

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MIKAELA DAROS**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DO COPOLÍMERO PTB7-Th**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA  
2021**

**MIKAELA DAROS**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DO COPOLÍMERO PTB7-Th**

**Electrochemical study of the PTB7-Th copolymer**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientador: Prof. Dra. Paula Cristina Rodrigues.  
Coorientador: Profa. Dra. Andreia Geminski de Macedo.

**CURITIBA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba



MIKAELA DAROS

### ESTUDO ELETROQUÍMICO DO COPOLÍMERO PTB7-TH

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Físico-Química.

Data de aprovação: 03 de Setembro de 2021

Prof Bruno Bassi Millan Torres, Doutorado - Universidade de São Paulo (Usp)

Prof.a Cristiane Pilissao, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/09/2021.

*Dedico esse trabalho aos meus pais Ieda  
Galeazzi Daros e Francisco Daros, ambos  
in memoriam, pelo amor incondicional e  
por tudo que me ensinaram.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora, Prof. Dra. Paula Cristina Rodrigues pela orientação e por todos os ensinamentos, meus sinceros agradecimentos.

À minha coorientadora, Prof. Dra. Andreia Gerniski de Macedo pela orientação e por todos os ensinamentos, meus sinceros agradecimentos.

À Prof. Dra. Cristiane Pilissão e ao Dr. Bruno Bassi Millan Torres pelas contribuições durante as bancas de qualificação e de defesa dessa dissertação.

Ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Ao Programa de Pós-graduação em Física (PPGFA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Ao Laboratório de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, onde foi realizado as análises de Espectroscopia Eletrônica de Absorção no UV-Vis e Espectroscopia Eletrônica de Emissão de Fluorescência.

Ao Laboratório de Materiais Eletroativos (LAMEL), na qual foi realizado a caracterização eletroquímica.

Aos colegas do Laboratórios de Polímeros Eletroativos (LAPOE), pelo apoio ao longo desse período.

Aos colegas do departamento que auxiliaram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

À minha família e amigos, pelo incentivo, apoio e motivação nessa etapa.

Ao CNPq e à Equinor (Processo 440078/2019-9) e à UTFPR (SEI 23064.020401/2021-70) pela bolsa recebida.

*“No mesmo instante em que recebemos pedras em  
nosso caminho, flores estão sendo plantadas  
mais longe. Quem desiste não as vê”*

*William Shakespeare*

## RESUMO

DAROS, Mikaela. **Estudo Eletroquímico do Copolímero PTB7-Th**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

A crescente demanda por novas tecnologias, o desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar energia, a escassez dos combustíveis fósseis e a busca cada vez maior pela utilização de recursos renováveis, faz com que os dispositivos fotovoltaicos sejam uma alternativa bastante interessante para geração de energia. A exemplo, o mercado da energia solar é composto majoritariamente por células solares inorgânicas, porém existe uma demanda de produção de células solares com novos materiais e propriedades. Além da crescente demanda no desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar energia, tais como em baterias. Atualmente são amplamente utilizadas as baterias de íon-lítio, mas há uma nova geração de baterias sendo estudadas com base no desenvolvimento de polímeros inovadores que ajudam a melhorar o desempenho das mesmas. No entanto, poucos estudos sobre as propriedades eletroquímicas destes materiais foram reportados na literatura. Neste trabalho, o copolímero PTB7-Th, um composto amplamente utilizado em eletrônica orgânica, foi analisado e discutido em termos de comportamento e estabilidade eletroquímica, utilizando a técnica de voltametria cíclica, em dois meios eletrolíticos:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ / acetonitrila e  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ / acetonitrila. Os resultados sugerem que durante a dopagem  $p$  pode estar ocorrendo o aprisionamento de uma certa quantidade de íons  $\text{PF}_6^-$  no filme polimérico, o que levaria a uma redução parcial do polímero. Os níveis de energia dos orbitais de fronteira apresentaram valores de HOMO e LUMO iguais a -5,68 e -3,77 eV, respectivamente. Também foi observado que o copolímero não apresentou estabilidade eletroquímica elevada, mesmo na região de dopagem  $p$ .

**Palavras-chave:** Eletroquímica. PTB7-Th. Voltametria Cíclica.

## ABSTRACT

DAROS, Mikaela. **Electrochemical Study of the PTB7-Th Copolymer**. Master's degree Dissertation - Graduate Program in Chemistry. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

The growing demand for new technologies, the development of devices capable of storing energy, the scarcity of fossil fuels, and the increasing search for the use of renewable resources make photovoltaic devices an exciting alternative for energy generation. For example, the solar energy market is mainly composed of inorganic solar cells. Still, there is a demand for solar cells with new materials and properties, in addition to the growing demand for the development of devices capable of storing energy, such as batteries. Lithium-ion batteries are currently widely used, but a new generation of batteries is being studied based on the development of innovative polymers that help improve their performance. However, few studies on the electrochemical properties of these materials have been reported in the literature. In this work, the PTB7-Th copolymer, a compound widely used in organic electronics, was analyzed and discussed in terms of behavior and electrochemical stability, using the cyclic voltammetry technique, in two electrolytic media:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acetonitrile}$  and  $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{acetonitrile}$ . The results suggest that during p doping, a certain amount of  $\text{PF}_6^-$  ions could be trapped in the polymeric film, which would lead to a partial reduction of the polymer. The energy levels of the boundary orbitals presented HOMO and LUMO values equal to -5.68 and -3.77 eV, respectively. It was also observed that the copolymer did not show high electrochemical stability even in the p-doping region.

**Keywords:** Electrochemistry. PTB7-Th. Cyclical Voltammetry.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico representando a matriz energética do Brasil (dados de 2020).....	13
Figura 2 - Rota ilustrando a dopagem do poliacetileno com iodo.....	17
Figura 3 - Exemplos de polímeros conjugados.....	17
Figura 4 - Ilustração de dois átomos de carbono e seus respectivos orbitais.....	18
Figura 5 - Diagrama de energia dos orbitais moleculares de ligação dupla entre dois átomos de carbono. $\pi$ : orbital molecular (OM) $\pi$ ligante. $\pi^*$ : orbital molecular (OM) $\pi$ antiligante.....	19
Figura 6 - Representação esquemática da formação de bandas (VB, banda de valência; CB, banda de condução) em semicondutores orgânicos.....	20
Figura 7 - Ilustração da (a) impressora roll-to-roll das células solares totalmente poliméricas; (b) Camada ativa impressa; (c) Monitor em funcionamento a partir de células solares totalmente poliméricas impressas pela impressora roll-to-roll.....	21
Figura 8 - Ilustração do efeito de acoplamentos orbitais de unidades doadoras e aceitadoras para o bandgap.....	22
Figura 9: Exemplos de unidades doadoras de elétrons, sendo (a) doadores fracos, (b) doadores medianos e (c) doadores fortes.....	22
Figura 10 - Exemplos de unidades aceitadoras de elétrons.....	24
Figura 11 - Espectros de absorção dos copolímeros PBDTT-DPP e P3HT em comparação ao espectro de emissão solar.....	26
Figura 12 - Estrutura química copolímeros PTB7 e PTB7-Th.....	27
Figura 13 - Esquema ilustrativo de uma cadeia polímero (a) antes e (b) após processo de oxidação.....	30
Figura 14 - Esquema ilustrativo (a até f) de um processo de inchamento estimulado eletroquimicamente ou (f até a) encolhimento de uma estrutura polimérica.....	31
Figura 15 - Esquema ilustrativo de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos.....	32
Figura 16 - Representação esquemática da medida de voltametria cíclica, $V_d$ corresponde a varredura direta, $V_r$ a varredura reversa, $E_i$ ao potencial inicial, $E_f$ ao potencial final e $E_1$ ao potencial onde o sentido da varredura é invertido.....	33
Figura 17 - Representação em (a) de um voltamograma cíclico do ferroceno em solução; (b) reação de oxidação do ferroceno e redução do íon ferrocênio.....	33

Figura 18 - Representação esquemática do comportamento voltamétrico exibido por filmes poliméricos eletroativos. (a) voltamograma cíclico de filmes espessos (ou obtido em alta velocidade de varredura); (b) quando a percolação da carga através da camada polimérica é lenta, a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura; (c) voltamograma cíclico de filmes finos (ou obtido em baixa velocidade de varredura); (d) em filmes finos com ausência de efeitos de polarização localizada, a corrente de pico é proporcional à taxa de varredura.....	35
Figura 19 - Representação das regiões de dopagem $p$ e $n$ em voltamograma cíclico.....	36
Figura 20 - Célula eletroquímica confeccionada para realização desse trabalho.....	40
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de $E_{máx}^{anod}$ entre 1,35 à 1,70 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 25 $mV \cdot s^{-1}$ ; (b) 50 $mV \cdot s^{-1}$ ; (c) 75 $mV \cdot s^{-1}$ ; e (d) 100 $mV \cdot s^{-1}$ . Eletrólito de suporte: $NBu_4PF_6/ACN$ 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ .....	42
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de $E_{máx}^{anod}$ entre 1,35 à 1,70 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 50 $mV \cdot s^{-1}$ e (b) 100 $mV \cdot s^{-1}$ . Eletrólito de suporte: $NBu_4BF_4/ACN$ 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ .....	43
Figura 23 - Representação esquemática do processo de dopagem $p$ do PTB7-Th nos eletrólitos (a) $NBu_4BF_4$ e (b) $NBu_4PF_6$ .....	45
Figura 24 - Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica do PTB7-Th. Eletrólito: $NBu_4BF_4/ACN$ 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ .....	46
Figura 25 - (a) Dependência da corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e (b) em função da velocidade de varredura para o filme de PTB7-Th.....	46
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de $E_{máx}^{anod}$ entre -1,20 à -1,60 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 25 $mV \cdot s^{-1}$ ; (b) 50 $mV \cdot s^{-1}$ ; (c) 75 $mV \cdot s^{-1}$ e (d) 100 $mV \cdot s^{-1}$ . Eletrólito de suporte: $NBu_4PF_6/ACN$ 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ .....	48
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de $E_{máx}^{anod}$ entre -1,20 à -1,60 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 25 $mV \cdot s^{-1}$ ; (b) 50 $mV \cdot s^{-1}$ (c) 75 $mV \cdot s^{-1}$ e (d) 100 $mV \cdot s^{-1}$ . Eletrólito de suporte: $NBu_4BF_4/ACN$ 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ .....	49
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th. $v = 100 mV \cdot s^{-1}$ . Eletrólito de suporte: $NBu_4PF_6/ACN$ 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ .....	50

Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th na velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em diferentes valores de potencial máximo aplicado (E): (a) 1,0 V, (b) 1,2 V, (c) 1,4 V e (d) 1,6 V. Eletrólito de suporte: $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	52
Figura 30 - Imagem dos filmes poliméricos (a) antes e (b) após a ciclagem em potencial aplicado igual a 1,6 V.....	53
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th na velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Em diferentes potenciais aplicados: (a) 1,0 V, (b) 1,2 V, (c) 1,4 V e (d) 1,6 V. Eletrólito de suporte: $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{ACN}$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	53
Figura 32 - Representação das etapas dos procedimentos realizados.....	57
Figura 33 - Rota sintética de síntese do monômero. M1: (I) NaOH, tolueno, acrilato de terc-butila; (II) bispinacolato diborano, catalisador (Pd), $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF.....	58
Figura 34 - Copolímero perfeitamente alternado composto por unidades de fluoreno e dipirrolodiazaborinino.....	60
Figura 35 - Espectro de RMN do composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato)) fluoreno.....	62
Figura 36 - Espectro de RMN do composto 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno.....	63
Figura 37 - Espectro de UV-Vis do composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno, abreviado por Fluoreno-éster-bromado e 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno, abreviado por Fluoreno-éster-borônico.....	64
Figura 38 - Espectro de Fluorescência dos compostos Fluoreno-éster-dibromado e Fluoreno-éster-diborônico.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos parâmetros eletrônicos e ópticos dos copolímeros PTB7 e PTB7-Th.....	28
Tabela 2 - Valores de potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), carga anódica ( $Q_a$ ), carga catódica ( $Q_c$ ) e a razão entre as cargas nos diferentes valores de potencial anódico máximo aplicado. $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	44
Tabela 3 - Valores dos parâmetros eletroquímicos do polímero PTB7-Th em diferentes artigos.....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ACN	Acetonitrila
E <sub>g</sub>	Energia da Banda Proibida
HOMO	Orbital Molecular de Mais Alta Energia Ocupado
ICT	Transferência Interna de Carga
JSC	Corrente de Curto-Circuito
LUMO	Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Desocupado
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
OSC	Célula Solar Orgânica
PC71BM	Ácido metil éster [6,6]-fenil-C71-butírico
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etila
PS	Poliestireno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S <sub>0</sub>	Estado Singleto Fundamental
S <sub>1</sub>	Primeiro Estado Singleto Excitado
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível
VC	Voltametria Cíclica
Voc	Potencial de Circuito Aberto

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Polímeros Conjugados .....	16
2.2 Copolímeros Contendo Unidade Doador-Aceitador.....	21
2.2.1 PTB7-Th.....	27
2.3 Eletroquímica de Polímeros Conjugados .....	29
3 OBJETIVO .....	38
4 METODOLOGIA .....	39
4.1 Materiais .....	39
4.2 Técnica de Caracterização Empregada .....	39
4.2.1 Voltametria Cíclica do Polímero PTB7-Th .....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Estudo da Janela de Potenciais e do Contra-íon Empregado.....	41
5.1.1 Processo de Dopagem $p$ .....	41
5.1.2 Processo de Dopagem $n$ .....	47
5.1.3 Estimativa dos Níveis de Energia dos Orbitais de Fronteira .....	50
5.1.4 Estabilidade Eletroquímica do PTB7-Th.....	51
6 CONCLUSÃO .....	55
TRABALHOS FUTUROS .....	56
APÊNDICE .....	57
Síntese do Copolímero Derivado do FLUORENO e do BODIPY .....	57
Síntese do Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno (M1) .....	58
Síntese do Copolímero Perfeitamente Alternado composto por Unidades de Fluoreno e Dipirrolodiazaborinino (5,5-difluor-10-(4-(2-hidróxi)etóxi)fenil)-5H-dipirrolo[1, 2-c:2', 1'] [1,3,2]diazaborin-4-ium-5-uide) .....	59
Caracterização Estrutural do Composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-bromado) e ao Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil - 1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-borônico).....	61
Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	61
Caracterização do Composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil propanoato))fluoreno (1) .....	61

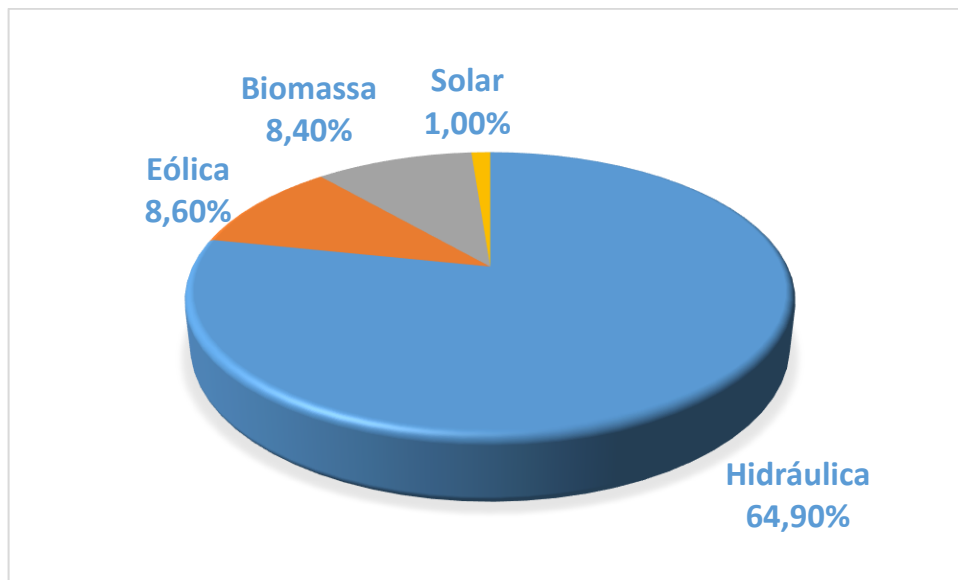
Caracterização do Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno (M1).....	62
Estudo Fotofísico do Composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-bromado) e ao Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-borônico)	64
Espectroscopia Eletrônica de Absorção no UV-VIS .....	64
Espectroscopia de Fluorescência.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda por novas tecnologias e processos de armazenamento de energia oriunda de fonte renovável têm crescido ao longo dos anos visando a redução do uso de fontes poluentes de geração de energia, tais como combustíveis fósseis que geram gases tóxicos e intensificam o efeito estufa.<sup>1</sup>

Conforme dados do portal da indústria, em agosto de 2020, o Brasil teve 83 % de sua matriz energética proveniente de fontes renováveis, sendo 64,9 % de geração hidráulica, 8,6 % eólica, 8,4 % biomassa e 1 % solar, respectivamente (Figura 1). Atualmente, o Brasil atravessa um período de estiagem e conseqüente baixo nível dos reservatórios das hidrelétricas e, conforme o Acordo de Paris (COP 21), até o ano de 2030, o país deverá ter 45 % da produção energética proveniente de energias renováveis, o que representa um aumento de 18 % na produção de energia por meio de fontes renováveis.<sup>2</sup>

Figura 1 - Gráfico representando a matriz energética do Brasil (dados de 2020).



Fonte: O autor.

Dispositivos fotovoltaicos são uma alternativa para geração de energia, pois convertem energia solar em energia elétrica. Atualmente, o mercado da energia solar é composto majoritariamente por células solares inorgânicas, geralmente constituídas de silício amorfo ou monocristalino, cujas eficiências de conversão de energia atingem valores de 8,8 % e 25 %, respectivamente.<sup>3,4</sup> No entanto os custos de produção são



elevados (em média R\$ 2,57/ W) e existe uma demanda de produção de células solares com novos materiais e propriedades.<sup>5</sup>

Em outro aspecto, há uma crescente demanda no desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar energia, tais como em baterias. Atualmente são amplamente utilizadas as baterias de íon-lítio em celulares, tablets, computadores, acessórios esportivos e carros. No entanto, há uma nova geração de baterias sendo estudadas. Essas são embasadas no desenvolvimento de polímeros inovadores que ajudam a melhorar o desempenho das mesmas, em termos de aumento da densidade de energia, ciclabilidade, disponibilidade de matérias-primas, baixo peso, flexibilidade e sustentabilidade. Isso inclui o desenvolvimento de compostos inovadores para eletrodos, eletrólitos poliméricos e polímeros redox. O enfoque no desenvolvimento dos polímeros conjugados estão levando a novas tecnologias de baterias, como é o caso das baterias de metal-polímero e baterias orgânicas, que tendem a complementar as atuais tecnologias de íon-lítio.<sup>6</sup>

Segundo Perner e colaboradores<sup>7</sup>, os materiais orgânicos são candidatos promissores para os sistemas de bateria da próxima geração. No entanto, muitos materiais orgânicos utilizados em baterias possuem alta solubilidade e/ou degradam em eletrólitos de baterias comuns. Por exemplo, os autores empregaram o poli (3-vinil-N-metilfenotiazina) não reticulado (PVMPT) e eletrólitos à base de carbonato utilizando  $\text{LiPF}_6$ , enfatizando que o conhecimento a respeito das interações entre o material orgânico ativo e o eletrólito são importantes para o entendimento dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, bem como sobre a estabilização do estado oxidado.

Nesse contexto, Wang e colaboradores<sup>8</sup>, preparam uma bateria intrinsecamente recarregável e que poderia ser comprimida, utilizando  $\text{Zn-MnO}_2$  e um eletrólito de hidrogel de poli(acrilamida) reticulado. A bateria exibiu bom desempenho de armazenamento de energia e tolerância contra grandes esforços de compressão, sem sacrificar a capacidade de armazenamento de energia.<sup>9</sup>

Em paralelo, Lee e colaboradores<sup>10</sup> mostram que as células solares totalmente poliméricas, compostas por unidades doadoras e aceitadoras de elétrons, têm atraído enorme interesse de pesquisas. Isto é, devido ao desenvolvimento da grande variedade de novas moléculas que podem apresentar melhorias nas propriedades ópticas, eletroquímicas e estruturais do copolímero sintetizado.

Nesse contexto, a combinação de uma unidade aceitadora de elétrons, como o 3,9 - bis (2-metileno - (3-(1,1-dicianometileno) - indanona) - 5, 5, 11, 11 - tetraquis(4-hexilfenil) - ditieno[2,3-d:20,30 -d'] -s - indaceno[1,2-b:5,6-b'] ditiofeno) (ITCT) com o Poli ([2,6'- 4,8 - di (5-etilhexiltienil) benzo [1,2-b; 3,3-b] ditiofeno] {3- fluor - 2 [(2-etilhexil) carbonil] tieno [3,4-b] tiofenodiil}) (PTB7-Th) como doador de elétrons, para células solares totalmente poliméricas sem fulereno, apresentaram eficiência de 8,23 % e um potencial de circuito aberto ( $V_{OC}$ ) igual a 0,96 V, sem qualquer otimização. Após o processamento do dispositivo e adição de 0,10 % de aditivo, a camada ativa atinge uma morfologia mais ordenada e cristalina, resultando em uma eficiência de 10,42 %.<sup>11</sup>

Na literatura<sup>10,11</sup> são reportados vários estudos sobre síntese, caracterização estrutural e aplicação de polímeros conjugados em diversos tipos de dispositivos optoeletrônicos, no entanto, há poucos relatos a respeito do comportamento eletroquímico destes materiais, principalmente quando se é considerado as últimas gerações de polímeros conjugados, como por exemplo a família do Poli ({4,8 – bis [(2-etilhexil) oxil] benzo [1,2 - b:4,5 - b'] ditiofeno - 2,6 - diil} {3 – fluor- 2 - [(2-etilhexil) carbonil] tieno [3,4-b] tiofenodiil}) (PTB7) e seus derivados.<sup>12,13</sup> Um melhor entendimento deste comportamento é de extrema importância, principalmente quando se almeja a aplicação em baterias, janelas electrocrômicas, células eletroquímicas emissoras de luz, sensores eletroquímicos e transistores eletroquímicos.

Portanto, neste trabalho, as propriedades eletroquímicas do copolímero PTB7- Th foram estudadas visando avaliar a sua estabilidade eletroquímica, bem como a influência do eletrólito nestas propriedades. Além disso, os estudos iniciais envolvendo a síntese de um novo copolímero do tipo doador-aceitador composto por unidades de fluoreno e dipirrolodiazaborinino (BODIPY) estão apresentados no anexo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

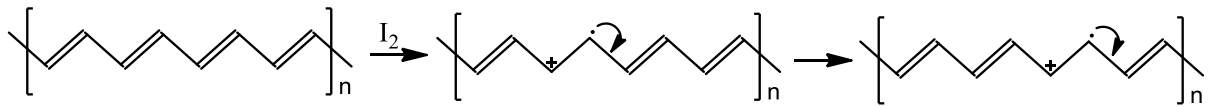
### 2.1 Polímeros Conjugados

Os polímeros são macromoléculas que apresentam tamanho de cadeia, estrutura química e interações tanto inter quanto intramoleculares características. As ligações covalentes estão presentes entre os átomos que compõem os meros, unidades que se repetem de forma regular ao longo das cadeias poliméricas. A quantidade de meros existente indica o grau de polimerização ( $n$ ) do polímero e os valores de massa molar variam de um polímero para outro, sendo que os de origem natural podem chegar a ordem de  $10^8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , enquanto que a grande parte dos polímeros utilizados industrialmente estão na faixa de  $10^4$  à  $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>14</sup>

Nesse contexto, o homopolímero é a forma utilizada para denominar os polímeros cuja estrutura pode ser representada pela múltipla repetição do mero. Quando os polímeros cujas cadeias possuem dois ou mais tipos diferentes de meros, estes são classificados como copolímeros. Dentre esses, estão os copolímeros alternados, os quais apresentam unidades perfeitamente intercaladas (-A-B-A-B-); os copolímeros estatísticos são aqueles em que os meros ocorrem de forma aleatória; e os copolímeros em bloco, na qual as unidades de repetição estão agrupadas em blocos (-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-).<sup>15</sup>

Os polímeros possuem propriedades físico-químicas, ópticas e elétricas características que permitem serem classificados como condutores, semicondutores e isolantes. Dentre os polímeros com características optoeletrônicas estão os polímeros conjugados, os quais apresentam na cadeia principal duplas ligações C=C conjugadas. Os elétrons da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon, neste caso um íon polimérico. A oxidação / redução da cadeia polimérica é efetuada por unidades aceitadoras/doadoras de elétrons, convertendo o polímero isolante em um material condutor ou semicondutor. Por exemplo, quando o poliacetileno é dopado com halogênios, ocorre a oxidação parcial da cadeia polimérica, levando a formação de um cátion radical, que apresenta-se deslocalizado na cadeia (Figura 2).<sup>16-18</sup>

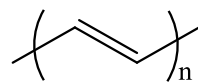
Figura 2 - Rota ilustrando a dopagem do poliacetileno com iodo.



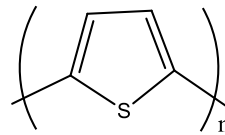
Fonte: Adaptado de Shirakawa et al.<sup>17</sup>, 1977.

Após esta descoberta, outros polímeros conjugados foram relatados na literatura, tais como os exemplos da Figura 3.<sup>19</sup>

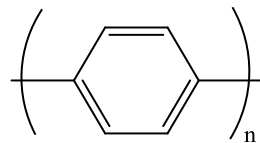
Figura 3 - Exemplos de polímeros conjugados.



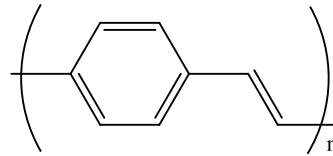
Poliacetileno



Polipirrol



Polifenileno



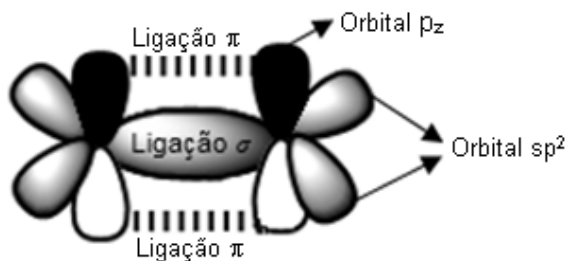
Polifenileno vinileno

Fonte: O autor.

Nos polímeros conjugados, todos os átomos de carbono dessa estrutura possuem três orbitais atômicos com hibridização  $sp^2$  – formando ligações  $\sigma$  – e um orbital perpendicular ao plano ( $p_z$ ), originando as ligações  $\pi$  (Figura 4). Os orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$ , ligantes e anti-ligantes, são gerados respectivamente, pela sobreposição frontal dos orbitais  $sp^2$  e pela sobreposição lateral dos orbitais  $p_z$  (ortogonais ao plano). De acordo com a Teoria da Ligação de Valência, a hibridização  $sp^2$  ocorre através da combinação de um orbital  $2s$  com dois orbitais  $p$  (a exemplo,  $p_x$  e  $p_y$ ) de um átomo de carbono. Dessa forma, ocorre a formação de três orbitais híbridos  $sp^2$  idênticos. Os orbitais  $2p_z$  permanecem inalterados e os elétrons que ocupam este orbital formam uma ligação  $\pi$  com os elétrons de um orbital  $2p_z$  adjacente.<sup>20</sup>

Essa característica aliada ao processo de dopagem, por meio de reações de oxirredução, leva a presença das propriedades semicondutoras características destes materiais.<sup>10,16,17</sup>

Figura 4 - Ilustração de dois átomos de carbono e seus respectivos orbitais.



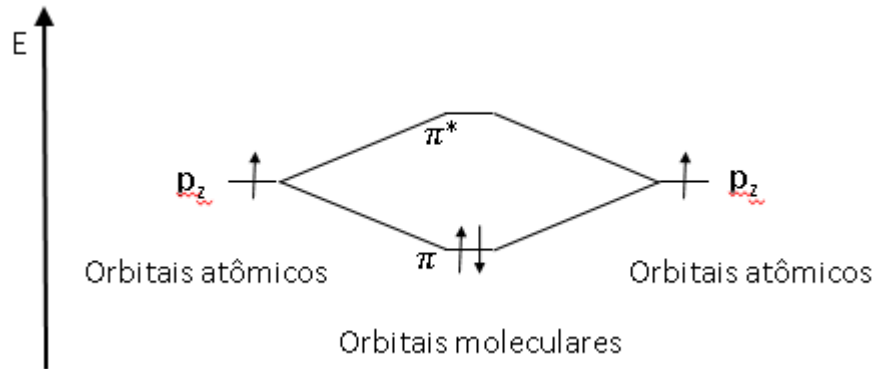
Fonte: O autor.

A força da ligação química está relacionada ao grau de sobreposição dos orbitais atômicos, sendo a ligação sigma mais forte que a ligação pi, pois uma maior sobreposição dos orbitais resultará numa ligação química mais forte. Na teoria dos orbitais moleculares, os elétrons ocupam orbitais chamados de orbitais moleculares (OM). A combinação linear dos orbitais atômicos leva a formação dos orbitais moleculares.<sup>21,22</sup>

Na combinação fora de fase das funções de onda de orbitais atômicos (ou destrutiva), forma-se um OM cujo formato contém um plano nodal entre os núcleos. Portanto, se elétrons forem colocados nesse orbital, não haverá densidade eletrônica entre os dois núcleos. Se contiver elétrons, o OM formado por sobreposição fora de fase aloca esses elétrons nas regiões externas ao núcleo, pois entre os núcleos existirá um nó. Em uma combinação em fase (construtiva), se o orbital molecular derivado contiver elétrons, eles estarão entre os núcleos, pois não há nós. Os dois núcleos dos átomos se repelem, mas a densidade de elétrons entre eles ajuda a mantê-los unidos. Então, é possível afirmar que a combinação em fase das funções de onda leva a formação dos Orbitais Moleculares Ligantes. Os elétrons podem, agora, ser compartilhados entre os núcleos e isso diminui a energia quando compara-se o OM ligante formado com o orbital atômico de origem.<sup>21,22</sup>

O OM ligante é a própria ligação química. Porém, elétrons presentes em orbitais derivados da combinação fora de fase não ajudam a manter os núcleos juntos. Quando esse orbital é ocupado, os elétrons podem ser encontrados em qualquer lugar, menos entre os núcleos. Isso significa que os dois núcleos estão mais expostos e se repelem. Esses orbitais são conhecidos como orbitais moleculares antiligantes e têm maior energia do que os orbitais atômicos originais. Na Figura 5 apresenta-se o diagrama de energia para a formação dos orbitais moleculares  $\pi$ .<sup>21,22</sup>

Figura 5 - Diagrama de energia dos orbitais moleculares de ligação dupla entre dois átomos de carbono.  $\pi$ : orbital molecular (OM)  $\pi$  ligante.  $\pi^*$ : orbital molecular (OM)  $\pi$  antiligante.

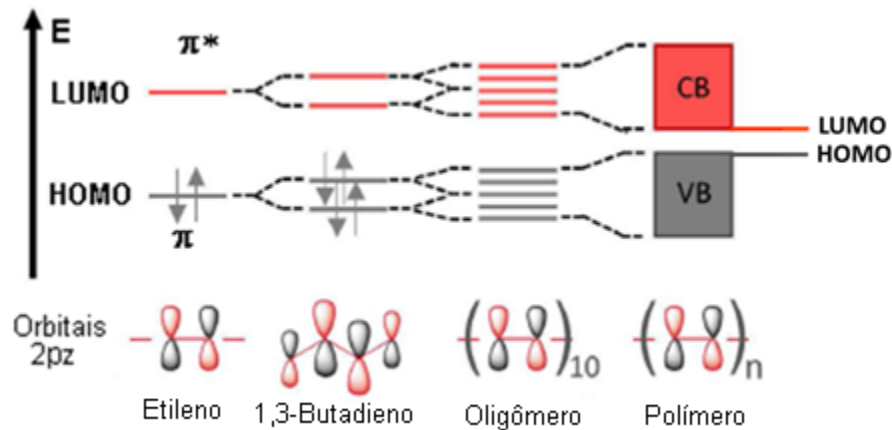


Fonte: Adaptado de Atkins<sup>21</sup>, 2012.

No diagrama da Figura 5, cada átomo de carbono fornece um elétron para o sistema  $\pi$  e ambos os elétrons podem ocupar o orbital ligante. O orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital) é o orbital  $\pi$ , ao passo que, o orbital molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital) é o orbital  $\pi$  antiligante ( $\pi^*$ ). Esses dois orbitais, em conjunto, constituem os orbitais de fronteira da molécula.<sup>23</sup>

Um outro aspecto da teoria OM é que “n” orbitais atômicos podem formar “n” orbitais moleculares. Considerando-se a representação esquemática da Figura 6, observa-se que quando o número de átomos de carbono que participam de ligações C=C conjugadas aumenta, a diferença de energia entre OM adjacentes fica cada vez menor, dando origem à bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrônicos desocupados. Na linguagem da física do estado sólido, estas bandas são chamadas, respectivamente, de banda de valência (BV) e de banda de condução (BC). Porém, é mais comum aos químicos empregar a terminologia HOMO e LUMO, que correspondem aos limites das bandas de valência e de condução (Figura 6), de forma muito semelhante ao observado em um semicondutor inorgânico. A diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO é chamada de lacuna de energia (“gap”) do semicondutor ( $E_g$ ).<sup>24</sup>

Figura 6 - Representação esquemática da formação de bandas (VB, banda de valência; CB, banda de condução) em semicondutores orgânicos.

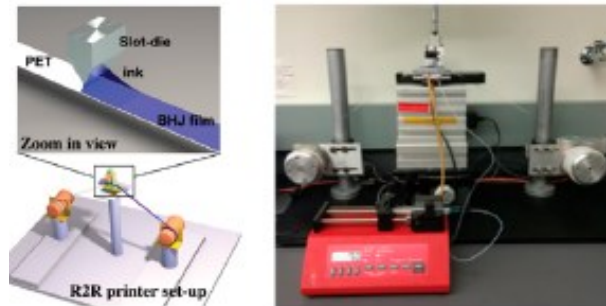


Fonte: Adaptado de Griffith et al.<sup>24</sup>, 2020.

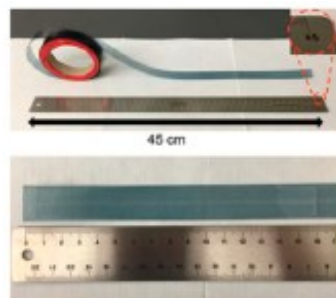
Diante do apresentado, os polímeros conjugados são amplamente utilizados na fabricação de OLED (diodos emissores de luz orgânicos), janelas eletrocromáticas e células solares orgânicas. Em relação as células solares orgânicas, a utilização de polímeros (ou moléculas orgânicas conjugadas) permite que os níveis de energia (HOMO e LUMO) dos materiais sejam modulados de acordo com a estrutura química utilizada, permitindo que seu espectro de absorção seja próximo ao da radiação solar, além de possibilitar o controle da solubilidade em solventes orgânicos, e da estabilidade química e térmica.<sup>10,25,26</sup>

Além disso, os polímeros conjugados apresentam a possibilidade de processamento por meio de diversas técnicas, a exemplo da impressão por rolo (Figura 7), impressão por jato de tinta, “spin coating”, impressão por doctor blade e evaporação - processo seco. Os dispositivos preparados por estas técnicas utilizam uma pequena quantidade de material orgânico, por conta da camada ativa ser extremamente fina (cerca de 100 nm), sendo um ponto positivo em termos de uso de material.<sup>27,28</sup>

Figura 7 - Ilustração da (a) impressora roll-to-roll das células solares totalmente poliméricas; (b) Camada ativa impressa; (c) Monitor em funcionamento a partir de células solares totalmente poliméricas impressas pela impressora roll-to-roll.



(a)



(b)



(c)

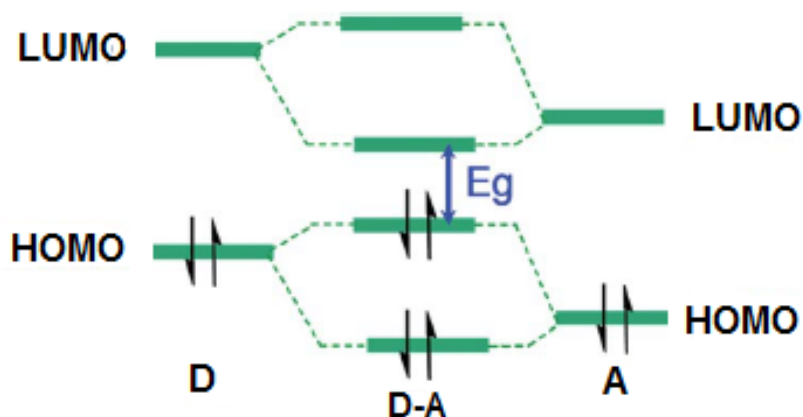
Fonte: Gu et al.<sup>10</sup> (2017) e Lee et al.<sup>26</sup>, 2019.

## 2.2 Copolímeros Contendo Unidade Doador-Aceitador

Na classe dos polímeros conjugados, pode-se destacar os copolímeros formados por dois ou mais monômeros diferentes. Estes copolímeros podem ter unidades aceitadoras (A) e doadoras (D) em sua estrutura, de forma que suas propriedades eletrônicas são controladas através da escolha destas unidades.<sup>29-31</sup> Os copolímeros D-A são formados a partir de grupos com diferentes eletroafinidades, o que permite modular os níveis de energia do material resultante, conforme representado esquematicamente na Figura 8.



Figura 8 - Ilustração do efeito de acoplamentos orbitais de unidades doadoras e aceitadoras para o bandgap.

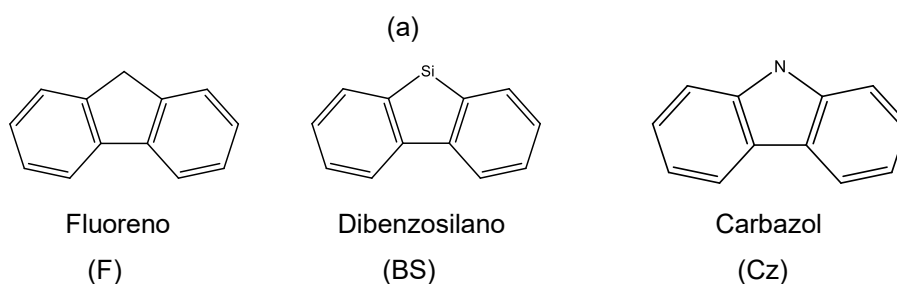


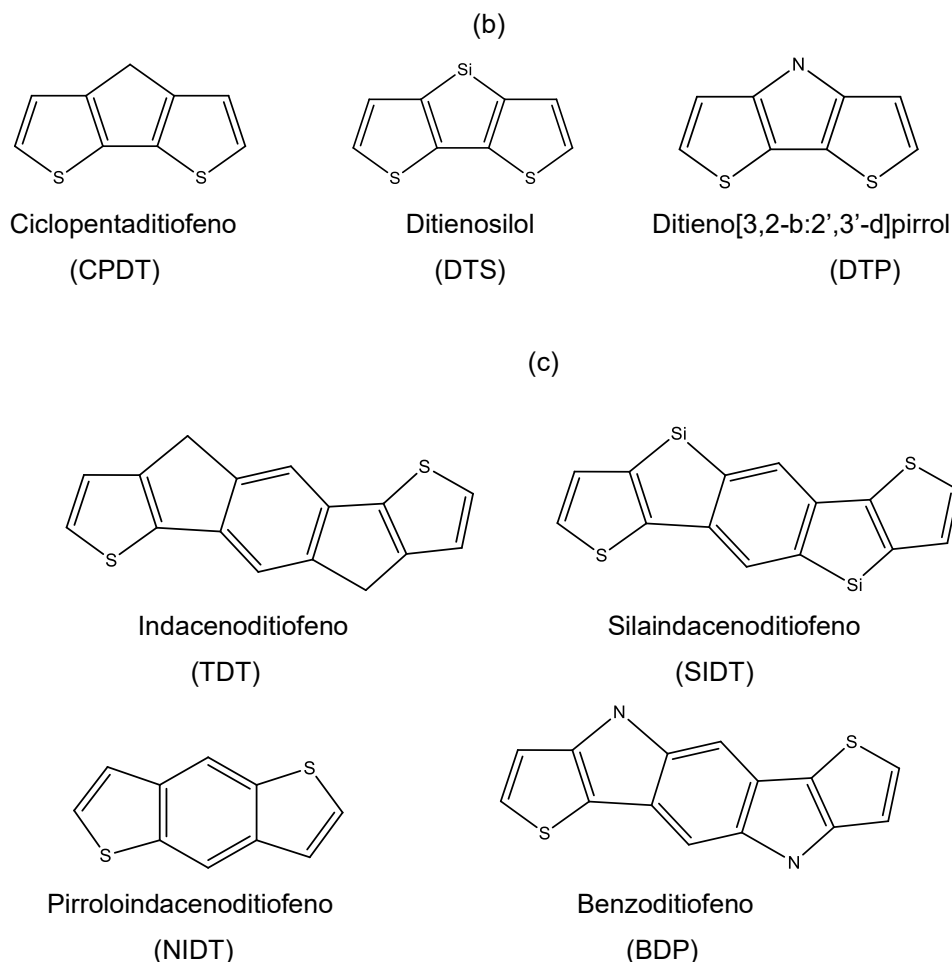
Fonte: Adaptado de Zhang & Wang<sup>23</sup>, 2012.

A estratégia de integrar unidades doadoras (ricas em elétrons) e aceitadoras (deficientes em elétrons) em um sistema é amplamente utilizado no desenvolvimento de materiais fotovoltaicos poliméricos eficientes. A Figura 8 ilustra que nos sistemas D-A torna-se possível ajustar o bandgap a partir desses níveis de energia.<sup>23,32</sup> Nos copolímeros do tipo D-A, devido a modulação dos níveis de energia, é possível que estes compostos apresentem um espectro de absorção que se estende até o início da região do infravermelho próximo.<sup>33,34</sup>

Na Figura 9 estão listadas algumas unidades doadoras de elétrons, agrupadas em unidades doadoras fracas, medianas e fortes.

Figura 9 - Exemplos de unidades doadoras de elétrons, sendo (a) doadores fracos, (b) doadores medianos e (c) doadores fortes.





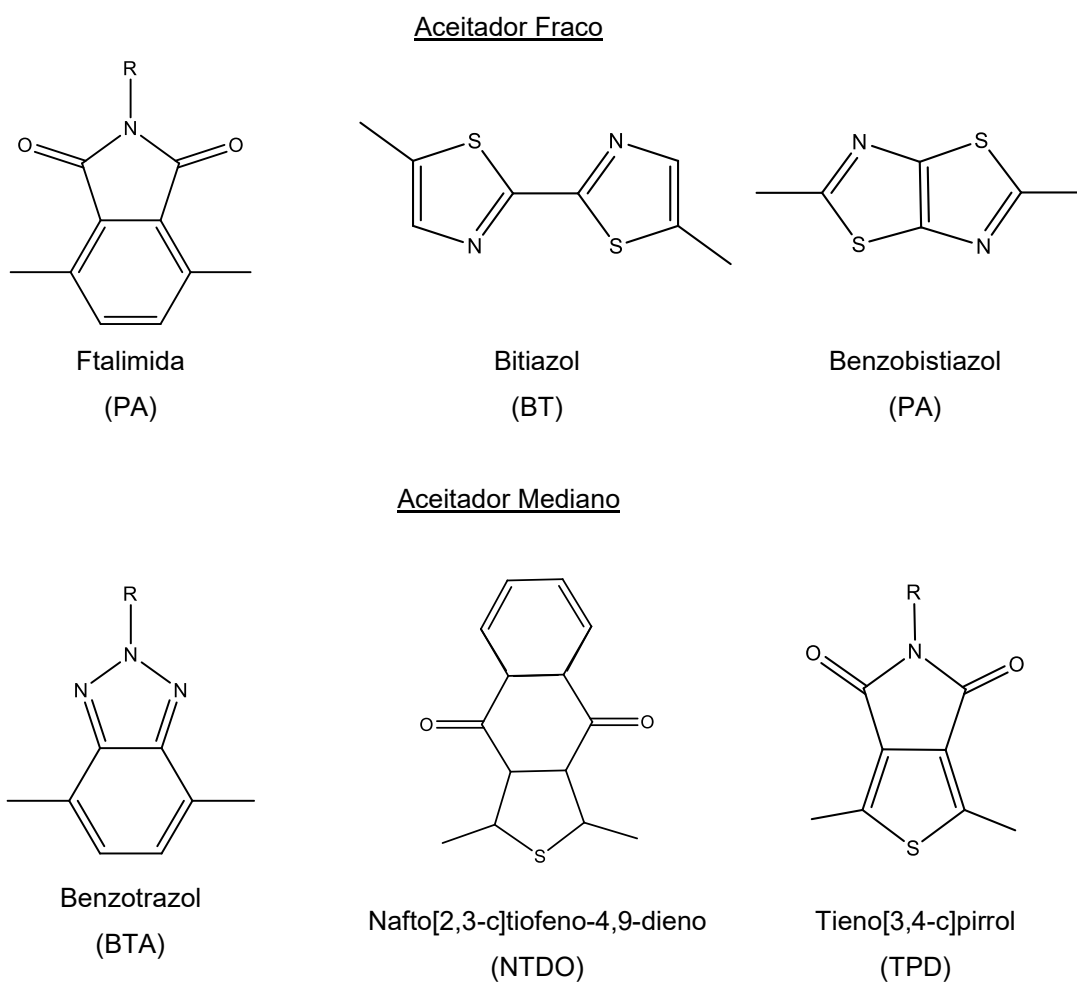
Fonte: Adaptado de Zhang & Wang<sup>23</sup>, 2012.

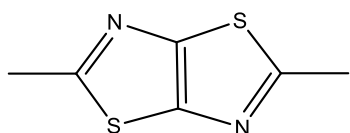
Na Figura 9 observa-se que os monômeros à base de fluoreno, dibenzosilol e carbazol podem ser considerados como duas unidades de benzeno ligadas por um átomo de carbono, silício e nitrogênio, respectivamente. Em decorrência da capacidade de fixar o sistema dibenzeno em um plano, esse sistema tricíclico pode ser muito mais eficiente do que os dibenzenos originais, na construção de polímeros conjugados. Por conta da natureza deficiente de elétrons do benzeno, as unidades doadoras em (a) podem ser classificadas como doadores fracos. Em (b), tem-se unidades de ditiofeno em ponte com um átomo de carbono, silício e nitrogênio. Em comparação com as unidades de dibenzeno, as unidades de ditiofeno apresentam misturas de orbitais mais fortes com unidades aceitadoras, devido a capacidade de deslocalização de elétrons ser maior. Dessa forma, essas unidades tendem a formar copolímeros D-A com planaridade mais alta, porque os anéis de tiofeno causam menos impedimento estérico com seus blocos vizinhos do que os anéis de benzeno.<sup>23</sup>

A combinação das unidades de benzeno com as unidades de tiofeno, fornece uma alternativa para o desenvolvimento de melhores unidades doadoras de elétrons. Nas estruturas de tiofeno ligado a benzeno, as interações entre orbitais  $p_z$  paralelos podem ser capazes de estender o comprimento de conjugação e facilitar a deslocalização eletrônica, podendo resultar no estreitamento do bandgap. Concomitantemente, a unidade de benzeno consegue manter baixo o nível de energia HOMO.<sup>23</sup>

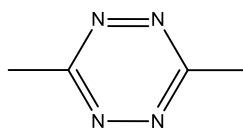
Os polímeros contendo unidades aceitadoras de elétrons englobam uma gama de moléculas, como por exemplo benzotiadiazol, quinoxalina, dicetopirrolopirrol, entre outros, conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Exemplos de unidades aceitadoras de elétrons.



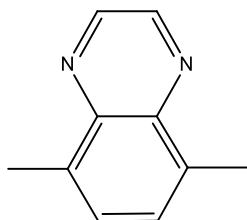


Tiazolo[5,4-d]tiazol  
(BBTz)

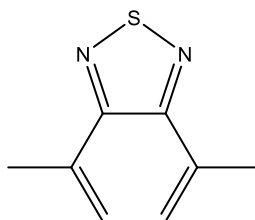


1,2,4,5-tetrazina  
(TTz)

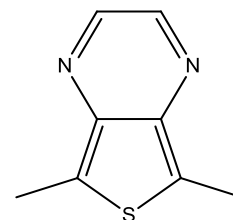
Aceitador Forte



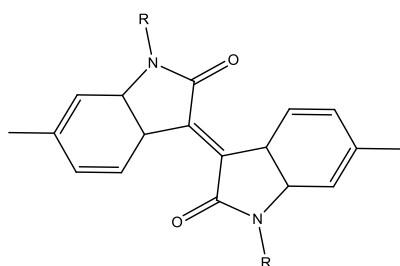
Quinoxalina  
(QA)



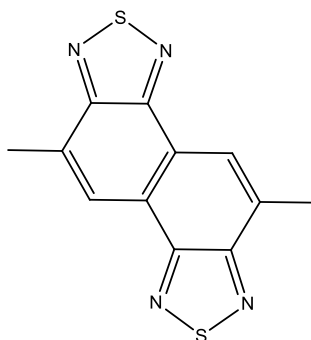
Benzotiadiazol  
(RT)



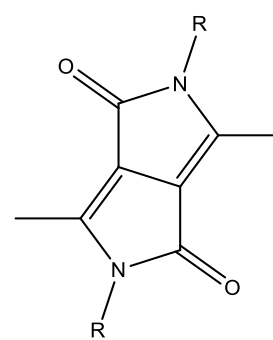
Tienopirazina  
(TP)



Isoindigo  
(II)



Nafto[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]tiadiazol  
(NT)



Diketopirrol[3,4-c]-pirrol-1,4-dieno  
(DPP)

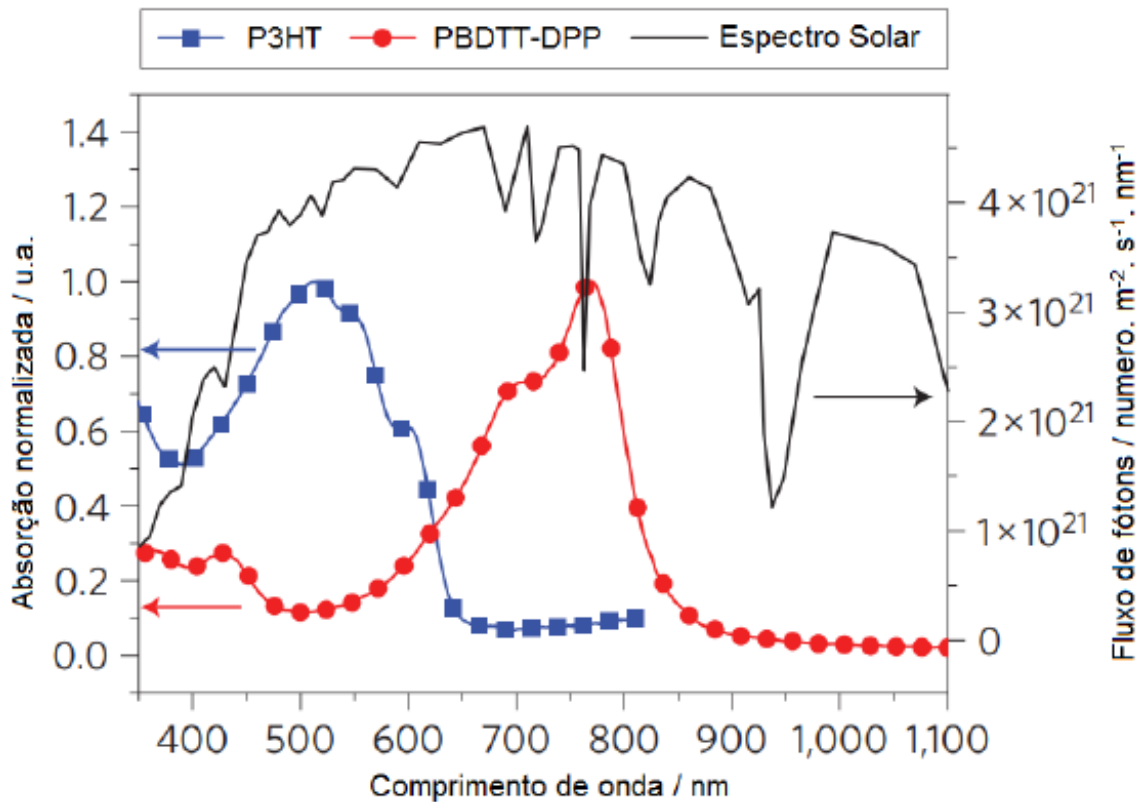
Fonte: Adaptado de Zhang & Wang<sup>23</sup>, 2012.

Nas unidades aceitadoras de elétrons, a afinidade eletrônica pode ser avaliada através do nível de energia do LUMO dessa unidade, portanto, quanto menor o nível de energia do LUMO, mais alta será a afinidade eletrônica. Essa capacidade pode ser avaliada comparando os bandgaps ópticos de copolímeros D-A com unidades doadoras e aceitadoras diferentes.<sup>23</sup>

Dentro do aspecto relacionado ao alargamento no espectro de absorção do material sintetizado e da decorrência de duas bandas distintas serem formadas quando tem-se copolímeros do tipo D-A, a Figura 11 apresenta o espectro solar em comparação aos espectros de absorção do copolímero PBDTT-DPP - contendo unidade aceitadora de elétrons o diketopirrolpirrol e o benzoditiofeno como unidade

doadora - e do poli-3-hexiltiofeno (P3HT), um homopolímero, para efeito de comparação.<sup>35</sup>

Figura 11 - Espectros de absorção dos copolímeros PBDTT-DPP e P3HT em comparação ao espectro de emissão solar



Fonte: Dou et al.<sup>35</sup>, 2012.

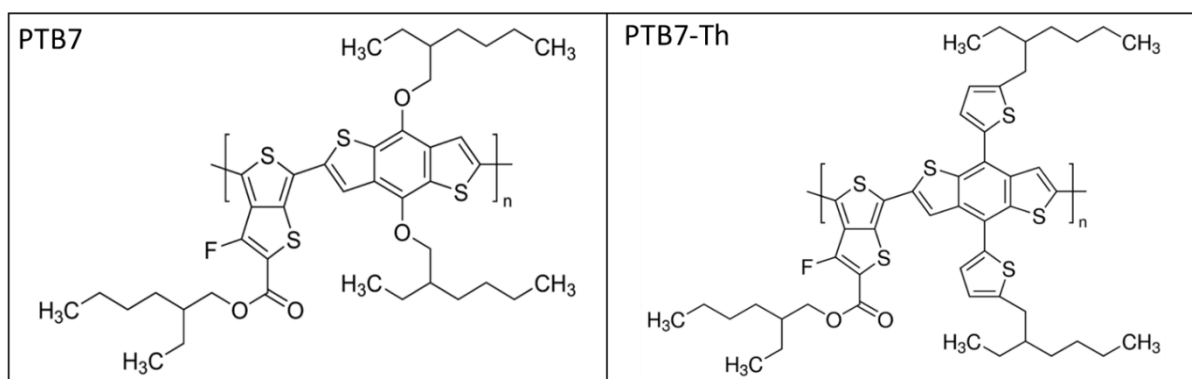
Na Figura 11 observa-se os polímeros atuando de forma complementar, podendo absorver a radiação compreendida na faixa entre 400 à 800 nm. O P3HT possui processos de absorção abrangendo a região entre 400 e 600 nm e o PBDTT-DPP, a região de 550 a 800 nm. O gráfico também ilustra o alto grau de coleta de fótons proveniente da radiação solar, feita por esses polímeros. Esses fatores indicam que esses dois polímeros podem ser uma combinação promissora para compor a camada ativa de células solares orgânicas.<sup>35</sup>

Os estudos direcionados aos polímeros conjugados do tipo D-A visam diferentes aplicações, como por exemplo em diodos emissores de luz, nos transistores, em células solares orgânicas e dispositivos fotovoltaicos, pois essa categoria de polímeros permite ajuste nas propriedades optoeletrônicas decorrente da transferência de carga intramolecular.<sup>36</sup>

### 2.2.1 PTB7-Th

O PTB7-Th (Poli{[2,6'-4,8-di(5-etilhexiltienil)benzo[1,2-b;3,3-b]ditiófenol][3-fluor-2[(2-etil-hexil)carbonil]tieno[3,4-b]tíofenodíil}) é um copolímero do tipo doador-aceitador (DA) pertencente à família denominada de PTB7, onde a unidade benzoditiófenol (BDT) atua como o segmento rico em elétrons (doador) e o tienotíofeno (TT) como o seguimento deficiente em elétrons (aceptor). Os estudos desta família de copolímeros envolveram a síntese de diversos derivados, onde verificou-se a influência da cadeia lateral e a posição do átomo de flúor nas propriedades optoeletrônicas dos materiais. Após o entendimento de como estes fatos influenciaram as propriedades citadas, o grupo liderado pelo Prof. Luping Yu sintetizou o primeiro copolímero D-A recordista de eficiência na época, o PTB7 (Poli {4, 8 - bis [(2 - etil - hexil) oxil] benzo [1,2-b:4,5-b'] ditiófenol -2,6 - díil} {3- fluoro -2 - [(2- etil- hexil) carbonoil] tieno [3, 4-b] tíofenodíil}).<sup>37-39</sup> O PTB7 e seus derivados são amplamente utilizados na camada ativa de células solares de heterojunção em volume, juntamente com uma unidade aceitadora de elétrons (geralmente um derivado do fulereno), apresentando eficiência na faixa de 8,00 %.<sup>40</sup> Na Figura 12 são apresentadas as estruturas químicas do PTB7 e o PTB7-Th.

Figura 12 - Estrutura química copolímeros PTB7 e PTB7-Th



Fonte: Adaptado de Zhang et al.<sup>41</sup>, 2020.

A inserção de cadeias laterais contendo tiofeno no PTB7 gera o PTB7-Th, promovendo um ajuste fino nas energias dos orbitais de fronteira e consequentemente na  $E_g$ , como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros eletrônicos e ópticos dos copolímeros PTB7 e PTB7-Th

Propriedade	PTB7	PTB7-Th
HOMO/eV	- 5,24 <sup>42</sup>	-5,30 <sup>43</sup>
LUMO/eV	3,66 <sup>44</sup>	-3,33 <sup>43</sup>
Eg/eV	1,84 <sup>42</sup>	1,97 <sup>43</sup>
Eg <sup>opt</sup> /eV	1,63 <sup>42</sup>	1,57 <sup>43</sup>

*Eg<sup>opt</sup>* = Energia de gap óptico

Fonte: O autor.

Todavia, o PTB7-Th possui a mesma função que o PTB7, por ambos serem polímeros doadores de elétrons, porém apresenta a vantagem de possuir tiofenos na posição para di-substituído do anel benzeno em sua estrutura, o que melhora a conjugação do polímero, comparado ao PTB7, que possui uma cadeia alcóxi nestas mesmas posições.<sup>45–48</sup>

Na literatura encontram-se muito trabalhos que utilizam o PTB7-Th como unidade doadora em células solares orgânicas totalmente poliméricas.<sup>17,37,45,49–50</sup> A exemplo disso, segundo Sun e colaboradores <sup>11</sup>, este copolímero foi nos últimos anos muito estudado como camada ativa em células solares orgânicas em conjunto com o PC71BM, sendo que os dados referentes ao PTB7-Th são utilizados como referência em estudos que visam otimizar grupos doadores de elétrons.

Além das aplicações citadas anteriormente, o PTB7-Th pode ser utilizado como parte integrante da camada ativa em células fotovoltaicas orgânicas em tandem (TOPV). Uma tecnologia utilizada para captar energia solar colocando dois ou mais dispositivos OPV empilhados. Recentemente, segundo a literatura, a maior eficiência de conversão de energia já alcançada foi de 17,3 %. Esse artigo simulou a resposta de 676 dispositivos TOPV diferentes, em que utilizou-se os 26 melhores dispositivos OPV para formar as combinações de células do TOPV. Os resultados mostraram que existem alguns novos TOPVs que podem exceder o limite de eficiência de 17,3% para TOPV. Além disso, a otimização da espessura foi realizada para esses novos dispositivos TOPV com o objetivo de maximizar a eficiência. E como resultado, o uso do copolímero PBDTS-TDZ:ITIC nas células frontais e PTB7-Th:O6T-4F:PC71BM nas células posteriores proporcionou eficiência de 18,6 %.<sup>51</sup>

### 2.3 Eletroquímica de Polímeros Conjugados

O processo de oxidação e redução de uma cadeia polimérica contendo ligações C=C conjugadas são associadas ao processo de dopagem. Neste processo ocorre uma modificação química da estrutura polimérica, através de reações de oxidação e/ou redução, onde um contra-íon (dopante) permanece inserido na matriz polimérica. O objetivo do processo de dopagem é adicionar ou remover elétrons da cadeia. Se um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero condutor, tal como o poliacetileno ou polipirrol, a vacância gerada não se deslocaliza completamente, como seria esperado a partir dos estudos da teórica de bandas clássica, pois nos polímeros conjugados é formado um cátion-radical, também conhecido como polaron, que é localizado parcialmente por causa da força de atração coulômbica, em relação ao seu contra-íon e, parcialmente por causa de uma mudança local na geometria de equilíbrio do cátion-radical relativa à molécula neutra.

A dopagem redox pode ocorrer em todos os polímeros conjugados por meio de reações de oxi-redução, tanto via química quanto eletroquímica, sob as quais o número de elétrons associados com a cadeia polimérica muda. Esse tipo de dopagem pode ser do tipo  $n$  ou tipo  $p$ . Na dopagem tipo  $p$ , ocorre a oxidação parcial das ligações  $\pi$  de um polímero orgânico, levando a formação de um poli (cátion radical), conforme Equação 1.



Na dopagem  $n$  ocorre a redução parcial das ligações  $\pi$  da cadeia polimérica, originando um poli (ânion radical), conforme Equação 2.



Na qual Pol corresponde ao polímero no estado neutro;  $\text{A}^- / \text{C}^+$  ao contra-íon;  $\text{e}^-$  ao elétron.

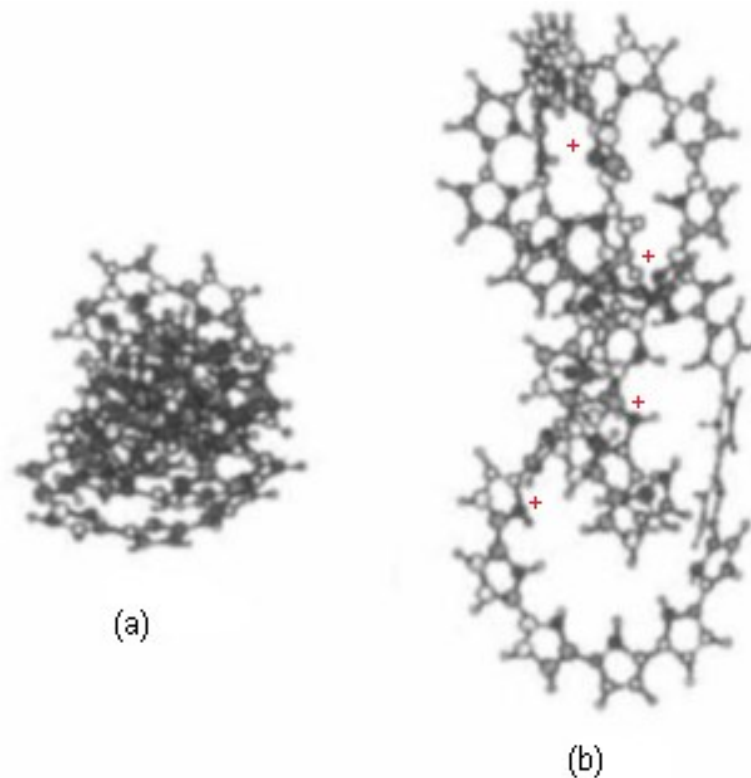
No estado dopado, a cadeia polimérica consiste em um sistema  $\pi$  deslocalizado e por meio do ajuste controlado do nível de dopagem, a condutividade (e propriedades ópticas) poderão ser moduladas para qualquer valor entre aquela do



polímero não dopado, no estado isolante ou semicondutor e do polímero totalmente dopado, no estado condutor ou “metálico”.<sup>52</sup>

Nesse contexto, a maioria dos polímeros conjugados, no estado neutro, apresentam-se como um emaranhado de cadeias, levando a formação de um sólido compacto (Figura 13 (a) e Figura 14 (a)). Durante o processo de oxidação, elétrons são extraídos das cadeias poliméricas, levando a formação de um policação (Figura 13 (b) e Figura 14 (b)).

Figura 13 - Esquema ilustrativo de uma cadeia polímero (a) antes e (b) após processo de oxidação.

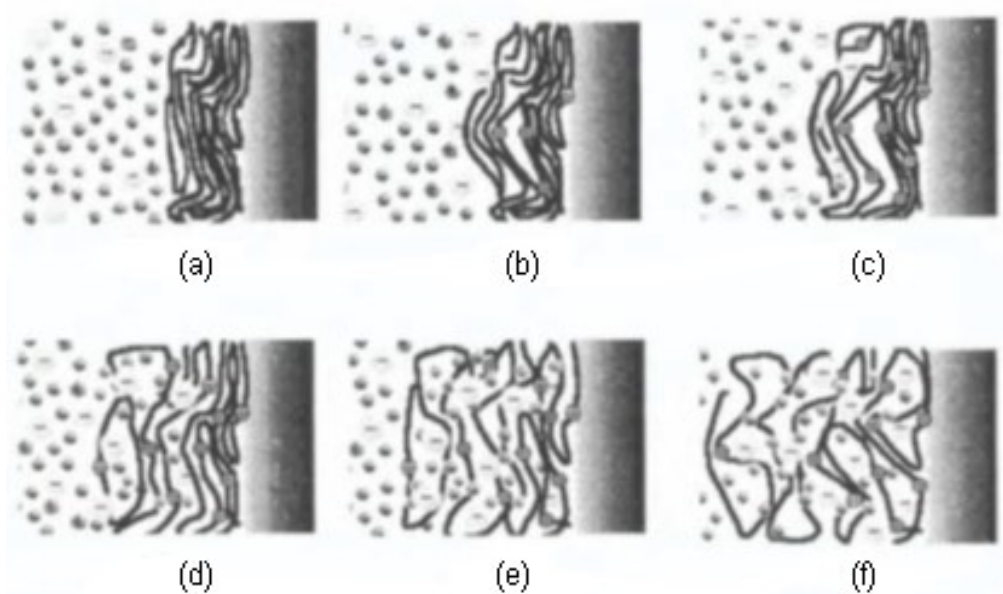


Fonte: Adaptado de White et al.<sup>54</sup>, 1999.

Na interface polímero/solução, os cátions radicais (polarons) se acumulam ao longo da cadeia polimérica, enquanto na solução, uma densidade idêntica de contra-íons também é acumulada. Segmentos de cadeias adjacentes, com cargas positivas, geram uma repulsão eletrostática. As cadeias então relaxam por movimentos conformacionais (Figura 13 (b)), gerando um volume livre dentro do sólido que é imediatamente ocupado pelo contra-íon e pelas moléculas de solvente. Com a expansão das cadeias poliméricas devido ao processo de oxidação e a entrada dos contra-íons, o filme polimérico “incha” (Figura 14 - (c) à (f)).<sup>53</sup>

O processo pode ser revertido através da mudança do sentido do fluxo da corrente. Através da injeção de elétrons nas cadeias poliméricas (processo de redução), as cargas positivas são aniquiladas e os contra-íons e as moléculas de solvente são expelidas do interior do filme polimérico. A ausência de cargas positivas na cadeia polimérica faz com que as interações intra e intercadeia (por exemplo, empilhamento  $\pi$ , ligações de hidrogênio, interações envolvendo dipolos, etc) tornem-se as interações dominantes dentro do filme, causando uma mudança conformacional das cadeias, permitindo agora ocupar o volume livre deixado pelas moléculas de solventes e contra-íons. Com isto, o filme “encolhe” (Figura 14 – (f) até (a)).<sup>53</sup>

Figura 14 - Esquema ilustrativo (a até f) de um processo de inchamento estimulado eletroquimicamente ou (f até a) encolhimento de uma estrutura polimérica.



Fonte: Adaptado de White et al.<sup>53</sup>, 1999.

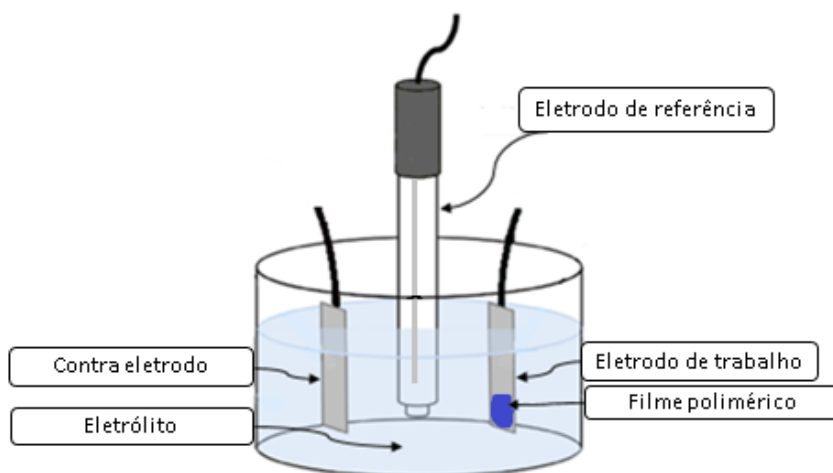
Este controle eletroquímico reversível do grau de oxidação e redução e do volume do filme polimérico é a base para diversas aplicações que os polímeros conjugados apresentam, tais como em músculos artificiais, baterias, janelas electrocrômicas etc.

A voltametria cíclica costuma ser a técnica eletroquímica mais utilizada para estudar o comportamento eletroquímico dos polímeros.<sup>54</sup> Essa técnica é embasada em fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica. Essa técnica permite monitorar a corrente que circula em uma célula eletroquímica quando uma diferença de potenciais é aplicada entre dois

eletrodos. Assim, tem-se a possibilidade de obter um fluxo de corrente elétrica através de um sistema eletroquímico demonstrando a principal diferença entre os polímeros conjugados e os polímeros clássicos, tais como o polietileno (PE), poliestireno (PS), politereftalato de etila (PET), etc. Os polímeros conjugados podem sofrer reações de oxidação e redução reversíveis, assim como os metais ou outros pares redox (como moléculas tais como o ferroceno, ferrocianeto de potássio, etc).<sup>55,56</sup>

Para tal determinação utiliza-se uma célula eletroquímica constituída por três eletrodos: trabalho, referência e contra eletrodo. Os eletrodos de referência geralmente utilizados são de os prata/cloreto de prata e o de calomelano, os quais são mantidos imersos em uma solução de KCl. O eletrodo de trabalho pode ser feito de platina, grafite ou ouro e o polímero é depositado sobre a superfície desse material. Nesse eletrodo ocorrem os processos de oxidação e redução do polímero analisado. O contra eletrodo tem a função de fechar o circuito elétrico e normalmente utiliza-se platina ou ouro na confecção deste eletrodo. A Figura 15 ilustra uma célula eletroquímica com três eletrodos.<sup>55,56</sup>

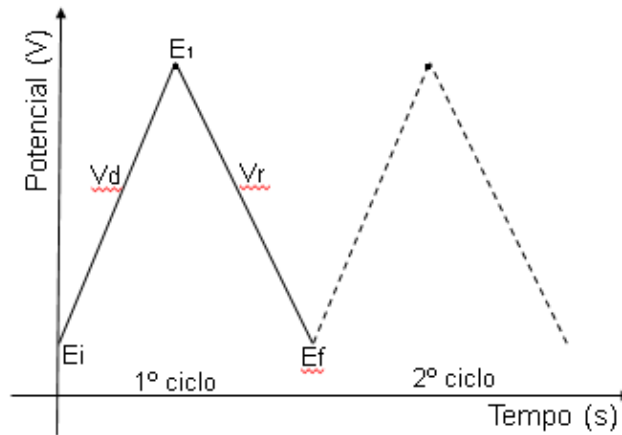
Figura 15 - Esquema ilustrativo de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos.



Fonte: O autor.

A voltametria cíclica é muito utilizada em estudos eletroquímicos por fornecer dados a respeito da termodinâmica dos processos redox no qual há transferência de elétrons. Essa técnica consiste na varredura linear do potencial de um eletrodo entre valores pré-estabelecidos em função do tempo (Figura 16). Dependendo da informação desejada pode ser realizado um ou múltiplos ciclos.<sup>56-58</sup>

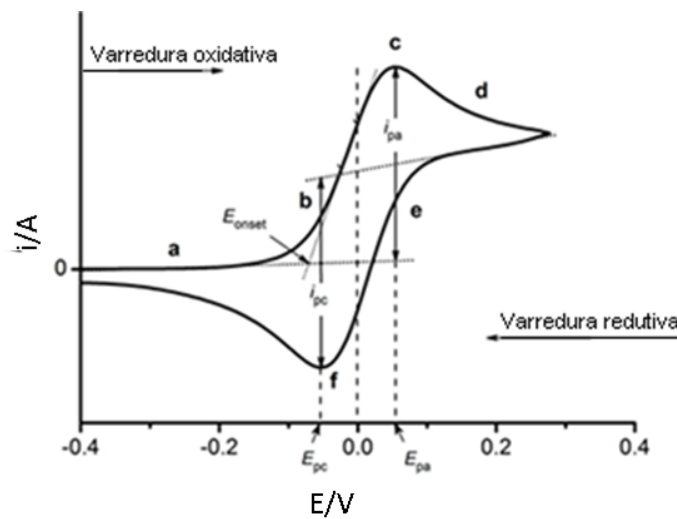
Figura 16 - Representação esquemática da medida de voltametria cíclica,  $V_d$  corresponde a varredura direta,  $V_r$  a varredura reversa,  $E_i$  ao potencial inicial,  $E_f$  ao potencial final e  $E_1$  ao potencial onde o sentido da varredura é invertido



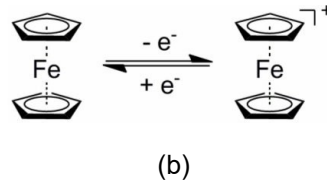
Fonte: O autor.

Com o objetivo de facilitar o entendimento dos termos que serão empregados na discussão dos resultados de voltametria cíclica, na Figura 16 é apresentado um voltamograma cíclico do ferroceno em acetonitrila o qual é utilizado como um padrão interno para meios não aquosos segundo a IUPAC.

Figura 17 - Representação em (a) de um voltamograma cíclico do ferroceno em solução; (b) reação de oxidação do ferroceno e redução do íon ferrocênio.



(a)



Fonte: Adaptado de Elgrishi et al.<sup>55</sup>, 2018.

Na Figura 17 é possível verificar que na faixa de potenciais entre (a) e (d) ocorre a oxidação do ferroceno, gerando o íon ferrocênio. Este é então reduzido durante a varredura catódica (d até g), levando novamente a formação de ferroceno. O processo de oxidação e redução são caracterizados através do potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ); potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ), respectivamente.<sup>55,57,58</sup>

Está bem estabelecido que os processos de oxidação / redução de filmes poliméricos eletroativos é complexo.<sup>55,59</sup> Por exemplo, além da transferência de elétrons que ocorre entre o eletrodo e o polímero (e vice-versa), ocorrem processos envolvendo a entrada / saída de íons dentro da matriz polimérica, os quais estão associados a condição de eletroneutralidade do filme, bem como a entrada / saída de moléculas de solvente. Como mencionado anteriormente, todos estes processos ocasionam mudanças na conformação do polímero.<sup>59</sup>

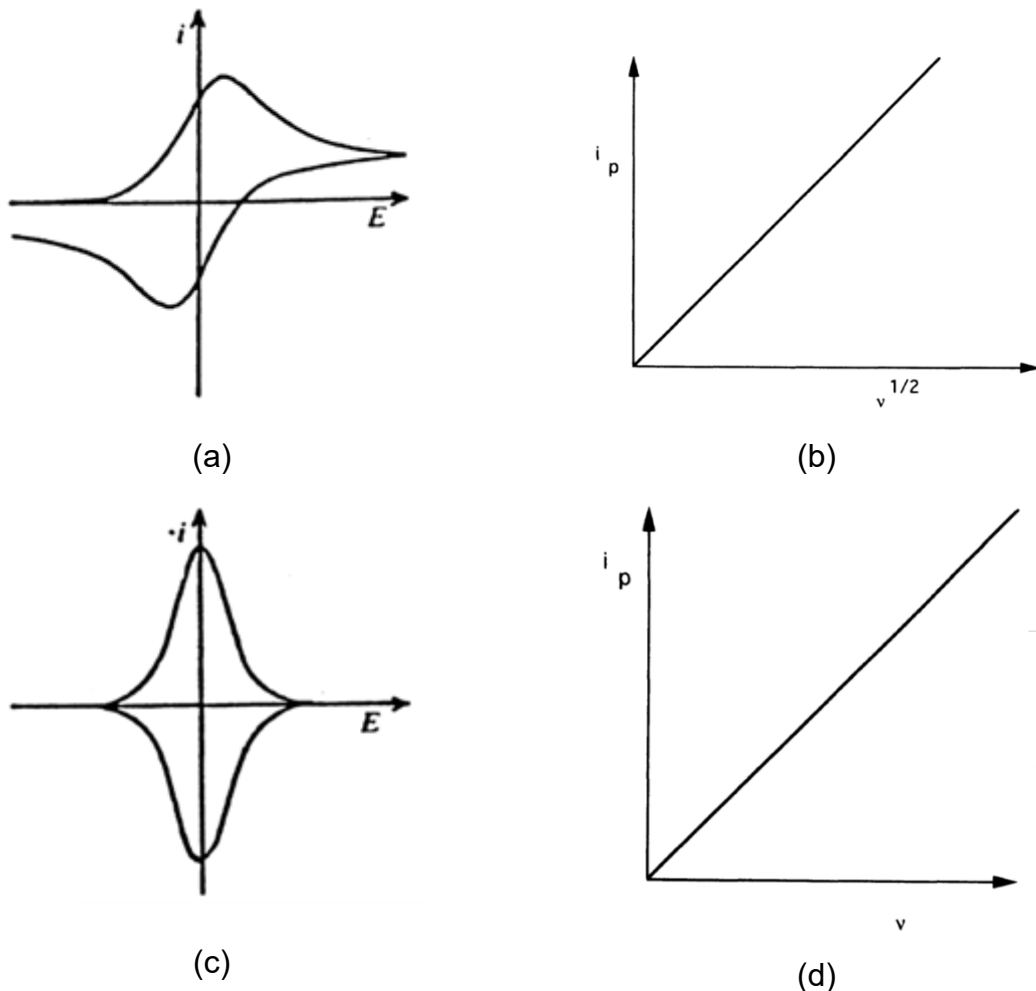
A forma de um voltamograma cíclico é útil para determinar a extensão da polarização dentro de um filme polimérico; também, gráficos que apresentem a variação da corrente de pico com a velocidade de varredura são uma ferramenta importante no diagnóstico do tipo de processo envolvido na transformação. Quando o transporte difusional dentro do filme é o fator limitante do processo, o voltamograma cíclico exibe uma assimetria. Esse tipo de resposta é encontrado em filmes espessos ou em altas velocidades de varredura (Figura 18 - a). Além disso, a corrente de pico ( $I_p$ ) varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) se o transporte difusional for a etapa limitante do processo (Figura 18 - b). Este comportamento é semelhante à difusão de espécies eletroativas em soluções homogêneas (difusão semi-infinita), e pode ser descrito através da equação de Randles-Sevcik (considerando-se  $T = 25\text{ °C}$ ) (Equação 3).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

Na qual  $n$  corresponde ao número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;  $A$  refere-se a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ );  $F$ , a constante de Faraday;  $D$ , o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ); e  $v$ , a velocidade de varredura ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).<sup>59,60</sup>

Em outro caso, quando não há limitação de difusão dentro do filme, a corrente de pico  $i_p$  varia linearmente com a taxa de varredura  $v$  e os formatos dos picos exibem uma forma de simétrica característica (Figura 18 – c e d). Entretanto, fatores cinéticos também podem causar assimetria em picos voltamétricos, mesmo não havendo limite difusional.<sup>59</sup>

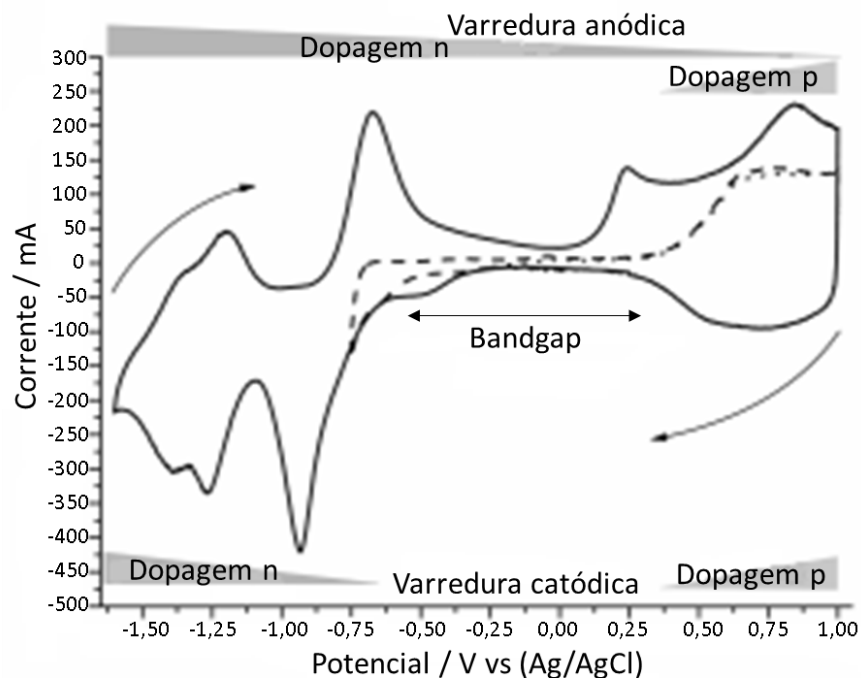
Figura 18 - Representação esquemática do comportamento voltamétrico exibido por filmes poliméricos eletroativos. (a) voltamograma cíclico de filmes espessos (ou obtido em alta velocidade de varredura); (b) quando a percolação da carga através da camada polimérica é lenta, a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura; (c) voltamograma cíclico de filmes finos (ou obtido em baixa velocidade de varredura); (d) em filmes finos com ausência de efeitos de polarização localizada, a corrente de pico é proporcional à taxa de varredura.



Fonte: Adaptado de Lyon<sup>59</sup>, 1994.

Considerando os processos de dopagem do tipo  $p$  e  $n$ , os resultados obtidos através de voltamogramas cíclicos de filmes de polímeros conjugados depositados sobre eletrodos inertes, como a platina, permitem determinar os potenciais onde ocorrem os processos de dopagem / desdopagem do polímero, bem como informações a respeito da estabilidade eletroquímica do material quando submetido a processos de ciclagem. A Figura 19 apresenta o voltamograma cíclico de um polímero D-A, derivado do ditienilciclopentadienona/3-metiltofeno, onde as regiões de dopagem  $p$  e  $n$  ao longo das varreduras de potencial anódico e catódico estão ilustradas. A curva voltamétrica pontilhada indica o início dos processos de dopagem  $p$  e  $n$ , permitindo a determinação da  $E_g$  do polímero.<sup>52</sup>

Figura 19 - Representação das regiões de dopagem  $p$  e  $n$  em voltamograma cíclico.



Fonte: Adaptado de Arias-Pardilla<sup>52</sup>, 2010.

Na Figura 19, o voltamograma em linha cheia apresenta os diferentes processos de oxidação e redução que ocorrem no filme polimérico. Considerando-se a varredura anódica entre 0,3 e 1,0 V, observa-se a presença de um processo de oxidação, o qual está associado a dopagem  $p$ . Invertendo-se a varredura de potenciais, um processo de redução é registrado, o qual é atribuído a redução da espécie oxidada, levando o polímero novamente ao seu estado neutro (Equação 1). Se um potencial superior a - 0,5 V é aplicado durante a varredura catódica, ocorre a

redução da espécie neutra (dopagem  $n$ , Equação 2). A forma neutra do polímero é reestabelecida quando a varredura de potenciais é invertida, considerando-se que todos os processos aqui descritos são reversíveis.<sup>52</sup>

Além disso, por meio do voltamograma cíclico é possível estimar os valores da energia dos orbitais de fronteira do material. Através do registro do potencial que assinala o início do processo de oxidação, observado durante a varredura anódica e de redução, na varredura catódica, os valores da energia dos orbitais HOMO e LUMO podem ser calculados através das Equações (4) e (5), respectivamente.<sup>61</sup>

$$\text{HOMO (eV)} = -e(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4,73 \text{ V}) \quad (4)$$

$$\text{LUMO (eV)} = -e(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4,73 \text{ V}) \quad (5)$$

$$E_g \text{ (eV)} = e(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} - E_{\text{red}}^{\text{onset}}) \quad (6)$$

Na qual  $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$  e  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$  são os potenciais do início dos processos de oxidação e redução, respectivamente, em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl saturado). A diferença entre estes potenciais permite o cálculo da energia de banda proibida ( $E_g$ , Equação 6).



### 3 OBJETIVO

#### 3.1 Objetivos Gerais

Estudar o comportamento eletroquímico do copolímero PTB7-Th.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Utilizar a técnica de voltametria cíclica para estudar as propriedades eletroquímicas do polímero PTB7-Th;
- Estudar a janela de potenciais aplicada e a influência do meio eletrolítico nos processos de dopagem *p* e *n*;
- Estimar os níveis de energia dos orbitais de fronteira;
- Verificar a estabilidade eletroquímica do polímero PTB7-Th.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

Nesse trabalho foram utilizados reagentes da Sigma-Aldrich, sem purificação prévia. O PTB7-Th utilizado neste estudo também foi adquirido da Sigma-Aldrich.

### 4.2 Técnica de Caracterização Empregada

#### 4.2.1 Voltametria Cíclica do Polímero PTB7-Th

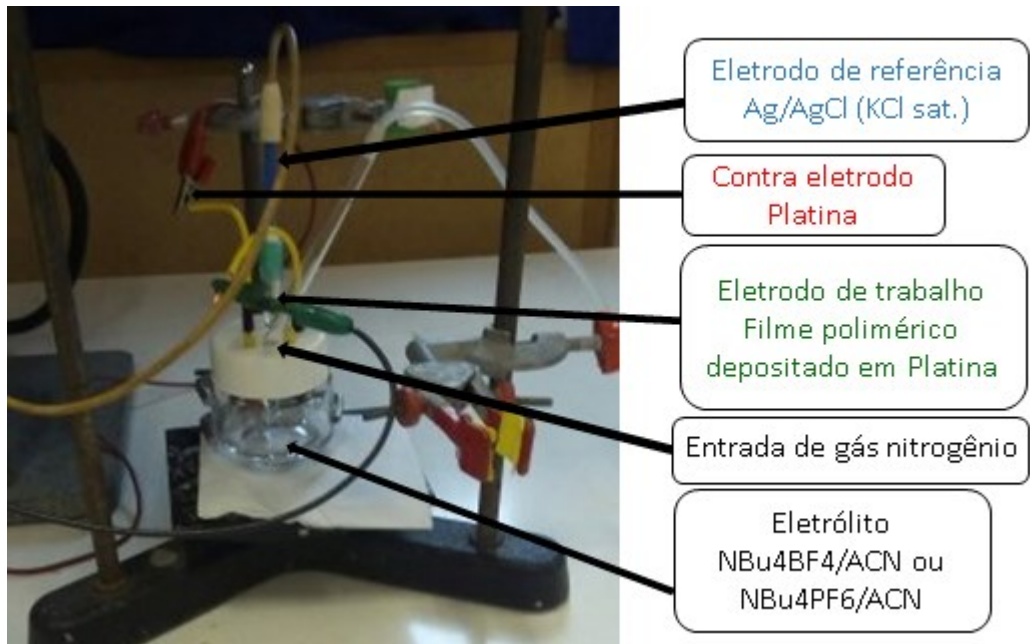
Um potenciostato/galvanostato da marca Princeton Applied Research modelo 273A foi utilizado para a realização das medidas de voltametria cíclica (VC), na qual utilizou-se uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de referência, contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl sat.) foi utilizado como referência, como contra-eletrodo utilizou-se uma placa de platina e sobre o eletrodo de trabalho (placa de platina) foi depositado a amostra polimérica a ser analisada.

Dois meios eletrolíticos foram empregados neste estudo: (a) uma solução de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de tetrabutilamônio-tetraflúorborato ( $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) em acetonitrila anidra (ACN) e (b) uma solução de  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de tetrabutilamônio-hexaflúorfosfato ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) também em acetonitrila anidra. Para o preparo dos filmes poliméricos foi preparada uma dispersão do PTB7-Th em clorofórmio (99 %), na concentração de  $7,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Uma gota da solução foi depositada sobre platina (substrato) e após a secagem do filme, foi realizada as análises eletroquímicas.

Para garantir que a resposta registrada durante as medidas de voltametria cíclica correspondia somente ao polímero, voltamogramas cíclicos da platina foram registrados na mesma janela de potenciais e velocidade de varredura empregadas no polímero. De acordo com Suarez-Herrera e colaboradores<sup>62</sup> a resposta eletroquímica da platina em acetonitrila não apresenta processos de oxidação e redução na janela de potenciais compreendida entre -1,6 e 2,0 V (versus Ag/AgCl) quando acetonitrila anidra é utilizada nas medidas.

Na Figura 20 está representado a célula eletroquímica confeccionada para realização desse trabalho.

Figura 20 – Célula eletroquímica confeccionada para realização desse trabalho.



Fonte: O autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo da Janela de Potenciais e do Contra-íon Empregado

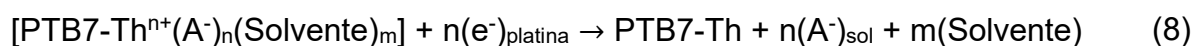
#### 5.1.1 Processo de Dopagem *p*

O processo de dopagem eletroquímica do tipo *p* que ocorre no PTB7-Th está representado nas Equações 7 e 8.

- *Varredura anódica (oxidação, processo de dopagem):*



- *Varredura catódica (redução, processo de desdopagem):*



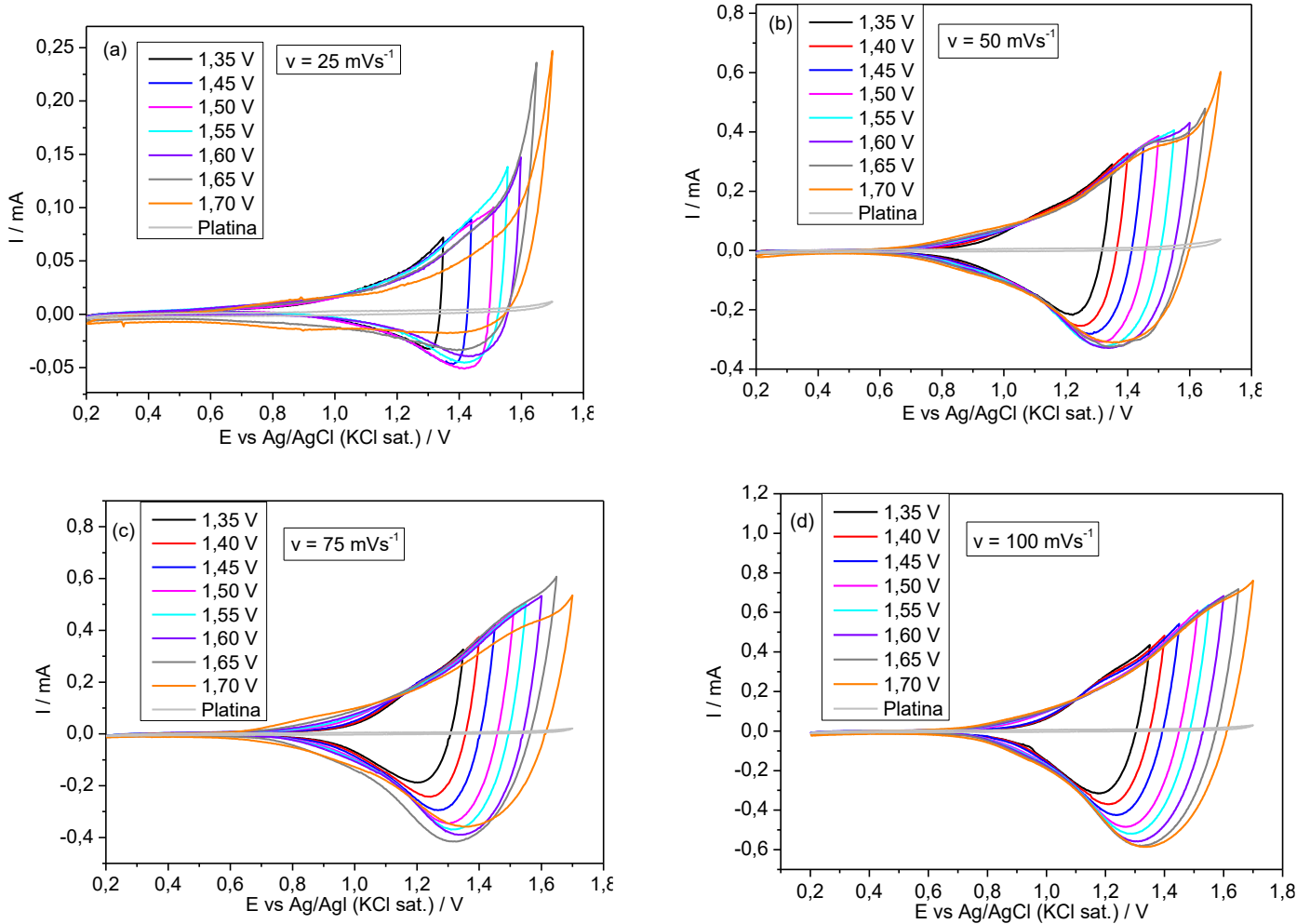
Na qual  $\text{A}^-$  representa os contra-íons  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{BF}_4^-$ .

Com o intuito de determinar a janela de potenciais onde ocorrem as reações de oxidação e redução do PTB7-Th durante o processo de dopagem *p*, medidas de voltametria cíclica em diferentes intervalos de potenciais e em diferentes velocidades de varredura foram realizadas. Nas Figuras 21 e 22 estão apresentados os voltamogramas cíclicos do PTB7-Th utilizando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  e  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ , respectivamente, em diferentes velocidades de varredura (25, 50, 75 e 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  para o  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  e 50 e 100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , para o  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ) para valores de potencial anódico máximo ( $E_{\text{máx}}^{\text{anod}}$ ) entre 1,35 à 1,7 V. Para efeito de comparação está presente em todos os gráficos o voltamograma cíclico da platina em condições idênticas ao do filme polimérico.

Analisando-se os dados obtidos no eletrólito  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  observa-se que a partir de 0,80 V ocorre um aumento da corrente, indicando que a oxidação do copolímero foi iniciada. Entretanto, não foi possível detectar um pico referente ao processo de oxidação do PTB7-Th, mesmo quando o potencial anódico máximo aplicado atingiu 1,70 V. Quando os valores de potencial anódico máximo não ultrapassaram 1,45 V, uma mudança na inclinação da curva voltamétrica foi observada em 1,2 V. Esta mudança sugere que quando a varredura é estendida para um potencial superior a

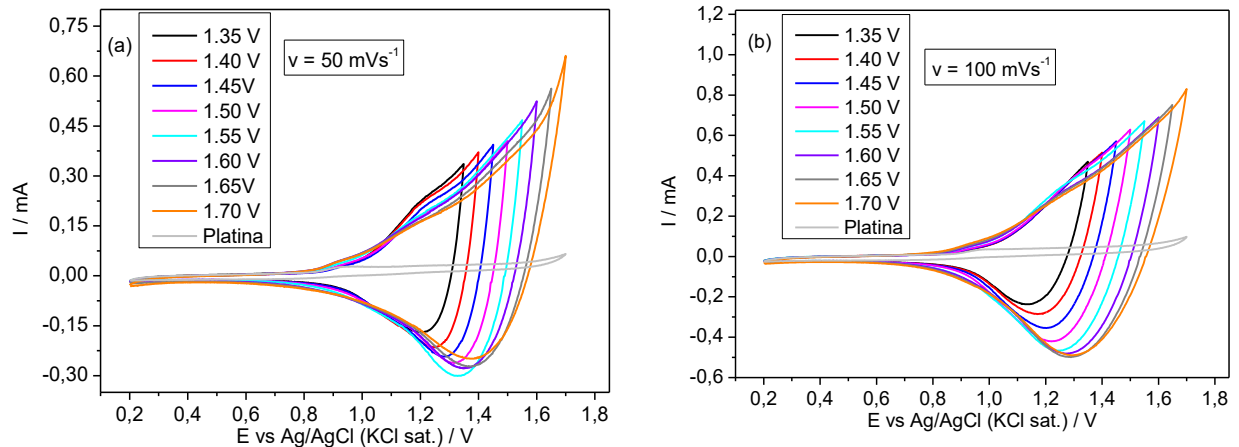
1,45 V, dois processos de oxidação distintos poderiam estar ocorrendo simultaneamente. Em todos os gráficos apresentados, a resposta do eletrodo de platina não interfere no comportamento eletroquímico do filme polimérico.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de  $E_{m\acute{a}x}^{anod}$  entre 1,35 à 1,70 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b) 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c) 75  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; e (d) 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Eletrólito de suporte:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{ACN}$  0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: O autor.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de  $E_{m\acute{a}x}^{anod}$  entre 1,35 à 1,70 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 50  $mV \cdot s^{-1}$  e (b) 100  $mV \cdot s^{-1}$ . Eletrólito de suporte:  $NBu_4BF_4/ACN$  0,1  $mol \cdot L^{-1}$ .



Fonte: O autor.

Ao inverter o sentido da varredura de potenciais, um pico de redução foi registrado na região entre 1,30 V e 1,10 V. Observa-se que em praticamente todas as velocidades de varredura empregadas, o potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) foi deslocado progressivamente para potenciais mais anódicos, conforme aumentava o valor do  $E_{m\acute{a}x}^{anod}$  aplicado. Nas medidas realizadas no eletrólito  $NBu_4BF_4$  o mesmo comportamento foi observado, indicando que o ânion presente no eletrólito de suporte interfere muito pouco no processo de dopagem  $p$ .

A reversibilidade de um processo eletroquímico pode ser analisada, em um primeiro momento, através da razão entre a carga anódica ( $Q_a$ ) e catódica ( $Q_c$ ). Para verificar esta hipótese, foram calculadas as cargas relativas ao processo de oxidação ( $Q_a$ ) e redução ( $Q_c$ ) através da Equação 9.<sup>63</sup>

$$Q_p = \int_{E_i}^{E_f} I \frac{dt}{dE} dE \quad (9)$$

Na qual  $Q_p$  é a carga do processo (anódico ou catódico),  $E_f$  e  $E_i$ , os potenciais inicial e final, respectivamente,  $I$  a corrente,  $dt/dE$  o inverso da velocidade de varredura e  $E$  o potencial aplicado. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros eletroquímicos potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), carga anódica ( $Q_a$ ), carga catódica ( $Q_c$ ) e a razão  $Q_a / Q_c$  obtidos através dos voltamogramas cíclicos do PTB7-Th a 100  $mV \cdot s^{-1}$ .

Tabela 2 – Valores de potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), carga anódica ( $Q_a$ ), carga catódica ( $Q_c$ ) e a razão entre as cargas nos diferentes valores de potencial anódico máximo aplicado.  $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

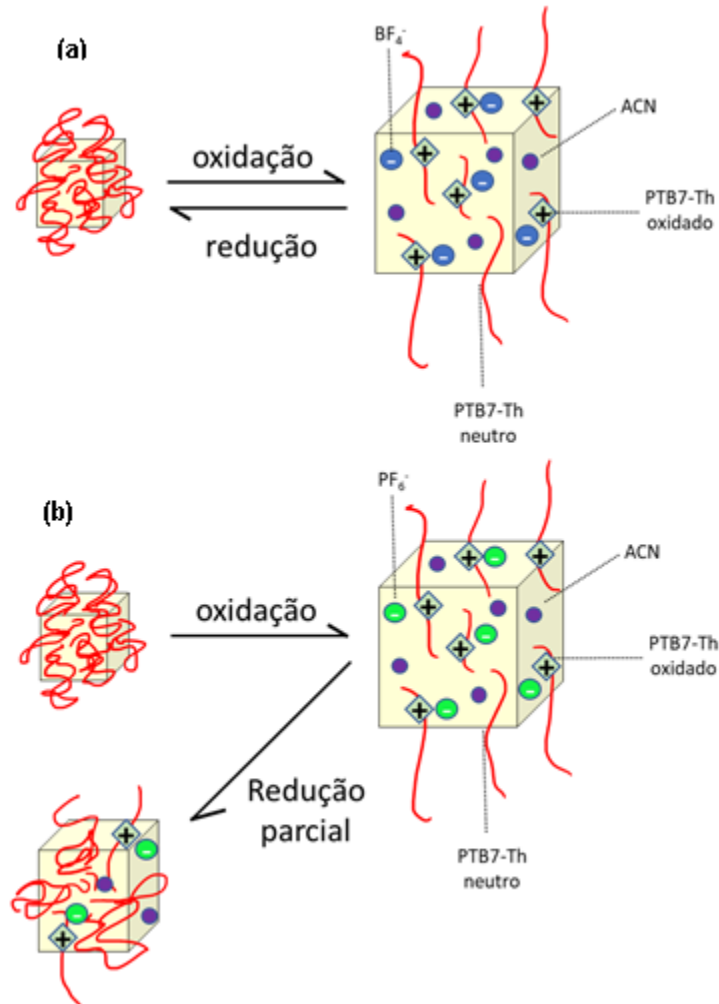
Eletrólito	$E_{\text{máx}}^{\text{anod}} / \text{V}$	$E_{pc} / \text{V}$	$Q_a / \text{mC}$	$Q_c / \text{mC}$	$Q_a / Q_c$
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1,35	1,18	0,822	0,938	0,876
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1,55	1,29	1,74	2,00	0,870
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1,70	1,34	2,67	2,85	0,937
NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	1,35	1,14	0,739	0,792	0,933
NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	1,55	1,25	1,77	1,91	0,926
NBu <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	1,70	1,30	2,41	2,34	1,030

Fonte: O autor.

Conforme mencionado no início deste capítulo, durante o processo de dopagem  $p$ , as cadeias poliméricas são oxidadas, levando a formação de cargas positivas no PTB7-Th (promovendo o inchamento do polímero); em seguida, íons solvatados ( $\text{PF}_6^-$  ou  $\text{BF}_4^-$ ) e moléculas de acetonitrila, começam a entrar no filme polimérico, levando a um aumento do volume do filme. Ao inverter o sentido da varredura de potenciais, ocorre a injeção de elétrons no polímero, eliminando as cargas positivas (reação de redução). Concomitantemente os contra-íons e as moléculas do solvente são expulsos da matriz polimérica, e as cadeias poliméricas retornam a sua conformação original, como apresentado na Figura 14.

Ao analisar os dados da Tabela 2, observa-se que a razão entre a carga anódica e a catódica é ligeiramente inferior quando o eletrólito contendo os íons  $\text{PF}_6^-$  foi empregado. Como os ânions  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{BF}_4^-$  possuem um raio iônico de 0,205 e 0,242 nm, respectivamente<sup>64</sup> é possível que o íon  $\text{BF}_4^-$  seja expelido do filme mais facilmente do que o  $\text{PF}_6^-$ , levando a uma razão entre cargas próxima a um. No caso do ânion  $\text{PF}_6^-$ , poderia estar ocorrendo o aprisionamento de uma certa quantidade de íons no filme polimérico, o que levaria a uma redução parcial do polímero. Nesse ponto, seria interessante realizar um estudo comparativo, utilizando os valores de raio hidrodinâmico dos respectivos íons em acetonitrila para um melhor entendimento desse processo. Na Figura 23 está apresentada uma proposta do processo descrito.

Figura 23 – Representação esquemática do processo de dopagem p do PTB7-Th nos eletrólitos (a)  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  e (b)  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ .



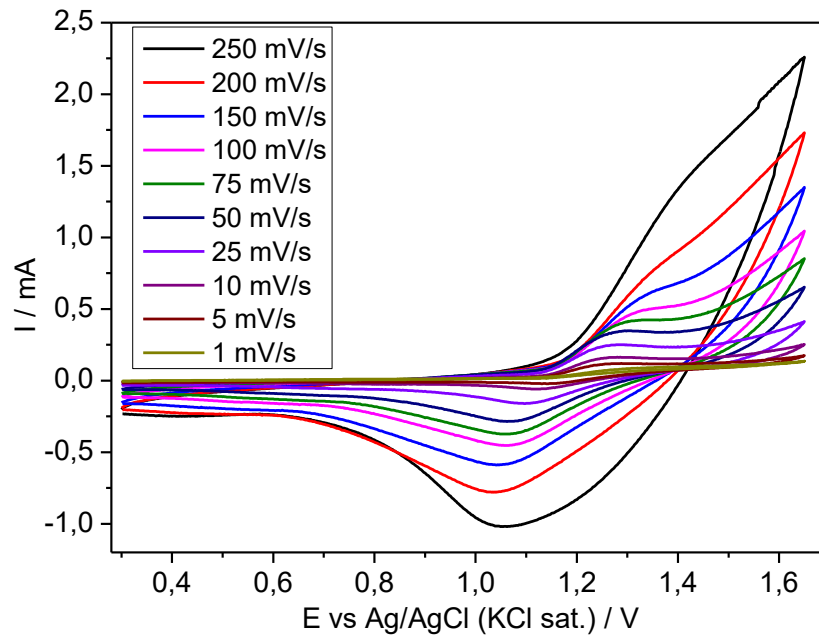
Fonte: Adaptado de Heinze<sup>54</sup>, 2010.

A fim de verificar se o processo de dopagem / desdopagem do PTB7-Th apresentava um controle difusional, foram registrados os voltamogramas cíclicos obtidos no eletrólito  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  em diferentes velocidades de varredura, os quais estão apresentados na Figura 24.

Como apresentado no item 2.3, se o processo de dopagem / desdopagem apresenta uma limitação devido ao transporte de massa, o qual é controlado por difusão, o sistema deverá seguir a equação de Randles-Ševčík (Equação 3), a qual mostra que a  $I_p$  varia linearmente com  $v^{1/2}$ . Caso não ocorra esta limitação difusional,  $I_p$  deverá variar linearmente com  $v$ . Na Figura 25 encontra-se o gráfico da corrente de pico catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (a) e em função da velocidade de varredura (b).

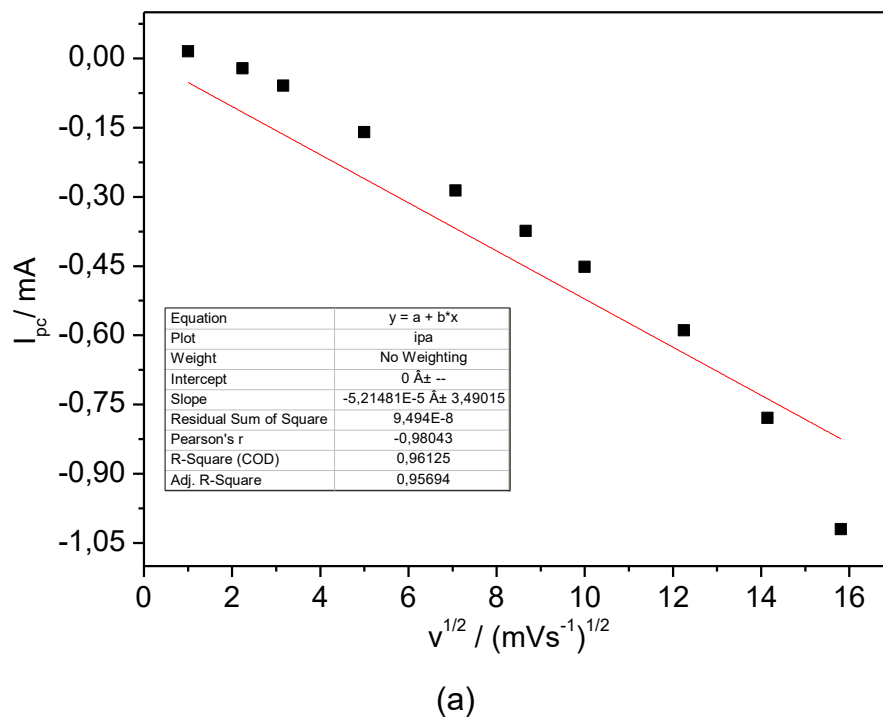


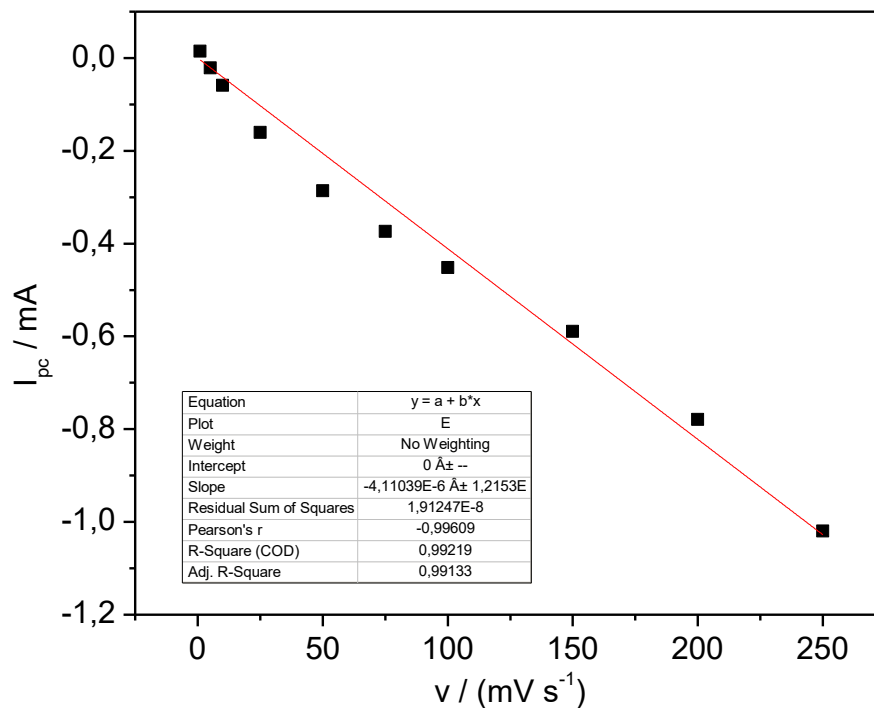
Figura 24 – Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica do PTB7-Th. Eletrólito:  $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: O autor.

Figura 25 – (a) Dependência da corrente de pico catódica ( $I_{pc}$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e (b) em função da velocidade de varredura para o filme de PTB7-Th.





(b)

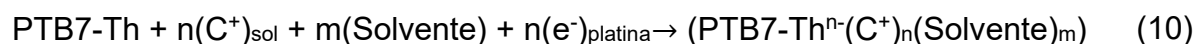
Fonte: O autor.

Como observado na Figura 25, uma melhor correlação foi obtida no gráfico de  $I_p$  em função de  $v$ . Este resultado é inesperado, pois se for considerado o formato dos voltamogramas obtidos e o fato dos filmes serem espessos, seria esperado que o processo de redução do filme polimérico tivesse um controle difusional, como observado em outros polímeros conjugados.<sup>65–67</sup>

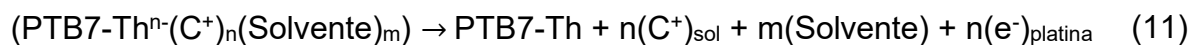
### 5.1.2 Processo de Dopagem $n$

O processo de dopagem eletroquímica do tipo  $n$  que ocorre no PTB7-Th está representado nas equações 10 e 11.

- *Varredura catódica (redução, processo de dopagem):*



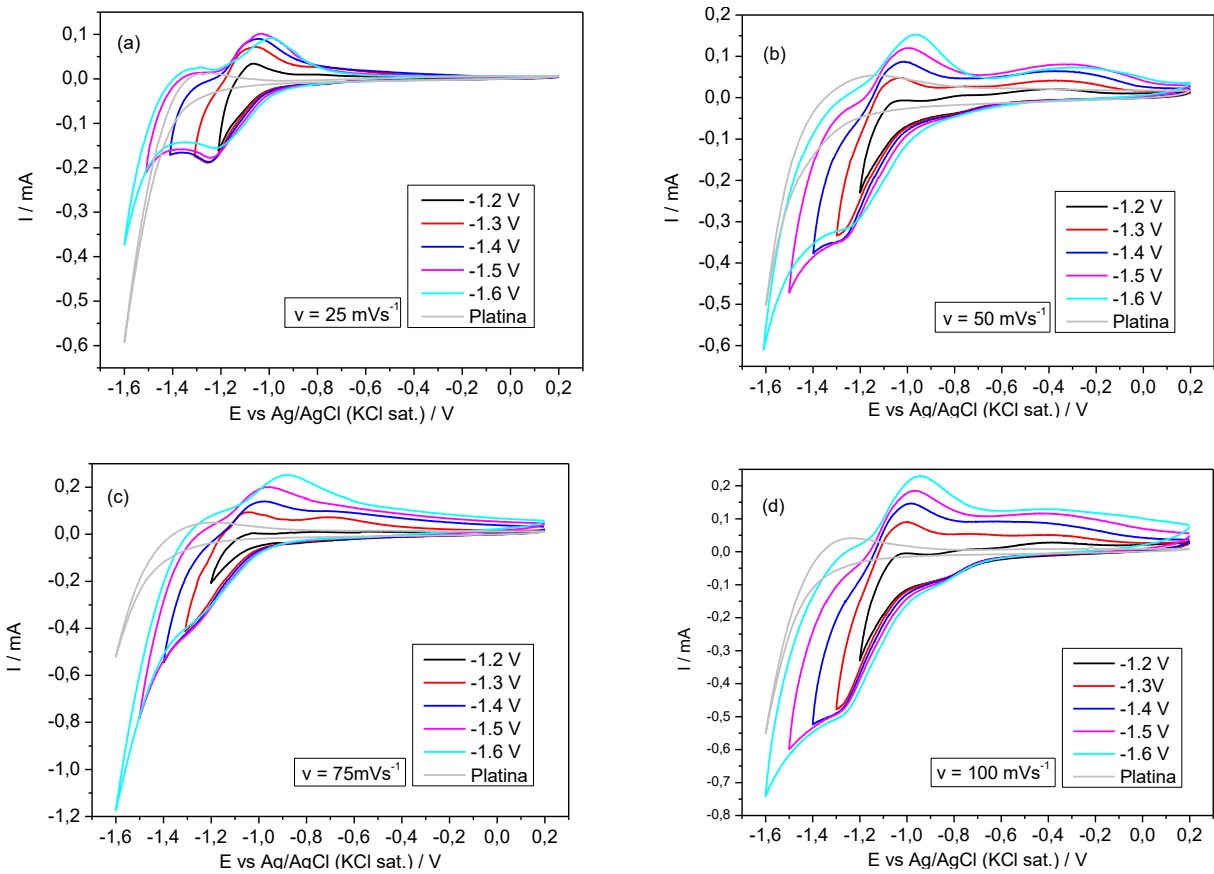
- *Varredura anódica (oxidação, processo de desdopagem):*



Na qual  $C^+$  representa o íon  $NBu_4^+$ .

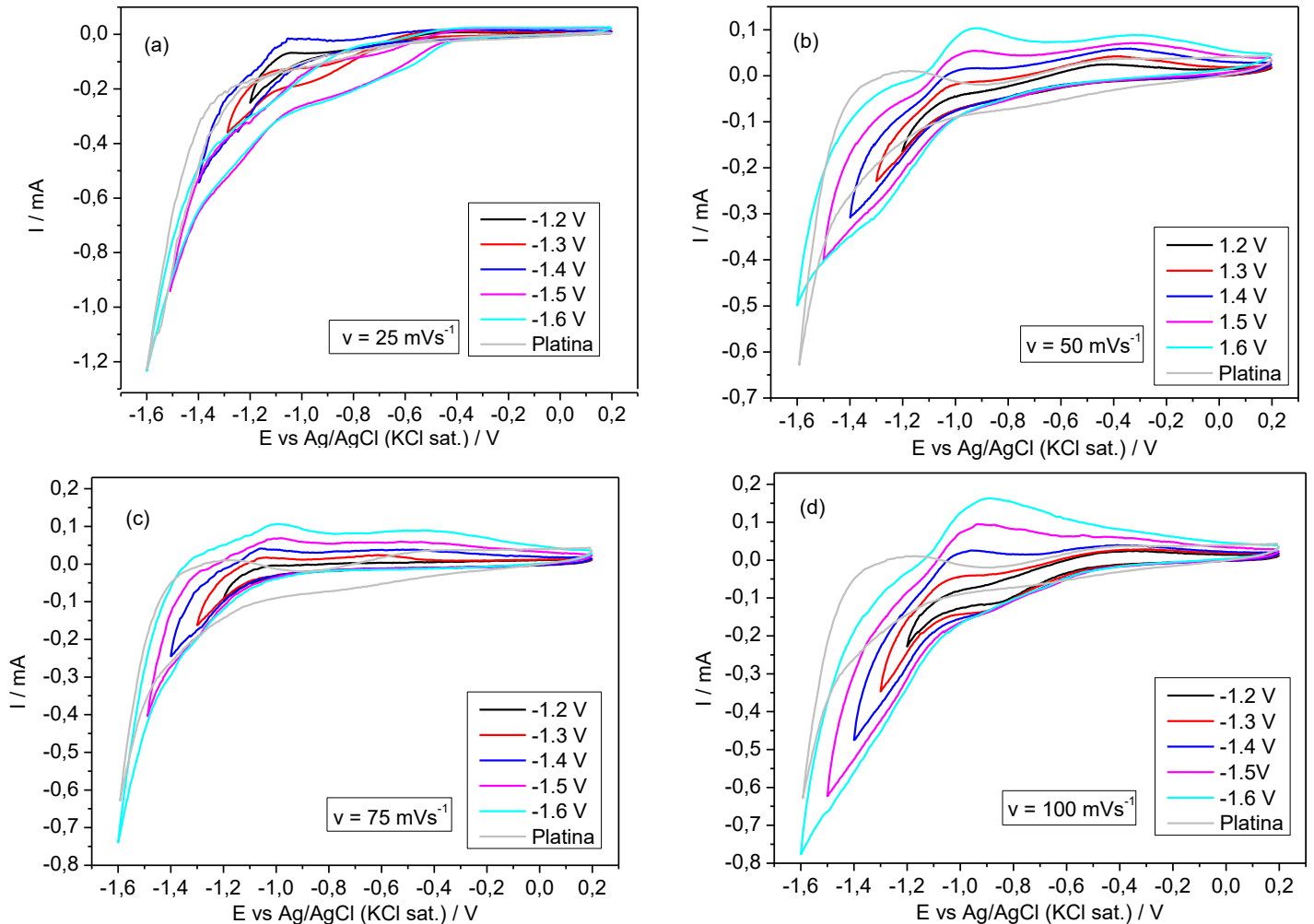
Os voltamogramas cíclicos do polímero PTB7-Th em diferentes potenciais de redução máximo, registrados a 25, 50, 75 e 100  $mV \cdot s^{-1}$ , nos dois eletrólitos estão apresentados nas Figuras 26 e 27.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de  $E_{máx}^{anod}$  entre -1,20 à -1,60 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 25  $mV \cdot s^{-1}$ ; (b) 50  $mV \cdot s^{-1}$ ; (c) 75  $mV \cdot s^{-1}$  e (d) 100  $mV \cdot s^{-1}$ . Eletrólito de suporte:  $NBu_4PF_6/ACN$  0,1  $mol \cdot L^{-1}$ .



Fonte: O autor.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th com valores de  $E_{m\acute{a}x}^{anod}$  entre -1,20 à -1,60 V, em diferentes velocidades de varredura: (a) 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (b) 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (c) 75  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e (d) 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Eletrólito de suporte:  $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN}$  0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: O autor.

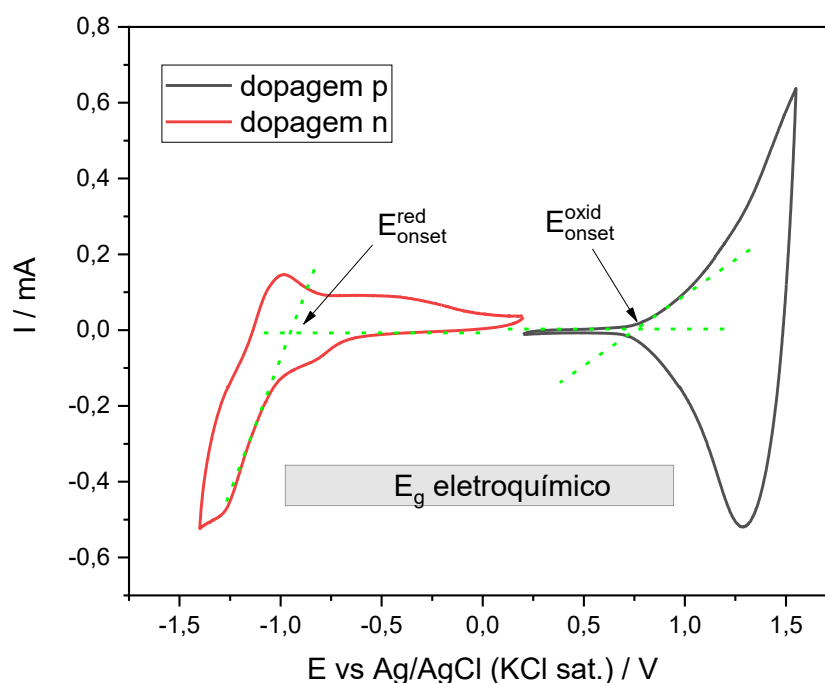
Analisando-se as Figuras 26 e 27, observa-se que os resultados obtidos em ambos os eletrólitos são semelhantes. Em  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , um par redox foi registrado nas curvas em diferentes velocidades de varredura. A 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , durante a varredura catódica, observa-se que a -0,93 V é iniciado o processo de redução do polímero (e inserção de cátions) - ( $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ ). Um pico de redução, em -1,25 V, e um de oxidação, em -1,05 V, foram registrados nesta velocidade de varredura. Ao aumentar a velocidade de varredura, nota-se que o pico de redução, observado a 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , perde definição, e um outro processo, a -0,63 V ( $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) é observado. Além disto, o  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$  é deslocado em ambos os eletrólitos para valores mais positivos, à medida que a velocidade de varredura aumenta.

Em relação a influência da platina nos voltamogramas cíclicos, observa-se que a partir de -1,2 V ocorre um aumento exponencial da corrente catódica, o qual está associado a eletrólise do solvente (acetonitrila e água residual). O início deste processo é fortemente influenciado pelo teor de água na acetonitrila, pois segundo Suárez-Herrera e colaboradores<sup>62</sup>, um deslocamento do processo para potenciais mais positivos ocorre com o aumento da concentração de água no solvente.

### 5.1.3 Estimativa dos Níveis de Energia dos Orbitais de Fronteira

Utilizando-se os resultados obtido na velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , as energias relativas ao HOMO e ao LUMO do PTB7-Th foram estimadas. Na Figura 28 são mostrados os voltamogramas do polímero no eletrólito  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ .

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th.  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Eletrólito de suporte:  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{ACN}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: O autor.

Utilizando as equações apresentadas no item 2.4,

$$\text{HOMO (eV)} = -e(E_{\text{onset}}^{\text{oxid}} + 4,73 \text{ V}) \quad (4)$$

$$\text{LUMO (eV)} = -e(E_{\text{onset}}^{\text{red}} + 4,73 \text{ V}) \quad (5)$$

$$E_g \text{ (eV)} = e(E_{\text{onset}}^{\text{oxid}} - E_{\text{onset}}^{\text{red}}) \quad (6)$$

Os valores estimados de HOMO e LUMO são -5,49 e -3,77 eV, respectivamente. Na Tabela 3 são apresentados valores de energia dos orbitais de fronteira do PTB7-Th obtidos por diferentes grupos de pesquisa.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros eletroquímicos do polímero PTB7-Th em diferentes artigos.

Referências	$E_{\text{onset}}^{\text{oxid}} / \text{V}$	$E_{\text{onset}}^{\text{red}} / \text{V}$	HOMO / eV	LUMO / eV	$E_g / \text{eV}$	$E_g^{\text{opt}} / \text{eV}$
<b>Este trabalho</b>	<b>0,76</b>	<b>-0,96</b>	<b>-5,49</b>	<b>-3,77</b>	<b>1,91</b>	<b>-</b>
Li <i>et al.</i> <sup>43</sup>	0,59	-1,38	-5,30	-3,33	1,97	1,57
Lin <i>et al.</i> <sup>68</sup>	--	--	-5,20	3,59	--	1,6
Ding <i>et al.</i> <sup>69</sup>	0,54	-1,36	-5,34	-3,44	1,90	--
Jiang <i>et al.</i> <sup>47</sup>	--	--	-5,30	-3,71	1,59	--
Cho <i>et al.</i> <sup>70</sup>	--	--	-5,33	-3,74	--	--

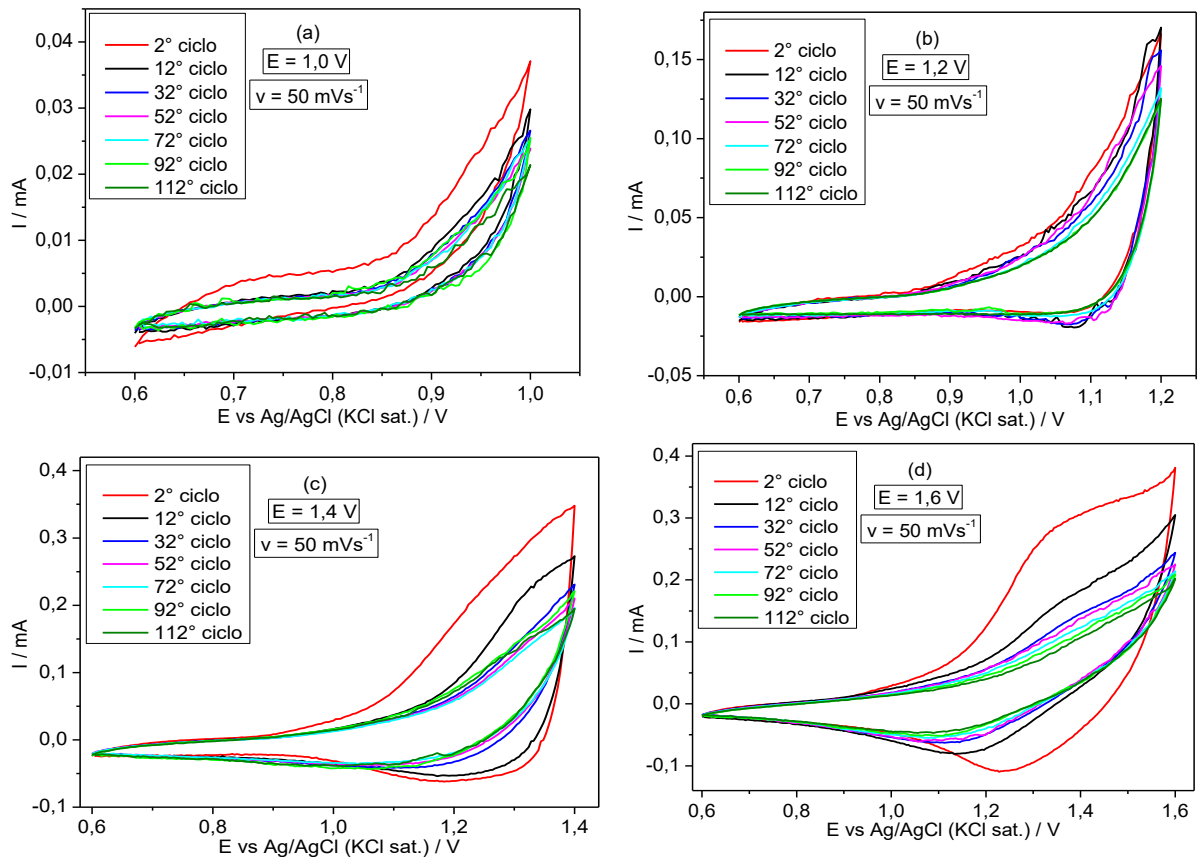
Fonte: O autor.

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho e os citados na Tabela 3, observa-se que a energia estimada para o HOMO se encontra cerca de 0,19 eV menor do que os valores citados. Em relação ao LUMO, os valores apresentados denotam similaridade com os valores obtidos próximos aos reportados por Jiang *et al.*<sup>47</sup> e Cho *et al.*<sup>70</sup> Os valores dos potenciais de oxidação e redução pelo método das tangentes presentes neste trabalho estão coerentes com os valores relatados na literatura.

#### 5.1.4 Estabilidade Eletroquímica do PTB7-Th

O estudo da estabilidade eletroquímica do PTB7-Th foi realizado através da ciclagem nos filmes poliméricos em velocidade de varredura 50 mV·s<sup>-1</sup>. Nas determinações foi empregada a solução de NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>/ACN 0,1 mol·L<sup>-1</sup> (Figura 29) e, num segundo momento o estudo foi feito com NBu<sub>4</sub>BF<sub>6</sub>/ACN 0,1 mol·L<sup>-1</sup> (Figura 31), como eletrólito de suporte e em diferentes potenciais aplicados.

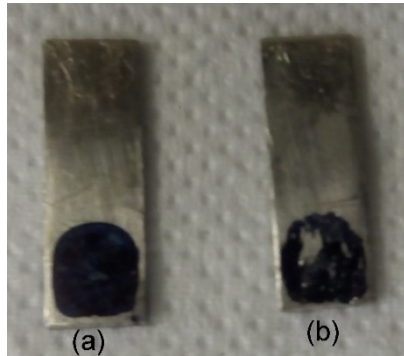
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em diferentes valores de potencial máximo aplicado (E): (a) 1,0 V, (b) 1,2 V, (c) 1,4 V e (d) 1,6 V. Eletrólito de suporte:  $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{ACN } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: O autor.

Observa-se que a estabilidade eletroquímica depende do potencial máximo aplicado (E), observando-se que para potenciais inferiores a 1,4 V o filme polimérico apresenta uma estabilidade eletroquímica quando é analisado em até 112 ciclos. No caso da varredura até 1,4 V, a estabilidade do filme é observada entre 12° e o 32° ciclo. Nas medidas realizadas com  $E = 1,6 \text{ V}$ , foi observado que a região central do filme incha, provavelmente decorrente de geração de gás, e após a medida, ao tentar remover manualmente o filme, este descolou parcialmente conforme observado na Figura 30.

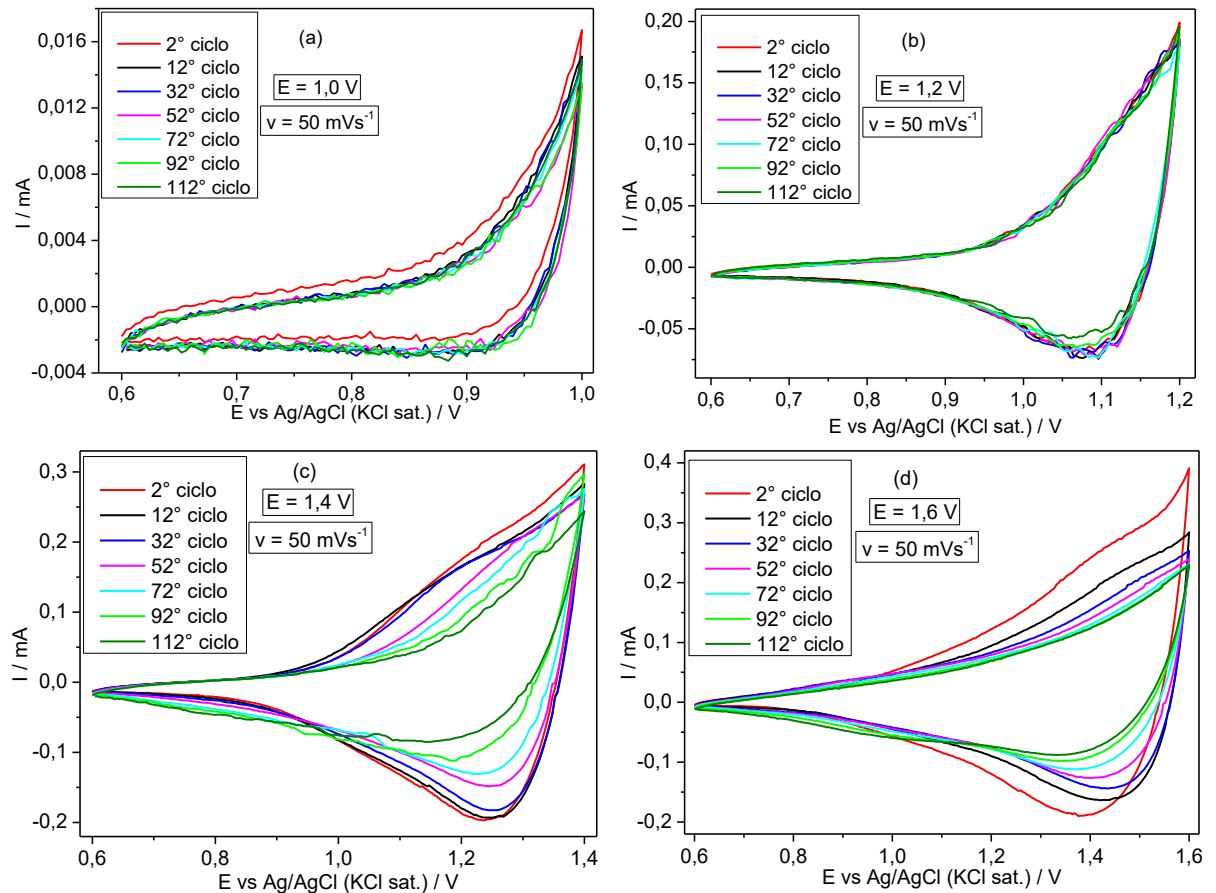
Figura 30 - Imagem dos filmes poliméricos (a) antes e (b) após a ciclagem em potencial aplicado igual a 1,6 V.



Fonte: O autor.

Para o eletrólito contendo  $\text{NBU}_4\text{PF}_6$ , o filme de PTB7-Th apresentou-se estável em até 112 ciclos quando o potencial máximo aplicado foi igual a 1,2 V.

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos do PTB7-Th na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Em diferentes potenciais aplicados: (a) 1,0 V, (b) 1,2 V, (c) 1,4 V e (d) 1,6 V. Eletrólito de suporte:  $\text{NBU}_4\text{PF}_6/\text{ACN } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



Fonte: O autor.



Normalmente a estabilidade eletroquímica dos polímeros conjugados na região de dopagem do tipo  $p$  é elevada, conforme constata-se através dos trabalhos publicados.<sup>52,54</sup>

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi empregada a técnica eletroquímica de voltametria cíclica com o intuito de estudar o comportamento eletroquímico de filmes de PTBT-Th em dois meios eletrolíticos.

Foi constatado que durante o processo de desdopagem do tipo  $p$  pode estar ocorrendo o aprisionamento de uma certa quantidade de íons  $PF_6^-$  no filme polimérico, o que levaria a uma redução parcial do polímero. Porém, medidas complementares que permitam o acompanhamento da variação da massa durante o processo de dopagem/desdopagem deverão ser realizadas a fim de comprovar a hipótese apresentada.

Em relação a estimativa da energia dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), os valores obtidos nesse trabalho estão de acordo com o presente na literatura. Porém, observou-se que a determinação dos potenciais de oxidação e redução pelo método das tangentes pode requerer o auxílio de outras técnicas para fins de comparação dos resultados.

Diferentemente de diversos polímeros conjugados, que apresentarem alta estabilidade eletroquímica na região de dopagem  $p$ , no PTB7-Th foi observado que houve diminuição da corrente quando submetido a varreduras consecutivas de potenciais acima de 1,4 V, na região do processo de dopagem  $p$ .

## TRABALHOS FUTUROS

Tendo como base os resultados eletroquímicos apresentados nesta Dissertação, como perspectivas futuras torna-se importante abordar os seguintes pontos:

- A influência da espessura do filme polimérico;
- A determinação, com uma melhor precisão, do potencial no qual tem início o processo de dopagem, utilizando a técnica de espectroeletroquímica;
- Confirmar se o processo de oxidação / redução do PTB7-Th apresenta um controle difusional;
- Estudar, através de espectroscopia de impedância eletroquímica, a interface PTB7-Th / solução eletrolítica.

## APÊNDICE

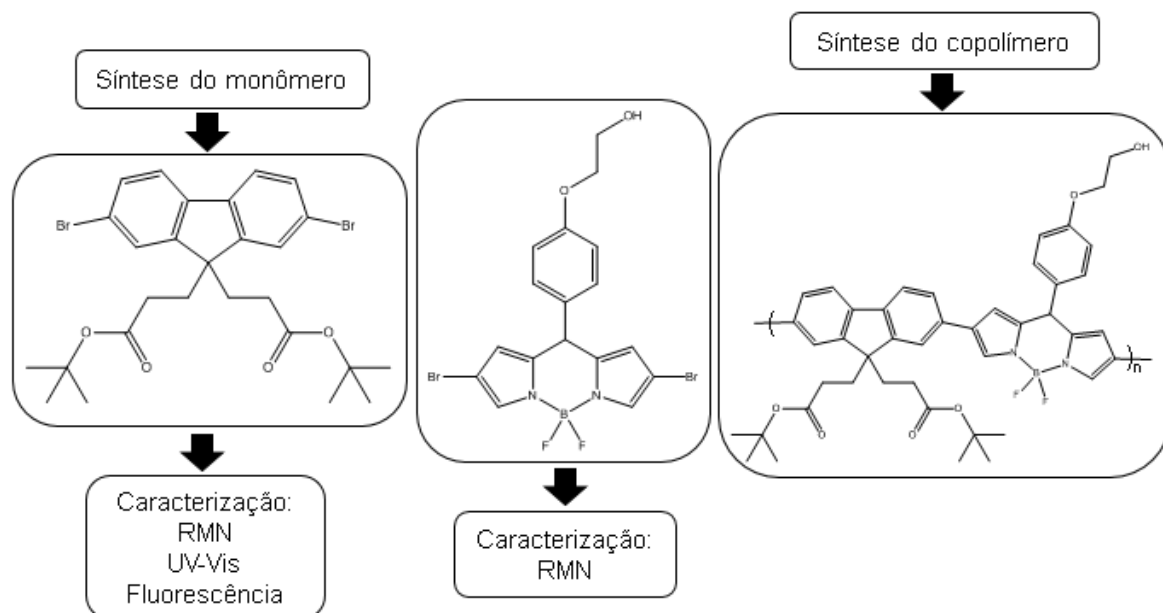
### Síntese do Copolímero Derivado do FLUORENO e do BODIPY

No início desse estudo foram sintetizados o monômero derivado do fluoreno, o 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno (M1) e o copolímero formado por unidades de fluoreno e dipirrolodiazaborinino (5,5-difluór-10-(4-(2-hidróxi)etóxi)fenil)-5H-dipirrolo[1,2-c:2',1']-[1,3,2]diazaborinino-4-ium-5-uide).

Os compostos foram caracterizados através das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de emissão de fluorescência.

A Figura 32 apresenta um fluxograma com as etapas dos procedimentos realizados nesse trabalho, indicando a síntese e caracterização do composto M1, bem como do copolímero.

Figura 32 - Representação das etapas dos procedimentos realizados.

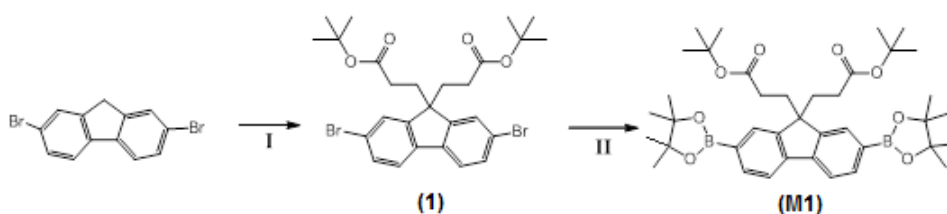


Fonte: O autor.

*Síntese do Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato))fluoreno (M1)*

A rota sintética de síntese do monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato)) fluoreno está representada na Figura 33. A síntese foi realizada de acordo com o trabalho publicado por Rodrigues *et al.*<sup>33</sup>.

Figura 33 - Rota sintética de síntese do monômero. M1: (I) NaOH, tolueno, acrilato de terc-butila; (II) bispinacolato diborano, catalisador (Pd), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF



Fonte: O autor.

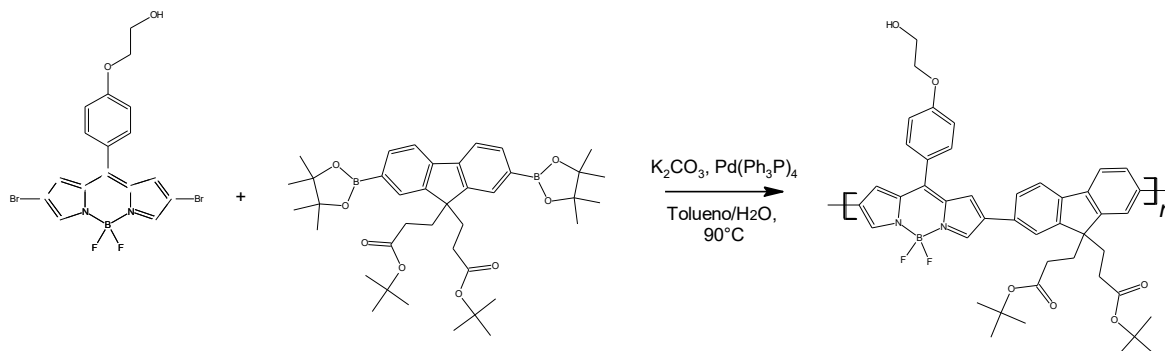
Para a realização da síntese do composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil propanoato))fluoreno (1), foi adicionado a um balão de fundo redondo de 100 mL, 3,0066 g (9,179 mmol) de 2,7- dibromofluoreno, 0,1397 g (0,4204 mmol) de brometo de tetrabutilamônio e 15 mL de tolueno anidro. Na sequência, o sistema permaneceu sob agitação mecânica por 15 minutos em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, adicionou-se gota-a-gota 5 mL de uma solução de NaOH 50 % (m/m) ao meio reacional e passados 20 minutos, 7,5 mL (51,201 mmol) de terc-butil-acrilato foi adicionado. A reação permaneceu sob agitação constante, em temperatura ambiente e atmosfera de N<sub>2</sub> por 24 horas. Decorrido esse período, a reação foi interrompida e o produto foi extraído utilizando funil de extração, com fase orgânica de diclorometano. Após a extração, a fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub> anidro. A mistura foi filtrada e o solvente residual foi extraído em um rotaevaporador, na qual obteve-se ao final um sólido. Esse sólido foi purificado através da técnica de cromatografia em coluna, utilizando sílica gel (230 – 400 mesh) como fase estacionária e diclorometano como fase móvel. Após a purificação por coluna cromatográfica o sólido foi recristalizado utilizando uma mistura de tolueno e acetato de etila (7:1), obtendo-se um sólido branco (1) com um rendimento de 51 %.

Na sequência, foi realizada a síntese do monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil propanoato)) fluoreno. A um balão de fundo redondo de 100 mL, foi adicionado 1,0265 g (2,41 mmol) de (1), 0,9861 g (10,05 mmol) de acetato de potássio e 1,5142 g (5,96 mmol) de bis(pinacolato)diborônico em 15,0 mL de dimetilformamida anidro. Após agitação por 15 minutos, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, 0,0483 g (660,1 mmol) de 1,1'-bis(difenilfosfina) ferroceno dicloro paládio (II) (Pd(dppf)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) foi adicionado rapidamente ao meio reacional. O sistema foi desgaseificado, a atmosfera substituída para N<sub>2</sub> e a mistura ficou sob agitação por 24 horas a temperatura de 90 °C. Após esse período, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente. No processo de purificação, utilizou-se um funil de extração, água de osmose água e como fase orgânica, o diclorometano. A fase orgânica foi lavada com água e seca utilizando sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) anidro e filtrada com funil simples. Após a remoção do solvente (diclorometano residual) foi em um rotaevaporador obtendo assim um sólido. Uma coluna cromatográfica de aproximadamente 12 cm de comprimento foi utilizada, com fase estacionária de sílica gel (230 – 400 mesh) e os solventes tolueno / acetato de etila na proporção 4:1, como fase móvel. O sólido foi purificado e os solventes residuais foram removidos sob sistema de pressão reduzida. Sendo obtido o composto (M1), um pó branco, com rendimento de 42 %.

*Síntese do Copolímero Perfeitamente Alternado Composto por Unidades de Fluoreno e Dipirrolodiazaborinino (5,5-diflúor-10-(4-(2-hidróxiétoxi)fenil)-5H-dipirrol[1, 2-c:2',1']][1,3,2]diazaborinin-4-ium-5-uide)*

O copolímero contendo a unidade de fluoreno como unidade doadora e dipirrolodiazaborinino (BODIPY) como unidade aceitadora de elétrons foi sintetizado através da rota de Suzuki.<sup>33,71</sup> O derivado do dipirrol ligado por uma ponte B←N (BODIPY) foi cedido pelo grupo de síntese orgânica do Prof. Alcindo Aparecido dos Santos (IQ, USP). A rota sintética da estrutura desejada está representada na Figura 34.

Figura 34 - Copolímero perfeitamente alternado composto por unidades de fluoreno e dipirrolodiazaborinino



Fonte: O autor.

Antes do início do isolamento social imposto pela pandemia foram realizadas duas tentativas de polimerização e infelizmente, o produto desejado ainda não foi obtido e caracterizado.

**Caracterização Estrutural do Composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-bromado) e ao Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-borônico)**

*Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

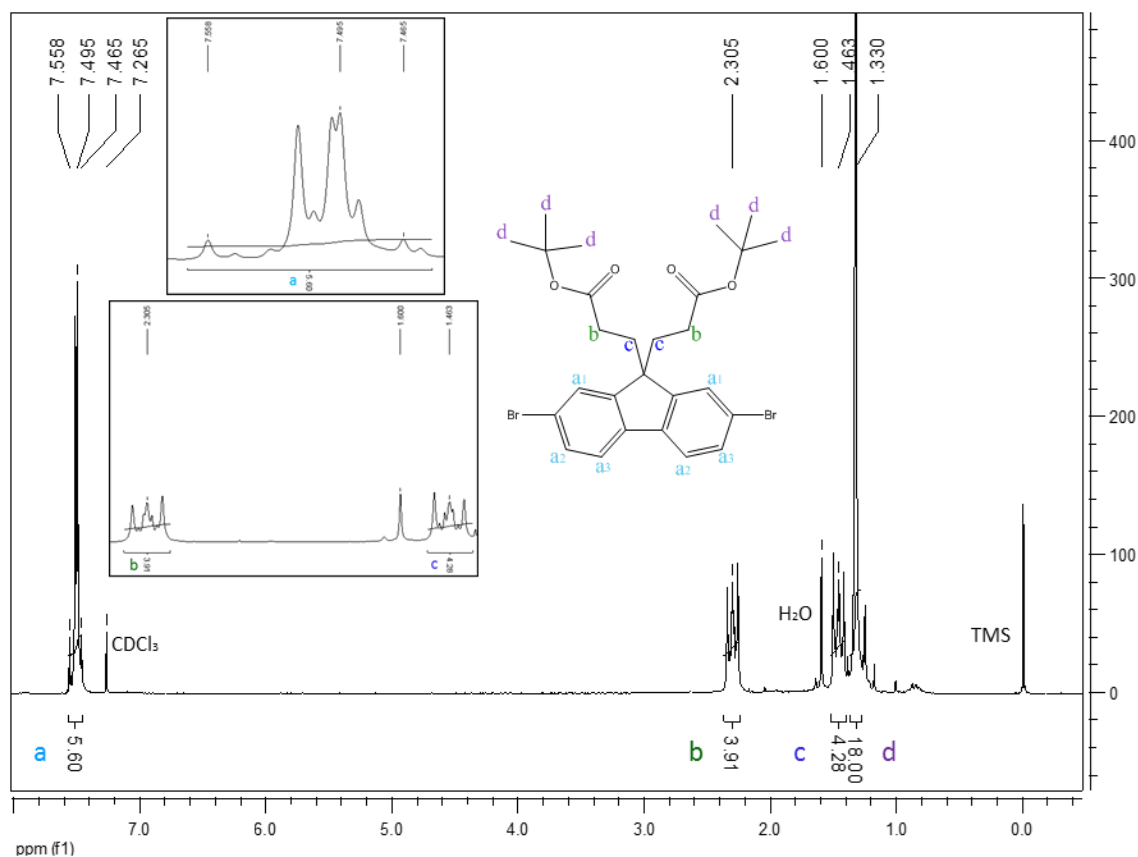
Para o estudo estrutural dos monômeros, foi utilizada a análise de RMN. Na qual utilizou-se um Espectrofotômetro Bruker, modelo DPX 200 MHz (campo magnético de 4,7 Tesla), para análise de <sup>1</sup>H RMN (Laboratório de RMN, do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná). Na sequência, estão descritos os resultados obtidos para a caracterização estrutural dos compostos sintetizados utilizando-se a análise de RMN.

**Caracterização do Composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno (1)**

A estrutura do composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil propanoato))fluoreno foi confirmada pela técnica de ressonância magnética nuclear através da caracterização espectroscópica (Figura 35), na qual estão presentes os respectivos deslocamento químicos com as respectivas atribuições: 7,56-7,46 ppm (m, 6H, a); 2,30 ppm (t, 4H, b); 1,46 ppm (t, 4H, c), 1,33 ppm (s, 18H, d). Os picos em 7,26 ppm e 1,60 ppm são referentes a presença do clorofórmio e da água, respectivamente.



Figura 35 - Espectro de RMN do composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno.

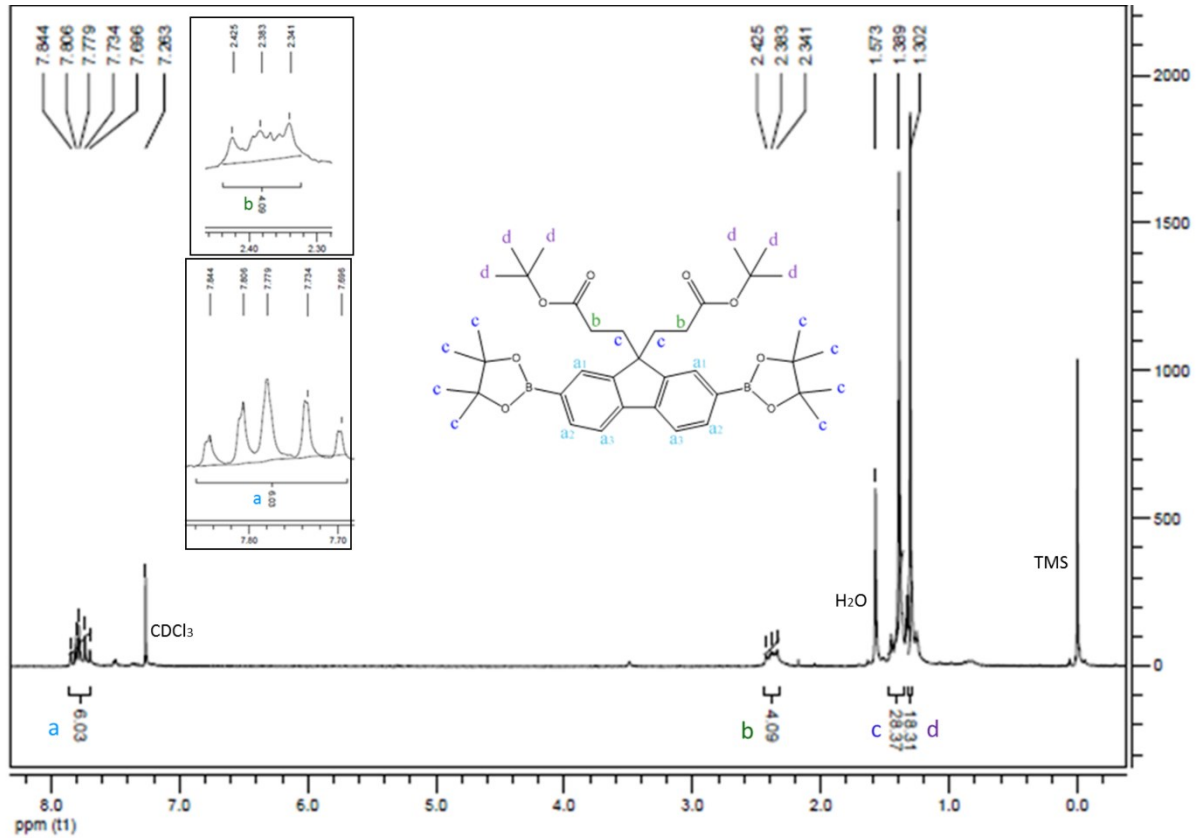


Fonte: O autor.

### Caracterização do Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno (M1)

Pela técnica de ressonância magnética nuclear foi possível registrar os deslocamentos químicos que confirmam a estrutura do monômero M-1, conforme apresentado na Figura 36. Os seguintes deslocamento químicos e atribuições para a molécula M-1 foram registrados: 7,84-7,69 (m, 6H, a); 2,42-2,34 (s, 28H, b), 1,38 (t, 4H, c), 1,30 (s, 18H, d).

Figura 36 - Espectro de RMN do composto 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno.



Fonte: O autor.

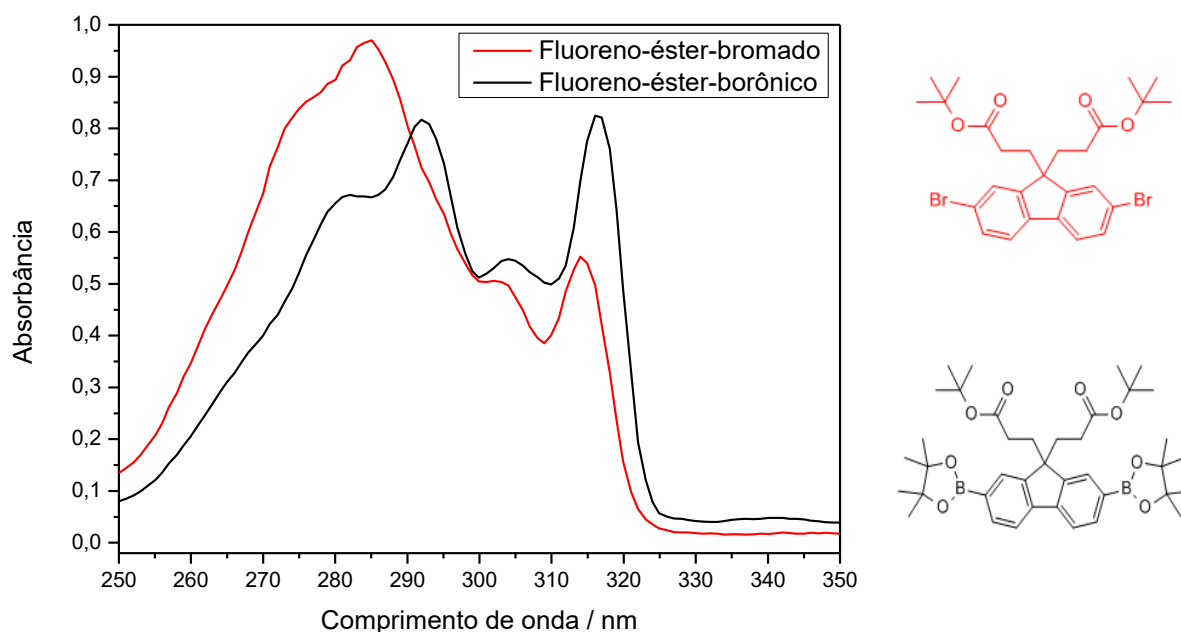
## Estudo Fotofísico do Composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-bromado) e ao Monômero 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butilpropanoato))fluoreno (Fluoreno-éster-borônico)

### *Espectroscopia Eletrônica de Absorção no UV-VIS*

A análise de Espectroscopia de Absorção na região do ultravioleta-visível (UV- Vis) foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 – Varian, no Laboratório de Análises Químicas (LAMAQ) do Departamento de Química e Biologia (DAQBi), na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Na espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível é possível obter informações a respeito das transições eletrônicas que ocorrem quando os elétrons são excitados a partir do estado fundamental. A Figura 38 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos compostos sintetizados neste trabalho em solução de clorofórmio, em concentração de 0,02 mg·mL<sup>-1</sup>.

Figura 37 - Espectro de UV-Vis do composto 2,7-dibromo-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno, abreviado por Fluoreno-éster-bromado e 2,7-bis-(4,4,5,5-tetrametil-1,2,3-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3-(t-butil-propanoato))fluoreno, abreviado por Fluoreno-éster-borônico.



Fonte: O autor.

Verificando os espectros, é possível observar que as bandas de maior energia estão localizadas entre 270 e 330 nm e estas são associadas a transições do tipo  $\pi - \pi^*$ .

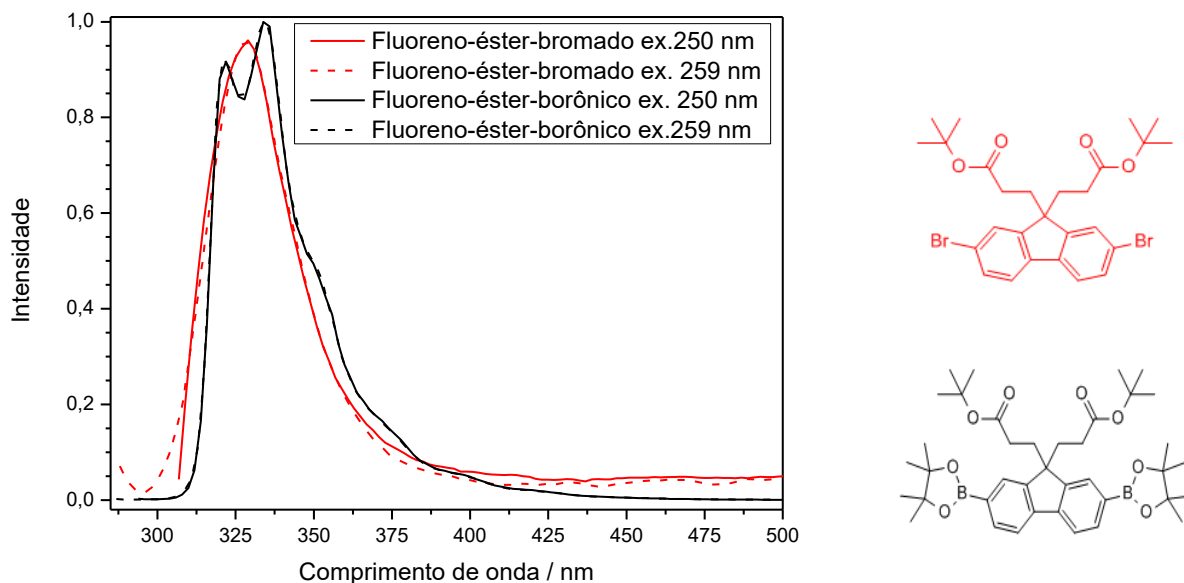
Em relação ao efeito do aumento da conjugação, o composto Fluoreno-éster-dibromado apresenta absorção máxima em 284 nm, com ombro em 314 nm. Em contraste, o composto Fluoreno-éster-borônico apresenta um pico de absorção em 292 nm, com ombros laterais em 316 nm apresentando, portanto, um deslocamento batocrômico de 18 nm em relação ao seu precursor. Esse deslocamento pode estar associado a presença do grupamento diboro-bis(pinacolato), o qual estende a conjugação e desloca a absorção para menores energias.

### *Espectroscopia de Fluorescência*

Um espectrofotômetro de fluorescência Varian modelo Cary Eclipse foi utilizado para a realização da análise de Espectroscopia de Fluorescência, presente no Laboratório de Análises Químicas (LAMAQ) do Departamento de Química e Biologia (DAQBi), na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Os espectros de emissão de fluorescência em diferentes comprimentos de onda de excitação para os compostos sintetizados estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 - Espectro de Fluorescência dos compostos Fluoreno-éster-dibromado e Fluoreno-éster-diborônico.



Fonte: O autor.

Foram utilizados os picos de máxima absorção no espectro de UV-Vis como comprimentos de onda de excitação no estudo do comportamento emissivo das moléculas, sendo que se tratam dos comprimentos de onda com a maior população de moléculas sendo excitadas. Dessa forma, foi possível avaliar o perfil da emissão a cada comprimento de onda de excitação e determinar, qualitativamente, como os processos de relaxamento energético podem ocorrer.

Nos espectros foi possível verificar uma banda em 328 nm para o Fluoreno-éster-bromado e uma banda (em 334 nm) e um ombro (em 322 nm) para o derivado borônico. Um deslocamento batocrômico sutil das bandas também foi observado, possivelmente devido a presença do grupamento diboro-bis(pinacolato) estar atuando como retirador de elétrons. Esta mesma tendência foi observada no espectro de absorção, estando associado ao aumento do comprimento da conjugação efetiva para a série de compostos sintetizados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ROSALES CARREÓN, J.; WORRELL, E. Urban energy systems within the transition to sustainable development. A research agenda for urban metabolism. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 132, p. 258–266, 2018.
- 2 Energias Renováveis. Disponível em: <http://www.portaldaindustria.com.br/cni/canais/industria-sustentavel/temas-de-atuacao/energias-renovaveis/> . Acesso em 10 de maio de 2020.
- 3 ALAOUI, K. B.; LAALIOUI, S.; IKKEN, B.; OUTZOURHIT, A. Promising Shadow Masking Technique for the Deposition of High-Efficiency Amorphous Silicon Solar Cells Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. **Frontiers in Mechanical Engineering**, v. 6, 2020.
- 4 JANSSEN, R. A. J.; NELSON, J. Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics. **Advanced Materials**, 2013.
- 5 Portal Solar. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/placa-solar-preco.html#:~:text=Placa%20Solar%20Pre%C3%A7o,%24%20%2C80%20por%20Watt.>. Acesso em 25 de jul. de 2021.
- 6 MECERREYES, D.; PORCARELLI, L.; CASADO, N. Innovative Polymers for Next-Generation Batteries. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 1. fev. 2020.
- 7 PERNER, V.; DIDDENS, D.; OTTENY, F.; et al. Insights into the Solubility of Poly(vinylphenothiazine) in Carbonate-Based Battery Electrolytes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 10, p. 12442–12453, 2021.
- 8 HERGUTH, P.; JIANG, X.; LIU, M. S.; JEN, A. K. Y. Highly efficient fluorene- and benzothiadiazole-based conjugated copolymers for polymer light-emitting diodes. **Macromolecules**, v. 35, n. 16, p. 6094–6100, 2002.
- 9 AN, S. Y.; SCHON, T. B.; MCALLISTER, B. T.; SEFEROS, D. S. Design strategies for organic carbonyl materials for energy storage: Small molecules, oligomers, polymers and supramolecular structures. **EcoMat**, v. 2, n. 4, 2020.
- 10 LEE, C.; LEE, S.; KIM, G. U.; LEE, W.; KIM, B. J. Recent Advances, Design Guidelines, and Prospects of All-Polymer Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 119, p. 8028–8086, 2019.
- 11 SUN, J.; ZHANG, Z.; YIN, X.; et al. High performance non-fullerene polymer solar cells based on PTB7-Th as the electron donor with 10.42% efficiency. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 6, p. 2549–2554, 2018.
- 12 CARSTEN, B.; SZARKO, J. M.; LU, L.; et al. Mediating solar cell performance by controlling the internal dipole change in organic photovoltaic polymers. **Macromolecules**, v. 45, n. 16, p. 6390–6395, 2012.

- 13 LIANG, Y.; XU, Z.; XIA, J.; et al. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. **Advanced Materials**, v. 22, n. 20, 2010.
- 14 MANO, EB; MENDES, L. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1999.
- 15 YOUNG, R.J., LOVELL, P. A. **Introduction to Polymers**. 2º ed. New York: Chapman & Hall Inc, 1991.
- 16 MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: Applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, 2004.
- 17 SHIRAKAWA, B. H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. H. W.; HEEGERT, A. J. **Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)**. 1977.
- 18 SHIRAKAWA, H. Nobel Prize. **Current Applied Physics**, v. 1, p. 281–286, 2001.
- 19 VAMVOUNIS, G. **Synthesis, Photo and Electro-optical Properties of Luminescent  $n$ -conjugated Polymers**. 2004.
- 20 KURLANCHEEK, W.; LOCHAN, R.; LAWLER, K.; HEAD-GORDON, M. Exploring the competition between localization and delocalization of the neutral soliton defect in polyenyl chains with the orbital optimized second order opposite spin method. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 5, 2012.
- 21 ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Físico-Química 1**. LTC, 2012.
- 22 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3º ed. Bookman, 2003.
- 23 ZHANG, Z. G.; WANG, J. Structures and properties of conjugated Donor-Acceptor copolymers for solar cell applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 4178–4187, 2012.
- 24 GRIFFITH, M. J.; COTTAM, S.; STAMENKOVIC, J.; POSAR, J. A.; PETASECCA, M. Printable Organic Semiconductors for Radiation Detection: From Fundamentals to Fabrication and Functionality. **Frontiers in Physics**, 2020.
- 25 SWAGER, T. M. 50th Anniversary Perspective: Conducting/Semiconducting Conjugated Polymers. A Personal Perspective on the Past and the Future. **Macromolecules**, 11. jul. 2017.
- 26 GU, X.; ZHOU, Y.; GU, K.; et al. Roll-to-Roll Printed Large-Area All-Polymer Solar Cells with 5% Efficiency Based on a Low Crystallinity Conjugated Polymer Blend. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 14, 2017.
- 27 JIA, J.; FAN, B.; XIAO, M.; et al. N-Type Self-Doped Water/Alcohol-Soluble Conjugated Polymers with Tailored Energy Levels for High-Performance Polymer

Solar Cells. **Macromolecules**, v. 51, n. 6, p. 2195–2202, 2018.

28 APILO, P. **Roll-to-roll Printing of Organic Photovoltaic Cells and Modules**. 2015.

29 PANDEY, L.; RISKO, C.; NORTON, J. E.; BRÉDAS, J. L. Donor-acceptor copolymers of relevance for organic photovoltaics: A theoretical investigation of the impact of chemical structure modifications on the electronic and optical properties. **Macromolecules**, v. 45, n. 16, p. 6405–6414, 2012.

30 GUO, X.; BAUMGARTEN, M.; MÜLLEN, K. Designing  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics. **Progress in Polymer Science**, 2013.

31 SUN, C.; WU, Z.; HU, Z.; et al. Interface design for high-efficiency non-fullerene polymer solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 8, p. 1784–1791, 2017.

32 BENATTO, L.; BASSI, M. D. J.; DE MENEZES, L. C. W.; ROMAN, L. S.; KOEHLER, M. Kinetic model for photoluminescence quenching by selective excitation of D/A blends: Implications for charge separation in fullerene and non-fullerene organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 26, p. 8755–8769, 2020.

33 RODRIGUES, P. C.; BERLIM, L. S.; AZEVEDO, D.; et al. Electronic structure and optical properties of an alternated fluorene-benzothiadiazole copolymer: Interplay between experimental and theoretical data. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 14, p. 3681–3690, 2012.

34 THERÉZIO, E. M.; RODRIGUES, P. C.; TOZONI, J. R.; MARLETTA, A.; AKCELRUD, L. Energy-transfer processes in donor-acceptor poly(fluorenevinylene-alt -4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13173–13180, 2013.

35 DOU, L.; YOU, J.; YANG, J.; et al. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. **Nature Photonics**, v. 6, n. 3, p. 180–185, 2012.

36 WU, W. C.; LIU, C. L.; CHEN, W. C. Synthesis and characterization of new fluorene-acceptor alternating and random copolymers for light-emitting applications. **Polymer**, v. 47, n. 2, p. 527–538, 2006.

37 YI, X.; HO, C. H. Y.; GAUTAM, B.; et al. Effects of polymer crystallinity on non-fullerene acceptor based organic solar cell photostability. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 45, p. 16092–16099, 2020.

38 ZHANG, Q.; BAO, C.; CUI, S.; et al. Boosted the efficiency of PTB7-Th:PC71BM polymer solar cells via a low-cost halogen-free supramolecular solid additive. **Journal of Materials Chemistry C**, 2020.

39 LU, L.; YU, L. Understanding low bandgap polymer PTB7 and optimizing polymer solar cells based on IT. **Advanced Materials**, v. 26, n. 26, p. 4413–4430, 2014.



40 DUAN, L.; UDDIN, A. Progress in Stability of Organic Solar Cells. **Advanced Science**, 1. jun. 2020.

41 ZHANG, W.; LI, Z.; ZHAO, S.; et al. With PBDB-T as the donor, the PCE of non-fullerene organic solar cells based on small molecule INTIC increased by 52.4%. **Materials**, v. 13, n. 6, 2020.

42 YAO, H.; ZHANG, H.; YE, L.; et al. Molecular Design and Application of a Photovoltaic Polymer with Improved Optical Properties and Molecular Energy Levels. **Macromolecules**, v. 48, n. 11, p. 3493–3499, 2015.

43 LI, W.; GUO, B.; CHANG, C.; et al. Efficient polymer solar cells based on a copolymer of: Meta -alkoxy-phenyl-substituted benzodithiophene and thieno[3,4- b] thiophene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 26, p. 10135–10141, 2016.

44 ZHANG, S.; YE, L.; ZHAO, W.; et al. Side chain selection for designing highly efficient photovoltaic polymers with 2D-conjugated structure. **Macromolecules**, v. 47, n. 14, p. 4653–4659, 2014.

45 LE, T. H.; KIM, Y.; YOON, H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. **Polymers**, v. 9, n. 15, 2017.

46 FU, X.; XU, H.; ZHOU, D.; et al. Ternary thick active layer for efficient organic solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 11, p. 8398–8408, 2018.

47 JIANG, T.; YANG, J.; TAO, Y.; et al. Random terpolymer with a cost-effective monomer and comparable efficiency to PTB7-Th for bulk-heterojunction polymer solar cells. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 926–932, 2016.

48 HOEFLER, S. F.; RATH, T.; PASTUKHOVA, N.; et al. The effect of polymer molecular weight on the performance of PTB7-Th:O-IDTBR non-fullerene organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 20, p. 9506–9516, 2018.

49 TANG, Y.; LI, J.; DU, P.; et al. Fullerene's ring: A new strategy to improve the performance of fullerene organic solar cells. **Organic Electronics**, v. 83, 2020.

50 LIU, Z.; PARK, J.; LI, B.; et al. Performance improvement of organic bulk-heterojunction solar cells using complementary plasmonic gold nanorods. **Organic Electronics**, v. 84, 2020.

51 SALIM, M. B.; NEKOVEI, R.; JEYAKUMAR, R. Organic tandem solar cells with 18.6% efficiency. **Solar Energy**, v. 198, p. 160–166, 2020.

52 ARIAS-PARDILLA, J.; WALKER, W.; WUDL, F.; OTERO, T. F. Reduction and oxidation doping kinetics of an electropolymerized donor - Acceptor low-bandgap conjugated copolymer. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 40, p. 12777–12784, 2010.

53 WHITE R. E.; BOCKRIS J. O'M.; CONWAY B. E. **Modern Aspects of Electrochemistry**. 1999.

- 54 HEINZE, J.; FRONTANA-URIBE, B. A.; LUDWIGS, S. Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 8, p. 4724–4771, 2010.
- 55 ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.
- 56 SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; CROUNCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6<sup>o</sup> ed., Thonson Learning.
- 57 WANG, J. **Analytical Eletrochemistry**. 2<sup>o</sup> ed. Wiley, 2001.
- 58 KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. **Cyclic Voltammetry**. 1983.
- 59 LYONS, M. E. . **Electroactive Polymer Electrochemistry**. Springer US, 1994.
- 60 WANG, X.; SHAPIRO, B.; SMELA, E. Development of a model for charge transport in conjugated polymers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 1, p. 382–401, 2009.
- 61 PEI, J.; WEN, S.; ZHOU, Y.; et al. A low band gap donor-acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole units: Synthesis and photovoltaic properties. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 385–393, 2011.
- 62 SUÁREZ-HERRERA, M. F.; COSTA-FIGUEIREDO, M.; FELIU, J. M. Voltammetry of basal plane platinum electrodes in acetonitrile electrolytes: Effect of the presence of water. **Langmuir**, v. 28, n. 11, p. 5286–5294, 2012.
- 63 LANZ, T.; LINDH, E. M.; EDMAN, L. On the asymmetric evolution of the optical properties of a conjugated polymer during electrochemical p- and n-type doping. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 19, p. 4706–4715, 2017.
- 64 ROOBOTTOM, H. K.; DONALD, H.; JENKINS, B.; PASSMORE, J.; GLASSER, L. Thermochemical Radii of Complex Ions. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 11, 1999.
- 65 HILLMAN, A. R.; DAISLEY, S. J.; BRUCKENSTEIN, S. Ion and solvent transfers and trapping phenomena during n-doping of PEDOT films. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 11, p. 3763–3771, 2008.
- 66 DIAZ, A. F.; CASTILLO, I.; LOGAN, J. A.; LEE, G. **Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films**. 1981.
- 67 OTERO, T. F.; ARIZA, M. J. Revisiting the Electrochemical and Polymeric Behavior of a Polypyrrole Free-Standing Electrode in Aqueous Solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 50, p. 13954–13961, 2003.
- 68 YOON, S.; RYU, H. S.; HA, J. U.; et al. High-Performance Near-Infrared-Selective

Thin Film Organic Photodiode Based on a Molecular Approach Targeted to Ideal Semiconductor Junctions. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, n. 18, p. 5647–5653, 2019.

69 DING, Z.; LONG, X.; DOU, C.; LIU, J.; WANG, L. A polymer acceptor with an optimal LUMO energy level for all-polymer solar cells. **Chemical Science**, v. 7, n. 9, p. 6197–6202, 2016.

70 CHO, M. J.; PARK, G. E.; PARK, S. Y.; KIM, Y. U.; CHOI, D. H. Structural optimization of large acceptor-donor-acceptor-type molecules for improved performance of fullerene-free polymer solar cells. **RSC Advances**, v. 7, n. 62, p. 38773–38779, 2017.

71 VIVAS, M. G.; FONSECA, R. D.; DE PAULA SIQUEIRA, J.; et al. Femtosecond two-photon absorption spectroscopy of poly(fluorene) derivatives containing benzoselenadiazole and benzothiadiazole. **Materials**, v. 10, n. 5, 2017.