

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP
Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente
POSMAT – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Pedro Leonardo Silva

“Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas a base de PVDF e compostos fotoativos
para aplicação em dispositivos optoeletrônicos”

Presidente Prudente
2023

Pedro Leonardo Silva

“Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas a base de PVDF e compostos fotoativos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos”

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação da Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini

Presidente Prudente
2023

S586d

Silva, Pedro Leonardo

Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas a base de PVDF e compostos fotoativos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos / Pedro Leonardo Silva. -- Presidente Prudente, 2023

74 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Deuber Lincon da Silva Agostini

1. Ciência dos materiais. 2. Polímeros. 3. Compostos orgânicos. 4. Dispositivos optoeletrônicos. 5. Nanofibras. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE PEDRO LEONARDO SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de março do ano de 2023, às 09:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de PEDRO LEONARDO SILVA, intitulada **Fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos a base de nanofibras eletrofiadas de derivados do Éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico(PCBM), poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) e Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF).** A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/Campus de Presidente Prudente, Dra. MARIA LUISA BRAUNGER (Participação Virtual) do(a) Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Énergie Environnement (CERI-EE) / Institut Mines-Télécom Nord Europe (IMT Nord Europe), Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/ Campus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **APROVADO** . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente
 DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI
Data: 20/03/2023 11:11:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI

Houve alteração do título para:
Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas a base de PVDF e compostos fotoativos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, dedico esse trabalho e toda a minha vida a Ele.

Agradeço aos meus familiares, por todo apoio e confiança ao meu trabalho. Obrigado mãe, obrigado pai e obrigado minha irmã.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, nossas conversas e discussões sempre foram essenciais para minha evolução e aprendizado. Graças a vocês pude entregar esse trabalho. Um agradecimento especial ao Bruno, Vagner, André e Giovana, por me ajudar com as correções desse texto, muito obrigado. Agradeço também a Bia, Vilson, e Victor, obrigado.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Deuber Lincon, são anos trabalhando juntos, sou um pesquisador graças a você, muito obrigado.

Agradeço a minha namorada, Vitória Alessi, pelo seu amor, pela sua paciência, pelas suas broncas, e por todo incentivo, muito obrigado.

Agradeço aos amigos do LOFF, sem as medidas elétricas esse trabalho não faria sentido algum.

Ao Thiago por realizar as medidas MEV nesse trabalho.

Ao Patrik e ao pessoal do LaCOM por realizarem as medidas FTIR.

Ao programa de pós-graduação POSMAT e a UNESP.

Agradeço ao CNPEM- LNNano– LMF pela fabricação dos eletrodos interdigitados, a FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro, pois sem estas instituições este trabalho não poderia ser realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com financiamento de bolsa de estudos pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 130214/2021-3.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos nº 2016/06288-4, nº 2022/07136-4 e nº 14/50869-6.

"As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade da autora e não necessariamente refletem a visão da FAPESP".

“Na presença de Deus e de Cristo Jesus, que há de julgar os vivos e os mortos por sua manifestação e por seu Reino, eu o exorto solenemente: pregue a palavra”

(2 Timóteo 4:1-2)

Silva, Pedro L. **Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas a base de PVDF e compostos fotoativos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos**. Dissertação de Mestrado (Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2023.

Resumo

Nesse trabalho foram produzidas nanofibras eletrofiadas constituídas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com derivados do éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM) e poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) com propriedades elétricas para utilização em dispositivo fotovoltaico orgânico (OPV). O PVDF oferece condições ideais para a produção de nanofibras através da técnica de eletrofiação, além disso, o PVDF em sua fase β possui propriedades ferroelétricas, sendo útil para reduzir a recombinação elétron-buraco na camada ativa do OPV, proporcionando uma melhora no desempenho do dispositivo. O PCBM é um composto orgânico da classe dos fulerenos, utilizado como receptor de elétrons, junto do P3HT, um polímero que possui propriedades fotoelétricas, formam a junção necessária para a produção de um OPV. Foram investigadas as propriedades das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF, por meio de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível determinar a morfologia das nanofibras eletrofiadas, assim como a quantidade de fibras e *beads*. Com a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi revelada as fases cristalinas do PVDF quando eletrofiado, assim como a presença do PCBM e P3HT. E por fim as características elétricas das nanofibras quando submetidas a medidas de corrente contínua, comprovaram a sensibilidade das nanofibras ao serem expostas a luz permitindo a sua aplicação como camada ativa em OPVs.

Palavras-chaves: Eletrofiação, Dispositivo Fotovoltaico Orgânico, Polímeros, Compostos Orgânicos.

Abstract

In this work, electrospun nanofibers consisting of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl Ester (PCBM) and poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) with properties electrical to use in an organic photovoltaic (OPV) device. The PVDF offers ideal conditions for the production of nanofibers through the electrospinning technique, in addition, the PVDF in its β phase has ferroelectric property, being useful to reduce the electron-hole recombination in the active layer of the OPV, improving the performance of the device. PCBM is the fullerene class, used as an electron acceptor, along with P3HT, a polymer that has photoelectric properties, forming the junction necessary for the production of OPV. The properties of pure PVDF, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF and P3HT:PCBM:PVDF electrospun nanofibers were investigated by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), determining the morphology, as well as the amount of fibers and beads. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy revealed the crystalline phases of PVDF when electrospun, as well as the presence of PCBM and P3HT. Finally, the electrical characteristics of nanofibers measured by direct current provided the sensitivity of nanofibers when exposed to light, allowing their application in OPVs.

Keywords: Electrospinning, Organic Photovoltaic Device, Polymers, Organic Compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de energia dos materiais, a) condutores, BV totalmente preenchida e sobrepondo a BC, de modo que possua elétrons em BC os tornando bons condutores, b) isolantes, BV totalmente preenchida com um espaçamento entre bandas (banda proibida ou gap) largo entre BV e BC, dificultando a passagem de elétrons, c) semicondutores, gap mais estreito, permitindo passagem de elétrons. E o nível de energia de Fermi (E_f), representado pela linha horizontal tracejada.	13
Figura 2. Classificação de materiais segundo sua condutividade.....	14
Figura 3. Esquema representativo da estrutura de monômeros e um polímero.....	15
Figura 4. Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger [33].	15
Figura 5. Representação geral da formação e transporte de elétrons e buracos pelo dispositivo. a) geração dos Éxcitons, b) difusão dos Éxcitons, c) dissociação de cargas, e por fim d) captura de cargas pelos eletrodos, adaptado de [50].	17
Figura 6. Representação dos níveis de energia eletrônica do P3HT e do PC ₆₀ BM, adaptado de [48]	18
Figura 7. Modelo esquemático de diferentes tipos arquitetura de dispositivos fotovoltaico: a) monocamada, b) bicamada, (c) heterojunção ideal e (d) heterojunção real.	19
Figura 8. Representação das cadeias de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) nas fases α , β e γ adaptado de [61].	20
Figura 9. Estrutura química típica de um fulereno e de um PCBM.	21
Figura 10. Estrutura química do poli (3-hexiltiofeno) (P3HT).	22
Figura 11. Modelo do sistema de eletrofição composto por: a) bomba de infusão, b) fonte de alta tensão e c) coletor rotativo e d) sistema de eletrofição real.	24
Figura 12. Representação de um IDE, 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μ m de largura (w), com 100 unidades de repetição intercaladas (a imagem não contém as 100 unidades).....	25
Figura 13. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Sigma a) 10 kV, b) 12 kV e c) 15 kV, a 0,5 mL/h e 15 cm.	30
Figura 14. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Sigma a) 0,5 mL/h, b) 1,0 mL/h e c) 1,5 mL/h, a 15 kV e 15 cm.....	31
Figura 15. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Sigma a) 5 cm, b) 10 cm, c) 15 cm e d) 20 cm, a 15 kV e 0,5 mL/h.....	33
Figura 16. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Arkema, 10 kV, 15 cm, 0,5 mL/h, 70% de umidade a temperatura ambiente.....	34
Figura 17. Nanofibras eletrofiadas de a) PCBM:PVDF, b) P3HT:PVDF e c) P3HT:PCBM:PVDF.	35
Figura 18. Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro (a-b), PCBM:PVDF (c-d), P3HT:PVDF (e-f) e P3HT:PCBM:PVDF (g-h) em 1000 x, 15000 x e as frequências de distribuição do diâmetro.	36
Figura 19. Espectros FTIR das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF de acordo com a transmitância.	38
Figura 20. Espectroscopia FTIR das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF de acordo com a absorbância.....	40
Figura 21. Espectro UV-Vis das soluções de PCBM:TOLUOL, P3HT:TOLUOL e P3HT:PCBM:TOLUOL	42
Figura 22. Espectro UV-Vis em diferentes quantidades das soluções de a) PCBM:TOLUOL, b) P3HT:TOLUOL e c) P3HT:PCBM:TOLUOL.	43
Figura 23. Espectro UV-Vis das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF.	44
Figura 24. Nanofibras eletrofiadas sobre o IDE.	44
Figura 25. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PVDF puro.....	45

Figura 26. Medidas obtidas através do aterramento do PVDF puro.	46
Figura 27. Medidas $I \times V$ de PVDF puro partindo de 0 V.	46
Figura 28. Condutividade elétrica das nanofibras de PVDF puro.	48
Figura 29. Esquerda. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PVDF puro no escuro e com a presença de luz. Direita. Condutividades respectivas das medidas realizadas no escuro, na luz e em seguida no escuro.	49
Figura 30. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PCBM:PVDF 1%.	50
Figura 31. Medidas $I \times V$ de PCBM:PVDF partindo de 0 V.	51
Figura 32. Condutividade das nanofibras de PCBM:PVDF.	52
Figura 33. Direita. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PCBM:PVDF no escuro e na presença de luz. Esquerda. Condutividades respectivas.	53
Figura 34. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de P3HT:PVDF 1% no escuro e na luz.	53
Figura 35. Condutividade das nanofibras de P3HT:PVDF no escuro e na luz.	54
Figura 36. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF 1%. no escuro e na luz.	55
Figura 37. Condutividade das nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF no escuro e na luz.	55
Figura 38. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de PVDF puro, mantidos em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.	57
Figura 39. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de PCBM:PVDF, mantidos em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.	58
Figura 40. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de P3HT:PVDF, mantidos em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.	59
Figura 41. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF, mantidos em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação de parâmetro para eletrofiação das nanofibras de PVDF Sigma.....	29
Tabela 2: Atribuições para transmitâncias no FTIR das nanofibras.....	39
Tabela 3: Formação de Fase β nas nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF.	40
Tabela 4: Condutividade das nanofibras de PVDF puro	48
Tabela 5: Condutividade das nanofibras de PCBM:PVDF.	51
Tabela 6: Condutividade das nanofibras de P3HT:PVDF	53
Tabela 7: Condutividade nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF	55

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	11
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
1.1. Semicondutores orgânicos	13
1.2. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos	16
1.2.1. Princípio de Funcionamento dos Dispositivos Fotovoltaicos	17
1.2.2. Arquitetura dos Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos.....	18
1.3. Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF)	20
1.4. Derivados do Éster Metílico do Ácido [6,6]-Fenil-C61-Butírico (PCBM)	21
1.5. Poli (3-Hexiltiofeno) (P3HT).....	22
1.6. Eletrofiação	23
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS	25
2.1. Materiais	25
2.1.1. Reagentes	25
2.1.2. Substrato.....	25
2.2. Produção de Nanofibras	26
2.3. Técnicas de Caracterização	26
2.3.1. Microscopia Óptica (MO)	27
2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
2.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	27
2.3.4. Espectroscopia UV – Visível (UV-Vis)	27
2.3.5. Medidas de Corrente Contínua (DC)	27
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1. Microscopia Ótica (MO).....	29
3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.4. Espectroscopia UV-Vis.....	42
3.5. Caracterização Elétrica em Corrente Contínua ($DC - I \times V$).....	44
3.6. Caracterização Elétrica em Corrente Contínua ($DC - I \times t$)	57
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO.....	61
CAPÍTULO 5 - PRÓXIMAS ETAPAS E PERSPECTIVAS	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vem ocorrendo um aumento na conscientização referente a importância da preservação do planeta, que pode ser alcançada através do desenvolvimento socioeconômico e sustentabilidade da população. De acordo com a AIE (Agência Internacional de Energia) por ano a demanda por energia no mundo aumenta em 2% [1]. Onde cerca de 65% do total de energia elétrica gerada baseia-se na utilização de combustíveis fósseis e outras fontes não renováveis [2].

Deste modo, a crescente necessidade de utilização de sensores e atuadores, de uma melhor integração em sistemas inovadores, assim como o melhoramento dos seus processos de produção tanto em termos econômicos como ecológicos, levaram a um crescente no uso de materiais inteligentes e funcionais [3–5].

Dentre essas inovações surgem os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (*organic photovoltaics* - OPVs) são formados com a junção de diferentes compostos orgânicos, sendo comum encontra-los organizados em camadas. Entre essas tem-se a camada ativa, na qual ficam os compostos responsáveis pelo efeito fotovoltaico, resposta elétrica ao receber estímulos luminosos, sendo um material doador e outro aceitador de elétrons.

Os OPVs passaram por diferentes arquiteturas ao longo dos anos, uma combinação muito estudada é o uso de politiofenos em adição dos derivados do fulerenos. Ao serem combinados apresentam eficiências maiores que 5% para conversão energética [6–8], antes desses, os OPVs produzidos a partir de compostos orgânicos possuíam uma eficiência menor a de 1% [9].

Materiais orgânicos recebem muita atenção devido a sua capacidade de produzir materiais com alta flexibilidade, baixo peso molecular comparado a outros materiais semicondutores, como exemplo o silício e devido a sua fácil processabilidade. Enquanto o silício precisa ser extraído, os materiais orgânicos podem ser produzidos em laboratório. Além de terem a capacidade de converter energia (*power conversion efficiency* - PCE), fator considerado necessário para torná-los produtos comercialmente atraentes[10].

Os materiais da camada ativa, onde ocorrem os processos de conversão fotoelétrica, devem possuir uma ordenação em nanoescala homogênea e bicontínua, porém a otimização morfológica é complexa [11,12]. Para isso, é necessária uma escolha rigorosa das técnicas de processamento utilizadas para a produção dos OPVs.

As técnicas de processamento interferem de modo considerável nas propriedades do OPV. Dentre elas, tem-se a eletrofiação, técnica que permite a fabricação de nanofibras

orientadas ou aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional, com área superficial até 10^3 vezes maior quando comparadas com microfibras [13]. Além disso, a eletrofiação permite a produção de nanofibras porosas, permite a junção de outros materiais em sua estrutura [14–17].

Outras propriedades, tais como no transporte de carga, condutividade térmica, capacidade de absorção molecular podem ser significativamente melhoradas quando comparadas com a produção de filmes finos, membranas ou materiais à base de fibras macroscópicas [18].

A grande melhoria na eficiência de conversão de energia nesses dispositivos confirma a importância no formato das macromoléculas utilizadas. Modelos inovadores devem ser sinergicamente promovidos pelo desenvolvimento de uma arquitetura bem definida, que leva em consideração o arranjo supramolecular do polímero e a nanoestruturação da camada ativa para obter OPVs de alto desempenho elétrico [12,19].

Esta alteração na arquitetura do dispositivo leva ao aumento na densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), no fator de preenchimento (FF) e nos valores de PCE [20], sendo esses alguns dos principais parâmetros das células fotovoltaicas, tendo importância significativa nas propriedades fotovoltaicas do dispositivo.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Semicondutores orgânicos

Entende-se que os sólidos são constituídos por um aglomerado de átomos. Os átomos possuem diferentes níveis de energia e cada um deles podem ser preenchidos por elétrons. Esses níveis recebem o nome de bandas de energia, sua forma e largura dependem do tipo de átomo envolvido e de sua distância de equilíbrio [21–23], descrito pela teoria das bandas. Os materiais podem ser classificados em categorias de acordo com a sua condutividade: isolantes, semicondutores ou condutores.

Os elétrons preenchem as bandas de energia do átomo a partir do menor nível de energia, assim o maior nível de energia possível de ser ocupado pelos elétrons recebe o nome de nível de energia de Fermi (EF). Dessa forma, existem bandas de energia abaixo da EF e acima dela.

Dentre as bandas de energia, duas possuem maior relevância, a banda de valência (BV), onde estão os elétrons de valência e que detêm o maior estado de energia e a banda de condução (BC), não possui elétrons, constituindo um nível eletrônico vazio com menor nível de energia [21–24].

Uma outra nomenclatura comum encontrada na literatura refere-se as extremidades da BV e BC, são o maior nível de energia presente na banda de valência (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) e menor nível de energia para a banda de condução (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*).

O intervalo de energia entre HOMO e LUMO recebe o nome de lacuna de energia “gap” ou banda proibida (*bandgap*), como demonstrado no esquema da Figura 1. Esse espaço não é ocupado por elétrons e a energia necessária para que um elétron passe de uma banda para outra permite a classificação do material como isolante, semicondutor ou condutor [25].

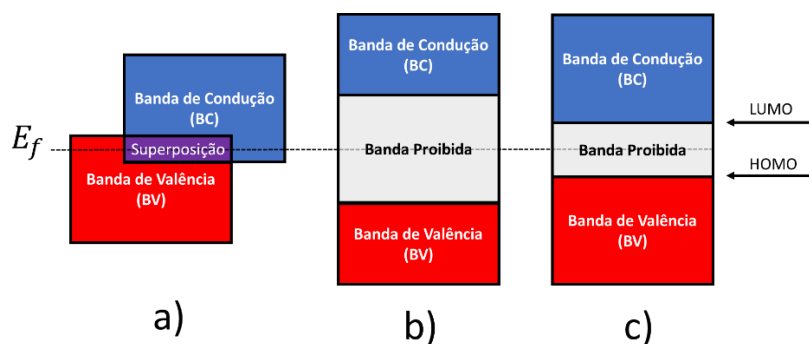


Figura 1. Diagrama de energia dos materiais, a) condutores, BV totalmente preenchida e sobrepondo a BC, de modo que possa ter elétrons em BC os tornando bons condutores, b) isolantes, BV

totalmente preenchida com um espaçamento entre bandas (banda proibida ou gap) largo entre BV e BC, dificultando a passagem de elétrons, c) semicondutores, gap mais estreito, permitindo passagem de elétrons. E o nível de energia de Fermi (E_f), representado pela linha horizontal tracejada.

A capacidade de um material em transportar cargas é determinado pela sua condutividade σ , sendo o inverso da resistividade ρ ($\sigma = \frac{1}{\rho}$), dada em Siemens por centímetro ($1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Na Figura 2 tem-se os intervalos de condutividade em que os materiais são classificados.

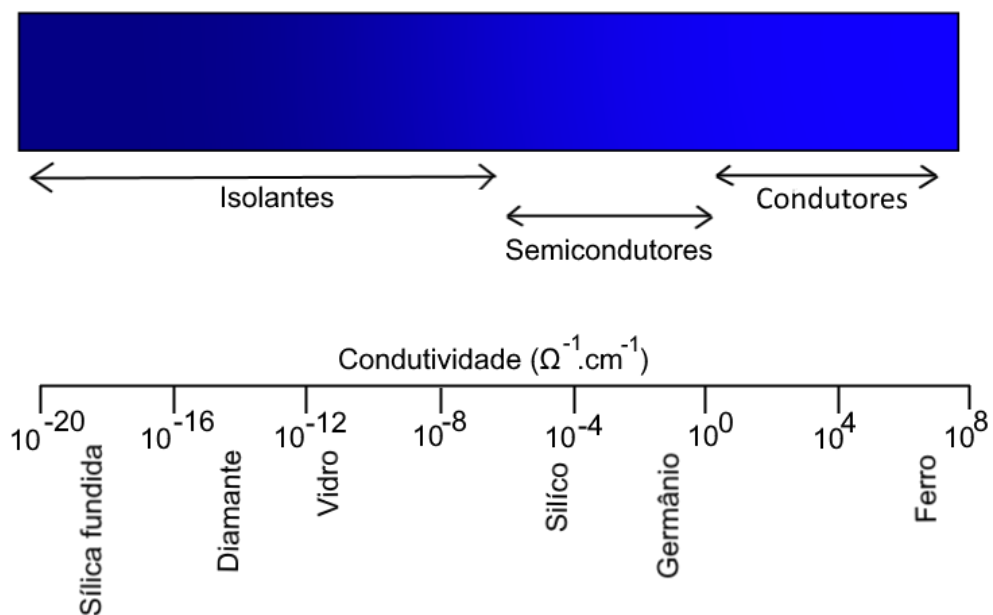


Figura 2. Classificação de materiais segundo sua condutividade.

Para os condutores Figura 1.a, a energia necessária para a transferência de elétrons é praticamente desprezível, considera um processo espontâneo, onde a interação entre os átomos recebe o nome de mar de elétrons pela facilidade de transferência de elétrons [25]. Os materiais isolantes possuem a maior resistência na passagem de elétrons, resultando em uma menor condutividade. E por fim, os semicondutores são similares aos isolantes, porém possuem um *bandgap* menor, o que permite a passagem de corrente por certas condições [26].

Dentre os materiais isolantes podemos destacar os polímeros, macromoléculas formadas por unidades repetitivas, os meros, ligadas por ligações covalentes, representado na Figura 3. No geral são classificados como isolante, com condutividade inferior a $10^{-6} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ [27]. Ao serem submetidos a determinados processos, em especial a dopagem, é possível facilitar a passagem de elétrons entre as bandas de valência e condução, permitindo

que o material obtenha condutividades maiores quando comparados aos polímeros não dopados, tendo um comportamento similar ao de um semicondutor [28–31].

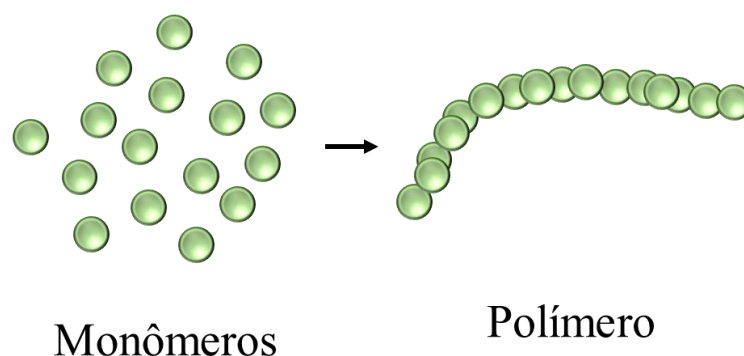


Figura 3. Esquema representativo da estrutura de monômeros e um polímero.

Em 1862 ocorreram os primeiros relatos sobre os polímeros condutores, com a sintetização via eletroquímica da poli (anilina) (PAni) [21,32]. Mas só no final da década de 1970, os pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger (Figura 4) [33] conseguiram um avanço significativo dos estudos das características elétrica dos polímeros ao descobrirem as propriedades semicondutoras do polieacetileno (PAC).



Figura 4. Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger [33].

Eles verificaram a possibilidade de tratar o material com o ácido ou a base de Lewis, dessa forma foi possível aumentar a condutividade do polímero em até 13 ordens de grandeza [32]. Esse método consiste na adição e na remoção de elétrons da cadeia polimérica e recebeu o nome de “dopagem” [34,35].

Assim, é possível separar os polímeros condutores em dois grande grupos, sendo eles os polímeros condutores do tipo extrínseco e do tipo intrínseco. Para produzir o tipo extrínseco, basta inserir um átomo na cadeia polimérica do material. De acordo com o tipo de átomo utilizado podem ser formados polímeros condutores doadores ou aceptadores de elétrons.

Dessa forma, se caso o átomo inserido for pertencente a um agente oxidante, ou seja, possua menos elétrons de valência em relação ao polímero, os elétrons da BV do polímero são retirados e em seus lugares são formados os buracos, o material será um semiconductor extrínseco do tipo p, um aceitador de elétrons.

Para a formação de um semiconductor extrínseco do tipo n, ou seja, doador de elétrons, é inserido um agente redutor na cadeia polimérica, que possua mais elétrons em sua BC; dessa forma, o átomo acrescentado acaba por transferir elétrons para a BC do semiconductor [34,36].

No caso dos polímeros condutores intrínsecos, o polímero torna-se um condutor, ou seja, possui condutividade sem a necessidade da adição de um elemento externo. Esse tipo de polímero possui em sua cadeia um sistema π conjugado, isto é, a alternância de ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π), intitulados como polímeros conjugados.

Quando o polímero conjugado possui uma cadeia longa o suficiente, ocorre sobreposição dos orbitais atômicos, possibilitando interação entre eles e criando os orbitais ligantes (π) e anti-ligantes (π^*). Estes dão origem as bandas de energia, culminando na teoria de bandas com a formação das bandas BV e BC [21,32,37,38]. Para os polímeros intrínsecos, o processo de dopagem é utilizado para remover ou adicionar elétrons das ligações π , permitindo a passagem de elétrons (ou buracos) pela cadeia polimérica [39].

1.2. Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Os OPVs são diodos semicondutores produzidos a partir da combinação de materiais orgânicos, doadores e aceitadores de elétrons. Os OPVs possuem a capacidade de absorver fótons (energia luminosa) para gerar corrente elétrica, por meio do efeito fotovoltaico[40]. Além disso, possuem potencial para ser uma fonte de energia sustentável e econômica, atraindo a atenção de pesquisadores por todo o mundo [41–43].

A estrutura comum de um OPV consiste de uma camada ativa, revestida por um substrato transparente, que permite a passagem de luz, sendo comum o uso de vidro com uma camada fina de óxido de índio estanho (ITO), possui o papel de um terminal anodo, ao acrescentar um terminal catodo na extremidade do dispositivo, é possível realizar a coleta dos portadores de cargas gerados, ou seja, auxiliar no transporte de corrente [44,45].

A camada ativa pode ser formada pelos polímeros condutores, sendo um do tipo p (doador) e um do tipo n (aceitador). O tipo de arquitetura utilizada para formação da camada ativa interfere de modo significativo. Além disso, os materiais utilizados são ainda mais determinantes no que se refere o comportamento elétrico dos dispositivos, sendo dois materiais

orgânicos muito estudados o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) PCBM [46].

1.2.1. Princípio de Funcionamento dos Dispositivos Fotovoltaicos

Os OPVs são capazes de absorver a energia de fótons e transformá-las em carga elétrica. Para isso, uma sequência de mecanismos ocorre dentro do dispositivo, como representado na Figura 5. Primeiro são incididos os fótons, esses são absorvidos, e geram éxcitons, constituído pelo par elétron buraco, onde o elétron é promovido para o nível HOMO, enquanto o buraco (vacância) vai para o nível LUMO [47–49], explicitado na Figura 5.a.

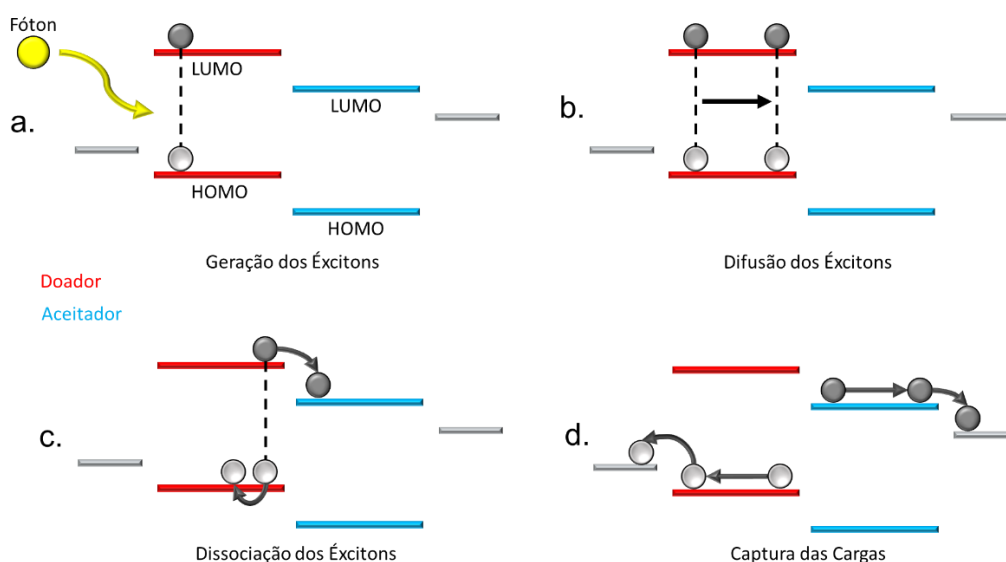


Figura 5. Representação geral da formação e transporte de elétrons e buracos pelo dispositivo. a) geração dos Éxcitons, b) difusão dos Éxcitons, c) dissociação de cargas, e por fim d) captura de cargas pelos eletrodos, adaptado de [50].

Em seguida para ser difundido pelo dispositivo (Figura 5.b), os éxcitons sofrem propagação pelo material através de recombinações. O éxciton precisa alcançar a interface dos materiais receptores e doadores para ocorrer a dissociação entre o elétron e o buraco. Contudo, esse processo precisa ocorrer rápido o suficiente para que não ocorra a recombinação, isto é, para que o éxciton não volte ao seu estado original [51].

O próximo passo é a dissociação do éxciton, o mesmo estando na camada ativa ele é submetido a processos de dissociação. O material do tipo p captura o elétron enquanto o material do tipo n captura o buraco, apresentado na Figura 5.c. A dissociação depende de forma significativa dos materiais da camada ativa do dispositivo e por sua arquitetura (essa será melhor abordada em 1.2.2). Contudo, para que esse processo seja bem sucedido, é necessário

que os níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais da heterojunção p-n sejam diferentes entre si.

Os materiais P3HT (tipo n, doador de elétrons) e o PCBM (tipo p, aceitador de elétrons) são uma excelente escolha para compor a camada ativa, pois combinados abrangem a faixa de 380 a 670 nm de absorção, o que significa que os fótons com energia entre 2,0 e 3,3 eV podem ser absorvidos pela camada ativa, podendo formar os éxcitons, como demonstrado na Figura 6. Os portadores de carga vão migrar para níveis de menor energia, o portador negativo será transportada através do LUMO do PCBM e o portador positivo será transportada através do HOMO do P3HT [48,52]. Por fim, os elétrons e buracos são capturados pelos eletrodos, Figura 5.d. de forma a manter o equilíbrio.

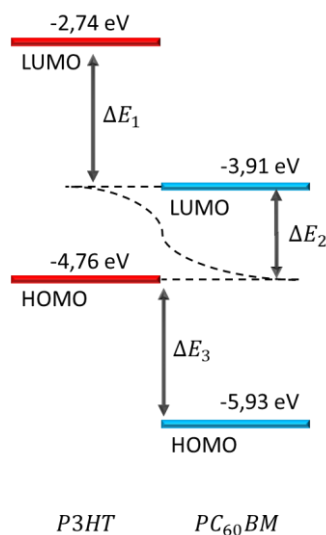


Figura 6. Representação dos níveis de energia eletrônica do P3HT e do PC₆₀BM, adaptado de [48]

1.2.2. Arquitetura dos Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos

Os OPVs podem possuir diferentes arquiteturas de acordo com a disposição dos materiais na camada ativa. Dentre elas há os dispositivos de monocamada, representado na Figura 7.a, foi o primeiro modelo que surgiu para uma célula fotovoltaica. Esse tipo de arquitetura tem o seu rendimento comprometido pelo transporte dos elétrons e buracos ocorrerem na mesma camada, aumentando a probabilidade de recombinação entre eles [2]. Além disso, o campo elétrico gerado pelos eletrodos não é suficiente para dissociar completamente os pólarons (elétron e buraco) dos éxcitons fotogerados [53].

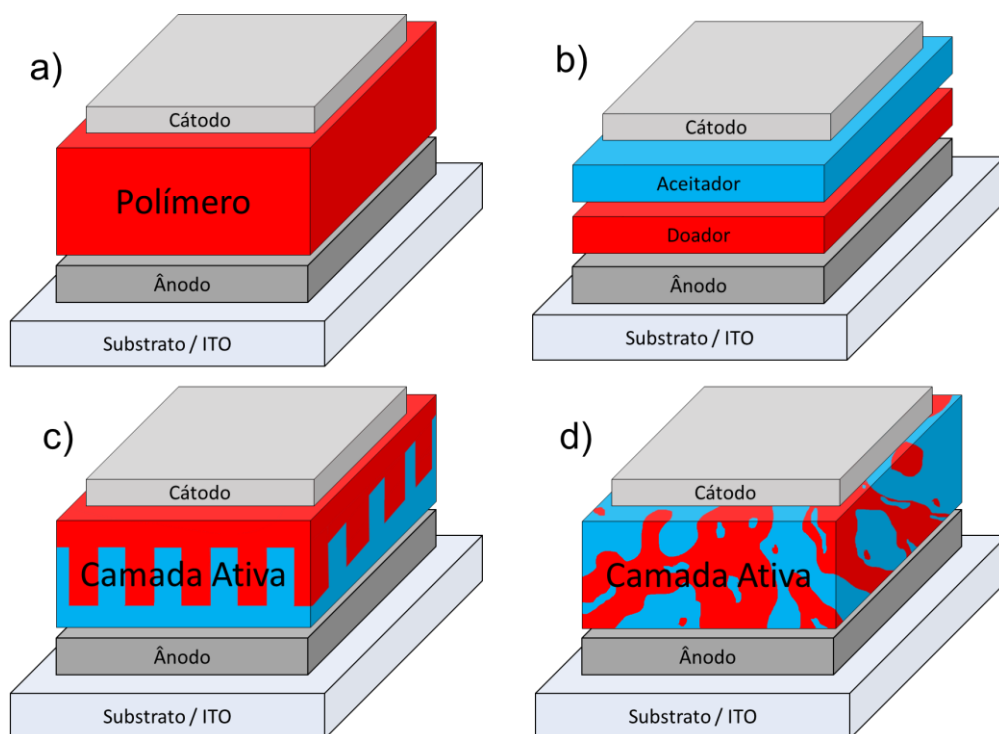


Figura 7. Modelo esquemático de diferentes tipos arquitetura de dispositivos fotovoltaico: a) monocamada, b) bicamada, (c) heterojunção ideal e (d) heterojunção real.

Outra arquitetura dos dispositivos fotovoltaicos é a de bicamada (Figura 7.b). O princípio é utilizar dois materiais com diferentes valores de afinidades eletrônica e potencial de ionização na camada fotossensível, isso facilita a dissociação do éxciton. Nessa configuração, o elétron vai migrar para o material que possui maior eletroafinidade e o buraco para o material que possui menor potencial de ionização [54].

Contudo, esse tipo de célula tem em sua estrutura uma grande desvantagem, suas camadas são espessas demais, permitindo que os éxcitons gerados a partir das camadas recombinem antes de ser transportado para o outro material [2]. Além disso, a camada ativa deve garantir que a separação de fases entre o doador e o aceitador seja comparável ao comprimento necessário para dissociação do éxciton [50].

Para aumentar a interação entre os materiais da camada ativa, o doador e o aceitador são misturados e processados juntos, surgindo assim o conceito de heterojunção de volume (*bulk heterojunction – BHJ*), representado na Figura 7.c. É preciso calcular a proporção ideal entre os materiais para maximizar a eficiência do dispositivo.

Os cálculos de proporção ideal foram realizados e explicados por Amorim em [55]. Contudo, considerando um cenário real onde a disposição dos polímeros dentro da camada acontece de forma aleatória, temos como resultado uma mistura não ideal, como representado na Figura 7.d.

1.3. Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF)

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), foi polimerizado pela primeira vez em 1948 e tem sido extensivamente estudado devido suas propriedades elétricas e ópticas particulares, bem como por sua alta flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química a uma variedade de materiais (como ácidos, bases, solventes orgânicos, graxas e gorduras), além de sua excelente resistência mecânica e estabilidade à radiação UV [6,56,57].

Alterações na orientação da estrutura do PVDF permitem sua aplicação em uma ampla variedade de dispositivos, com ênfase em sensores e em OPVs. Como exemplo um dos maiores desafios na criação de OPVs é devido a sua degradação pela influência de umidade e oxigênio, o PVDF pode ser usado como um agente protetor, ao revestir os materiais da camada ativa [58].

Os métodos mais usados para sua polimerização envolvem sistemas de iniciação via radical livre em emulsão ou suspensão [59], podendo gerar três fases cristalinas principais, as fases α , β e γ , das quais as fases β e γ são consideradas piezo-, piro- e ferroelétricas. A Figura 8 apresenta uma representação conformacional das cadeias de PVDF nas fases α , β e γ . O PVDF pode cristalizar em uma fase piezoelétrica se um campo elétrico estiver presente durante o processo de cristalização [60].

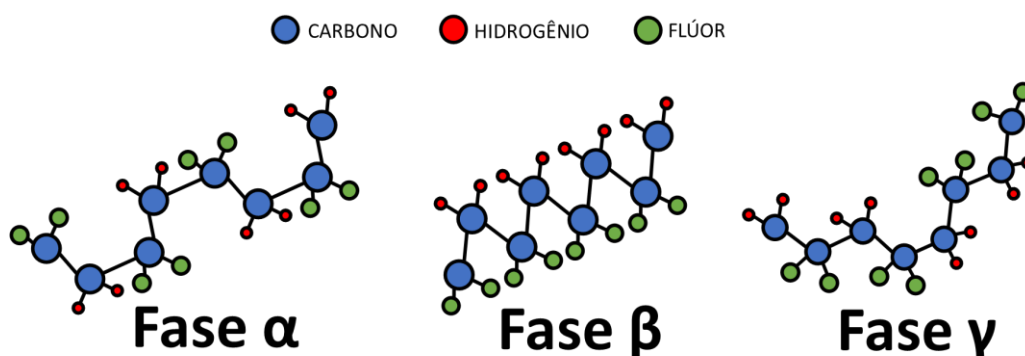


Figura 8. Representação das cadeias de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) nas fases α , β e γ adaptado de [61].

As fases do PVDF diferem pelas conformações da cadeia; a fase β é altamente polar quando comparadas com as outras duas fases, os monômeros são organizados de forma alternada, isto é, os átomos de hidrogênio ficam distribuídos na direção oposta dos átomos de flúor, dando ao material propriedades piezo-, piro- e ferroelétricas superiores as outras fases [62,63].

Os polímeros ferroelétricos são particularmente usados para transporte e armazenamento de cargas. O campo elétrico interno da fase β (por possuir propriedades ferroelétricas), reduz a recombinação de elétrons e buracos pela dissociação de elétrons únicos, melhorando o desempenho do dispositivo [64]. Para OPVs o uso de materiais com propriedades ferroelétricas é extremamente vantajoso para o aumento da eficiência. Além de aumentar sua resistência aos efeitos de degradação a luz solar [65].

Nanofibras de PVDF obtidas por eletrofiação são compostas predominantemente por fase β [66], com o eixo das cadeias preferencialmente orientado ao longo das nanofibras. A transição de fase α para a fase β pode ser causada pela elongação sofrida pelas nanofibras ao serem estiradas entre a agulha e o anteparo [67,68]. Quando o PVDF é processado de maneira apropriada torna-se flexível e translúcido [69].

1.4. Derivados do Éster Metílico do Ácido [6,6]-Fenil-C₆₁-Butírico (PCBM)

O PCBM é um composto orgânico pertencente a classe dos fulerenos, ele é derivado do éster metílico do ácido [6,6] -fenil-C₆₁-butírico, sendo um ótimo aceitador de elétrons. Quando comparado com os fulerenos (C₆₀) o PCBM possui vantagens devido à sua solubilidade em solventes orgânicos, como clorobenzeno e clorofórmio [70]. A Figura 9 mostra a estrutura típica de um fulereno e de um PCBM.

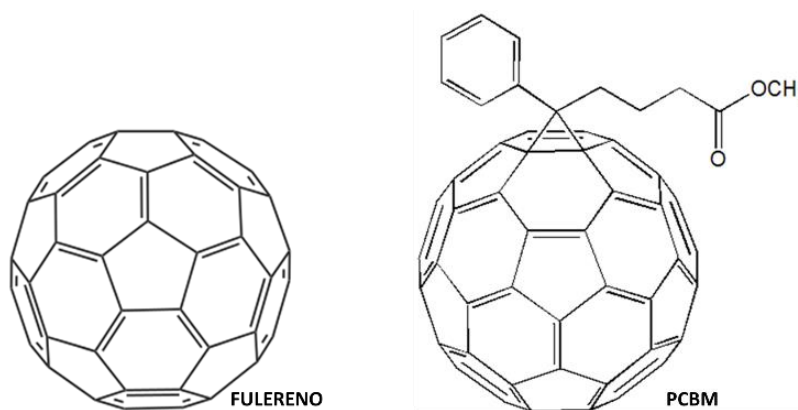


Figura 9.. Estrutura química típica de um fulereno e de um PCBM.

O PCBM é um material amplamente utilizado em dispositivos fotovoltaicos, sendo consenso entre os pesquisadores que o uso destes compostos foi essencial na expansão dos OPVs como fonte renovável de energia elétrica [51,71], devido a sua alta afinidade e mobilidade eletrônica, sendo um excelente aceitador de elétrons em OPVs. O PCBM é um dos materiais mais estudados durante a última década em combinação com o P3HT [70,72].

A transferência fotoinduzida de elétrons de polímeros p-conjugados para o PCBM cria um estado de separação de cargas de longa duração [73]. Programas intensivos de pesquisa em todo o mundo [74], têm focado na síntese de novos derivados de fulerenos, com as mais diversas ramificações, que possam ser usados como aceitadores de elétrons em OPVs.

Uma justificativa plausível para esse número elevado de pesquisas em cima do PCBM é devido a suas características como um aceitador de elétrons, além das suas excelentes capacidades como semicondutor [46]. Antes do PCBM as células solares possuíam eficiência de 1%, com a sua utilização ocorreu um salto para 2,9% [9], alcançando uma eficiência de 11,7% em 2016 [75]. Porém, esses valores só foram possíveis devido a sua compatibilidade com o P3HT.

1.5. Poli (3-Hexiltiofeno) (P3HT)

O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), representado na Figura 10, é um derivado alquilado do politiofeno, e é um semicondutor do tipo-p [37]. O primeiro relato da sua sintetização ocorre em 2002 [76], surgiu como um excelente material doador de elétrons. O P3HT foi utilizado como um substituto do poli(fenileno vinileno) (PPV), devido a sua capacidade de melhorar os parâmetros dos OPVs. A ascensão do uso do P3HT foi devido ao seu baixo valor de *bandgap* e alta mobilidade de buracos. Apresentando bons resultados quando combinado ao PCBM [77]. Isso tudo possibilitou o aumento de eficiência das células solares orgânicas para valores até então inéditos de 2,9% [9,78].

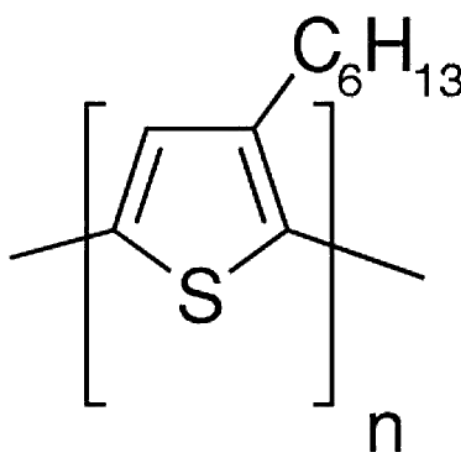


Figura 10. Estrutura química do poli (3-hexiltiofeno) (P3HT).

Como doador de elétrons o P3HT pode ser considerado um dos materiais mais promissores, sendo utilizado em conjunto com uma ampla variedade de materiais, em especial

os fulerenos como PCBM e o phenyl-C71-butyric acid methyl ester (PC71BM) and a fullerene indene-C60 bisadduct (ICBA) [78]. Quando a luz é incidida seus elétrons são transportados para o material aceitador, e a lacuna permanece no doador. Como consequência ocorre o transporte de elétrons e buracos para os eletrodos [79].

O P3HT possui a vantagem de possuir uma estrutura simples, permite ser facilmente sintetizado em grande escala, como consequência tornou-se um dos polímeros doadores de maior acessibilidade no mercado [80,81]. Junto do PCBM liderou e permitiu durante um tempo considerável um avanço significativo nas pesquisas de OPVs [9,82,83].

1.6. Eletrofiação

A eletrofiação trata-se de uma técnica de processamento simples e versátil que consiste na deposição de fibras poliméricas em uma placa coletora ao ser aplicada uma força eletrostática, através da introdução de uma solução polimérica ou de um polímero fundido em um campo elétrico, obtém-se fibras na escala de 20 a 500 nm [68,84–86].

Essa técnica foi observada pela primeira vez em 1897 por Rayleigh e patenteado por Formhals em 1934, descrevendo a montagem experimental do processo para a produção dos filamentos de polímero usando uma força eletrostática [87]. A Figura 11 apresenta o modelo do sistema montado em nosso laboratório.

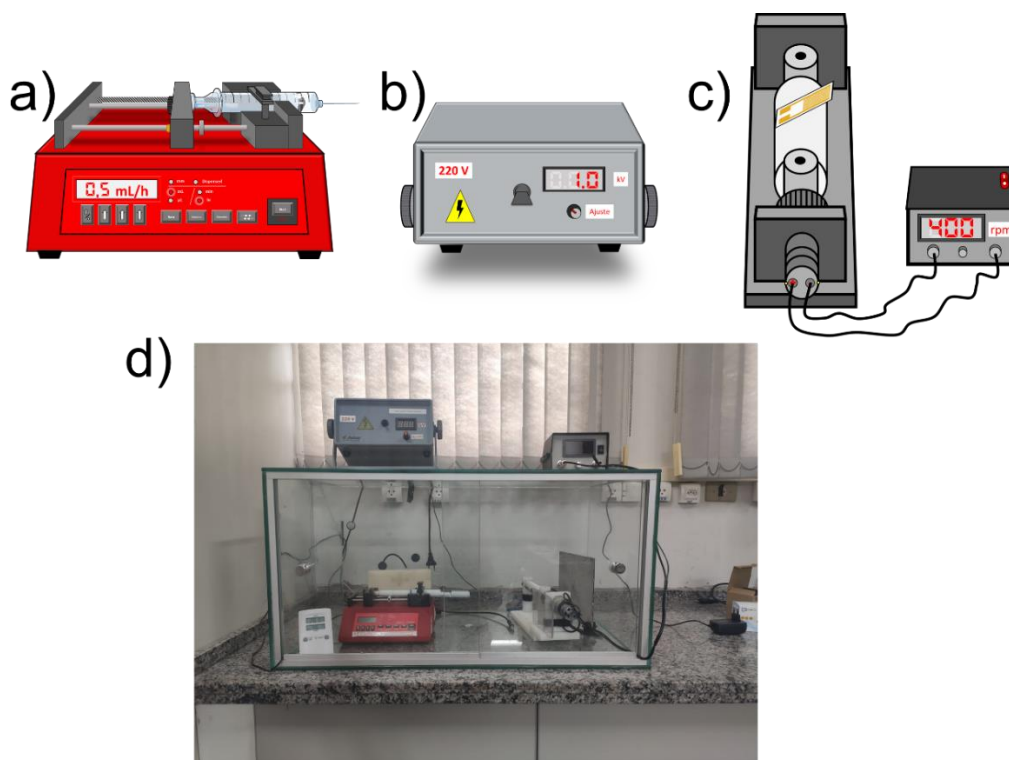


Figura 11. Modelo do sistema de eletrofiação composto por: a) bomba de infusão, b) fonte de alta tensão e c) coletor rotativo e d) sistema de eletrofiação real.

No processo de eletrofiação, um eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão e a uma solução polimérica contida em um tubo capilar, esta solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor.

Quando as forças eletrostáticas são suficientes para superar a tensão superficial, o cone de Taylor é rompido em um jato sujeito a uma variedade de forças, tais como força de Coulomb, força elétrica imposta pelo campo elétrico externo, força viscoelástica, força de tensão superficial e força gravitacional. Durante a trajetória deste jato, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, formando as nanofibras, que são depositadas sobre o coletor (superfície metálica com aterramento) [88–90].

As nanofibras obtidas pela eletrofiação possuem a vantagem de terem área superficial extremamente elevada, quando comparadas a filmes finos [37,91]. Para a obtenção de nanofibras em escala nanométrica é necessário o controle de diversos parâmetros, tais como: parâmetros da solução (viscosidade, tensão superficial e condutividade), parâmetros do processo (tensão elétrica aplicada, vazão da bomba de infusão, tipo de coletor e distância coletor-agulha) [92], e parâmetros do ambiente (umidade, tipo de atmosfera, pressão) [89]. Os parâmetros da solução são os que apresentam influência mais significativa no processo e na morfologia das fibras [92].

Os parâmetros de processamento durante a técnica são: vazão da solução, distância do alvo coletor, tensão aplicada e diâmetro da agulha [88]. O ajuste destes parâmetros é também essencial para se obter nanofibras com as morfologias e diâmetros desejados [89], além de outras características morfológicas como a formação de *beads* [93].

A técnica de eletrofiação é utilizada no processamento de materiais para aplicação em diversas áreas, tais como medicina, engenharia têxtil, filtração, sensores e até roupas de proteção solar [22,87,94]. Quando utilizada na produção de dispositivos fotovoltaicos, ela pode apresentar uma resposta particularmente interessante e positiva, por ser capaz de encurtar o caminho dos elétrons e aumentando a eficiência do transporte de cargas [95,96].

A técnica de eletrofiação abre a possibilidade de associar as propriedades específicas dos polímeros condutores, especialmente a baixa resistividade elétrica, com a estrutura de nanofibras, como o diâmetro nanométrico das fibras, elevada área de superfície, alta porosidade e a flexibilidade estrutural [97].

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Reagentes

Nesse trabalho utilizou-se Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) - Arkema Kynar PVDF 761/Fluoreto de Polivinilideno resina, adquirido pela Arkema e PVDF da Sigma-Aldrich adquirido pela Sigma-Aldrich, cada um possui um peso molecular diferente, o que permitiu uma comparação entre nanofibras obtidas. O éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PC₆₁BM) foi adquirido comercialmente com a empresa Merck, em parceria com o Dr. Roger Hiorns da *Universite de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)* - França. O polímero Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl) (P3HT) regiorregular (massa molar média 20.000 ~ 45.000) foi adquirido com a empresa Sigma Aldrich. Os solventes utilizados foram o N.N – Dimetilformamida (DMF) e o Tolueno (Toluol) ambos da marca Synth.

2.1.2. Substrato

A deposição das nanofibras foram feitas em três diferentes substratos de acordo com a caracterização. Para a análise morfológica foi utilizado uma folha de alumínio 10 x 10 cm e uma lâmina de vidro. A lâmina também foi necessária para as caracterizações óticas. Enquanto para as caracterizações elétricas utilizou-se eletrodos interdigitados de ouro IDEs (*Interdigitated Electrodes*), representado na Figura 12, foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e filmes finos (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no centro Nacional de Pesquisa em energia e Materiais (CNPEM).

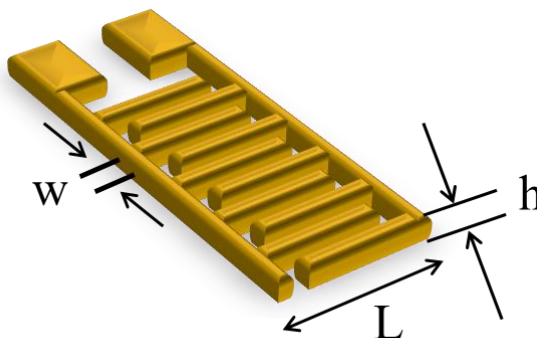


Figura 12. Representação de um IDE, 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w), com 100 unidades de repetição intercaladas (a imagem não contém as 100 unidades).

2.2. Produção de Nanofibras

Para realizar a eletrofiação foi montado um sistema utilizando uma bomba de infusão (New Era Pump System), uma seringa de 3 mL, agulhas de 0,55 mm e 1,60 mm de diâmetro, utilizou-se uma fonte de alta tensão com corrente contínua de até 30 kV, obtida da empresa Faíscas Eletrônica de Alta Tensão, coletor rotativo, presente na Figura 11.

O PVDF das marcas Arkema e Sigma foram diluídos em DMF com uma proporção de 1 g de PVDF para 6 mL de DMF, utilizando um agitador magnético a solução foi colocada em agitação à 70 °C durante 2 horas. Sendo feito um estudo para determinar os melhores parâmetros para eletrofiação das nanofibras, variando a tensão aplicada (10, 12 e 15 kV), a vazão (0,5; 1,0 e 1,5 mL/h) e a distância entre a agulha e o coletor (5, 10, 15 e 20 cm). Uma vez encontrado o melhor PVDF e os melhores parâmetros realizou-se a mistura com as soluções de PCBM e P3HT.

A solução de PCBM foi diluída em proporção de 10 mg de PCBM para 1 mL de Toluol, em ultrassom durante 30 minutos. Por fim, a solução de P3HT foi diluída em proporção de 1 mg de P3HT para 1 mL de Toluol, foi colocada em agitação magnética por 10 minutos à 50 °C, e 110 minutos em agitação a temperatura ambiente totalizando 2 horas. Estando todas as soluções feitas, foi adicionado PCBM e P3HT na solução de PVDF, assim o estudo foi feito com quatro soluções diferentes, sendo elas de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF. As soluções mistas foram realizadas em agitação magnética durante 2 hora, em uma proporção de 1% em massa do PVDF em relação ao polímero condutor (exemplo, em 100 w de PVDF 1 w de PCBM).

Para a produção das nanofibras, a seringa foi acoplada a bomba de infusão, com vazão fixada em 0,5 mL/h, e agulha acoplada a saída positiva de fonte de alta tensão com alimentação de 10 kV. Enquanto a saída negativa (aterramento), foi acoplada ao coletor rotativo. Dessa forma é gerado o campo eletromagnético necessário para ejetar o material da seringa para o coletor formando as nanofibras. Nesse trabalho foi realizado um estudo de três etapas em que foram variadas a tensão, a distância agulha e coletor e a rotação do coletor. Esses parâmetros são melhores abordados em 3.1 Microscopia Ótica (MO).

2.3. Técnicas de Caracterização

A caracterização é uma das etapas fundamentais no estudo dos materiais poliméricos. Nesse item serão abordadas as técnicas utilizadas para caracterizar as nanofibras eletrofiadas de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF.

2.3.1. Microscopia Óptica (MO)

A morfologia das nanofibras de PVDF puro (das marcas Arkema e Sigma, em diferentes parâmetros), PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF obtidas foram avaliadas através de um Microscópio Ótico trinocular da Opton (código: TNB-01T-INF-LED), com três lentes com ampliação de 10x, 40x e 100x. As imagens foram feitas com o auxílio de uma câmera para microscópio – Digital (CMOS 1.3 MP - TA-0124-A).

2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF obtidas foram avaliadas com maior rigor através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Carl Zeiss modelo EVO LS15 equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. A partir das imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas foi calculado o diâmetro médio das fibras, utilizando-se o *software* livre *ImageJ*.

2.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi feita no espectrofotômetro FTIR Frontier (Perkin Elmer, EUA) equipado com módulo de reflexão total atenuada (ATR) de diamante, do Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), da UNESP-FCT, campus Presidente Prudente. As medidas foram feitas à resolução de $0,5\text{ cm}^{-1}$, 128 *scans* e intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

2.3.4. Espectroscopia UV – Visível (UV-Vis)

As medidas de caracterização óptica foram realizadas por meio do espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis, do Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos (LOFF), da UNESP-FCT, campus Presidente Prudente. O espectro gerado da absorção de ondas eletromagnéticas de 200 a 800 nm emitidas sobre o material depositado nas lâminas de vidro.

2.3.5. Medidas de Corrente Contínua (DC)

As medidas de corrente contínua (DC) permitiram o estudo das propriedades elétricas dos materiais, para realizar as medidas as nanofibras foram depositadas no IDE e utilizando uma fonte de tensão Keysight B2901A. sendo possível determinar tanto sua resposta

de corrente elétrica de acordo com a tensão aplicada ($I \times V$) e ao ser exposta a luz solar. Foi utilizado o simulador solar Oriel VERASOL, AM 1,5 e potência 100 mW/cm².

Para realizar as medidas de corrente por tensão ($I \times V$) foi aplicado uma tensão de -5 V á -5 V, com intervalos de 0,5 V, e foi registrada a amperagem gerada para cada tensão. As medidas foram feitas também com luz. Além disso, foi realizado um estudo da resposta do dispositivo com o passar do tempo, as medidas foram refeitas com o passar dos dias, sendo no dia primeiro, quinto, décimo, décimo quinto, vigésimo e trigésimo dia.

As medidas de corrente por tempo ($I \times t$) foram realizadas com a incidência de pulsos de luz. Inicialmente foi aplicado ao dispositivo a tensão de 0 V para realizar o aterramento, em seguida foi submetido a tensão de 0 V e 5 V. Inicialmente o dispositivo foi mantido no escuro, após 5 minutos o simulador solar foi ligado e desligado em ciclos de 1 minuto, com e sem luz.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização morfológica e elétrica das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF eletrofiadas. As técnicas utilizadas foram de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas elétricas de corrente contínua (DC) sendo corrente por tensão ($I \times V$) e corrente por tempo ($I \times t$), ambas com o uso do simulador solar.

3.1. Microscopia Ótica (MO)

As características das nanofibras interferem de maneira considerável nas propriedades do dispositivo, sendo necessário encontrar os melhores parâmetros para a produção das nanofibras. Assim, o estudo começa com a busca dos melhores parâmetros para eletrofiação do PVDF puro.

Os parâmetros em que o material é eletrofiado influenciam em suas propriedades. A viscosidade do material é consequência da concentração entre solvente e soluto, enquanto a tensão aplicada para a eletrofiação influencia no campo elétrico gerado entre a agulha e o coletor [98,99]. Além desses, a distância entre a agulha e o coletor, junto com a vazão de material interferem na morfologia final das fibras. Ainda mais, as nanofibras também sofrem influência dos parâmetros ambientais, como a temperatura e a umidade relativa do ar [99].

A princípio foi feito o estudo com o PVDF da marca “Sigma” e em seguida para o da marca “Arkema”, sendo realizada a produção das nanofibras variando alguns parâmetros de acordo com a Tabela 1: tensão aplicada, vazão da bomba de infusão e distância entre agulha e coletor. O estudo foi feito em três etapas, a primeira etapa tinha como objetivo encontrar o melhor parâmetro de tensão, a segunda vazão e por fim na terceira etapa encontrar a melhor distância entre agulha e coletor.

Tabela 1: Variação de parâmetro para eletrofiação das nanofibras de PVDF Sigma

Tensão	Vazão	Distância
10 kV	0,5 mL/h	15 cm
12 kV		
15 kV		
15 kV	0,5 mL/h	15 cm
	1,0 mL/h	
	1,5 mL/h	
15 kV	0,5 mL/h	5 cm
		10 cm
		15 cm
		20 cm

Optou-se por iniciar o estudo com a variação de tensão aplicada, mantendo os parâmetros fixos de vazão 0,5 mL/h, distância de 15 cm e rotação de 400 rpm. Os parâmetros de ambiente em 22 °C e umidade relativa do ar em 70%. Uma vez que as nanofibras foram produzidas foi possível realizar a microscopia ótica delas, presentes na Figura 13.

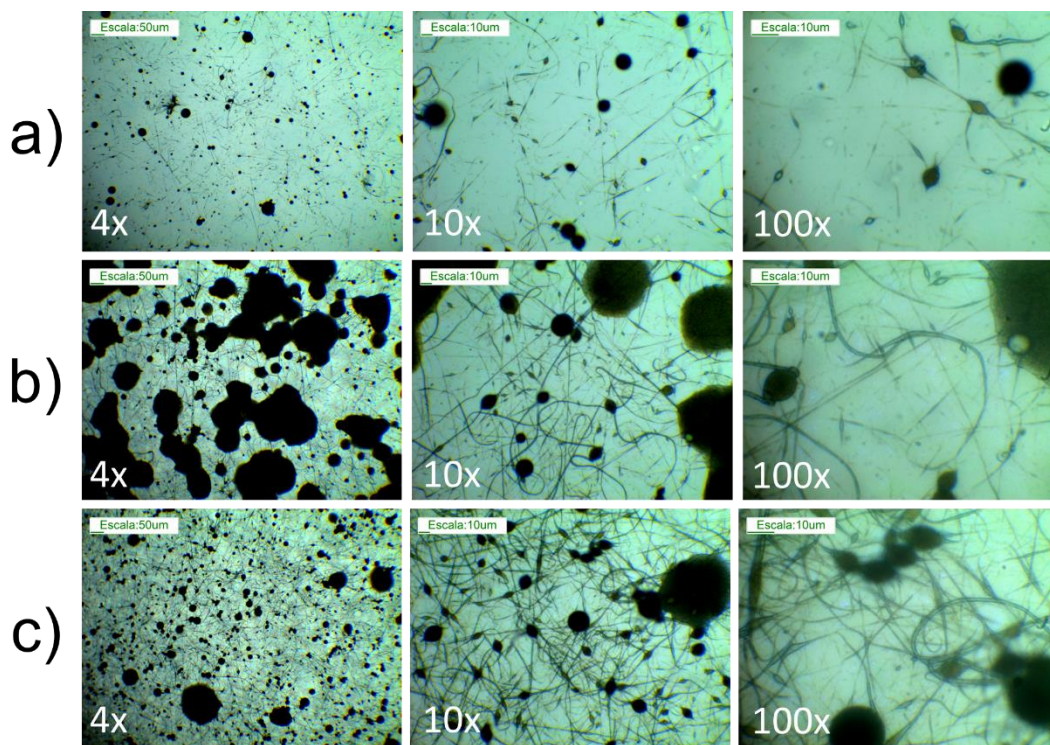


Figura 13. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Sigma a) 10 kV, b) 12 kV e c) 15 kV, a 0,5 mL/h e 15 cm.

Para as nanofibras de PVDF eletrofiado a 10 kV ocorre uma baixa formação de nanofibras, sendo perceptível uma grande quantidade de *beads* (acúmulos de material ao longo da nanofibras). Segundo a literatura, os principais motivos que levam a formação de *beads* ao longo da nanofibras são a viscosidade da solução, e a tensão aplicada.

A tensão aplicada produz um campo elétrico entre a agulha e o coletor, conforme são aumentados os valores de tensão, maior será a força de atração entre o polímero na ponta da agulha e o coletor, atuando no diâmetro da fibra e influenciando na evaporação do solvente [87,91]. Para vários polímeros, valores mais altos de tensão aplicada aumentam as forças eletrostáticas repulsivas na solução ejetada, diminuindo o diâmetro da fibra, o solvente evapora rapidamente e reduz a formação de *beads* [100–102].

As nanofibras eletrofiadas com tensão aplicada de 12 kV, obtiveram uma formação melhor, com fibras maiores (em extensão) e em maior quantidade. Porém uma quantidade expressiva de gotas (ao invés de formar o cone de Taylor a gota inteira é ejetada) no substrato.

Por fim, para a tensão aplicada de 15 kV ocorreu a melhor formação de fibras, dentre elas essa foi a que apresentou a maior quantidade de fibras e menos gotas.

Conclui-se com o estudo de variação da tensão aplicada, que ao aumentar a tensão aplicada, maior é o módulo do campo elétrico gerado e conforme esse campo aumenta ele não gera apenas o cone de Taylor necessário para formar as nanofibras, mas também faz com que gotas sejam capturadas pelo coletor.

Uma vez que as nanofibras eletrofiadas com o PVDF Sigma a 15 kV foram determinadas como tendo os melhores resultados, esse parâmetro foi fixado, e em seguida as nanofibras foram refeitas, mas variando a vazão em 0,5 mL/h, 1,0 mL/h e 1,5 mL/h, representadas na Figura 14, a, b e c respectivamente.

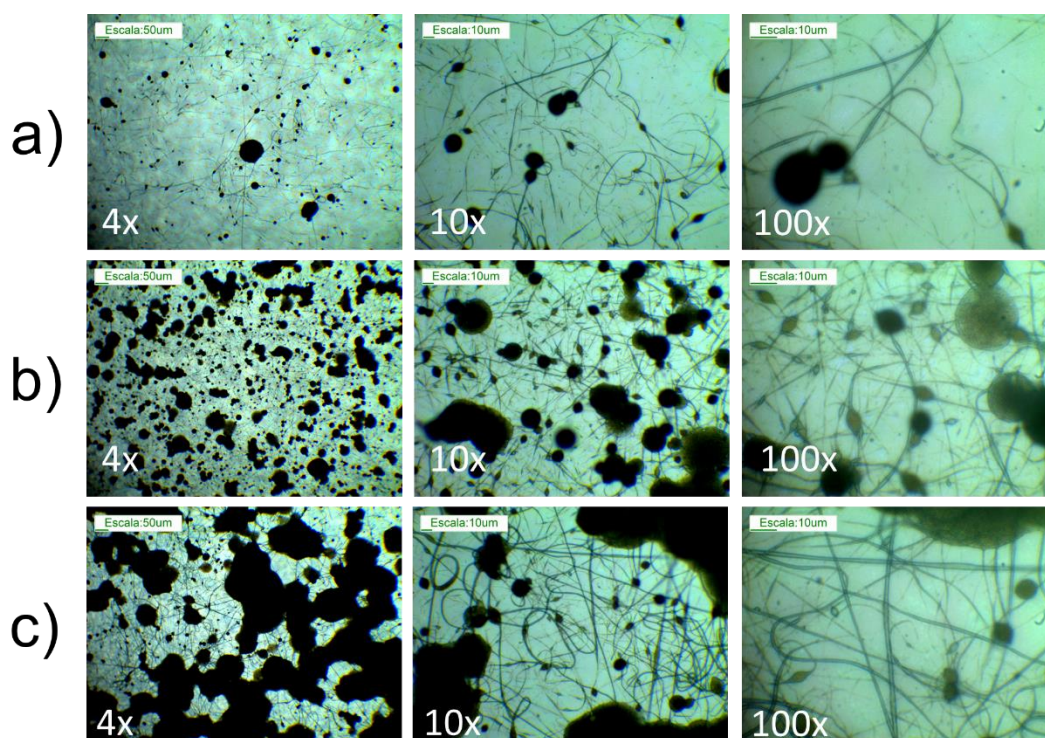


Figura 14. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Sigma a) 0,5 mL/h, b) 1,0 mL/h e c) 1,5 mL/h, a 15 kV e 15 cm.

A vazão também interfere no diâmetro das fibras assim como na formação de *beads*. Esse parâmetro influencia a quantidade de solução que será ejetada para o coletor, e como consequência na quantidade de solvente que precisa evaporar. Quanto menor for a vazão mais rápido o solvente evapora devido a quantidade de material.

Em baixas vazões pode ocorrer o entupimento da agulha, já em vazões altas demais o solvente não possui tempo hábil suficiente para sua evaporação, resultando em aglomerados

de fibras ou filmes contínuo, além de fibras achatadas e facilitar a captura de gotas pelo coletor [100,102–104].

Para as nanofibras eletrofiadas com vazão de 0,5 mL/h (foram refeitas a eletrofiação das nanofibras de 15 kV), nota-se que com os mesmos parâmetros os resultados obtidos foram diferentes, uma vez que ocorreu a pouca formação de fibras e uma quantidade menor de gotas.

A eletrofiação realizada com vazão de 1,0 mL/h, foi capaz de produzir uma quantidade elevada de nanofibras, ainda que possuindo muitas gotas. Por fim, a eletrofiação com vazão 1,5 mL/h, também resultou na deposição de uma quantidade elevada de nanofibras, contudo foram acompanhadas de uma formação exacerbada de gotas.

Nota-se uma variabilidade grande entre os resultados obtidos, especialmente quando comparadas com o estudo de tensão onde os resultados da eletrofiação não possuem uma boa reprodutividade, além disso, optou-se por fixar a vazão em 0,5 mL/h, por apresentar uma qualidade melhor de fibras nos estudos anteriores realizados pelo laboratório.

Por fim, ao fixar a tensão aplicada em 15 kV e a vazão em 0,5 mL/h, foi variada a distância entre a agulha e o coletor em 5 cm, 10 cm, 15 cm e 20 cm, na Figura 15 a, b, c e d respectivamente. Na literatura temos que conforme ocorre o aumento da distância entre a agulha e o coletor, menores são os diâmetros das nanofibras formadas, além de diminuição do número de *beads* [102].

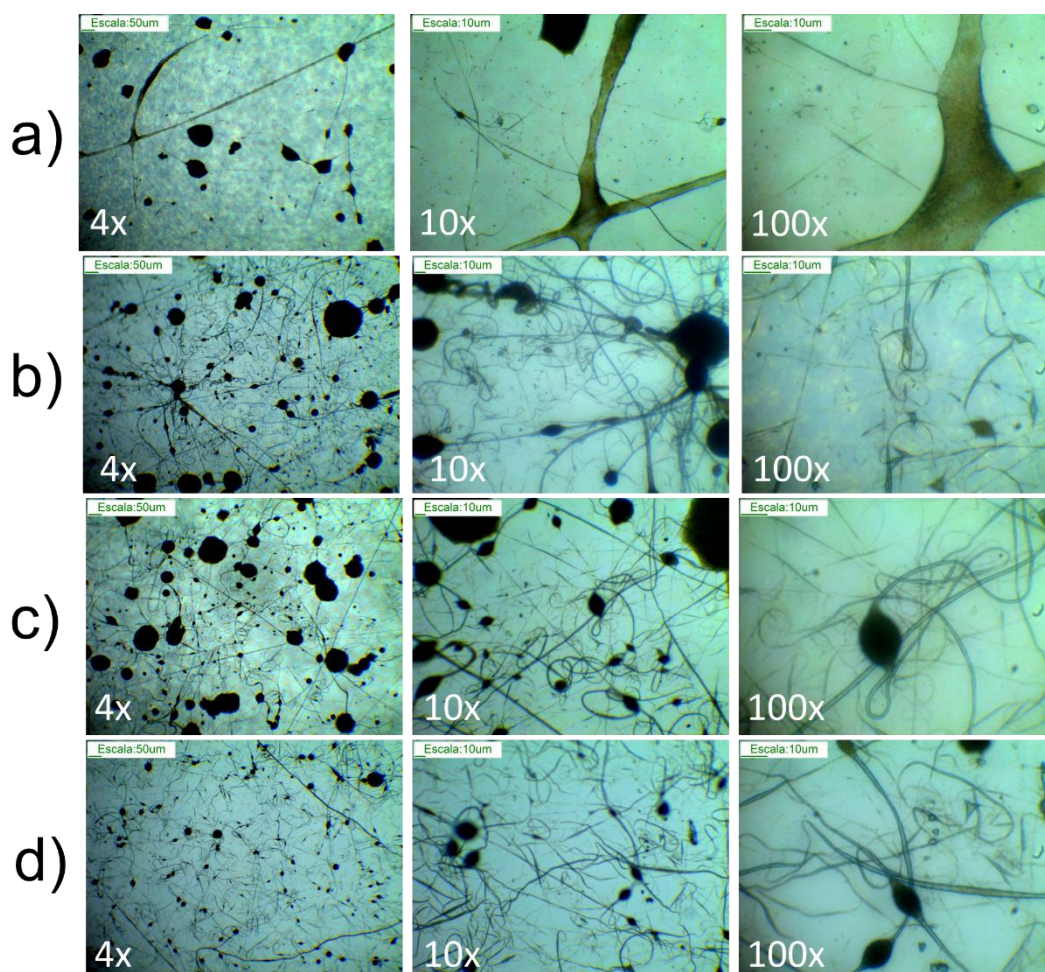


Figura 15. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Sigma a) 5 cm, b) 10 cm, c) 15 cm e d) 20 cm, a 15 kV e 0,5 mL/h.

Para as nanofibras eletrofiadas com uma distância entre agulha e coletor de 5 cm, as fibras não tiveram espaço o suficiente para evaporação do solvente, assim, além de poucas fibras, observou-se um diâmetro muito elevado além de deformações em toda a extensão das fibras.

A eletrofiação realizada a 10 cm, obteve-se a formação de fibras, no entanto, assim como as de 5 cm, algumas das fibras perderam o seu formato devido o excesso de solvente presente no processo. Para as nanofibras de 15 cm as fibras perderam a sua continuidade (em 100x as fibras aparentam estar partidas em regiões mais finas) e para 20 cm os resultados foram similares, mas com uma queda considerável na quantidade de gotas

Uma vez feita a variação nos parâmetros os resultados não foram satisfatórios para o PVDF da marca Sigma, afinal não foi possível realizar a produção de uma quantidade satisfatória de fibras, além da elevada quantidade *beads*, e principalmente, resultados com baixa

taxa de reprodução, a eletrofiação de fibras com os mesmos parâmetros apresentaram resultados muito distintos um dos outros.

Em seguida o estudo foi feito com o PVDF da Marca Arkema. Este apresentou uma qualidade superior para eletrofiação, em todos os aspectos, alta formação de nanofibras, pouca formação de *beads* e principalmente resultados replicáveis. Na Figura 16 temos os resultados para os melhores parâmetros de eletrofiação de PVDF puro. Os parâmetros utilizados foram 10 kV de tensão, 0,5 mL/h, 15 cm de distância entre a agulha e o coletor, com rotação de 400 rpm, realizado a 22 °C e umidade relativa de 70%, derivados de trabalhos passados, e mostram ser os ideais para o PVDF Arkema [105].

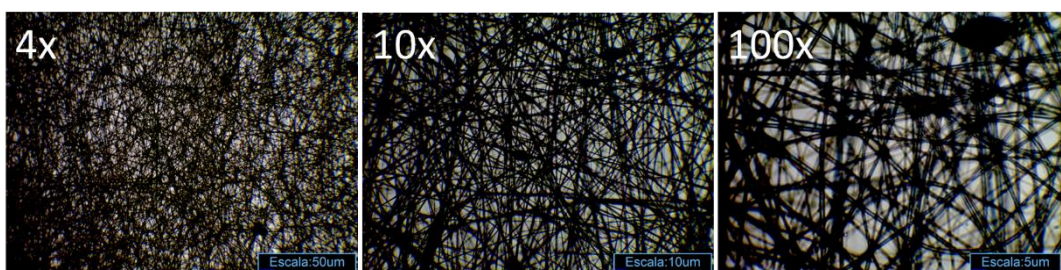


Figura 16. Nanofibras eletrofiadas de PVDF Arkema, 10 kV, 15 cm, 0,5 mL/h, 70% de umidade a temperatura ambiente.

A diferença entre a qualidade das nanofibras ao serem utilizados materiais de diferentes fabricantes pode ser dar pela diferença em sua massa molar, o que propõem uma diferença no tamanho das cadeias poliméricas. O PVDF da marca Sigma possui massa molar $M_w \sim 534,000 \text{ g/mol}$ enquanto o da Arkema $M_w \sim 440,000 \text{ g/mol}$. Assim o PVDF da Arkema por possuir uma cadeia polimérica menor é possível obter melhor nanofibras através da técnica de eletrofiação.

Uma vez encontrados parâmetros ideais de eletrofiação, foram produzidas as nanofibras de PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF, tendo como matriz o PVDF da Arkema. A Figura 17 apresenta a microscopia ótica das nanofibras de PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF, respectivamente em a, b e c. Todas apresentaram morfologias similares, justificável pela proporção muito superior de PVDF em relação aos outros polímeros, sendo ele o responsável pela morfologia atual das fibras, para um estudo mais rigoroso foi necessário o uso da Microscopia Eletrônica de Varredura.

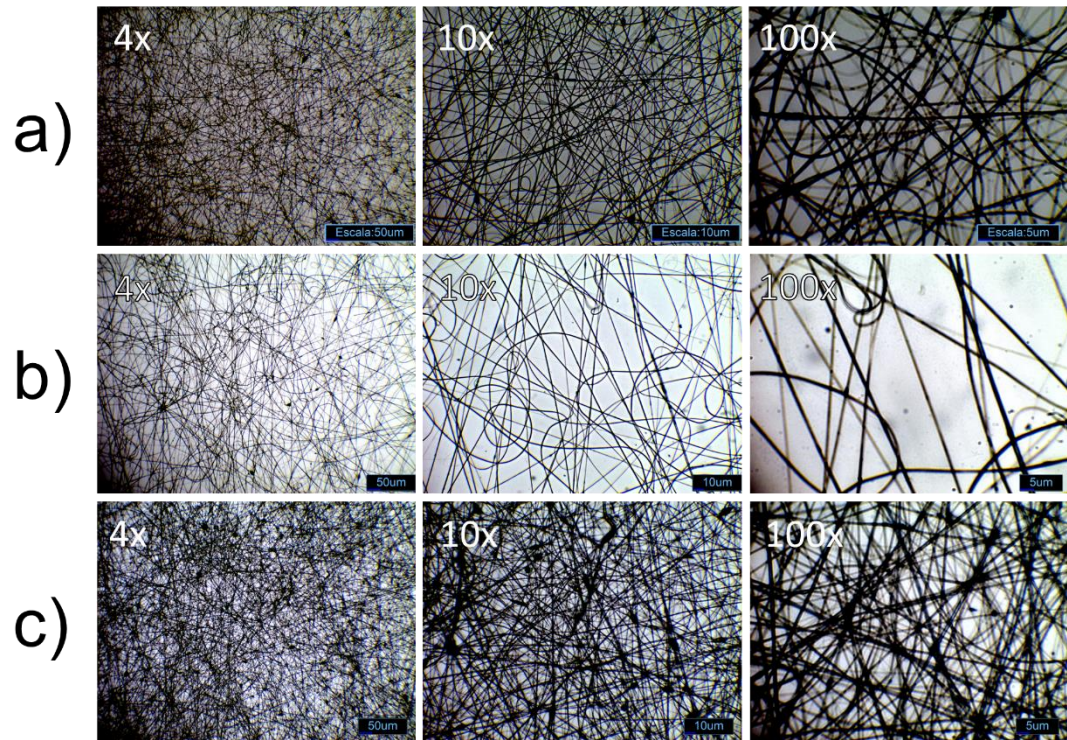


Figura 17. Nanofibras eletrofiadas de a) PCBM:PVDF, b) P3HT:PVDF e c) P3HT:PCBM:PVDF.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com base nos melhores resultados obtidos com a técnica de MO para eletrofição de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF, para obter informações mais detalhadas da morfologia das nanofibras eletrofiadas e dos seus diâmetros, foram realizadas as caracterizações com o equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Obtendo os resultados presentes na Figura 18, com ampliação de 1000x e 15000x e os gráficos referentes as frequências da distribuição dos diâmetros das nanofibras.

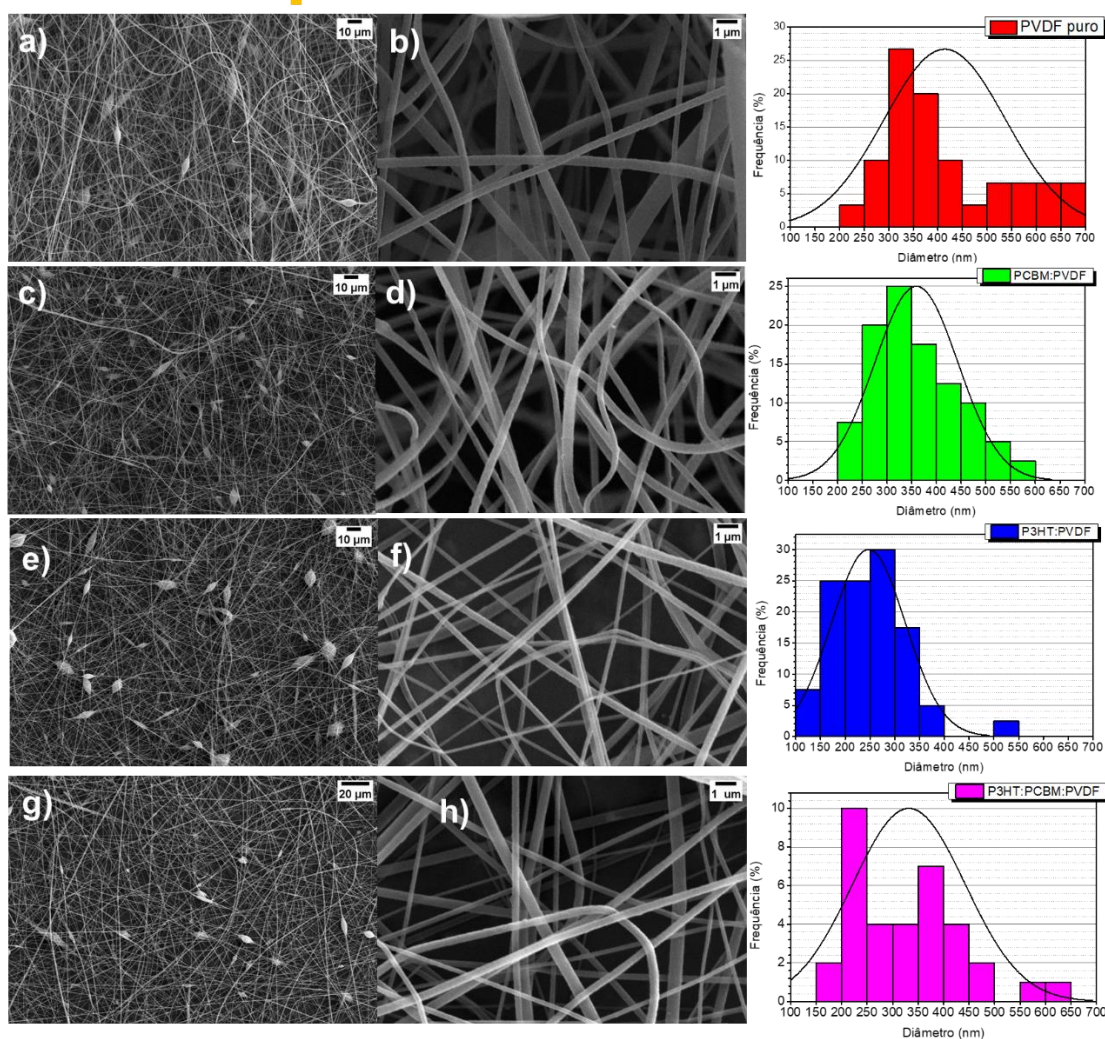


Figura 18. Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro (a-b), PCBM:PVDF (c-d), P3HT:PVDF (e-f) e P3HT:PCBM:PVDF (g-h) em 1000 x, 15000 x e as frequências de distribuição do diâmetro.

Analisando as imagens da Figura 18(a-b), para as nanofibras eletrofiadas de PVDF puro, podemos notar uma excelente formação de fibras, tendo como maior frequência de diâmetros entre 300-350 nm, mas considerando toda a sua distribuição um diâmetro médio de

aproximadamente 410 nm. Notamos também a formação de *beads* ao decorrer da nanofibras, contudo com uma quantidade significativamente maior de nanofibras sem essa deformação. No geral os parâmetros utilizados para eletrofiação das nanofibras de PVDF puro mostram ser ideias para a produção das nanofibras. Corroborando com os resultados com a microscopia ótica abordados em 3.1.

Na Figura 18(c-d), temos o MEV das nanofibras de PCBM:PVDF, essas apresentam uma morfologia muito similar as nanofibras de PVDF puro, com uma quantidade expressiva de fibras. As nanofibras de PCBM:PVDF também possui a maior quantidade de fibras formadas entre 300 e 350 nm, mas com uma média de diâmetro em aproximadamente 360 nm. Essa diminuição ocorre devido ao acréscimo do PCBM, um polímero semicondutor, melhorando a interação entre a agulha e o coletor na eletrofiação.

Na Figura 18(e-f), o MEV das nanofibras eletrofiadas de P3HT:PVDF. Essa manteve uma morfologia similar as nanofibras de PVDF puro, com uma grande formação de nanofibras. Dentre as diferentes soluções essa é a que apresentou uma quantidade maior de *beads*, contudo é a que possui o menor diâmetro médio em aproximadamente 250 nm, e a sua maior formação de fibras (30%) ocorreu em 250 nm e 300 nm.

Por fim, na Figura 18(f-g) as nanofibras eletrofiadas de P3HT:PCBM:PVDF, também manteve o padrão das nanofibras de PVDF puro. Essa possui 25% das fibras formadas com diâmetros entre 200 e 250 nm, o menor entre as amostras, mas um diâmetro médio de aproximadamente 350 nm.

Portanto foi possível eletrofiar as nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, :P3HT:PVFD e P3HT:PCBM:PVDF. Todas elas mantiveram as características das nanofibras de PVDF puro, justificável pela quantidade expressiva do mesmo nas amostras. Contudo o acréscimo dos polímeros condutores, atuaram de forma a diminuir os diâmetros das nanofibras eletrofiadas.

3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier permite o estudo das estruturas químicas das nanofibras. A radiação infravermelha causa um movimento translacional e vibracional nas ligações químicas permitindo a absorção da radiação IR pela estrutura química específica, possibilitando investigar a organização molecular do material [106–108]. Na Figura 19 temos a Espectroscopia FTIR das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF sendo comprimento de onda (cm^{-1}) por transmitância.

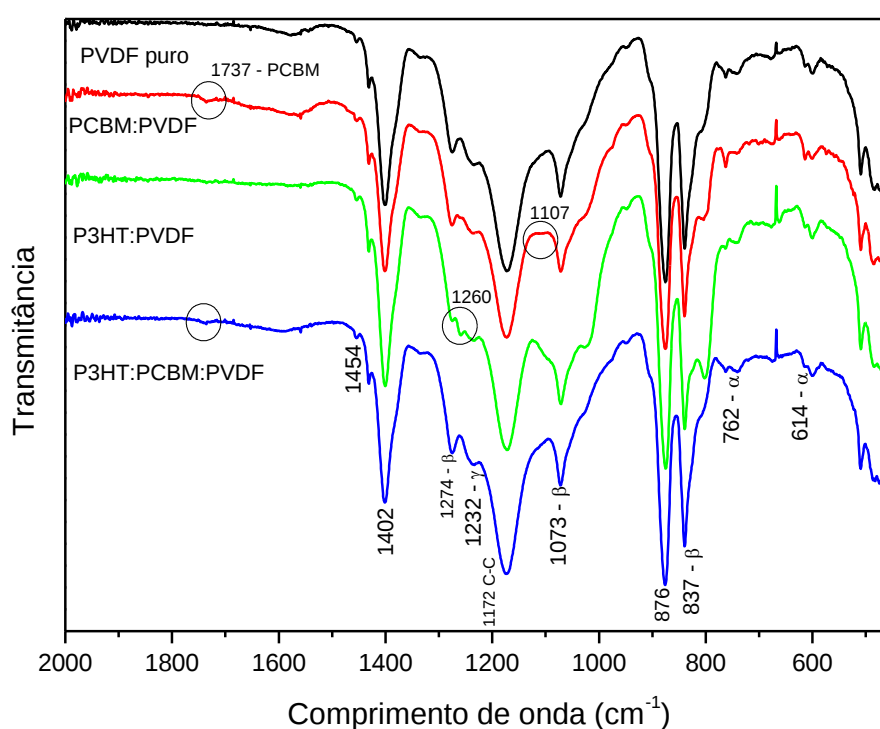


Figura 19. Espectros FTIR das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF de acordo com a transmitância.

Os picos de transmitância referem-se ao comportamento do material quando exposto a determinando comprimento de onda. Considerando as bandas relativas ao PCBM e ao P3HT. Em 1737 cm^{-1} , nota-se uma pequena formação, essa refere-se a nas nanofibras com PCBM, esse pico é marcante para o material, a pouca acentuação desse pico, pode ser justificada pela baixa proporção de PCBM em relação ao PVDF. A banda de 1107 cm^{-1} com um pico alongado, comum quando ocorre o alongamento das cadeias de C-N, resultado da eletrofiação do material. A banda de 1260 cm^{-1} é associada a vetor derivado do dipolo perpendicular ao

plano do anel da estrutura do P3HT [109–111]. Com o uso da técnica FTIR foi possível denotar a presença do PCBM e do P3HT nas nanofibras eletrofiadas de PVDF.

Alguns picos são presentes em todas as curvas, esses referem-se ao PVDF, devido a grande quantidade do material nas amostras. Em 1454 cm^{-1} atribuído a deformação angulares (tesoura), e deformações assimétricas de CH e CH_3 [110]. Os picos de 1402 e 876 cm^{-1} característicos do PVDF. Picos característicos do PCBM como 1737 e 1188 cm^{-1} não foram encontrados, possivelmente pela grande concentração de PVDF [112].

As bandas mais aparentes são referentes ao PVDF, uma vez que ele é o material em maior quantidade nas amostras. Os picos de 1274 , 1073 e 837 cm^{-1} , são associadas a formação de fase β , essa tendo maior relevância por seu caráter piezoelétrico [113]. Devido ao processo de eletrofiação ocorre um estiramento das cadeias poliméricas favorecendo a sua formação. Além dessa fase o PVDF possui as fases α e γ , sendo identificadas pelas bandas em 762 , 614 e 1232 cm^{-1} [114]. Foi elaborada a Tabela 2 com as atribuições dos picos para transmitâncias no FTIR das nanofibras.

Tabela 2: Atribuições para transmitâncias no FTIR das nanofibras.

Pico (cm^{-1})	Atribuição	referência
1737	característico do PCBM	[109,111]
1454	deformação de CH e CH_3	[110]
1402	característico do PVDF	[112]
1274	fase β do PVDF	[113]
1260	anel do P3HT	[109,111]
1232	fase γ do PVDF	[114]
1172	Ligação C-C	[113]
1107	Alongamento das cadeias C-N	[110]
1073	fase β do PVDF	[113]
876	característico do PVDF	[112]
837	fase β do PVDF	[113]
762	fase α do PVDF	[114]
614	fase α do PVDF	[114]

A partir da absorbância, é possível calcular a porcentagem de fase β do material utilizando a Equação 1. Nela utilizamos o ponto mais alta presente na banda de absorbância em 840 cm^{-1} , sendo esse alusivo a fase β e a 760 cm^{-1} pertencente a fase α , demarcadas no gráfico da Figura 20. Sendo possível elaborar a Tabela 3. Concluindo uma alta proporção na formação de fase β especialmente quando comparada a fase α .

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) \cdot A_{\alpha} + A_{\beta}}$$

A Equação (1) foi utilizada para determinar a porcentagem de fase β em relação a fase α (F_{α}), onde A_{β} e A_{α} são os picos de absorbância para os picos de 840 e 760 cm^{-1} respectivamente e as constantes K_{β} e K_{α} são constantes, para o PVDF a razão entre elas é 1,26 [115].

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) \cdot A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$

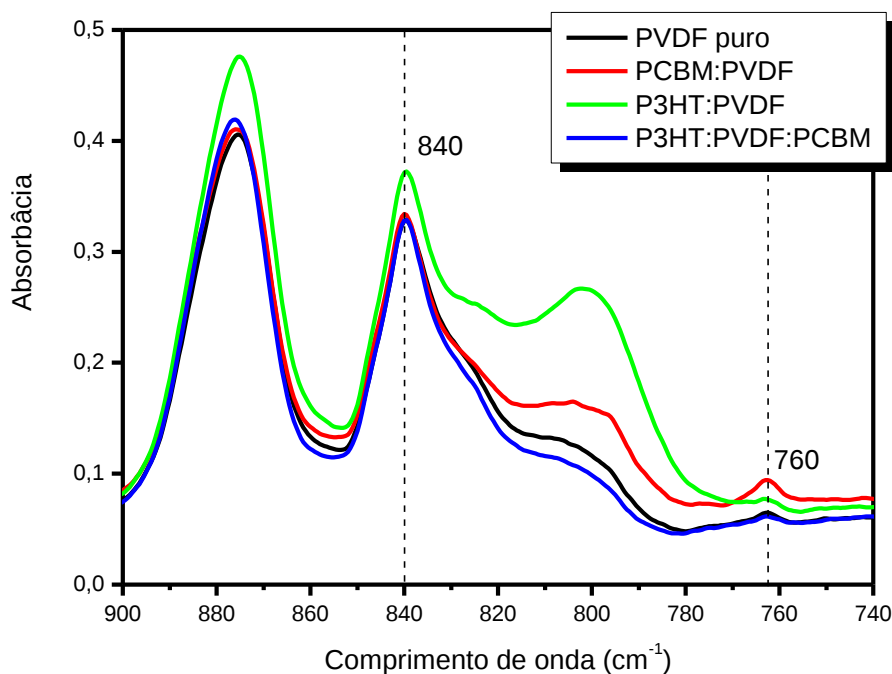


Figura 20. Espectroscopia FTIR das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF de acordo com a absorbância.

Tabela 3: Formação de Fase β nas nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF.

Amostra	Fase β (%)
PVDF puro	80,03
PCBM:PVDF	73,41
P3HT:PVDF	79,28
P3HT:PCBM:PVDF	80,92

3.4. Espectroscopia UV-Vis

Para melhor compreensão das regiões de absorção da luz visível de cada material, sendo eles em solução ou em nanofibras. Na Figura 21, tem-se os resultados das medidas de absorção realizadas para as soluções de PCBM:TOLUOL, P3HT:TOLUOL e P3HT:PCBM:TOLUOL. Ou seja, as regiões de absorção dos materiais condutores, que compõem a camada ativa do dispositivo fotovoltaico.

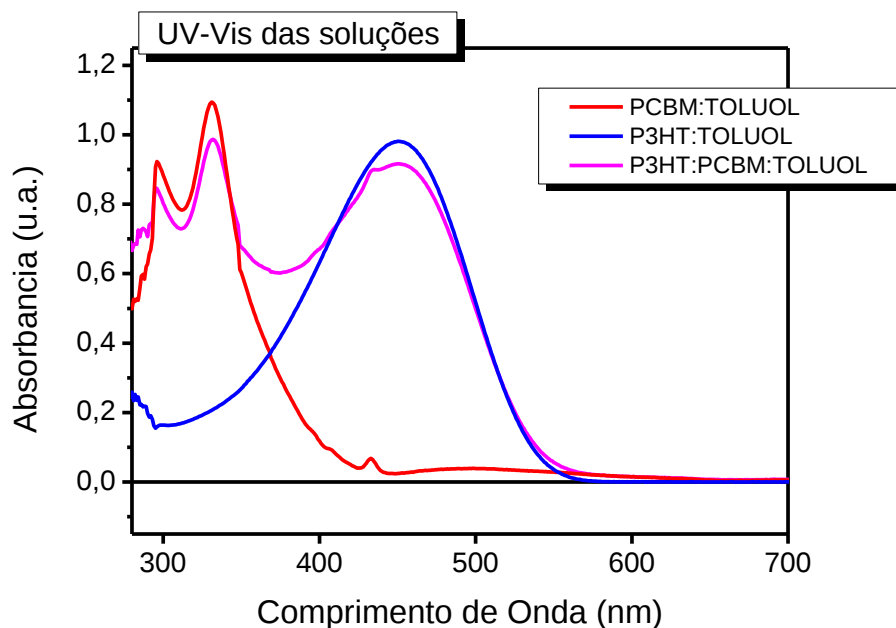


Figura 21. Espectro UV-Vis das soluções de PCBM:TOLUOL, P3HT:TOLUOL e P3HT:PCBM:TOLUOL

O PCBM tem como principais regiões de absorção em 330 nm e 430 nm, enquanto para o P3HT a curva característica possui comprimento de onda em 520 nm, atribuídos as transições π - π^* devido as ligações conjugadas do mesmo [116,117]. Juntos ocorre uma junção ideal dos dois polímeros, o que garante a pureza dos materiais poliméricos utilizados. Uma vez que responde de acordo com a literatura [118].

Além disso, para garantir a relação entre a absorção e o material, a caracterização foi realizada com o mesmo material orgânico em diferentes quantidades (Figura 22). Em uma cubeta de quartzo foi colocado 3 mL de Toluol, e nela foram adicionadas as soluções com PCBM e P3HT, 20,0 μ L, 40,0 μ L e 60,0 μ L. Conforme o aumento da concentração do material, maior foi a intensidade de absorção de luz, valido para todas as soluções, com PCBM, P3HT e PCBM:P3HT.

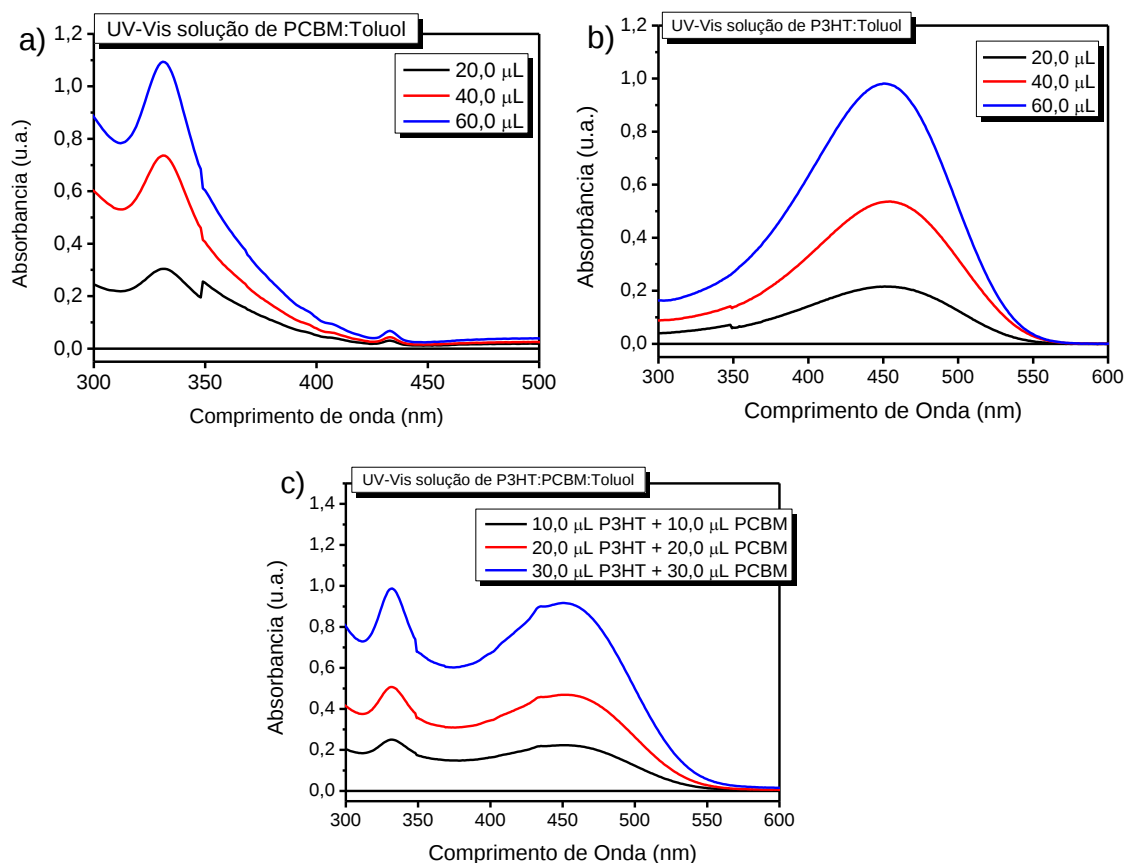


Figura 22. Espectro UV-Vis em diferentes quantidades das soluções de a) PCBM:TOLUOL, b) P3HT:TOLUOL e c) P3HT:PCBM:TOLUOL.

Por fim realizada a caracterização para as nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF (Figura 23). Nota-se um comportamento muito similar entre as curvas, e não está presente os picos característicos para o PCBM e o P3HT, isso ocorre devido a quantidade exuberante de PVDF comparada aos outros materiais, o que interfere nas regiões de absorção referentes a eles [119]. Além disso, ocorre uma diferença na intensidade de

absorção devida à quantidade de fibras presente na amostra, análoga ao que aconteceu no gráfico da Figura 22 [120].

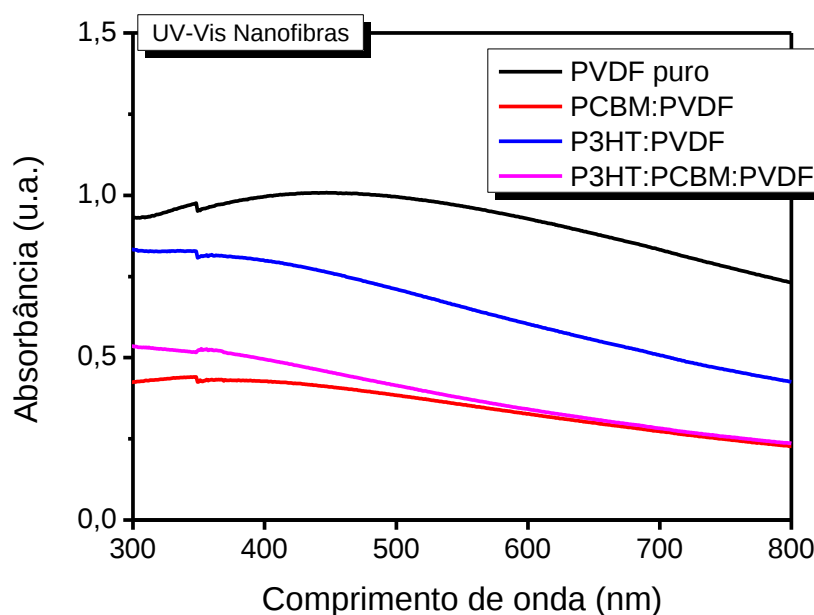


Figura 23. Espectro UV-Vis das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF.

3.5.Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC – $I \times V$)

Foram realizadas as medidas de corrente contínua (DC) das nanofibras de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF, elas foram depositadas no IDE, como mostra a Figura 24. Por meio dele foi possível determinar a condutividade e a resistência elétrica do material com o passar dos dias, além de permitir a compreensão dos processos de transporte dos dispositivos de PVDF puro, PCBM:PVDF, P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF.



Figura 24. Nanofibras eletrofiadas sobre o IDE.

Na Figura 25, tem-se o gráfico com as medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PVDF puro, com o passar dos dias. Com esse primeiro gráfico, é possível determinar algumas características do material, como comportamento elétrico e condutividade.

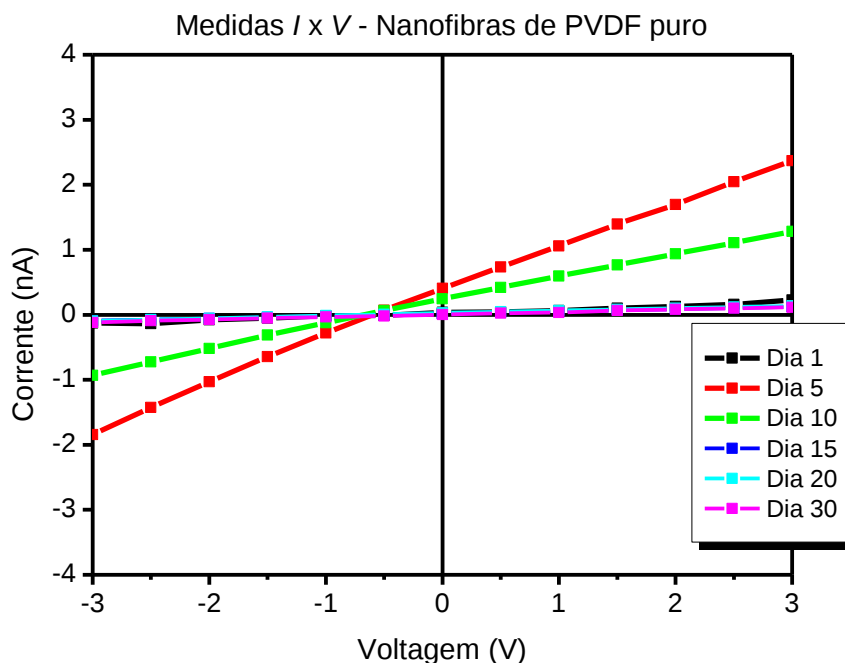


Figura 25. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PVDF puro.

O primeiro aspecto presente é a resposta linear de corrente conforme ocorre o aumento da tensão, contudo, não passa pela origem (0,0), o que pode ser justificado por um acúmulo de cargas nas nanofibras. Ao aplicar tensão no dispositivo a resposta de corrente é entre -2,0 nA e 2,5 nA, estando dentro do esperado para um material isolante.

Para melhor compreensão dos efeitos de acúmulo de carga o material foi submetido a uma tensão de 0 V, resultando no aterramento do dispositivo, proporcionando o gráfico da Figura 26. Nota-se uma queda na corrente medida no material, dessa forma a carga acumulada dentro do dispositivo é dissipada.

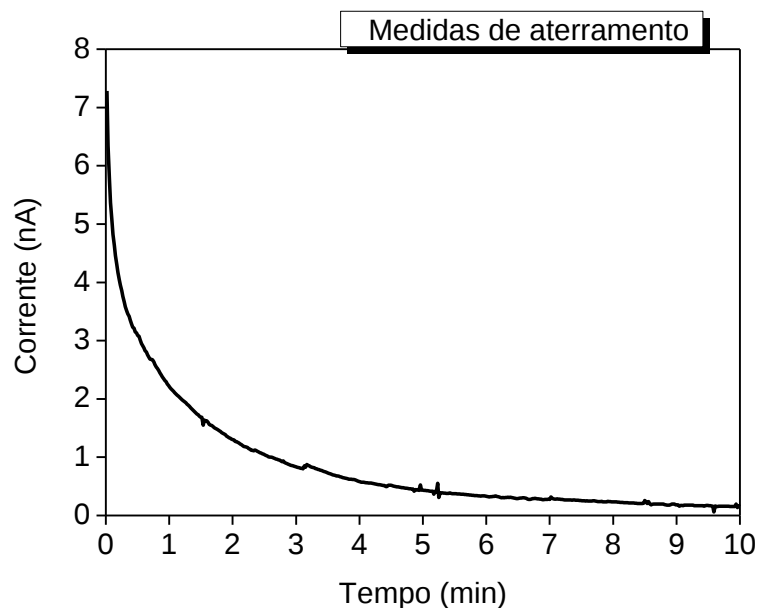


Figura 26. Medidas obtidas através do aterramento do PVDF puro.

Uma vez que o dispositivo está descarregado podem ser refeitas as medidas de corrente por tensão ($I \times V$) porém com início em 0 V, indo até 5 V, em seguida descendo para -5 V e concluindo em 0 V novamente, formando uma histerese (Figura 27). Diferente das medidas realizadas de -3 V a 3 V, quando a caracterização começa em 0 V, não existe cargas, então para uma tensão de 0 V existe 0 A de corrente. Nota-se que isso só ocorre no início da medida, nos outros momentos em que é medida a tensão para 0 V, a corrente não é mais nula.

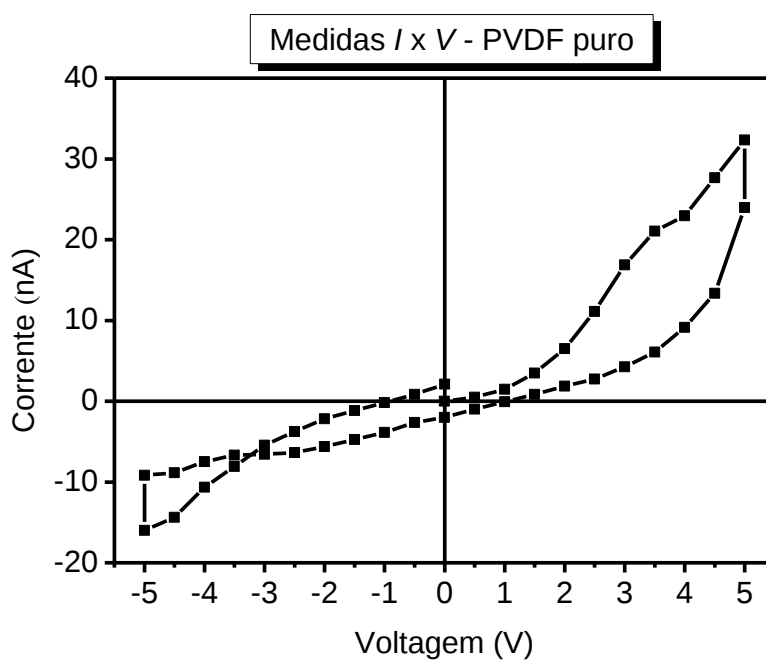


Figura 27. Medidas $I \times V$ de PVDF puro partindo de 0 V.

Uma vez que as medidas são realizadas após o material ser aterrado, não existe cargas no mesmo, contudo, após ser imposta a tensão no dispositivo, ela passa novamente por 0 V o valor de corrente medida deixa de ser 0 A, o que implica no acúmulo de cargas no dispositivo. Portanto, o motivo pelo qual as medidas realizadas não passam pela origem do gráfico, é devido a essa carga acumulada.

Assim foi possível compreender os motivos pelo qual os valores de corrente medidos em 0 V não serem 0 A. O próximo passo foi realizar cálculos de condutividade do PVDF puro em cada um dos dias. Para isso, são necessários alguns procedimentos, sendo eles: o ajuste das curvas do gráfico para equações do primeiro grau ($Y = aX + b$), e conhecendo as Equações (2) e (3), é possível determinar a condutividade (σ).

$$V = r \cdot i \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{1}{r} \cdot \frac{l}{A} \quad (3)$$

Nesse caso, o valor $\frac{1}{r}$, pode ser determinado pela inclinação das retas presentes nos gráficos $I \times V$ (considerando as devidas aproximações). Onde L é o comprimento dos dígitos do IDE e N o número de dígitos, como apresentado na Figura 12. Por fim, para determinar $\frac{l}{A}$, precisamos determinar a constante de cela k [cm^{-1}] do dispositivo.

Essa constante para um eletrólito sensor de condutividade é definido como fator de proporcionalidade entre a resistência específica do eletrólito e a resistência medida. Esta constante é determinada pela geometria do sensor. A equação usada para o cálculo de k pode ser vista na Equação (4).

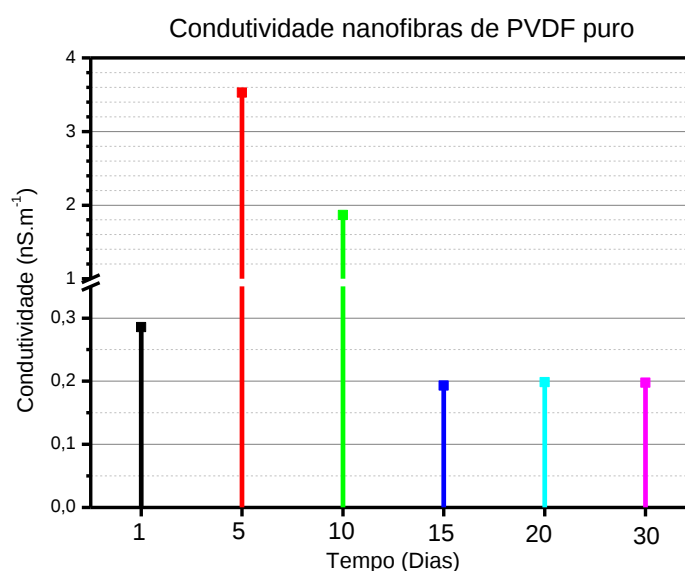
$$k = \frac{1}{(N-1)^L} \cdot \frac{2K(k)}{K[(1-k^2)^{\frac{1}{2}}]} \quad (4)$$

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{1/2}} \quad (5)$$

Dessa forma, obtém-se a integral elíptica $K(k)$, observada na Equação (5). Para esse trabalho, valor da constante de cela (k) sendo $5,1 \text{ m}^{-1}$ [121] determina exclusivamente pela arquitetura do IDE. Assim, para determinar a condutividade do material basta multiplicar a constante de cela pela inclinação da reta do material, esses cálculos são válidos para todos os materiais depositados nos IDEs. Para as nanofibras de PVDF puro foi elaborada a Tabela 4 e o gráfico da Figura 28, representando os valores de condutividade com o passar dos dias.

Tabela 4: Condutividade das nanofibras de PVDF puro

Dias	Condutividade σ (S/m)
1	$0,29 \cdot 10^{-9}$
5	$3,53 \cdot 10^{-9}$
10	$1,87 \cdot 10^{-9}$
15	$0,19 \cdot 10^{-9}$
20	$1,99 \cdot 10^{-10}$
30	$1,98 \cdot 10^{-10}$

**Figura 28.** Condutividade elétrica das nanofibras de PVDF puro.

Para as nanofibras de PVDF puro, ocorreu uma diferença considerável entre as condutividades medidas com o passar dos dias, onde a condutividade do quinto e décimo dia é consideravelmente superior aos outros. A partir do décimo quinto dia ocorreu o envelhecimento da amostra, podendo significar uma degradação do material ou um descolamento da nanofibras do IDE, o que justifica a queda de condutividade [122].

Os materiais poliméricos e os metais possuem em geral duas ordens de grandeza de diferença em seus níveis de energia de coesão, ela determina a estabilidade termodinâmica na interação entres os materiais [123]. Como o PVDF β é polar [124], afeta ainda mais a reatividade entre o polímero e a superfície, assim, com o passar dos dias é esperado que ocorra o descolamento da nanofibras do IDE [125].

Referente ao primeiro dia parte do solvente pode ter sido armazenado na membrana de nanofibras, e conforme ocorreu a evaporação do solvente uma melhor resposta pode ser obtida. Esse período de tempo para a evaporação do DMF é devido a sua baixa taxa de evaporação [116].

Além disso, como trata-se do estudo dos materiais para a aplicação em um dispositivo fotovoltaico, as influências causadas pela luz no material são determinantes. Dessa forma, é necessária observação do comportamento do material com a aplicação de Luz. medidas de $I \times V$ no escuro e na luz, possibilita a investigação da influência dos fótons na geração de corrente, e recuperação do material sem a presença de Luz.

O PVDF é um material que não possui propriedades fotoativas, dessa forma a luz não aparenta gerar influência nas medidas de $I \times V$, como apresentado na Figura 29. No gráfico vemos um comportamento muito similar entre as medidas realizadas no escuro e na luz, e quando refeitas medidas no escuro o material preserva a mesma resposta. Portanto, a condutividade das nanofibras de PVDF puro não foram afetadas pela aplicação de Luz.

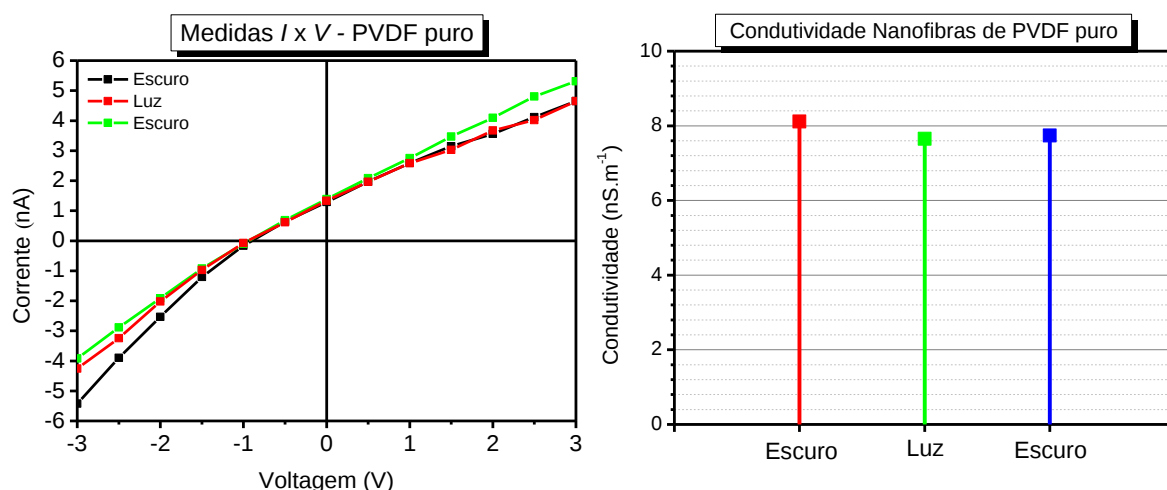


Figura 29. Esquerda. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PVDF puro no escuro e com a presença de luz. Direita. Condutividades respectivas das medidas realizadas no escuro, na luz e em seguida no escuro.

Em seguida, foi acrescentado PCBM, construindo as nanofibras de PCBM:PVDF, as medidas $I \times V$ realizadas estão apresentadas na Figura 30. Assim como no PVDF puro as fibras não tiveram sua maior condutividade no dia em que foi eletrofiada, seu pico ocorreu no décimo dia, e em seguida começou a diminuir, estabilizando com menos de $0,15 \mu\text{S/m}$ a partir do décimo quinto dia.

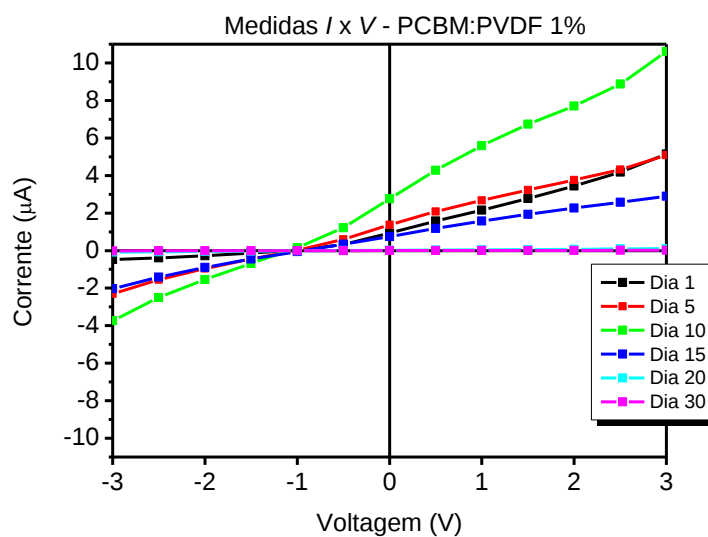


Figura 30. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PCBM:PVDF 1%.

Nota-se que a curva de $I \times V$ não passou pelo ponto de origem, indicando que o material possui corrente, mesmo sem a indução de tensão no dispositivo, assim como ocorrido no PVDF puro, existe um acúmulo de cargas nas nanofibras, devido a uso de tensões negativas, e conforme a tensão chega a 0 V existe cargas acumuladas, resultando na presença de corrente mesmo sem aplicação de tensão. Comportamento coerente com a literatura por se tratar apenas de compostos orgânicos [126].

Contudo, refazendo a medida, porém começando em 0V, assim como feito para o PVDF puro, foi possível elaborar o gráfico presente na Figura 31. Os valores de corrente encontrados para 0 V é de aproximadamente 0 A, confirmando que os valores de corrente presente em 0 V nos casos anteriores é devido a presença de cargas acumuladas no material.

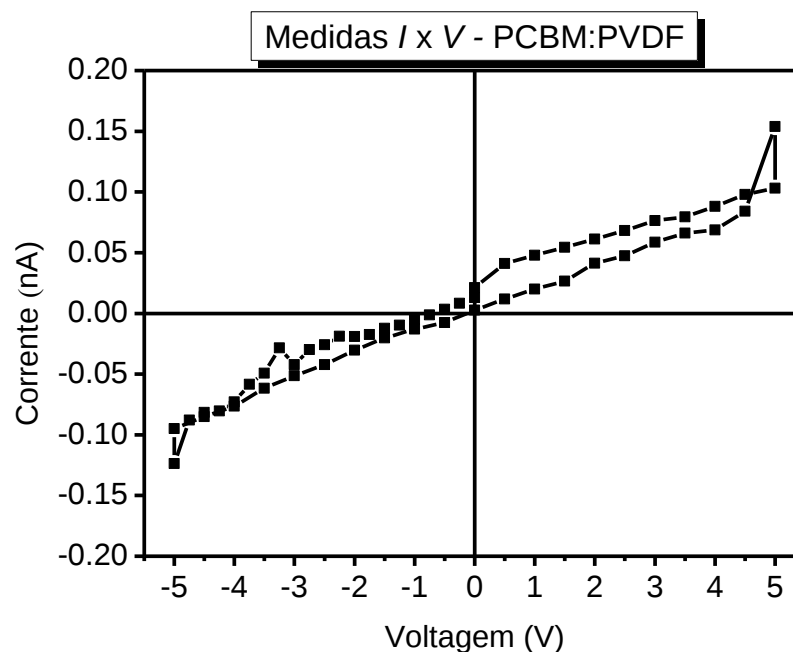


Figura 31. Medidas I x V de PCBM:PVDF partindo de 0 V.

Tratando então da condutividade do material, utilizando as curvas presentes na Figura 30, foi possível elaborar a Tabela 5 e o gráfico da Figura 32, com os valores de condutividade do material. Quando comparada as condutividades das nanofibras de PVDF puro, com as nanofibras de PCBM:PVDF, as nanofibras com o PCBM possui uma condutividade significativamente maior, isto é, até 3 ordens de grandeza a cima das nanofibras de PVDF puro.

Tabela 5: Condutividade das nanofibras de PCBM:PVDF.

Dias	Condutividade σ (S/m)
1	$4,80.10^{-6}$
5	$6,19.10^{-6}$
10	$2,39.10^{-5}$
15	$6,56.10^{-6}$
20	$1,55.10^{-7}$
30	$2,56.10^{-8}$

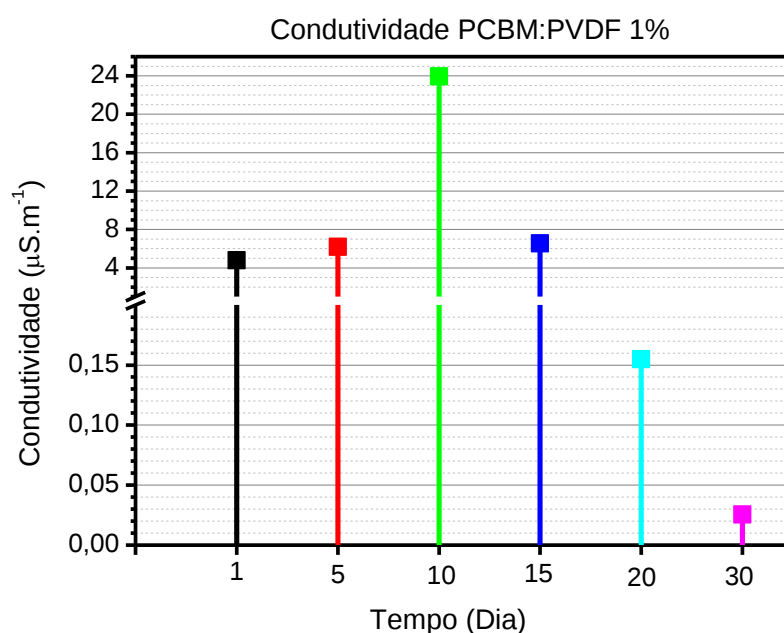


Figura 32. Condutividade das nanofibras de PCBM:PVDF.

Assim como as nanofibras de PVDF puro, as melhores respostas de condutividade para as nanofibras de PCBM:PVDF não ocorreram no primeiro dia, mas foram aumentando. Somente no décimo quinto dia ocorreu a queda de condutividade, seguido de diminuição considerável no vigésimo e trigésimo dia de até três ordens de grandeza.

O PCBM assim como o PVDF é um material que não possui propriedades fotoativas, dessa forma o seu acréscimo nas nanofibras não sofre influência da luz nas medidas de $I \times V$, como apresentado na Figura 33. No gráfico vemos um comportamento muito similar entre as medidas realizadas no escuro e na luz, e quando refeitas medidas no escuro o material preserva a mesma resposta. Portanto, a condutividade das nanofibras de PCBM:PVDF não foram afetadas pela aplicação de Luz.

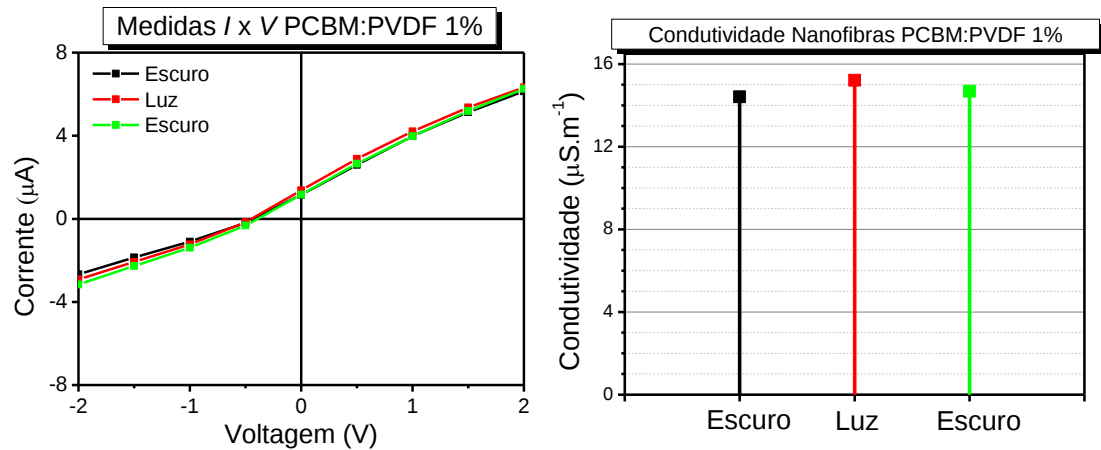


Figura 33. Direita. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de PCBM:PVDF no escuro e na presença de luz. Esquerda. Condutividades respectivas.

A próxima etapa foi a caracterização das nanofibras de P3HT:PVDF, diferente do PVDF e do PCBM, o P3HT, possui um caráter fotocondutor, assim, quando exposto a luz, a resposta do material é diferente quando comparada ao escuro. Dessa forma, utilizando o simulador solar Verasol, foram realizadas as medidas com a aplicação de luz, não apenas em um estudo separado, mas durante o passar dos dias.

No gráfico (Figura 34), as respostas das medidas $I \times V$ do dispositivo feitas no escuro e na luz, nota-se um resultado na escala de microampères até o quinto dia, a partir do décimo o material passou a responder em nanoampère. Na Tabela 6, temos os valores de condutividade do material em cada dia, e na Figura 35 o respectivo gráfico da condutividade, para as medidas realizadas no escuro e na luz.

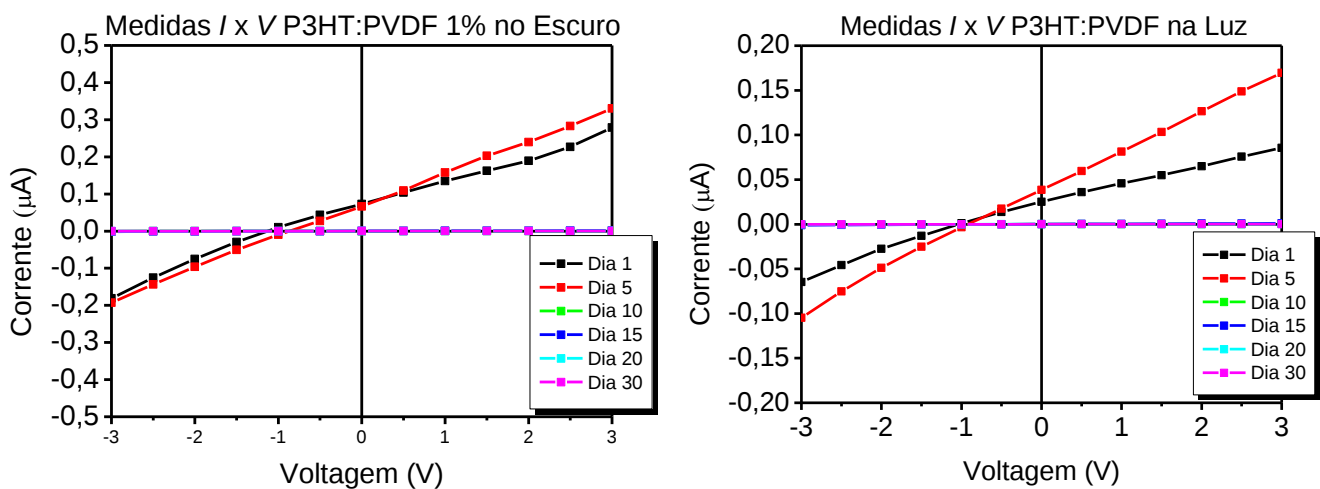


Figura 34. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de P3HT:PVDF 1% no escuro e na luz.

Tabela 6. Condutividade das nanofibras de P3HT:PVDF

Dias	Condutividade no escuro σ (S/m)	Condutividade na luz σ (S/m)
1	$3,57.10^{-7}$	$1,23.10^{-7}$
5	$4,36.10^{-7}$	$2,27.10^{-7}$
10	$1,07.10^{-9}$	$4,18.10^{-10}$
15	$2,24.10^{-9}$	$1,76.10^{-9}$
20	$2,86.10^{-10}$	$1,86.10^{-10}$
30	$2,35.10^{-10}$	$1,70.10^{-10}$

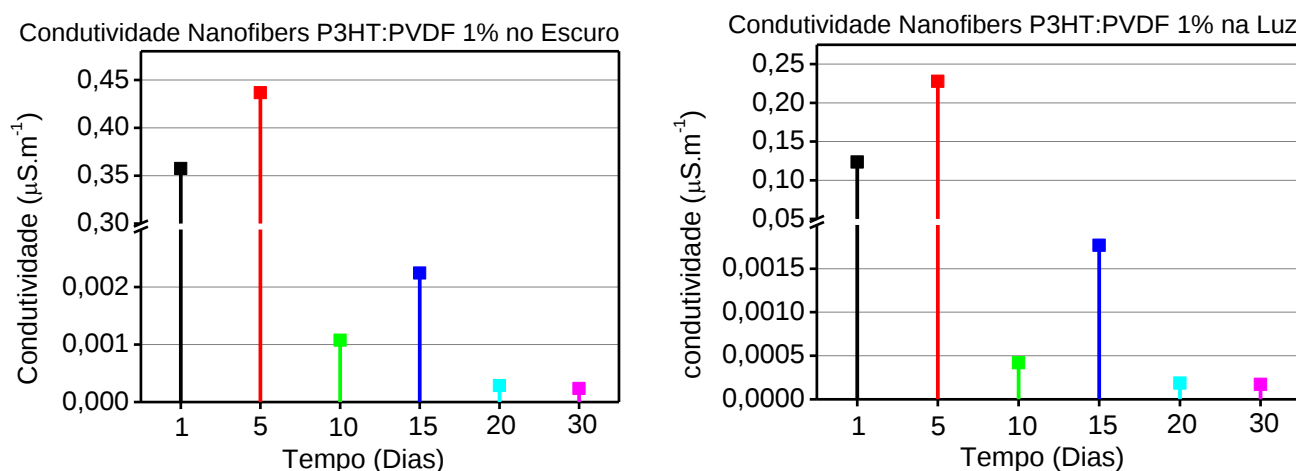


Figura 35. Condutividade das nanofibras de P3HT:PVDF no escuro e na luz.

De forma mais notória do que as nanofibras com PCBM a queda de corrente do material foi mais intensa nas nanofibras com P3HT. No décimo dia ocorreu uma queda significativa na resposta de condutividade, está sendo inferior a 1% do maior pico de condutividade encontrado no quinto dia. Tanto o P3HT quanto o PCBM são classificados como semicondutores, contudo, quando comparamos a condutividade das nanofibras de PVDF com P3HT e as com PCBM, o P3HT mostrou-se menos condutor do que o PCBM.

Comparando as respostas das medidas realizadas no escuro e na luz notamos uma queda considerável na condutividade do material quando exposto a luz. Ainda que tenha mantido as respostas proporcionais entre os dias, fica claro que quando ocorre a exposição do material a luz, a resposta de corrente do material é reduzida, um sinal da presença do material nas nanofibras.

No gráfico da Figura 36 temos as medidas $I \times V$ das nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF, realizadas no escuro e na luz com o passar dos dias. As nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF apresentaram resultados combinados entre os resultados nanofibras de

P3HT:PVDF e PCBM:PVDF. As nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF apresentaram uma condutividade similar com a das nanofibras de PCBM:PVDF. Porém respondeu aos estímulos causados pela incidência de luz, devido a presença de P3HT.

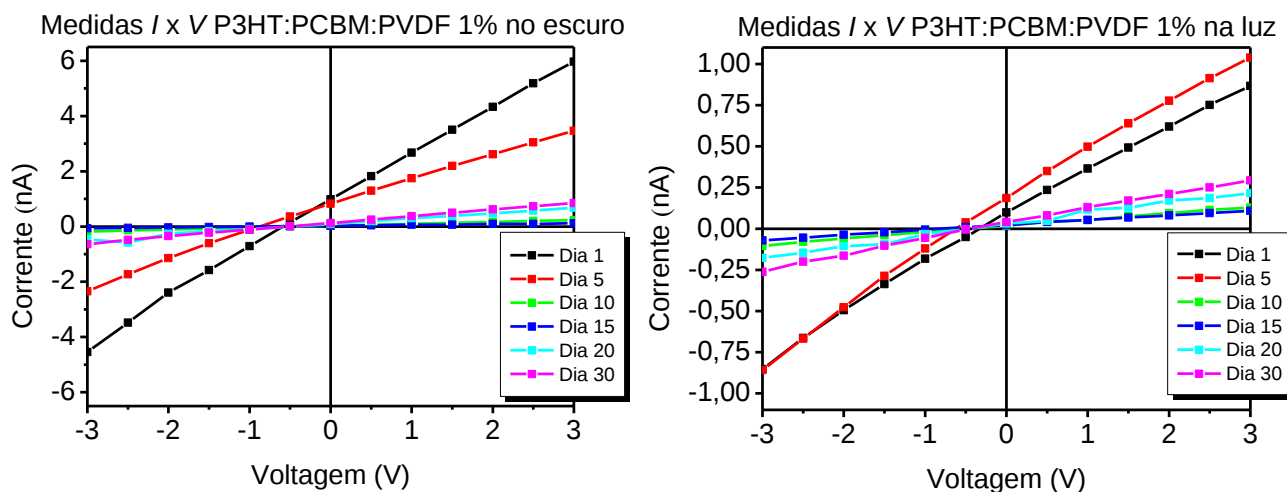


Figura 36. Medidas $I \times V$ de corrente contínua das nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF 1%, no escuro e na luz.

Na Tabela 7 e Figura 37 temos as condutividades das nanofibras para as caracterizações realizadas no escuro e na luz, com o passar dos dias. Para ambas a queda de corrente do material foi mais expressiva a partir do décimo dia. A condutividade para as medidas realizadas na luz foi consideravelmente inferior, e notamos que para as medidas realizadas no escuro a maior condutividade ocorreu no primeiro dia, enquanto para as medidas na luz ocorreu no quinto dia.

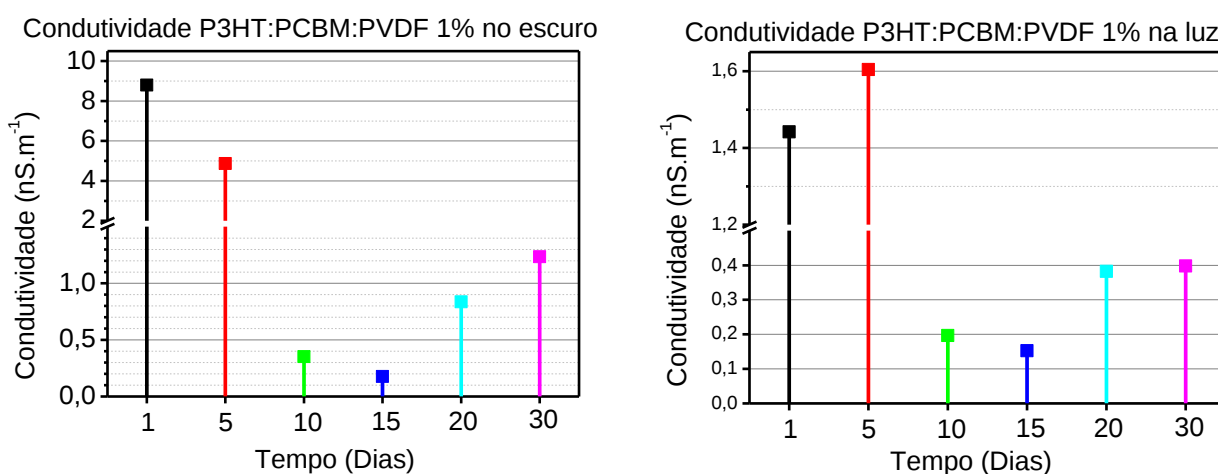


Figura 37. Condutividade das nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF no escuro e na luz.

Tabela 7: Condutividade nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF

Dias	Condutividade no escuro σ (S/m)	Condutividade na luz σ (S/m)
1	$8,79.10^{-9}$	$1,44.10^{-9}$
5	$4,86.10^{-9}$	$1,60.10^{-9}$
10	$3,52.10^{-10}$	$1,96.10^{-10}$
15	$1,77.10^{-10}$	$1,52.10^{-10}$
20	$8,36.10^{-10}$	$3,83.10^{-10}$
30	$1,24.10^{-10}$	$3,98.10^{-10}$

Ao utilizar a mistura com os materiais do tipo p e n, nas nanofibras de P3HT:PCBM:PDF não obtivemos um aumento considerável na condutividade do dispositivo, as repostas de condutividade para as nanofibras de PCBM:PVDF foram consideravelmente superiores. Contudo, com os dois semicondutores juntos a diferença de corrente entre as medidas realizada no escuro e na luz foram mais expressivas quando comparadas às nanofibras de P3HT:PVDF, consolidando que ao juntar o material doador e o aceitador a influência da luz torna-se mais significativa.

3.6. Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC – $I \times t$)

Uma forma adequada de entender o comportamento de um material com o uso da luz é por meio de medidas $I \times t$, nas quais o material é submetido a estímulos solares e o seu comportamento é registrado. Neste caso, seu comportamento é investigado sem a aplicação de uma tensão externa, ou seja, a 0 V e com tensão, foi escolhida 5 V.

Para realizar essa caracterização o IDE com as nanofibras foi mantido no escuro durante 5 minutos e em seguida passa por pulsos de luz durante 1 minuto e 1 minuto no escuro.

Partindo das nanofibras de PVDF puro, que é a matriz para todos os dispositivos. Sendo um material que não possui propriedades fotoativas, as medidas realizadas nele não reagiram com a incidência de luz. Com tudo, vemos que o uso de voltagem na caracterização, faz com que as respostas de corrente a exposição de luz sejam mais expressivas. Como observado na Figura 38, o gráfico dos resultados obtidos ao serem feitas as caracterizações $I \times t$.

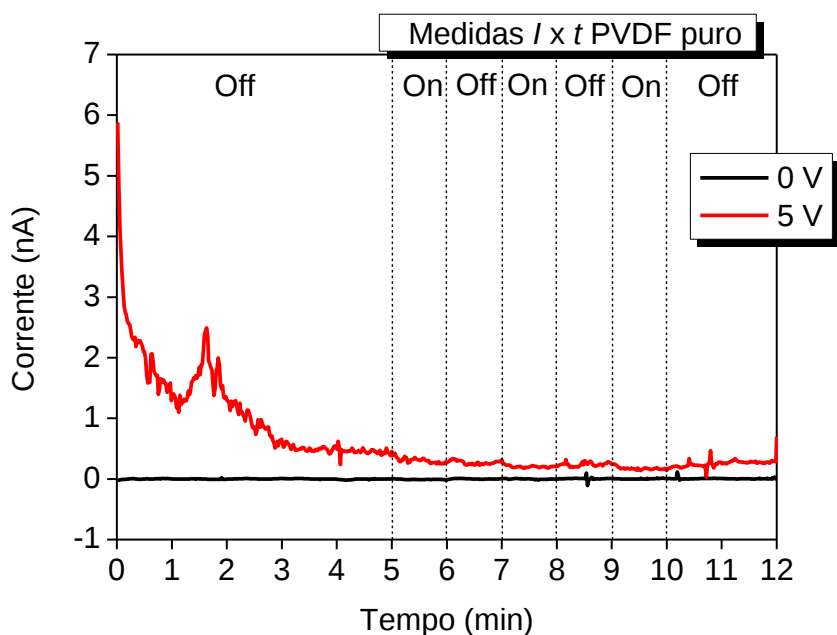


Figura 38. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de PVDF puro, mantidas em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.

O PVDF puro não reagiu com a incidência de luz, tendo sua resposta constante ao longo do tempo para ambos os casos, para as medidas realizadas a 0 V, a corrente foi nula, enquanto para 5 V, obteve um pico de corrente ao ser iniciada a caracterização, mas em seguida estabilizou-se em aproximadamente 0,15 nA.

Esse comportamento é similar ao observado no gráfico presente na Figura 26 para o aterramento do PVDF. As nanofibras são rapidamente estimuladas pela aplicação de tensão,

contudo são incapazes de manter essa quantidade de cargas, assim com o tempo esses portadores são dissipados fazendo com que a densidade de corrente diminua.

As nanofibras PCBM:PVDF, apresentados na Figura 39, também não são fotoativas, sendo o PVDF a matriz polimérica e um material isolante, e o PCBM tem a função de ser um aceitador de elétrons. O uso desses materiais juntos não possibilita uma resposta aos estímulos solares do simulador.

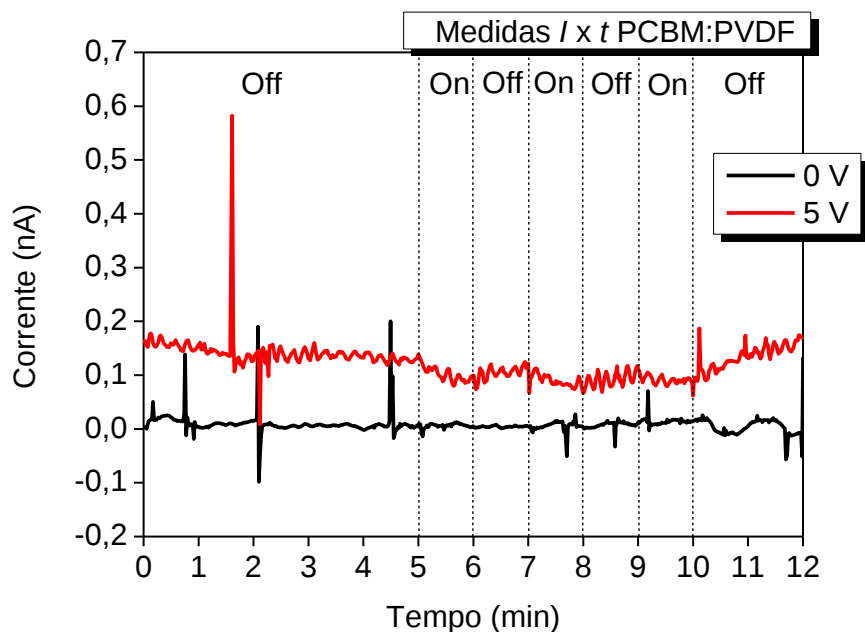


Figura 39. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de PCBM:PVDF, mantidos em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.

Assim como as nanofibras de PVDF puro, as nanofibras de PVDF:PCBM foram submetidas a caracterização a 0 V e 5 V, Elas não tiveram resposta a incidência de luz, o que é coerente para o comportamento de ambos os materiais orgânicos, uma vez que nenhum deles possuem propriedades fotoelétricas. É importante dimensionar os ruídos presentes em ambos os gráficos, decorrentes do equipamento e não do estímulo a luz.

Passando para as nanofibras de P3HT:PVDF e P3HT:PCBM:PVDF, Figura 40 e Figura 41, respectivamente, possuem respostas significativas, e imediatas com a presença de luz, com a corrente passando a diminuir com a presença de luz, devido ao P3HT nas amostras.

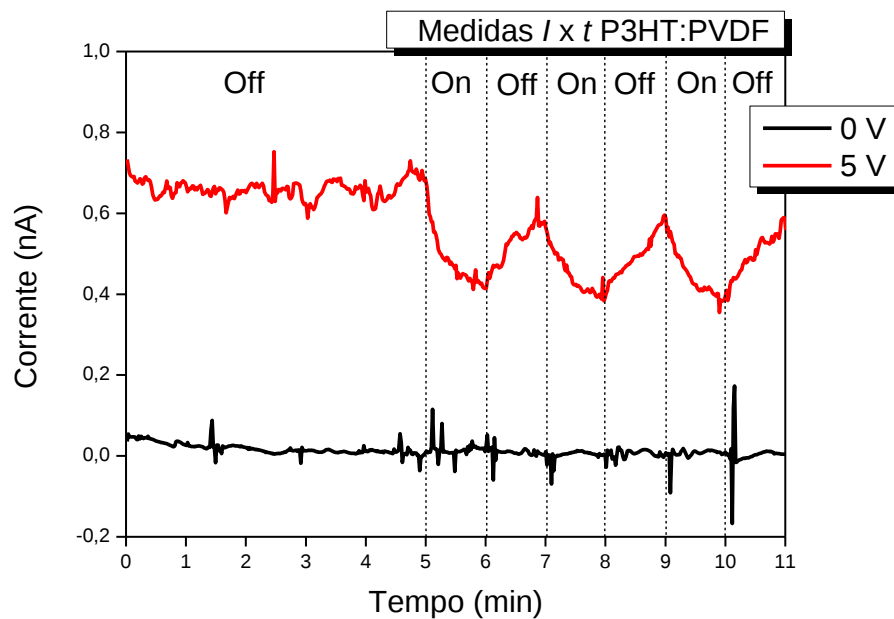


Figura 40. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de P3HT:PVDF, mantidos em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.

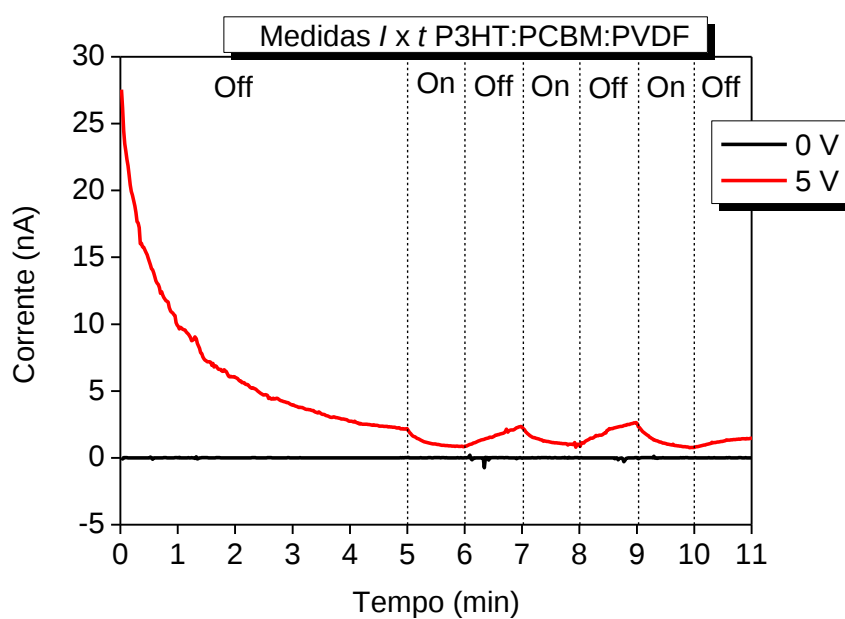


Figura 41. Medidas de fotocondutividade ($I \times t$) das nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF, mantidos em um potencial de 0 V e 5 V. Com 5 minutos iniciais no escuro (off) e pulsos de luz (on) e escuro a cada 1 minuto.

As medidas feitas com as nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF obtiveram respostas de corrente maiores, um sinal da influência do PCBM na mistura. Sendo coerente com a

resposta esperada da junção entre os materiais do tipo p e n. facilitando o transporte de cargas e alterando com maior intensidade a condutividade do dispositivo.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO

AA técnica de eletrofiação mostrou ser um método altamente reprodutível, além de possuir um baixo custo para a produção de nanofibras. Especificamente, foi possível realizar a produção de nanofibras a partir do polímero PVDF utilizando-se diferentes parâmetros e incluindo o aditivo de P3HT e PCBM. Foi observado que as nanofibras eletrofiadas utilizando o PVDF da marca Arkema exibiram uma morfologia superior em relação a Sigma, devido a diferença de peso molecular e nos parâmetros específicos estudado. Além disso, a adição de polímeros condutores não interferiu significativamente na formação das nanofibras.

As nanofibras eletrofiadas foram utilizadas para produzir um dispositivo fotocondutor que demonstrou ser sensível à luz, exibindo uma mudança na corrente quando exposto à luz. Portanto é possível o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos baseados em nanofibras de P3HT:PCBM:PVDF. Contudo, a quantidade excessiva de PVDF na solução pode prejudicar negativamente a condutividade e a resposta do dispositivo sendo necessário otimizar a concentração de PVDF na solução para maximizar o desempenho do dispositivo.

Em resumo, a técnica de eletrofiação é uma estratégia promissora para a produção de nanofibras poliméricas, e os resultados obtidos sugerem que as nanofibras eletrofiadas de P3HT:PCBM:PVDF têm potencial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos. No entanto, é preciso realizar mais estudos para investigar a otimização dos parâmetros de produção e a concentração de PVDF na solução, a fim de maximizar o desempenho desses dispositivos.

CAPÍTULO 5 - PRÓXIMAS ETAPAS E PERSPECTIVAS

Como fui aprovado pelo processo seletivo para o doutorado da POSMAT, irei continuar na mesma linha de pesquisa, porém irei ampliar os campos de aplicação para o meu dispositivo, fazendo o uso das propriedades piezoelétricas do PVDF para criar um dispositivo misto piezo/ fotovoltaico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G.Z. Antônio Carlos Franco, Cleber Trindade Barbosa, Fábio Antônio Matucheski Zarpelon, Jeferson Lozeckyi, Loide Andréa Salache, Cristina Ide Fujinaga, ENERGIA LIMPA E ACESSÍVEL: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos, (2019) 1–6.
- [2] E.H. dos S. Rosa, L.F.R. Barrozo Toledo, Uma revisão dos princípios de funcionamento de células solares orgânicas, *Rev. Bras. Ensino Física.* 43 (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2020-0519>.
- [3] R. Calìò, U.B. Rongala, D. Camboni, M. Milazzo, C. Stefanini, G. de Petris, C.M. Oddo, Piezoelectric energy harvesting solutions, *Sensors (Switzerland).* 14 (2014) 4755–4790. <https://doi.org/10.3390/s140304755>.
- [4] C. Wei, X. Jing, A comprehensive review on vibration energy harvesting: Modelling and realization, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.073>.
- [5] Y. Cho, J.B. Park, B.S. Kim, J. Lee, W.K. Hong, I.K. Park, J.E. Jang, J.I. Sohn, S.N. Cha, J.M. Kim, Enhanced energy harvesting based on surface morphology engineering of P(VDF-TrFE) film, *Nano Energy.* 16 (2015) 524–532. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.006>.
- [6] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 57), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 29 (2021) 3–15. <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- [7] S. Alem, R. De Bettignies, J.M. Nunzi, M. Cariou, Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2178–2180. <https://doi.org/10.1063/1.1669065>.
- [8] J.A. Renz, T. Keller, M. Schneider, S. Shokhovets, K.D. Jandt, G. Gobsch, H. Hoppe, Multiparametric optimization of polymer solar cells: A route to reproducible high efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 508–513. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.001>.
- [9] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3597–3602. <https://doi.org/10.1002/adma.201100792>.
- [10] M. Li, K. Gao, X. Wan, Q. Zhang, B. Kan, R. Xia, F. Liu, X. Yang, H. Feng, W. Ni, Y. Wang, J. Peng, H. Zhang, Z. Liang, H.L. Yip, X. Peng, Y. Cao, Y. Chen, Solution-processed organic tandem solar cells with power conversion efficiencies >12%, *Nat.*

- Photonics. 11 (2017) 85–90. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.240>.
- [11] B. Ray, M.A. Alam, Random vs regularized OPV: Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 99 (2012) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.042>.
- [12] F. Pierini, M. Lanzi, P. Nakielski, S. Pawlowska, O. Urbanek, K. Zembrzycki, T.A. Kowalewski, Single-Material Organic Solar Cells Based on Electrospun Fullerene-Grafted Polythiophene Nanofibers, *Macromolecules*. 50 (2017) 4972–4981. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00857>.
- [13] T.M. Araujo, S. Sinha-Ray, A. Pegoretti, A.L. Yarin, Electrospinning of a blend of a liquid crystalline polymer with poly(ethylene oxide): Vectran nanofiber mats and their mechanical properties, *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 351–358. <https://doi.org/10.1039/c2tc00048b>.
- [14] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol*. 63 (2003) 2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7).
- [15] I.S. Chronakis, S. Grapenson, A. Jakob, Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 1597–1603. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.032>.
- [16] L. Ji, Z. Lin, Y. Li, S. Li, Y. Liang, O. Toprakci, Q. Shi, X. Zhang, Formation and characterization of core-sheath nanofibers through electrospinning and surface-initiated polymerization, *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 4368–4374. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.07.042>.
- [17] Q. Lin, Y. Li, M. Yang, Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning, *Sensors Actuators, B Chem*. 161 (2012) 967–972. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.11.074>.
- [18] X.F. Wang, B. Ding, J.Y. Yu, Functional nanofibers in sensor applications, *Funct. Nanofibers Their Appl.* (2012) 209–235. <https://doi.org/10.1533/9780857095640.2.209>.
- [19] S. Agbolaghi, Settled/unsettled blend nanofibers electrospun from photoactive polymeric/nonpolymeric constituents in PBDT-DTNT:PCBM solar cells, *J. Appl. Polym. Sci*. 136 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1002/app.47591>.
- [20] M. Kim, S.B. Jo, J.H. Park, K. Cho, Flexible lateral organic solar cells with core-shell structured organic nanofibers, *Nano Energy*. 18 (2015) 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.007>.
- [21] E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, Uso de Polímeros

- Condutores em Sensores ., Rev. Eletrônica Mater. e Process. 7 (2012) 62–77.
- [22] C. Merlini, Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de VInilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão, Univ. Fed. St. Catarina Programa Pós-Graduação Em Ciência e Eng. Mater. 6 (2014). <https://doi.org/10.1590/s1809-98232013000400007>.
- [23] M. António Leal Lima, M. Bastos, P. Associada, C. Lima, Filmes Finos de Semicondutores Orgânicos Orientador Coorientador, n.d.
- [24] E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, N. Consolin-Filho, L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores, (2012) 62–77. www.dema.ufcg.edu.br.
- [25] J. WILLIAN D. CALLISTER, DAVID G. RETHWISCH, Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, Ciência e Eng. Mater. (2018) 1014.
- [26] R. Bueno, O. Lopes, K. Carvalho, C. Ribeiro, H. Mourão, Semicondutores Heteroestruturados: Uma Abordagem Sobre Os Principais Desafios Para a Obtenção E Aplicação Em Processos Fotoquímicos Ambientais E Energéticos, Quim. Nova. 42 (2019) 661–675. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>.
- [27] V.P.R. Silva, V. Caliman, G.G. Silva, Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico, Polímeros. 15 (2005) 249–255. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282005000400008>.
- [28] A.J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, Curr. Appl. Phys. 1 (2001) 247–267. [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00053-0).
- [29] E.A.P. dos R. Jéssica Mitiko MIZUKAWA, CONDUTIVIDADE EM POLÍMEROS E A DOPAGEM ELETRÔNICA NA POLIANILINA, Toledo. (2019) 2.
- [30] E. Realizado, C.O.M. Gestores, D.O. Setor, Belo Horizonte 2015, (2015).
- [31] U.F. De Pernambuco, Polimerização da Anilina com Argila Montmorilonita Modificada e Avaliação da Condutividade do Nanocompósito Produzido Polymerization of Aniline with Modified Montmorillonite Clay and Evaluation of the Conductivity of the Produced Nanocomposite Os materiais, 10 (2017) 1–20.
- [32] D.J. Maia, M.A. De Paoli, O.L. Alves, A.J.G. Zarbin, S. Das Neves, Conductive polymer synthesis in solid host matrices, Quim. Nova. 23 (2000) 204–215. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000200011>.
- [33] N. Hall, Twenty-five years of conducting polymers, Chem. Commun. (2003) 1–4.
- [34] P.H.C. Lima, D.. Fonseca, C.J.F. Braz, C.T.C. Cunha, Polímeros condutores com

- propriedades eletrocrômicas: uma revisão, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 13 (2018) 1–17. www.ufcg.edu.br.
- [35] H. Shirakawa, Path to the Synthesis of Polyacetylene Films with Metallic Luster: In Response to Rasmussen's Article, *Substantia.* 6 (2022) 121–127. <https://doi.org/10.36253/SUBSTANTIA-1426>.
- [36] D.R. Tobergte, S. Curtis, *Chemistry and General Reactivity*, 2013.
- [37] M.R. Cavallari, Filmes de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) para transistores de filmes finos orgânicos utilizados como sensores, (2014) 223.
- [38] I.A. Hümmelgen, L.S. Roman, J.R. de Lima, Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores, *Polímeros.* 8 (1998) 55–63. <https://doi.org/10.1590/s0104-14281998000300008>.
- [39] A.S.N. Serafim, Propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas da p-aminodifenilamina por método DFT, 2020.
- [40] T.L. Benanti, D. Venkataraman, Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology, *Photosynth. Res.* 87 (2006) 73–81. <https://doi.org/10.1007/s11120-005-6397-9>.
- [41] N. Yeh, P. Yeh, Organic solar cells: Their developments and potentials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 21 (2013) 421–431. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.046>.
- [42] C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams, Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3839–3856. <https://doi.org/10.1002/adma.200903697>.
- [43] H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells, *Macromolecules.* 45 (2012) 607–632. <https://doi.org/10.1021/ma201648t>.
- [44] J. Sarkar, S. Bhattacharyya, Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices Minghui, *Arch. Thermodyn.* 33 (2012) 23–40. <https://doi.org/10.1002/er>.
- [45] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1929–1940. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.001>.
- [46] P.G.V. Sampaio, M.O.A. González, A review on organic photovoltaic cell, *Int. J. Energy Res.* 46 (2022) 17813–17828. <https://doi.org/10.1002/er.8456>.
- [47] B.A. Gregg, M.C. Hanna, Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 3605–3614.

- <https://doi.org/10.1063/1.1544413>.
- [48] J. Hou, X. Guo, Active Layer Materials for Organic Solar Cells, *Green Energy Technol.* 128 (2013) 17–42. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4823-4_2.
 - [49] T. Ameri, G. Dennler, C. Lungenschmied, C.J. Brabec, Organic tandem solar cells: A review, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 347–363. <https://doi.org/10.1039/b817952b>.
 - [50] E.A. DA SILVA, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC SOLAR CELLS BASED ON NANOSTRUCTURED LOW-BANDGAP POLYMERS, Univ. ESTADUAL Paul. “JÚLIO MESQUITA FILHO” e Univ. PAU DES PAYS L’ADOUR. 10 (2018) 1–15.
 - [51] H. Spanggaard, F.C. Krebs, A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 83 (2004) 125–146. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021>.
 - [52] E.F. Oliveira, L.C. Silva, F.C. Lavarda, Modifying electronic properties of ICBA through chemical substitutions for solar cell applications, *Struct. Chem.* 28 (2017) 1133–1140. <https://doi.org/10.1007/s11224-017-0916-0>.
 - [53] M. Luisa Braunger, FABRICATION AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF SOLAR CELLS FROM ORGANIC THIN FILMS, Univ. Estadual Paul. (2015).
 - [54] K.C.C.W. dos S. Klider, PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTO-FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS, Univ. ESTADUAL PONTA GROSSA. (2016).
 - [55] D.R.B. AMORIM, Análise teórico-experimental sobre mecanismos de transporte em células solares orgânicas de P3HT e PCBM, Univ. SÃO PAULO Inst. FÍSICA SÃO CARLOS DANIEL. 5 (2018).
 - [56] Y.F. Lin, Q. Ye, S.H. Hsu, T.W. Chung, Reusable fluorocarbon-modified electrospun PDMS/PVDF nanofibrous membranes with excellent CO₂ absorption performance, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.063>.
 - [57] S. Saïdi, A. Mannai, H. Derouiche, A. Belhadj Mohamed, Effect of drying temperature on structural and electrical properties of PANI:PVDF composite thin films and their application as buffer layer for organic solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 19 (2014) 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.12.002>.
 - [58] C. Li, C. Yang, P. Chen, F. Hsu, Stability improvement of inverted organic solar cells with thin organic protective layer, *Org. Electron.* 108 (2022) 106602. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106602>.

- [59] O. KIRK OTHMER, Encyclopedia of chemical technology., 2021.
- [60] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- [61] X. Wang, F. Sun, G. Yin, Y. Wang, B. Liu, M. Dong, Tactile-sensing based on flexible PVDF nanofibers via electrospinning: A review, *Sensors (Switzerland)*. 18 (2018). <https://doi.org/10.3390/s18020330>.
- [62] R.K. Singh, S.W. Lye, J. Miao, Holistic investigation of the electrospinning parameters for high percentage of β -phase in PVDF nanofibers, *Polymer (Guildf)*. 214 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123366>.
- [63] L. Yu, C. Li, Q. Li, F. Wang, J. Lin, J. Liu, S. Hu, H. Zheng, Z. Tan, Performance improvement of conventional and inverted polymer solar cells with hydrophobic fluoropolymer as nonvolatile processing additive, *Org. Electron.* 23 (2015) 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.04.012>.
- [64] and D.M. Ayesha Sultana, Priyabrata Sadhukhan, Md. Meheub Alam, Sachindranath Das, Tapas Ranjan Middy, Organo-Lead Halide Perovskite Induced Electroactive β -Phase in Porous PVDF Films: An Excellent Material for Photoactive Piezoelectric Energy Harvester and Photodetector, (2018) 10. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17408>.
- [65] P. Saxena, P. Shukla, A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF), *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 4 (2021) 8–26. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00217-0>.
- [66] M.T. Darestani, H.G.L. Coster, T.C. Chilcott, S. Fleming, V. Nagarajan, H. An, Piezoelectric membranes for separation processes: Fabrication and piezoelectric properties, *J. Memb. Sci.* 434 (2013) 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.01.035>.
- [67] S. Gee, B. Johnson, A.L. Smith, Optimizing electrospinning parameters for piezoelectric PVDF nanofiber membranes, *J. Memb. Sci.* 563 (2018) 804–812. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.050>.
- [68] L.M.M. Costa, R.E.S. Bretas, R.G. Filho, Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas, *Polimeros*. 19 (2009) 183–189. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282009000300005>.
- [69] P. Saxena, P. Shukla, A comparative analysis of the basic properties and applications of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) and poly (methyl methacrylate) (PMMA), Springer

- Berlin Heidelberg, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03790-y>.
- [70] L.J. dos Santos, G.P. Rocha, R.B. Alves, R.P. de Freitas, Fulereno[C60]: química e aplicações, *Quim. Nova.* 33 (2010) 680–693. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422010000300036>.
- [71] L. Yu, C. Li, Q. Li, F. Wang, J. Lin, J. Liu, S. Hu, H. Zheng, Z. Tan, Performance improvement of conventional and inverted polymer solar cells with hydrophobic fluoropolymer as nonvolatile processing additive, *Org. Electron.* 23 (2015) 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.04.012>.
- [72] P.R. Berger, M. Kim, Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond, *J. Renew. Sustain. Energy.* 10 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5012992>.
- [73] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudi, Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, *C. R. B. List. Geophys. J. R. Astron. Soc.* 104 (1991) 8389. www.sciencemag.org.
- [74] P. Maisch, K.C. Tam, P. Schilinsky, H.J. Egelhaaf, C.J. Brabec, Shy Organic Photovoltaics: Digitally Printed Organic Solar Modules With Hidden Interconnects, *Sol. RRL.* 2 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/solr.201800005>.
- [75] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents, *Nat. Energy.* 1 (2016). <https://doi.org/10.1038/NENERGY.2015.27>.
- [76] P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3885–3887. <https://doi.org/10.1063/1.1521244>.
- [77] M. Abdallaoui, N. Sengouga, A. Chala, A.F. Meftah, A.M. Meftah, Comparative study of conventional and inverted P3HT: PCBM organic solar cell, *Opt. Mater. (Amst).* 105 (2020) 109916. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109916>.
- [78] C. Yang, S. Zhang, J. Ren, M. Gao, P. Bi, L. Ye, J. Hou, S. Zhang, L. Ye, J. Hou, Molecular design of a non-fullerene acceptor enables a P3HT -based organic solar cell with 9.46% efficiency, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 2864–2869. <https://doi.org/10.1039/d0ee01763a>.
- [79] N. Chandrasekaran, A. Kumar, L. Thomsen, D. Kabra, C.R. McNeill, High performance as-cast P3HT:PCBM devices: Understanding the role of molecular weight in high regioregularity P3HT, *Mater. Adv.* 2 (2021) 2045–2054. <https://doi.org/10.1039/d0ma00738b>.
- [80] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C.

- Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 2150–2158. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.010>.
- [81] S. Chatterjee, S. Jinnai, Y. Ie, Nonfullerene acceptors for P3HT-based organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 18857–18886. <https://doi.org/10.1039/d1ta03219d>.
- [82] S. Strohm, F. Machui, S. Langner, P. Kubis, N. Gasparini, M. Salvador, I. McCulloch, H.J. Egelhaaf, C.J. Brabec, P3HT: Non-fullerene acceptor based large area, semi-transparent PV modules with power conversion efficiencies of 5%, processed by industrially scalable methods, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2225–2234. <https://doi.org/10.1039/c8ee01150h>.
- [83] H. Aarnio, P. Sehati, S. Braun, M. Nyman, M.P. De Jong, M. Fahlman, R. Österbacka, Spontaneous charge transfer and dipole formation at the interface between P3HT and PCBM, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 792–797. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100074>.
- [84] J.C. Bittencourt, Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia, (2017).
- [85] L.H. Catalani, G. Collins, M. Jaffe, Evidence for molecular orientation and residual charge in the electrospinning of poly(butylene terephthalate) nanofibers, *Macromolecules.* 40 (2007) 1693–1697. <https://doi.org/10.1021/ma061342d>.
- [86] C. Huang, S. Chen, C. Lai, D.H. Reneker, H. Qiu, Y. Ye, H. Hou, Electrospun polymer nanofibres with small diameters, *Nanotechnology.* 17 (2006) 1558–1563. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/6/004>.
- [87] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>.
- [88] A.L. Yarin, S. Koombhongse, D.H. Reneker, Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4836–4846. <https://doi.org/10.1063/1.1408260>.
- [89] L.M. Guerrini, M.C. Branciforti, R.E.S. Bretas, M.P. De Oliveira, Eletrofição do poli(álcool vinílico) via solução aquosa, *Polimeros.* 16 (2006) 286–293. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282006000400007>.
- [90] J. Di, Y. Zhao, J. Yu, Fabrication of molecular sieve fibers by electrospinning, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8511–8520. <https://doi.org/10.1039/c1jm10512d>.

- [91] A. Greiner, J.H. Wendorff, Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 5670–5703. <https://doi.org/10.1002/anie.200604646>.
- [92] R.G.F. Costa, J.E. De Oliveira, G.F. De Paula, P.H.S. De Picciani, E.S. De Medeiros, C. Ribeiro, L.H.C. Mattoso, Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: Fundamentação teórica, *Polimeros.* 22 (2012) 170–177. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000026>.
- [93] C.J. Angammana, S.H. Jayaram, Fundamentals of electrospinning and processing technologies, *Part. Sci. Technol.* 34 (2016) 72–82. <https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1043678>.
- [94] A.R. Ariane, É.L. de Oliveira, F.A.P. de Moraes, R.C. Ranulfo, D.T. Scheidt, W. Caetano, N. Hiokaa, D.C. Dragunski, Photodynamic therapy in electrospinning: Review of techniques and applications., *Quim. Nova.* 43 (2020) 613–622. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170524>.
- [95] L. Mercante, R. Andre, J. Macedo, A. Pavinatto, D. Correa, Nanofibras Eletrofiadas E Suas Aplicações: Avanços Na Última Década, *Quim. Nova.* 44 (2021) 717–736. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170721>.
- [96] A. Chinnappan, C. Baskar, S. Baskar, G. Ratheesh, S. Ramakrishna, An overview of electrospun nanofibers and their application in energy storage, sensors and wearable/flexible electronics, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 12657–12673. <https://doi.org/10.1039/c7tc03058d>.
- [97] C. Merlini, R.D.S. Almeida, M.A. D'Ávila, W.H. Schreiner, G.M. De Oliveira Barra, Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 179 (2014) 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.10.003>.
- [98] A.N. Gulnur Kalimuldina, D.A. 1 and Z.B. , Nursultan Turdakyn, Ingkar Abay, Alisher Medeubayev, A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/1/4/043002>.
- [99] Y. Li, M. han Xu, Y. shuang Xia, J. ma Wu, X. kai Sun, S. Wang, G. hua Hu, C. xi Xiong, Multilayer assembly of electrospun/electrosprayed PVDF-based nanofibers and beads with enhanced piezoelectricity and high sensitivity, *Chem. Eng. J.* 388 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124205>.
- [100] T. Mazoochi, V. Jabbari, Chitosan nanofibrous scaffold fabricated via electrospinning:

- The effect of processing parameters on the nanofiber morphology, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 16 (2011) 277–289. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2011.587943>.
- [101] S. Liu, K.L. White, D.H. Reneker, Electrospinning Polymer Nanofibers with Controlled Diameters, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 55 (2019) 5239–5243. <https://doi.org/10.1109/TIA.2019.2920811>.
- [102] H.M. Ibrahim, A. Klingner, A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications, *Polym. Test.* 90 (2020) 106647. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106647>.
- [103] L. Zadorosny, Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopros em Solução, (2013) 86.
- [104] W. Zuo, M. Zhu, W. Yang, H. Yu, Y. Chen, Y. Zhang, Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning, *Polym. Eng. Sci.* 45 (2005) 704–709. <https://doi.org/10.1002/pen.20304>.
- [105] A. Antunes da Silva, Desenvolvimento de nanofibras de PVDF/PPy obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores de gases, (2020) 81. <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/202718>.
- [106] G.D. Xiong, H.P. Zhu, L. Wang, B. Li, F.Z. Zhao, Z.S. Han, Evolution of optical properties and molecular structure of PCBM films under proton irradiation, *Chinese Phys. B.* 31 (2022). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac322b>.
- [107] D. Qu, T. Guo, J. Zhang, Z. Deng, Z. Zhang, R. Zhao, X. Liu, Z. Hu, L. Huang, Y. Zhu, PCBM/Ag interface dipole management in inverted perovskite solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 119 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0064566>.
- [108] J.A. Mikroyannidis, A.N. Kabanakis, S.S. Sharma, G.D. Sharma, A simple and effective modification of PCBM for use as an electron acceptor in efficient bulk heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 746–755. <https://doi.org/10.1002/adfm.201001807>.
- [109] T.T. Ngo, D.N. Nguyen, V.T. Nguyen, Glass transition of PCBM, P3HT and their blends in quenched state, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012). <https://doi.org/10.1088/2043-6262/3/4/045001>.
- [110] E.M. Mkawi, Y. Al-Hadeethi, R.S. Bazuhair, A.S. yousef, E. Shalaan, B. Arkook, A.M. Abdel-Daiem, E. Bekyarova, Fabricated Cu₂Zn SnS₄ (CZTS) nanoparticles as an additive in P3HT: PCBM active layer for efficiency improvement of polymer solar cell, *J. Lumin.* 240 (2021) 118420. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118420>.

- [111] L.O. de Antoni, E.W. de Menezes, L.F. Loguercio, M.R. Flores Rodrigues, R. Lopes de Andrade, T.M.H. Costa, E. V. Benvenuti, J.F. Leite Santos, M.J. Leite Santos, Ionic silsesquioxane-capped Au nanoparticle powders: Application in P3HT/PCBM solar cells and the effect of the capping layer on surface plasmon dumping, *Mater. Chem. Phys.* 206 (2018) 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.056>.
- [112] J. Li, N. Wang, F. Bi, S. Chen, C. Zhao, L. Liu, Q. Yao, C. Huang, Y. Xue, H. Liu, T. Jiu, Inverted MAPbI₃ Perovskite Solar Cells with Graphdiyne Derivative-Incorporated Electron Transport Layers Exceeding 20% Efficiency, *Sol. RRL.* 3 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1002/solr.201900241>.
- [113] C. Merlini, G.M. de O. Barra, S.D.A. da S. Ramôa, G. Contri, R. dos S. Almeida, M.A. d'Ávila, B.G. Soares, Electrically conductive polyaniline-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) mats, *Front. Mater.* 2 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.3389/fmats.2015.00014>.
- [114] R. Gregorio, D.S. Borges, Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride), *Polymer (Guildf).* 49 (2008) 4009–4016. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.010>.
- [115] A. Salimi, A.A. Yousefi, FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films, *Polym. Test.* 22 (2003) 699–704. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00003-5).
- [116] R.E.S.B. Ligia M. M. Costa Rinaldo Gregorio Jr, ESTUDO DAS FASES α e β DO POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) NO PROCESSO DE ELETROSPRAY/ELETROFIAÇÃO, CBPOL - Congr. Bras. Polímeros. (2011).
- [117] M.P.D.S. PALACIO, INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS NA FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES FINOS DE P3HT:PCBM, *Univ. Fed. DO CEARÁ.* 2 (2020) 1–12. <http://clik.dva.gov.au/rehabilitation-library/1-introduction-rehabilitation%0Ahttp://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/as.2017.81005%0Ahttp://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/as.2012.34066%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.pbi.201>.
- [118] G.M.A. Paschoal, Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e derivados fullerênicos para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, *UNESP - POSMAT.* (2018) 1–14.
- [119] M.S. da Silva, D.E.A. Falcão, Caracterização Espectroscópica do Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) Dopado com Eu₂O₃, com Ligante 2-Aminoteraftalato (AMT) e com Complexo AMT/Eu₂O₃., *Univ. Fed. Fac. CIÊNCIA DA Gd. DOURADOS S EXATAS*

- E Tecnol. PROGRAMA PÓSGRADUAÇÃO EM QUÍMICA. (2015) 0–68.
- [120] P. De, E.M. Ci, N.D.O.S. Materiais, L. Francisco, M. Coorientadora, M. Cristina, S.I. Solteira, Preparação e caracterização de membranas de poli (fluoreto de vinilideno) - PVDF com óxido de grafeno reduzido obtidas pela técnica de aerografia visando aplicação na remoção de corantes, (2022).
- [121] P. Alessio, R.F. De Oliveira, P.H.B. Aoki, J.D.A.S. Pereira, M.L. Braunger, L.N. Furini, M. Vieira, S.R. Teixeira, A.E. Job, C.A.T. Saenz, N. Alves, C.A. Olivati, C.J.L. Constantino, Molecular architecture and electrical properties in evaporated films of cobalt phthalocyanine, J. Nanosci. Nanotechnol. 12 (2012) 7010–7020. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6583>.
- [122] F.L.N. Sousa, R.A.P. Oliveira, I.R. Santos, A. Segadães, Solubilidade De Polímeros : Uma Revisão Prática Dos Parâmetros Termodinâmicos, Xiii Jorn. Ensino, Pesqui. E Extensão – Jepex 2013. (2013) 4–6.
- [123] J.S. Kong, D.J. Lee, H. Do Kim, Surface modification of low-density polyethylene (LDPE) film and improvement of adhesion between evaporated copper metal film and LDPE, J. Appl. Polym. Sci. 82 (2001) 1677–1690. <https://doi.org/10.1002/app.2008>.
- [124] A.N.A. Fl, V.I.A. Nascimento, Obtenção e Caracterização de Mantas Formadas por Poli (fluoreto de vinilideno) Obtidas por Eletrofiação sob Tratamento com Plasma e Dispersão de Nanotubos de Carbono Obtenção e Caracterização de Mantas Formadas por Poli (fluoreto de vinilideno) Obtida, (2015).
- [125] C. V. Bechtolsheim, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Influence of thermal treatment on the morphology and adhesion of gold films on trimethylcyclohexane-polycarbonate, Appl. Surf. Sci. 151 (1999) 119–128. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00266-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00266-4).
- [126] B.H. de S. Gois, Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores, Univ. Estadual Paul. – UNESP “Júlio Mesquita Filho”0 POSMat. (2020) 1–70.