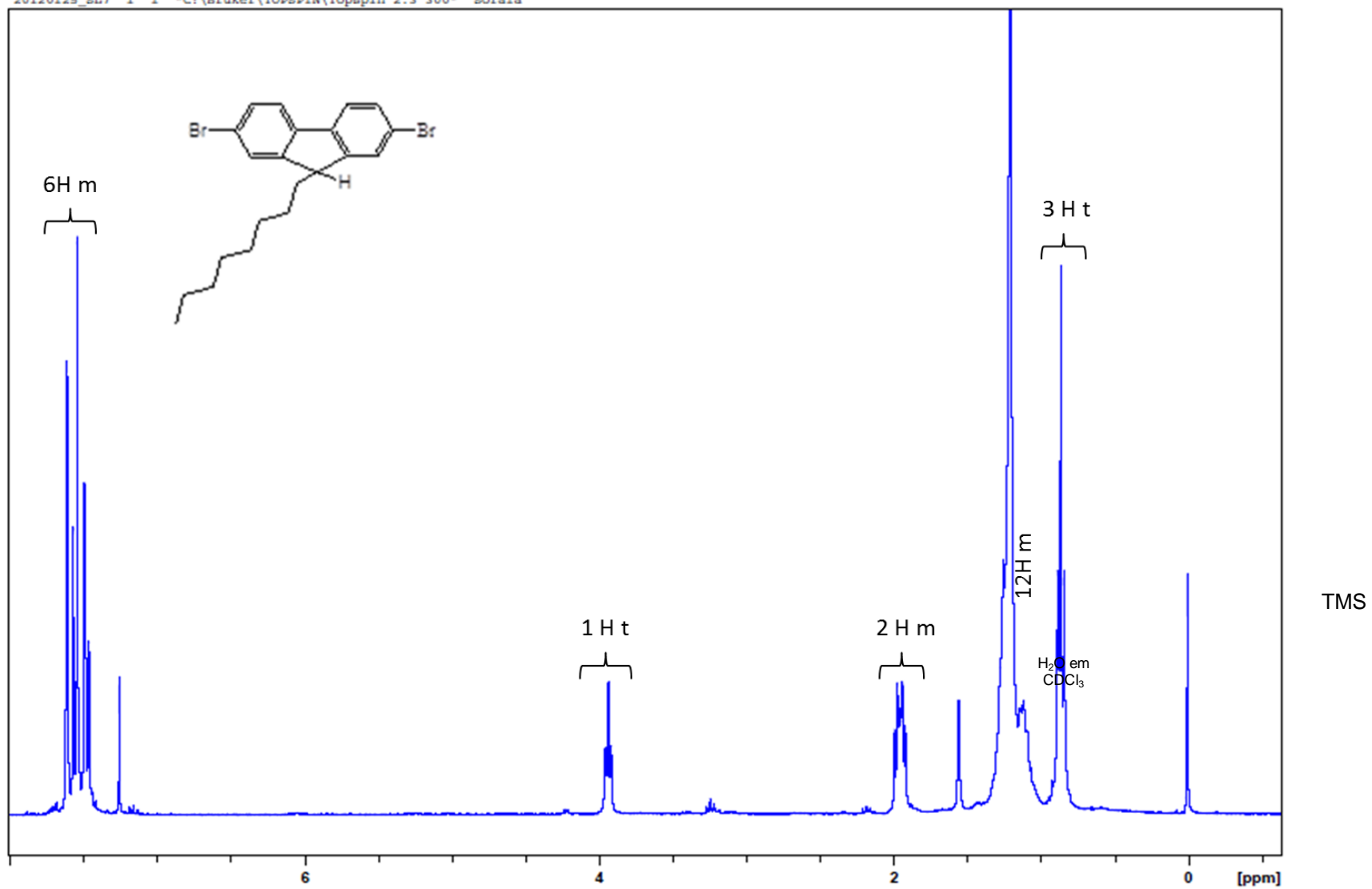


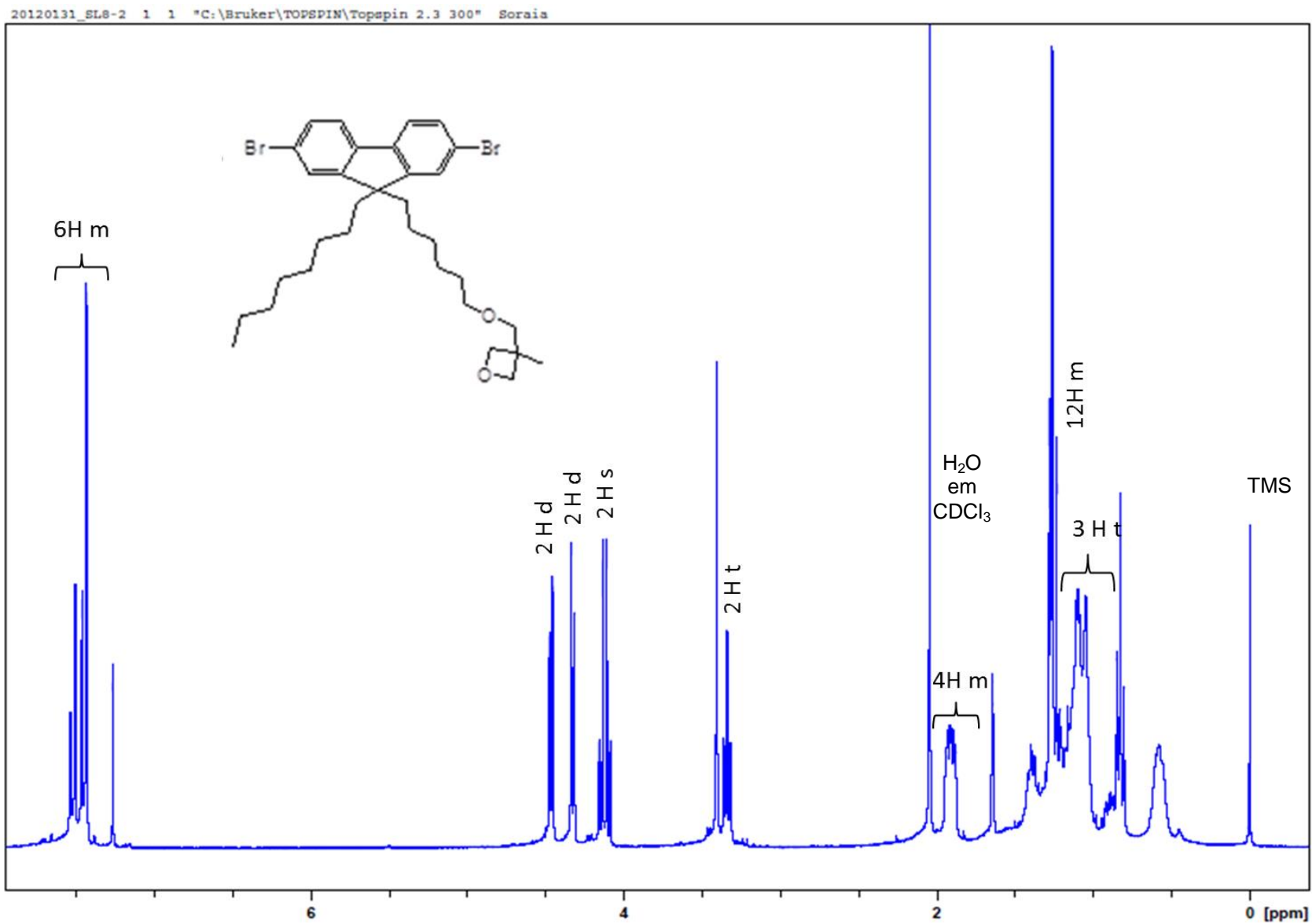






20120125_SL7 1 1 "C:\Bruker\TOPSPIN\Topspin 2.3 300" Soraia





Apêndice 2: Cromatograma GPC

SAMPLE INFORMATION			
Sample Name:	PF4TOx(2)	Acquired By:	Poly
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	26-06-2012 19:57:22 WEST
Vial:	1	Acq. Method:	PS F02 T35 S16 set
Injection #:	9	Date Processed:	****
Injection Volume:	5,00 ul	Channel Name:	****
Run Time:	65,00 Minutes	Channel Desc.:	
Column Type:		Sample Set Name	

Broad Unknown Relative Chromatogram

