

Síntese e caracterização de um novo copolímero D-A derivado do dicetopirrolopirrol com potencial aplicação em células solares

Synthesis and characterization of a new D-A copolymer based on diketopyrrolopyrrole derivative with potential application in solar cells

Lucas Scalon

lucasscalon@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Curitiba, Paraná, Brasil

Alfredo Leithold Neto

alfredoleitholdneto@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Curitiba, Paraná, Brasil

Paula Cristina Rodrigues

paulac@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Curitiba, Paraná, Brasil

RESUMO

A escassez do petróleo e os impactos ambientais e sociais negativos causados pela construção de barragens para usinas hidrelétricas abrem demanda para fontes de energia limpas e sustentáveis, como as células solares. As células à base de silício são as mais utilizadas, contudo possuem caros e complexos processos de produção o que, algumas vezes, inviabiliza seu uso. A substituição do silício por compostos orgânicos é uma alternativa para minimização dos custos, além de abrir novos nichos de mercado pela possibilidade da fabricação de dispositivos leves, flexíveis e com pequenas variações lote-a-lote. Dentre os compostos orgânicos para tais aplicações, destacam-se os copolímeros em bloco baseados em unidades doadoras e aceitadoras, unidas por uma ponte π -conjugada (D-A). Nesse contexto, o foco desse trabalho consiste na síntese e caracterização de um copolímero D-A, sendo a unidade doadora um derivado do fluoreno, a ponte π o tiofeno e o aceitador o dicetopirrolopirrol. O composto obtido foi caracterizado através das técnicas de FT-IR, RMN, UV-Vis e fotoluminescência. Os resultados obtidos indicam que o copolímero apresenta propriedades que o habilitam a ser utilizado como camada ativa em células solares.

PALAVRAS-CHAVE: Células solares orgânicas. Copolímeros doador-aceitador. Diketopirrolopirrol.

ABSTRACT

The shortage of petroleum and the environmental and social impacts caused by barrage constructions for hydroelectric plants open demand for clean and sustainable energy sources, like solar cells. The silicon cells are the most used, but they have expensive and complicate productions processes that, sometimes, could preclude your use. In this fact, the substitution of silicon by organic compounds is an alternative for reduction of costs, besides open new opportunities like fabrication of devices of lightweight, high flexibility, and small variation batch-to-batch. Among the organic compounds for this target, stand out the block copolymers based on donor and acceptor unit (D-A), linked by a π -conjugated bridge. In this context, the aim of this work is the synthesis and characterization of a new D-A copolymer, in which the donor unit is a fluorene derivative, the π -bridge is a thiophene, and the acceptor unit is a diketopyrrolopyrrole. The compound obtained was characterized by FT-IR, RMN, UV-Vis and photoluminescence. The results obtained from this techniques show that the copolymer has properties that make it possible to be used as active layer in solar cells.

KEYWORDS: Donor-acceptor copolymers. Diketopyrrolopyrrole. Organic solar cells.

Recebido: 21 jan. 2019

Aprovado: 04 out. 2018

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Dentre as diferentes classes de polímeros, uma de grande importância é a dos polímeros condutores (PC). Tais compostos são caracterizados pela alternância de ligações simples e duplas (ou triplas) carbono-carbono, o que resulta na deslocalização dos elétrons π e, consequentemente, na capacidade de conduzir corrente elétrica. Devido a sua estrutura, os processos energéticos desses materiais são observados na faixa energia correspondente ao visível (1,5-3 eV), o que torna possível sua aplicação em diversos dispositivos optoeletrônicos (BRABEC, 2003). Outra vantagem dos PC consiste no fato de seus níveis de energia poderem ser facilmente modulados, ampliando a gama de aplicações para esses materiais. Para tanto, uma estratégia consiste em acoplar uma unidade doadora (D) com uma unidade aceitadora (A) de elétrons, dando origem a um composto do tipo D-A. Por conseguinte, a variação desses segmentos possibilita o controle dos níveis de energia do copolímero resultante.

Dentre as várias unidades aceitadoras, o dicetopirrólopirrol (DPP) tem ganhado destaque. Isso está associado ao seu caráter aceitador de elétrons, a sua estrutura conjugada, planar e rígida, forte interação π - π e a ampla absorção na região do infravermelho próximo (SAMBATHKUMARI, 2016). Dentre as aceitadoras, os derivados do fluoreno mostram-se relevantes devido ao seu HOMO em baixa energia auxiliar na obtenção de compostos que possuem alta tensão de circuito aberto, parâmetro que está diretamente relacionado a um alto valor de poder de conversão elétrica em células solares orgânicas (OSC).

OBJETIVO

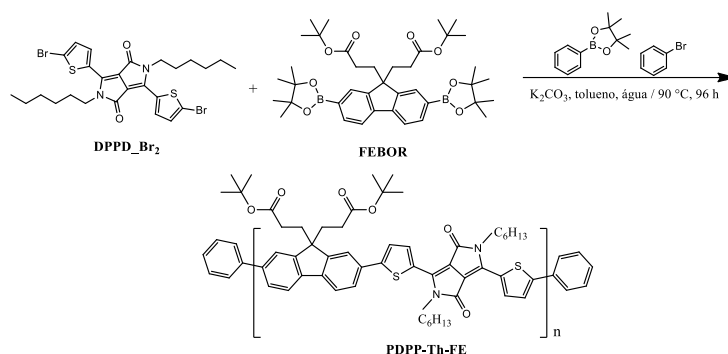
Esse trabalho objetiva a síntese e caracterização química e fotofísica de um novo copolímero D-A, sendo a unidade D o fluoreno e a A o DPP. Para unir esses dois segmentos o tiofeno atuará como ponte π -conjugada, haja vista que sua inserção tende a beneficiar os processos de transferência de carga e deslocar a absorção do polímero para regiões de menor energia.

MÉTODOS

A alquilação e bromação do derivado de DPP foram realizadas através da metodologia descrita por SONAR, 2014 e KANIMOZHI, 2010, respectivamente. Para a síntese do polímero (PDPP-Th-FE) adotou-se a metodologia descrita por ZOU, 2009, a qual está apresentada esquematicamente na Figura 1. Em um balão de fundo redondo, 100,1 mg do DPPD-Br₂ (0,16 mmol), 108,0 mg do éster borônico derivado do fluoreno (0,16 mmol), 970,0 mg de K₂CO₃ (7,02 mmol) e 5,2 mg de tetrakis(trifenilfosfina)paládio(0) (Pd(PPh₃)₄) (0,0045 mmol) foram dissolvidos em 5 mL de tolueno, 3 mL de água, 4 gotas de agente de transferência de fase. A mistura foi vigorosamente agitada a 90 °C durante 96 h. Decorridas as primeiras 72 h, 25,7 mg (0,13 mmol) de éster pinacol de ácido fenilborônico foram adicionados e, vinte horas depois, adicionou-se 0,5 mL de bromobenzeno (4,76 mmol) para completar o encapamento do polímero. O composto foi extraído com metanol e purificado em Soxhlet utilizando como solvente metanol, hexano e acetona, obtendo-se 111,9 mg do PDPP-Th-FE. RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃, TMS), δ (ppm): 9,02 (d., 2H); 7,72 (d., 6H); 7,60 (d., 2H);

4,20 (t., 4H); 2,46 (t., 4 H); 1,31 (m., 30H); 0,92 (m., 10H). IR: $\tilde{\nu}_{(C=O)\text{éster}}$ 1724 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}_{(C-O)\text{lactama}}$ 1661 cm^{-1} ; $\tilde{\nu}_{(C-O)\text{éster}}$ 1149 cm^{-1} .

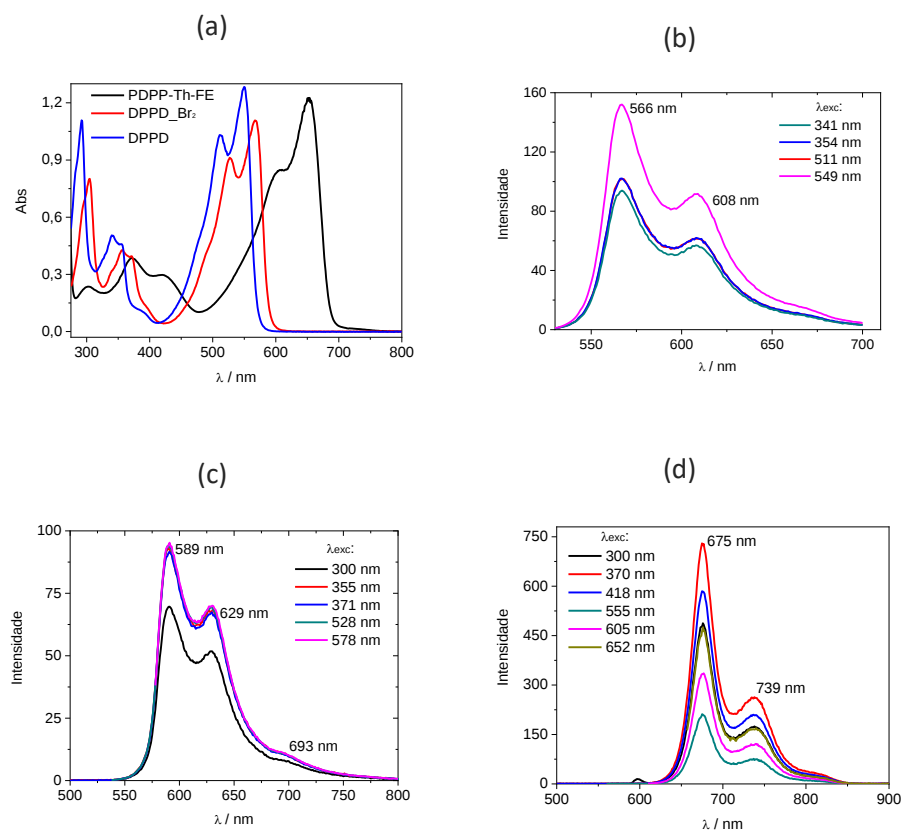
Figura 1 – Rota sintética do PDPP-Th-FE.



RESULTADOSE DISCUSSÃO

A fim de verificar as propriedades fotofísicas dos compostos sintetizados, foi estudado o comportamento deles quando expostos a radiação UV-Vis. Os espectros de absorção e emissão de fluorescência são apresentados na Figura 2.

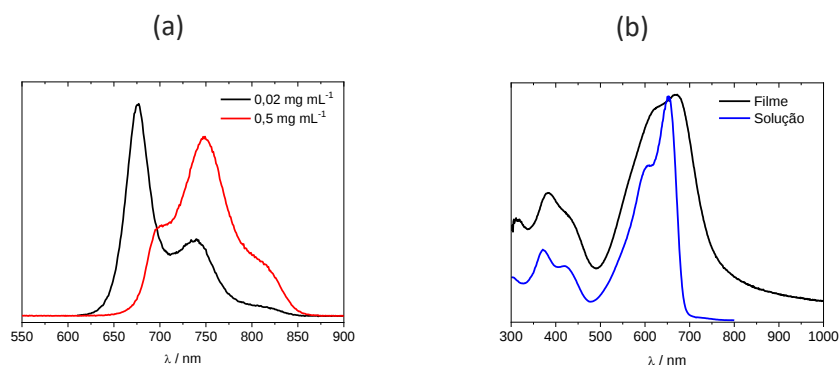
Figura 2 – Espectros de(a) absorção e de (b-d) emissão dos compostos sintetizados: (b) DPPD, (c) DPPD-Br₂ e (d) PDPP-Th-FE. Soluções em CHCl₃ (C = 0,02 mg mL⁻¹).



Os espectros de absorção (Figura 2 (a)) revelaram um deslocamento batocrômico do DPPD-Br₂ e PDPP-Th-FE, de 21 e 104 nm em relação ao DPP di-alquilado (DPPD), o que está associado ao caráter retirador de elétrons do bromo e a inserção do fluoreno e polimerização, respectivamente, os quais aumentam a conjugação efetiva das moléculas. A banda em maior energia observada nos espectros pode ser interpretada como resultante de transições π - π^* que ocorrem na unidade central do DPP enquanto que a banda em menor energia, possui caráter de transferência interna de carga (ICT) e está associadas a transição HOMO-LUMO (H-L). Dessa última, é possível estimar o band gap óptico (E_g^{opt}) que para o DPPD, DPPD-Br₂ e PDPP-Th-FE é igual a 2,18, 2,11 e 1,81 eV, respectivamente. Os perfis de emissão (Figura 2 (c)-(d)) são imagem especular do espectro de absorção; isso indica pequenas variações na geometria das moléculas durante o estado excitado. Ainda, a emissão independe do comprimento de onda de excitação utilizado, indicando que os processos de relaxação radiativa ocorrem sempre de um mesmo nível energético e para o mesmo fluoróforo.

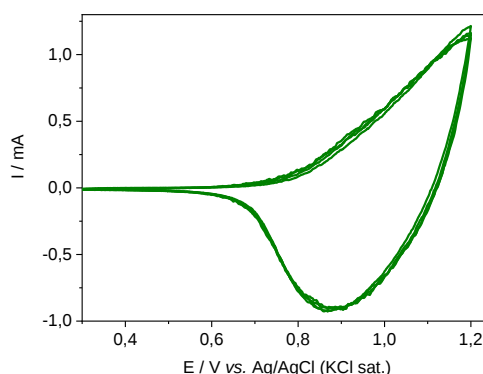
Estudou-se a influência da formação de agregados nos processos eletrônicos envolvendo absorção e emissão de energia para o polímero, os resultados estão apresentados na Figura 3. Em relação ao efeito da concentração no espectro de emissão (Figura 3 (a)), pode-se observar que ocorre uma inversão na intensidade dos picos 0-0 e 0-1 quando aumenta-se a concentração de 0,02 para 0,5 mg mL⁻¹, sendo a razão I_{0-0}/I_{0-1} , das soluções diluída e concentrada, respectivamente, 2,8 e 0,51. Isso pode indicar que, no caso dessas soluções, o aumento da quantidade de substância em solução resulta na formação de agregados tipo H, no qual a transição 0-0 é proibida devido a orientação lado a lado dos dipolos. Para o filme (Fig. 3 (b)), por sua vez, observou-se uma diminuição do gap óptico e deslocamento batocrômico de 16 nm quando comparado com o cromóforo isolado, sendo um indicativo da formação de agregados tipo J (SPANIO, 2009). Em contraste, a razão de intensidade dos picos 0-0/0-1 do espectro de absorção do polímero em solução diluída é igual a 1,06 (MÁS-MONTOYA, 2017). Esse valor, próximo a unidade, é um indicativo da coexistência de agregados J e H (KIRKUS, 2012). Mais estudos serão realizados para comprovar o tipo de agregado que é formado nesse polímero, entretanto, os resultados até agora obtidos, evidenciam a possibilidade da formação de agregados do tipo J, que são conhecidos pela excelente difusão de éxcitons – um dos fatores cruciais para fabricação de células solares orgânicas de alta eficiência.

Figura 3 – (a) Espectro de emissão do PDPP-Th-FE em diferentes concentrações; (b) Espectros de absorção do PDPP-Th-FE em filme e em solução ($C = 0,02 \text{ mg mL}^{-1}$).



As propriedades redox do polímero sintetizado foram analisadas utilizando voltametria em estado sólido, na qual foi feita a deposição do filme do polímero em uma placa de platina (eletrodo de trabalho). O voltamograma foi feito em solução de acetonitrila anidra, contendo $0,101 \text{ mol L}^{-1}$ de tetrabutilamôniohexafluorofostato (NBu_4PF_6) como eletrodo suporte, Ag/AgCl (KCl sat.) como eletrodo de referência e platina como contra eletrodo. A Figura 4 apresenta o voltamograma obtido. A partir desse voltamograma, calculou-se os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO a partir do potencial no qual iniciou-se o de oxidação ($E_{\text{ox}}^{\text{inicial}}$) e do E_g^{opt} , usando as relações $E_{\text{HOMO}} = -e(E_{\text{ox}}^{\text{inicial}} + 4,43 \text{ V})$ e $E_{\text{LUMO}} = E_g^{\text{opt}} + E_{\text{HOMO}}$. Assim, o HOMO apresenta uma energia de $-5,06 \text{ eV}$ enquanto que LUMO de $-3,25 \text{ eV}$.

Figura 4 – Voltamograma cíclico do PDPP-Th-FE em ACN / NBu_4PF_6 $0,101 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir do estudo fotofísico revelam que o filme do polímero possui ampla absorção entre 500-800 nm, que corresponde a faixa de



maior emissão de energia proveniente do sol. Em acréscimo, os espectros de absorção do polímero em filme e em solução e o de emissão em solução concentrada e diluída, revelam a possível presença de agregados do tipo J, que apresentam eficiente separação de carga na interface doador-aceitador em células solares orgânicas de heterojunção em volume. Além disso, os valores do HOMO(-5,06 eV) e LUMO (-3,25 eV) são um indicativo de que o polímero pode apresentar uma boa eficiência de conversão externa quando utilizado na camada ativa de OSC.



REFERÊNCIAS

BRABEC, C. J., DYAKONOV, V., PARISI, J. & SARICIFTCI, N. S. **Organic Photovoltaics**.(2003).

KANIMOZHI, C., BALRAJU, P., SHARMA, G. D. & PATIL, S. **Synthesis of Diketopyrrolopyrrole-containing Copolymers: A Study of Their Optical and Photovoltaic Properties**. J. Phys. Chem. B 114, 3095–3103 (2010).

KIRKUS, M. ET AL. **Optical properties of oligothiophene substituted diketopyrrolopyrrole derivatives in the solid phase: Joint J- and H-type aggregation**. J. Phys. Chem. A 116, 7927–7936 (2012).

MÁS-MONTOYA, M. & JANSSEN, R. A. J. **The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene – Pyridine – DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells**.(2017). doi:10.1002/adfm.201605779

SAMBATHKUMAR, B., VARATHAN, E., SUBRAMANIAN, V. & SOMANATHAN, N. **Design of medium band gap random terpolymers containing fluorene linked diketopyrrolopyrrole and thiophene co-monomers: An experimental and theoretical study**. New J. Chem. 40, 1377–1386 (2016).

SONAR, P., FOONG, T. R. B. & DODABALAPUR, A. **Synthesis of diketopyrrolopyrrole based copolymers via the direct arylation method for p-channel and ambipolar OFETs**. Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 4275 (2014).

SPANNO, F. C. & SILVA, C. **H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors**. Annu. Rev. Phys. Chem. 65, 477–500 (2014).

ZOU, Y., GENDRON, D., NAJARI, A., TAO, Y. & LECLERC, M. **A High-Mobility Low-Bandgap Poly(2,7-carbazole) Derivative for Photovoltaic Applications**. Science (80-.). 2891–2894 (2009). doi:10.1021/ma900364c

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia e ao Prof. Dr. João Batista Floriano pelo apoio e parcerias.