

Artigo

Células Solares Orgânicas, a Energia que Vem dos Polímeros

Lourenço Junior, O. D.;* Ramoni, M. C.; Menezes, L. C. W.; Bagnis, D.; Roman, L. S.

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (3), 583-597. Data de publicação na Web: 14 de Maio de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>**Clean and Renewable Energy, Healthy Organic Electronics**

Abstract: Solar energy is currently one of the great alternatives for the eventual scarcity of energy from fossil fuels. A source without pollution, accessible, inexhaustible and that besides the savings in the generation process can be used in the concept of "smart grids" generating profit for the excess energy produced. The contextualization of this theme in the teaching of Chemistry and Physics amidst the current moment of containment of expenses promotes the valorization of human knowledge, showing integration between science, necessity and technical evolution. One of the most active areas of research that serves as a background for the interdisciplinary context, uniting concepts of modern physics, energy conservation, conjugated polymers and organic chemistry.

Keywords: Organic photovoltaic cells; conjugated polymers; energy conservation.

Resumo

A energia solar é atualmente uma das grandes alternativas para a eventual escassez de energia a partir de combustíveis fósseis. Uma fonte sem poluição, acessível, inesgotável e que além da economia no processo de geração pode ser utilizada no conceito das "smart grids" gerando lucro pela energia excedente produzida. A contextualização deste tema no ensino de Química e Física em meio ao atual momento de contenção de gastos promove a valorização do conhecimento humano, mostrando uma integração entre a ciência, necessidade e a evolução técnica. Uma das áreas de pesquisa mais ativa a qual serve de fundo para o contexto interdisciplinar, unindo conceitos de física moderna, conservação de energia, polímeros conjugados e química orgânica.

Palavras-chave: Células fotovoltaicas orgânicas; polímeros conjugados; conservação de energia.

* Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

 osvaldo@fisica.ufpr.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20200046](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200046)

Células Solares Orgânicas, a Energia que Vem dos Polímeros

Oswaldo Donato Lourenço Junior,^{a,*} Marcos Cesar Ramoni,^b Luana Cristina Wouk Menezes,^c Diego Bagnis,^c Lucimara Stolz Roman^{a,b}

^a Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

^b Universidade Federal do Paraná, Departamento de Física, CEP 81531-980, Caixa Postal 19044, Centro Politécnico, CEP 81531-980, Curitiba-PR, Brasil.

^c Centro Suíço de Eletrônica e Microtecnologia, CEP 31035-536, Belo Horizonte-MG, Brasil.

*osvaldo@fisica.ufpr.br

Recebido em 5 de Dezembro de 2019. Aceito para publicação em 7 de Abril de 2020.

1. Introdução
2. Conceitos Básicos
3. Estrutura e Princípio de Funcionamento de uma Célula Fotovoltaica Orgânica
4. Materiais e Processos de Produção
5. Fabricação Industrial
6. Fotovoltaicos Orgânicos no Brasil
7. Conclusões

1. Introdução

Nas duas últimas décadas a crescente demanda e o interesse por energia limpa e renovável vêm chamando a atenção de pesquisadores, governos e empresas para a pesquisa e desenvolvimento de células solares, dentre elas as células solares orgânicas (CSO). O aumento na demanda de energia, a redução dos recursos naturais nas reservas de combustíveis fósseis e o aumento no nível de CO₂ na atmosfera são problemas interligados que nos impelem na busca de novas fontes de energia.

Apesar de o Sol fornecer a superfície da Terra uma potência média de 1400 watts/s a cada metro quadrado,¹ a demanda de energia mundial ainda é preocupante. A energia solar fotovoltaica em especial, a gerada por polímeros orgânicos, se apresenta

como uma solução, viável, mas que ainda está longe da grande parte da população. Mesmo com bons valores de eficiência nos centros de pesquisa, algo entorno de 18 % de eficiência,² ainda há muito que se fazer. A popularização desta tecnologia está atrelada a sua eficiência, a produção em grande escala e a redução dos custos de produção.

Com a produção em grande escala as soluções em energia renovável estão gradualmente saindo dos centros de pesquisa e universidades para se aproximar dos consumidores. A transferência de conhecimento entre a pesquisa e a indústria vem contribuindo na otimização e simplificação desta tecnologia.³

Conhecer melhor esta tecnologia, do uso de polímeros condutores na produção de células solares, que gradualmente vem sendo incorporada nos lares do Brasil é aproximar o conhecimento e os recursos disponíveis do consumidor final. É

valorizar a pesquisa produzida nos laboratórios e centros universitários que passam a ser fundamentais para a ciência no Brasil e do mundo.³ Neste artigo são abordados os conceitos básicos de construção e funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, e as perspectivas e desafios da produção em escala comercial. O objetivo é fornecer subsídios ao educador em ciências, física e química para a exploração contextualizada deste tema interdisciplinar de grande importância no momento econômico atual.

2. Conceitos Básicos

Polímero é uma palavra de origem grega, que significa “muitas partes”. A expressão foi criada pelo químico sueco Berzelius em 1832,⁴ para nomear compostos com peso molecular variado em contraste ao termo isômero, aplicado aos compostos de peso molecular idêntico, mas com diferentes estruturas, como o benzeno e o acetileno.⁵ Um polímero é uma macromolécula caracterizada por sua estrutura química, tamanho e suas interações intra e intermoleculares. Apresentam unidades químicas mantidas por covalências, denominadas meros, com repetição uniforme ao longo da cadeia originando o nome poli(muitos) e mero(partes).⁵ Podendo ser encontrados na natureza ou sintetizados, ganharam uma notável importância para a indústria, devido a suas características e

propriedades que permitiam a substituição dos materiais geralmente utilizados pela indústria. Destacando entre estas propriedades: custo reduzido, resistência à temperatura e dureza, boa resistência química e ao desgaste.⁶ Assim os polímeros acabam sendo aplicados em de várias formas, desde sacolas de mercado⁴ à peças para a indústria eletrônica, como displays, leds, sensores entre outros.⁷ Por muitos anos, os polímeros foram considerados bons isolantes elétricos, porém, a partir dos anos 70, com a era dos polímeros conjugados, isso começou a mudar.

Os polímeros conjugados (PCs) apresentam propriedades elétricas e ópticas similares aos metais e aos semicondutores,⁸ despertando grande interesse científico e tecnológico. Neste ponto, os PCs apresentam grandes vantagens em relação aos materiais inorgânicos, pois podem ser depositados sobre superfícies dos mais diversos formatos e natureza, sendo rígidas ou flexíveis, para as mais diversas aplicações. Além do mais, estudos recentes mostram a utilização de PCs livres de substratos, podendo ser aplicado em dispositivos que necessitem aplicações com maior elasticidade.⁹ A condutividade elétrica destes polímeros (Figura 1) pode variar de isolante ($<10^{-10}$ S/cm) à metálica ($\approx 10^3$ S/cm), permitindo assim uma ampla gama de aplicações em microeletrônica,¹⁰ sensores,¹¹ diodos,¹² transistores,¹³ baterias recarregáveis,¹⁴ displays eletrocromicos,¹⁵ dispositivos emissores de luz¹⁶ e de dispositivos fotovoltaicos.¹⁷

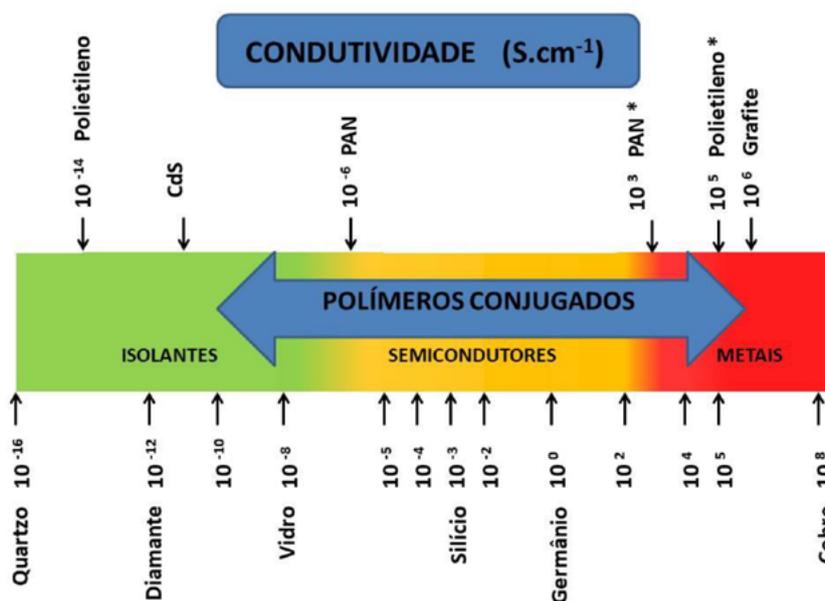


Figura 1. Comparativo da condutividade elétrica entre materiais isolantes, semicondutores e metálicos. (* materiais dopados). Adaptado de RIVEIRA (2014)⁸

A figura 1 mostra um diagrama onde é possível avaliar as propriedades condutoras de alguns materiais comparando sua condutividade em três categorias de comportamento: condutora, isolante e semicondutor. Como se observa, os polímeros conjugados tem um campo amplo variando do comportamento isolante a condutor.

As primeiras observações sobre fotocondutividade em um composto orgânico ocorreram em 1906 nos estudos de Pochettino com o Antraceno ($C_{14}H_{10}$).¹⁸ A partir da metade da década de setenta, com o desenvolvimento dos polímeros conjugados, as possibilidades com dispositivos orgânicos alcançaram novos patamares agregando às aplicações características como flexibilidade, leveza e transparência com as propriedades dos semicondutores.

Os polímeros conjugados nasceram de um erro accidental, na década de 1970 no instituto de Tecnologia de Tóquio, quando um estudante da equipe do professor Hideki Shirakawa tentava sintetizar Poliacetileno (C_2H_2)_n. Ao utilizar uma quantidade muito superior ao necessário de catalisador ele obteve como resultado um filme prateado com propriedades condutoras.

Shirakawa estudou este efeito e, trabalhando em colaboração com Alan Heeger e Alan MacDiarmid, iniciaram o desenvolvimento de uma nova classe de materiais, os polímeros conjugados. Essa pesquisa rendeu ao trio o prêmio Nobel de Química no ano de 2000.¹⁹

Desde o início do seu desenvolvimento na década de 70 até hoje, novos materiais e métodos de produção são desenvolvidos para conquistar o mercado. Entre os vários polímeros utilizados citamos como exemplo o poli (p-fenileno) [PPP],²⁰ a polianilina [PANI],²¹ polipirrol [PPi],²² politiofeno [PT],²³ policarbazol [PCz],²⁴ polifluoreno [PF],²⁵ poli (p-fenileno)vinileno [PPV],²⁶ e seus derivados.

Os polímeros conjugados (Figura 2) possuem sua cadeia principal formada exclusivamente por átomos de carbono, tendo a presença de uma sequência alternada de ligações simples e duplas.²⁷

A distribuição eletrônica para o estado fundamental do átomo de carbono é $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$ (segundo a regra de Hund) com quatro elétrons na camada de valência, nos subníveis 2s e 2p (dois elétrons por subnível). Essa configuração, segundo as teorias de Lewis e Kössel, permitiria

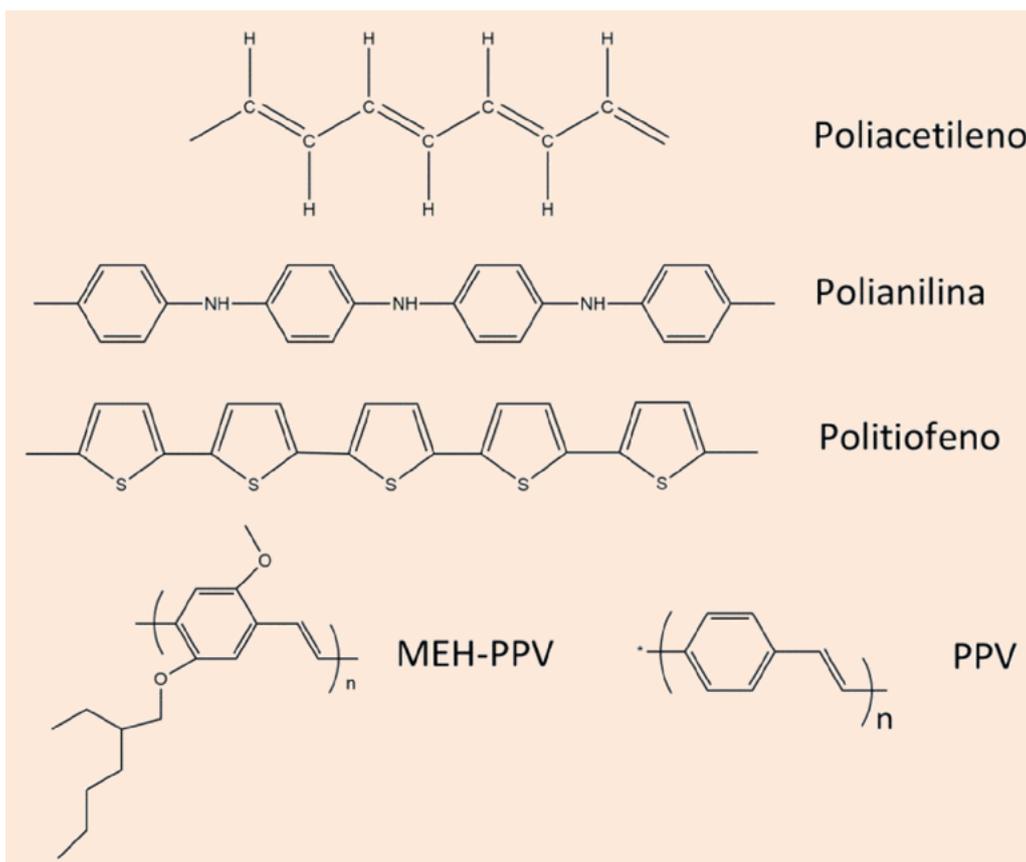


Figura 2. Alguns exemplos de estruturas de polímeros conjugados

apenas duas ligações covalentes, entretanto, o carbono pode fazer até quatro ligações covalentes. A explicação para este fato está na promoção de elétrons e na hibridização dos orbitais.

Em sua camada de valência, o carbono possui dois elétrons emparelhados e dois orbitais 2p incompletos. Promovendo um dos elétrons do orbital 2s para o orbital 2p livre, obtém-se uma nova configuração agora com quatro elétrons desemparelhados, permitindo assim realizar quatro ligações covalentes. O orbital p possui maior energia que o orbital s, assim para realizar a promoção entre estes orbitais é necessário energia (96 kcal/mol). A formação de ligações C – H tem energia de dissociação de 105 kcal/mol, liberando 420 kcal/mol. Caso não ocorra a promoção do elétron, as duas ligações permitidas liberariam apenas um total de 210 kcal/mol, assim a promoção do elétron entre os orbitais é energeticamente vantajosa.²⁸ Embora permanecendo num orbital de maior energia, a repulsão entre os outros elétrons é menor em relação ao estado antes da promoção. Esta promoção de elétrons somente pode ocorrer se a carga total resultante tender para a direção com menor energia.

A hibridização pode ocorrer entre quatro, três ou dois orbitais. Da mistura entre o orbital 2s e os três orbitais 2p tem-se como resultado quatro orbitais híbridos chamados de sp^3 , equivalentes e com simetria tetraédrica. Por sua vez, da combinação entre dois orbitais 2p com um orbital 2s, são formados três orbitais híbridos sp^2 , que são distribuídos em um plano separados por um ângulo de 120° entre si. Entretanto nesta forma de hibridização um orbital p não hibridizado permanece em um plano ortogonal ao plano dos orbitais sp^2 . Na combinação entre os orbitais 2s e p, são gerados os orbitais hibridizados sp que possuem um ângulo de afastamento de 180° entre si.²⁹

Orbitais moleculares σ e π são gerados nas ligações carbono-carbono, conforme o tipo de hibridização dos átomos de carbono. Os orbitais moleculares do tipo σ apresentam um eixo com o mesmo alinhamento de simetria, estes orbitais geram ligações do tipo σ . Orbitais do tipo p, não hibridizados, interagem formando orbitais moleculares do tipo π . Estes orbitais possuem densidade de probabilidade acima e abaixo do eixo da molécula, gerando ligação do tipo π .

A manutenção da união da molécula é de responsabilidade do orbital σ , as ligações π ,

entretanto, pouco participam para a força de atração do núcleo. Quanto às ligações, nomeamos como ligações simples as ligações σ isoladas. Ligações formadas por ligações σ e π , são chamadas de ligações duplas. As ligações triplas são as ligações formadas por uma ligação σ com duas ligações π .

Em uma interação linear, os orbitais moleculares podem se aproximar formando interferências construtivas ou destrutivas de suas funções de onda. Interferências construtivas aumentam o número de elétrons entre os núcleos atômicos, dando ao orbital um caráter ligante (π). A interferência destrutiva, porém, reduz o número de átomos entre os núcleos atômicos e possui um caráter antiligante (π^*). Com uma distância maior entre os orbitais 2pz e os núcleos, o afastamento dos orbitais, ligante e antiligante, apresenta menor energia em relação aos orbitais moleculares σ e σ^* .

Nos polímeros conjugados, o carbono geralmente apresenta hibridização sp^2 . O estado fundamental da molécula apresenta dois elétrons ocupando o orbital π com o orbital π^* desocupado. Transições entre os orbitais σ necessitam de muita energia para ocorrer, em contra partida, as transições entre os orbitais π exigem quantidade muito menor de energia. Como a região de emissão do espectro da luz na região do visível corresponde a valores de energia entre 1,65 eV (380 nm no limite da região ultravioleta) a 3,3 eV (no limite da região do infravermelho).³⁰ Estes polímeros são utilizados como a camada ativa (camada fotossensível) em dispositivos fotovoltaicos.³¹

A sequência de ligações simples e duplas que ocorrem ao longo da cadeia principal é chamada de conjugação. Desta maneira, os elétrons dos orbitais π podem locomover-se ao longo de todo sistema conjugado, mas esta mobilidade é limitada pelo comprimento da conjugação e pela presença de impurezas³²⁻³⁴. Pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de melhorar esta mobilidade com o uso de polímeros com unidades doadoras e aceitadoras de elétrons no mesmo mero, tais como os polímeros P3HT [Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)],³⁵ PSEI-DBT [Poli [2,7- (9,9-dioctil-dibenzosilole) -alt-4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol]]^{36,37} e F8T2 [Poli (9,9-dioctilfluoreno-alt-litofeno)],³⁸⁻⁴⁰ dentre muitos⁴¹⁻⁴³. Como os PCs podem ter morfologias diferentes, as torções nas cadeias geram quebras na conjugação. Desse modo, em um filme de PCs, vários graus de conjugação são obtidos. Assim, as interações entre os orbitais π formam regiões análogas às bandas de valência e condução que

ocorrem nos semicondutores inorgânicos. A sobreposição entre os orbitais π é relacionado com o orbital molecular mais alto ocupado, chamado de HOMO (do inglês “Highest Occupied Molecular Orbital”). O orbital antiligante, π^* , é relacionado como o orbital molecular mais baixo desocupado, chamado de LUMO (do inglês “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”). Essa separação entre o HOMO e LUMO é chamada de “band gap”, a energia de banda proibida do material (E_g). Essa energia corresponde à energia que o elétron deve absorver para sair do HOMO e se deslocar para o LUMO.³⁰

A linha seguida pela maior parte dos pesquisadores é a de otimizar os níveis HOMO e LUMO do polímero doador para obter um baixo gap óptico (<1,74 eV), permitindo a absorção em um maior intervalo dentro do espectro solar.⁴⁴ Estes esforços partiram de uma eficiência na conversão de luz em energia elétrica próxima a 1 % em 1995²⁶ no início dos estudos sobre as células solares orgânicas. Atualmente os valores de eficiência de conversão de potência já atingiram os 18 %.² Porém estes resultados em sua maioria são limitados ao campo de pesquisa, não sendo ainda um resultado escalável para fabricação.⁴⁵ Os dispositivos são construídos com filmes ultrafinos que são depositados por centrifugação (spin coating). Este tipo de processo produz filmes finos com espessuras homogêneas e de grande reprodutibilidade.⁴⁶ Entretanto, só permitem fabricar dispositivos com pequenas dimensões, não sendo adequados para grandes produções e grandes áreas.⁴⁷ Assim, as pesquisas sobre tecnologias alternativas de deposição vêm crescendo, visando à cobertura de grandes áreas e a redução de custos.⁴⁷ Dentre as possibilidades existentes, algumas técnicas já foram reportadas na literatura para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Estas técnicas são utilizadas para a fabricação de dispositivos completos ou partes destes, como os eletrodos e a camada ativa. Dentre as técnicas mais comuns utilizadas pela indústria, encontram-se a impressão por serigrafia,⁴⁸ impressão por lâmina,⁴⁹ pintura com pincel,⁵⁰ impressão por jato de tinta,⁵¹ Rotogravura,⁵² Flexografia,⁵³ revestimento por pulverização⁵⁴ e a impressão rolo para rolo.⁵¹ A impressão rolo para rolo (roll to roll) é uma aplicação conjunta de técnicas como a serigrafia (rotativa), rotogravura, impressão por fenda e flexografia. Neste processo de fabricação o dispositivo fotovoltaico é impresso camada a camada de modo contínuo passando por

cilindros de uma etapa a outra durante a fabricação.

Para entender como estes processos se encaixam dentro dos fotovoltaicos, primeiramente deve-se entender como funcionam, como são estruturados e os materiais utilizados nas células solares orgânicas.

3. Estrutura e Princípio de Funcionamento de uma Célula Fotovoltaica Orgânica

A célula fotovoltaica orgânica mais simples é formada por uma estrutura em camadas (similar a um sanduíche), composta por um eletrodo transparente (para absorver a luz incidente no dispositivo), uma camada fotossensível (polímero conjugado ou molécula conjugada colocada entre os eletrodos), chamada de camada ativa, e um eletrodo metálico. As camadas externas são formadas por dois eletrodos condutores, com diferentes valores de função trabalho.³⁰

Nos laboratórios de pesquisa, muitas vezes utilizam-se como substrato lâminas de vidro recobertas com um filme fino de FTO (óxido de estanho dopado com flúor)⁵⁵ ou ITO (óxido de índio dopado com estanho)⁵⁶ entre outros materiais condutores, os quais são utilizados como parte do eletrodo transparente.⁵⁷ Sobre a lâmina é depositado uma fina camada de PEDOT:PSS por centrifugação. O PEDOT:PSS é um material transparente, condutor e solúvel em água cuja associação com o eletrodo reduz a barreira de energia entre o ânodo e a camada ativa aumentando a injeção dos portadores positivos no interior da camada ativa.⁵⁸

A camada polimérica utilizada deve ser escolhida de modo que o polímero tenha uma faixa de absorção de luz no comprimento da luz visível, para um melhor aproveitamento dos fótons provenientes da radiação solar. Um dos pontos a serem observados na utilização destes materiais para fabricação dos dispositivos é a espessura de suas camadas. O desempenho dos dispositivos é dependente da morfologia e de sua espessura, o que influencia nos resultados da eficiência⁵⁸ para o dispositivo ou em alguns casos podendo comprometer seu funcionamento (formando defeitos na morfologia conhecidos como pin hole) deixando o mesmo em curto circuito.⁵⁹ O eletrodo metálico geralmente utilizado é alumínio, sendo depositado por evaporação em câmara de vácuo.³⁰ Para fins de estudo, este dispositivo está pronto para caracterização, onde são retiradas algumas

informações como sua eficiência de conversão de potência, potência máxima e potência nominal. Em estudos onde se investiga seu tempo de vida útil, degradação e eficiência com o tempo de uso, uma camada polimérica extra, juntamente com um material adesivo, é adicionada para proteção do dispositivo (conhecido como laminação ou encapsulamento). Concluído o dispositivo o mesmo já pode ser exposto à luz direta para iniciar a geração de energia.

A luz, ao atingir a camada fotossensível, excita um elétron (e^-) do nível de energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o nível mais baixo desocupado (LUMO), por meio da absorção de um fóton. Assim, a ausência de um elétron (ou a presença de um buraco (h^+)) no HOMO e a existência de um elétron no LUMO geram um éxciton. O éxciton é um par elétron/buraco mantido por forças atrativas Coulombianas. Para gerar a corrente elétrica, o éxciton precisa ser dissociado para formar portadores de cargas livres, as quais são coletadas pelos eletrodos de modo que os elétrons são coletados pelo eletrodo metálico e os buracos pelo eletrodo transparente.²⁷ A corrente gerada a partir da absorção da luz é chamada de fotocorrente. A dissociação do éxciton, em cargas livres, ocorre em regiões que possuem elevados campos elétricos, geralmente localizados nas proximidades das interfaces metal/polímero.³⁰

Além destas regiões, outros centros podem realizar a dissociação do éxciton, como átomos de oxigênio atuando como armadilhas para os elétrons.⁵⁹ Ainda que os polímeros conjugados possuam elevados coeficientes de absorção (10^5 cm^{-1}), apenas uma fração da luz que é absorvida contribui para a conversão em pares elétrons-buraco, dependendo da espessura da camada do polímero. Isso ocorre em função do éxciton possuir um comprimento de difusão pequeno em polímeros conjugados, cerca de 10 nm.⁶⁰ Isso mostra a influência da espessura da camada fotossensível no funcionamento do dispositivo, devido ao efeito de filtro, aos processos de recombinação e a sua grande absorção na camada polimérica. Além disso, dispositivos fotovoltaicos com grandes espessuras (centenas de nanômetros) comprometem seu desempenho em função da grande resistência de contato que o material orgânico apresenta à movimentação dos portadores de carga e os processos de recombinação, impedindo assim que os elétrons e buracos sejam coletados pelos

eletrodos.⁶¹ Contorna-se este empecilho criando-se éxcitons em regiões próximas da interface metal/polímero, sendo os mesmos assim sujeitos aos efeitos de altos campos e à consequente dissociação. Assim, a camada ativa orgânica deve possuir espessura de algumas dezenas de nanômetros para ser coerente com o comprimento de difusão do éxciton.⁵⁹⁻⁶¹

Dispositivos poliméricos com estrutura monocamada possuem eficiência reduzida em função das limitações dos mecanismos de formação da fotocorrente e da condução de cargas. Contorna-se este problema, aumentando o número destes centros de dissociação no interior do polímero, elevando assim o número destas dissociações. Para gerar estas interfaces no interior da camada ativa, dois materiais com uma grande diferença de eletro afinidade são empregados na forma de um composto heterogêneo, esta nova estrutura de funcionamento passou a ser denominada de heterojunção. Assim um material age como um aceitador de elétrons e o outro como um doador de elétrons, promovendo a dissociação dos éxcitons nas regiões das interfaces ao longo da camada ativa.^{57,59}

As primeiras células em estrutura monocamada, apesar dos esforços dos pesquisadores, apresentavam valores de eficiência próximos de 0,1 %.²⁶ Com Tang em 1986 surge o conceito de heterojunção em bicamada com eficiência próxima a 1 %.²⁹ O aumento na eficiência ocorre devido a maior dissociação na interface entre o doador e o aceitador. Durante muito tempo este valor de eficiência se manteve inalterado. O fator limitante destes dispositivos é o baixo comprimento de difusão do éxciton, aproximadamente 10 nm,^{26,29,56} o que influencia na espessura da camada fotossensível. Várias técnicas foram aplicadas ao longo dos anos para melhorar a eficiência destes dispositivos atingindo até o momento 7,12 %.⁶² Em 1995 dois grupos de pesquisa de modo independente desenvolveram um novo conceito, a heterojunção de volume.²⁶ No qual o material doador e aceitador são mesclados em uma camada única aumentando o número de interfaces entre doador e aceitador no volume ocupado pela camada, esta mudança, além de facilitar seu processamento contribuiu para aumentar o desempenho do dispositivo, atualmente atingindo 18 % de eficiência.²

A figura 3 mostra um exemplo esquemático das células em estrutura monocamada e em heterojunção de volume.

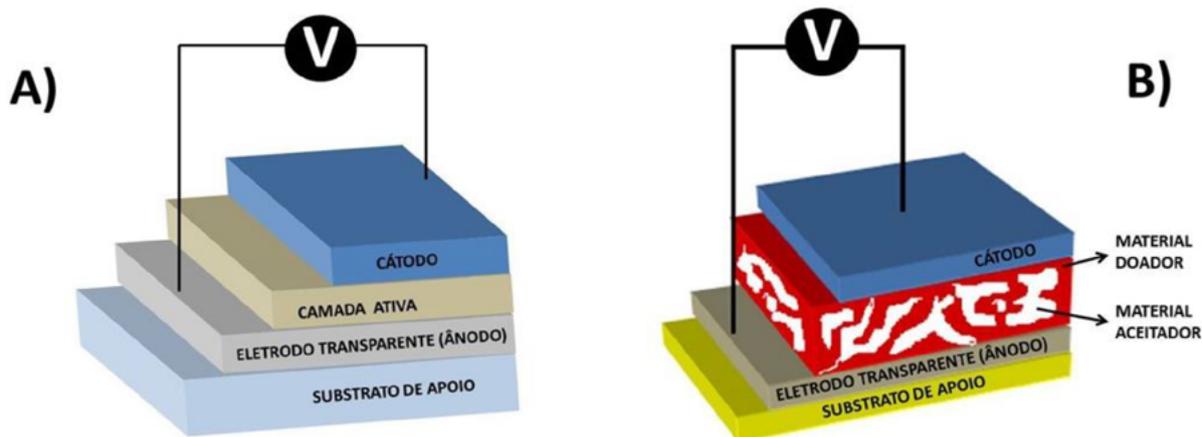


Figura 3. Representação esquemática das estruturas de alguns dispositivos fotovoltaicos orgânicos, camada a camada. A) Dispositivo em estrutura monocamada. B) Dispositivo em estrutura de heterojunção de volume

A figura 3A mostra uma representação de um dispositivo em estrutura monocamada. Entre seus eletrodos apenas uma camada formada por um polímero conjugado. Sua eficiência era reduzida devido aos processos de recombinação que reduzem a dissociação dos éxcitons e a fotocorrente gerada. Na figura 3B a heterojunção de volume, também forma uma única camada entre os eletrodos. Entretanto esta camada é formada por uma mescla de materiais doadores e aceitadores, gerando assim mais regiões de dissociação do éxciton, aumentando a fotocorrente gerada.

4. Materiais e Processos de Produção

Na eletrônica orgânica, cada componente criado possui uma forte dependência com o material e o método de produção utilizado. Estas escolhas influenciam pontos como eficiência, sua vida útil, suas características elétricas e mecânicas.⁷ Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, o produto final é influenciado pelas características do substrato, geralmente vidro ou PET, e seu encapsulamento (proteção) visando à estabilidade, flexibilidade, durabilidade, resistência mecânica, resistência térmica e viabilidade comercial.

Os polímeros utilizados na produção de eletrônica orgânica (Figura 4) podem ser aplicados como condutores e semicondutores. Dentre os compostos orgânicos o PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrenesulfonate), por exemplo, é empregado como condutor possuindo

alta condutibilidade, estabilidade e uma boa transmissão óptica dentro do espectro visível.^{63,64}

Os maiores desafios surgem em relação aos semicondutores (polímeros conjugados), que em geral são aplicados em camadas de filmes finos em células solares, transistores e sensores entre outros. O polímero conjugado é sintetizado, similarmente a uma tinta e depositado sobre a superfície do substrato. A utilização de técnicas de impressão e o uso de substratos flexíveis permitem a produção em larga escala, assim como sua aplicação nos mais diversos fins (Figura 5).

A figura 5 mostra alguns exemplos de células solares orgânicas flexíveis, fabricadas em substratos de PET. A utilização de técnicas de impressão para desenvolver os dispositivos fotovoltaicos além da redução dos custos permite criar dispositivos nos mais variados formatos conforme a necessidade.

Para compreender como se chega ao produto final (figura 5) é necessário conhecer também como são as formas de produção estes dispositivos e suas realidades. De um lado os laboratórios de pesquisa onde o processo se aperfeiçoa a cada dia na busca por melhores resultados e eficiência, testando novos componentes e buscando novos métodos, e no outro extremo a indústria com suas necessidades: eficiência, otimização do processo, redução de perdas, reprodutibilidade, produção em massa e controle de qualidade.

O desenvolvimento dos materiais para aplicações em células orgânicas nas últimas duas décadas obteve melhorias na eficiência dos dispositivos e dos métodos de fabricação.

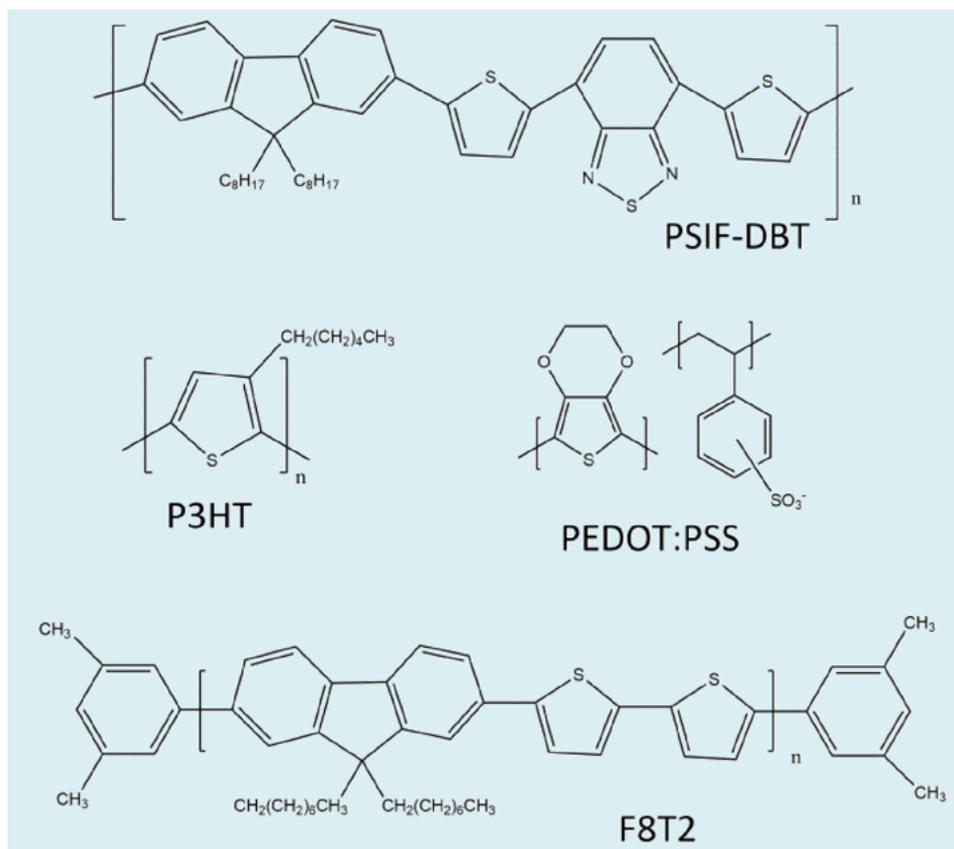


Figura 4. Alguns dos materiais mais utilizados nas recentes pesquisas em células solares orgânicas. Aplicações em camada ativa (PSIF-DBT⁶¹, P3HT⁶⁵, F8T2³⁹) e como eletrodo transparente (PEDOT:PSS)

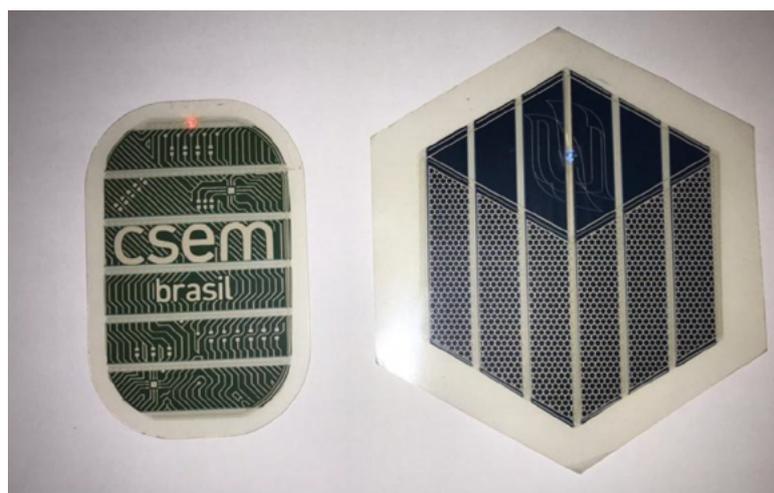


Figura 5. Exemplos de dispositivos fotovoltaicos fabricados pelo Centro de Inovações CSEM Brasil

Com a evolução das estruturas nos dispositivos, da bicamada para a heterojunção de volume, alguns materiais utilizados na camada ativa também acabam sendo substituídos. Aplicado inicialmente por reduzir o tempo de transferência de carga nos polímeros condutores, o fulereno C₆₀ era empregado como material aceitador de

elétrons.⁶⁶ Entretanto é um material com baixa solubilidade, o que não possibilitava sua aplicação nas estruturas de heterojunção de volume, onde os materiais aceitadores e doadores trabalham mesclados em uma única camada. Como solução foram empregados novos materiais tais como o PCBM (Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester),^{67,68}

PC₇₀BM ([6,6]-phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester)^{69,70} e PC₆₀BM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester)^{71,72}, que são formas de fulereno solúveis. Estes materiais atuam como materiais aceitadores de elétrons, facilitando a dissolução do par éxciton.

Os materiais utilizados como solventes dos polímeros da camada ativa, também foram otimizados com a introdução de aditivos, que atuam como co-solventes. Além da possibilidade de aumentar a eficiência também apresentam a possibilidade de eliminar os tratamentos térmicos que atuam na mudança morfológica da superfície da célula solar.⁷³ Um dos mais eficientes nesta aplicação é o DIO (1,8 diiodooctane).

Os dois eletrodos utilizados devem apresentar materiais com diferentes valores de função trabalho, formando assim uma barreira Schottky. Nos eletrodos o ânodo coleta os buracos e o cátodo coleta os elétrons. Em geral o cátodo possui um baixo valor de função trabalho sendo usualmente utilizados materiais como alumínio, cálcio ou uma liga de magnésio, materiais opacos depositados por evaporação. Entretanto, este processo não é viável para grandes produções.⁷⁴

Com os desenvolvimentos na área e as técnicas de impressão diferenciadas, outros materiais também podem ser aplicados inclusive gerando eletrodos semitransparentes⁷⁵ e até mesmo eletrodos não metálicos como os fabricados com PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))⁷⁶ e com NTC (nanotubos de carbono).⁷⁷ Quanto ao eletrodo transparente inicialmente o material mais utilizado era o ITO que gradualmente acaba sendo substituído por materiais mais baratos e com maior flexibilidade, o que possibilita em grande parte a produção dos dispositivos pelas técnicas industriais. Atualmente, o eletrodo transparente pode ser fabricado em PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)) depositado em PET com uma estrutura (grid) de prata para melhorar as propriedades de transporte.^{75,78}

Entre o ânodo e a camada ativa absorvente, é colocada uma camada de transporte de buracos (HTL). Essa camada de transporte opera como uma camada de bloqueio de elétrons e, ao mesmo tempo, serve como um condutor de buracos. Essa dupla função reduz muito as taxas de recombinação e, portanto, melhora o desempenho do dispositivo fotovoltaico. O PEDOT:PSS é um dos HTL mais amplamente utilizados em células

solares orgânicas.⁷⁹ De modo semelhante entre a camada ativa e o cátodo é inserida uma camada de transporte de elétrons (ETL) a qual, facilita com que os elétrons foto-gerados atinjam o cátodo o mais rápido possível, operando ao mesmo tempo como uma camada de bloqueio de buracos a qual os impede de atingir o cátodo e se recombinem com os elétrons. A coleta de transportadores livres nos respectivos eletrodos resulta na geração de uma diferença de potencial elétrico. Os materiais tradicionais de ETL utilizados incluem, entre outros, cálcio (Ca), TiOx e outros óxidos metálicos.⁷⁹

Estas mudanças ocorrem para incrementar as qualidades destes componentes, quer sejam geradas com o objetivo de superar os limites de eficiência ou por necessidades de fabricação.

5. Fabricação Industrial

A produção industrial apresenta algumas características singulares, que oneram o custo final do produto e que necessitam ser avaliadas antes do projeto de pesquisa entrar na linha de produção. Pontos como a contaminação do material, a qualificação da mão de obra e a adaptação do ambiente do laboratório para a realidade da indústria.

Estas adaptações aos poucos veem se consolidando, observando-se a tendência das atuais pesquisas na área que já aplicam as técnicas disponíveis na indústria.^{80,81} Entretanto alguns procedimentos como os tratamentos feitos em altas temperaturas, com vácuo e utilizando solventes altamente nocivos à saúde ainda ficam restritos a pesquisa. Muitos dos materiais poliméricos utilizados sofrem degradação sobre a ação da luz, exigindo cuidados especiais durante sua manipulação, o que pode ser complexo em termos de grandes quantidades de material. Além disso, outras questões como controle de qualidade e o descarte de itens rejeitados ou defeituosos e a reciclagem destes também devem ser considerados.

Para a produção em grande escala destes dispositivos além dos processos de impressão existem outras preocupações como o substrato utilizado, tintas e solventes. Os solventes mais utilizados para estes materiais são o clorobenzeno e o diclorobenzeno, entretanto estes materiais apresentam problemas quanto às questões ambientais e de saúde. O que leva a uma busca por materiais mais ecologicamente corretos, mas

que ainda possam promover uma alta eficiência nos dispositivos.⁸² O solvente aplicado atua na morfologia do filme e diretamente no desempenho do dispositivo.⁸³ Responsável também pela molhabilidade entre as camadas o solvente, ou a mistura de solventes, utilizados também sofre influência da temperatura de secagem na determinação da morfologia ideal para um determinado dispositivo. Quanto ao substrato sua mudança para materiais flexíveis substituindo o vidro, também acaba refletindo no desempenho do dispositivo. Mas o ponto principal é a substituição da camada de ITO. O custo agregado pelo índio nestes substratos é elevado e sua fragilidade se opõe a flexibilidade desejada em aplicações das células fotovoltaicas orgânicas. Além disso, esta fragilidade reduz a condutividade do filme devido às quebras.⁵⁶

6. Fotovoltaicos Orgânicos no Brasil

No Brasil, o potencial para a utilização desta tecnologia é enorme. Com praticamente toda sua extensão territorial situada em uma faixa de clima tropical, o país apresenta uma grande área de incidência de luz solar durante todo o ano. Possibilitando o aproveitamento da energia solar com um mínimo de modificações estruturais na arquitetura das grandes cidades. Para tanto, não apenas os grupos de pesquisa de universidades estão fazendo investimentos na área, mas também, grandes empresas se unem em parcerias para alcançar estes objetivos. Promovendo assim, trocas de experiências entre ambos os lados, gerando

conhecimentos que levariam muito tempo para serem obtidos em iniciativas individuais.

O INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) e seus participantes representam uma grande parcela dessas instituições de pesquisa. Em seu site pode-se ter uma visão mais ampla das atuais linhas de pesquisa desenvolvidas.⁸⁴ Neste campo tão amplo, empresas também realizam suas pesquisas e desenvolvimentos de produtos como as mineiras CSEM⁸⁵ e SUNEW,⁸⁶ empresas que possuem um leque grande de produtos como painéis e módulos que são adaptados para janelas, fachadas, pontos de ônibus entre outras aplicações. A figura 6 mostra um exemplo real da parceria e troca de experiências entre empresas e universidades.

Na Figura 6 observa-se a versatilidade das aplicações das células solares orgânicas. Na fachada do prédio, as células com grande transparência são aplicadas nas janelas auxiliando a iluminação interna e não reduzindo de maneira significativa a iluminação natural do ambiente. As células aplicadas externamente na estrutura cilíndrica da estação tubo demonstram a flexibilidade e a resistência às intempéries que estes dispositivos possuem.

7. Conclusões

A necessidade de novas fontes de energia motiva o ser humano na busca por novas soluções e no aumento da eficiência das antigas fontes. Motivados pelo desafio de repensar os métodos de produção, visando à eficiência, a sustentabilidade e a preservação ambiental. As células fotovoltaicas

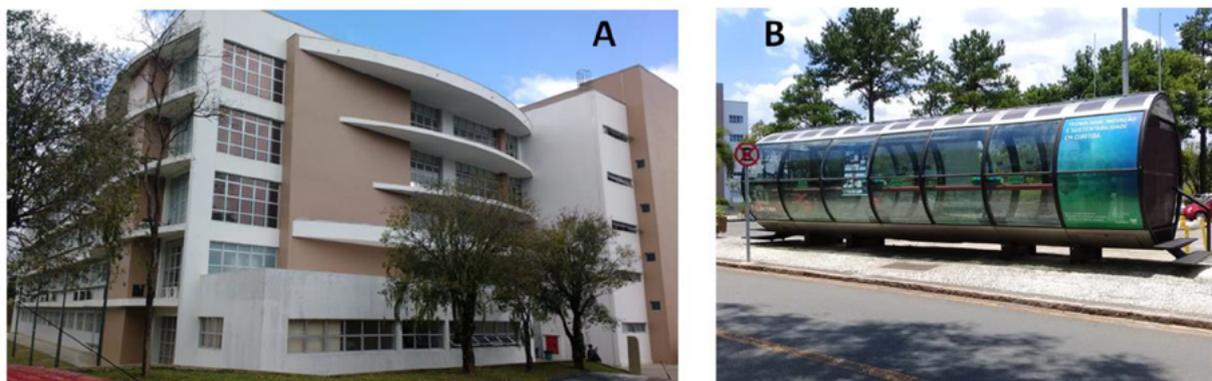


Figura 6. Algumas das aplicações das células solares orgânicas. (A) Fachada do prédio de Ciências Exatas da UFPR no Centro Politécnico em Curitiba. Uma parceria com as empresas CSEM e SUNEW e a universidade em pesquisas na área. B) Estação Tubo em Curitiba. O protótipo foi à primeira parceria das empresas com a universidade que faz um dos símbolos da cidade ser autossustentável com painéis solares orgânicos para iluminação e alimentação de celulares

orgânicas se destacam neste ponto por oferecer uma fonte de energia limpa, não poluente e renovável, a qual apresenta uma enorme facilidade de integração com a arquitetura urbana existente. A disseminação dessa tecnologia está caminhando a largos passos com o apoio das técnicas de impressão já conhecidas pelo setor industrial. Compreender estas técnicas e suas peculiaridades é fundamental para introduzi-las em nosso cotidiano. Possibilidades que vão muito além do ganho econômico e que podem ser à base de um futuro mais sustentável e ecologicamente correto.

Referências bibliográficas

- ¹ Stensmann, B. H. W. Energia emitida pelo Sol. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/mpef/mef008/mef008_02/Berenice/aula4.html>. Acesso em: 20 novembro 2019.
- ² Liu, Q.; Jiang, Y.; Jin, K.; Qin, J.; Xu, J.; Li, W.; Xiong, J.; Liu, J.; Xiao, Z.; Sun, K.; Wang, S.; Zhang, X.; Ding, L. 18% Efficiency Organic Solar Cells. *Science Bulletin* **2020**, *65*, 272. [CrossRef]
- ³ Cysne, M. do R. F. P. Transferência de Tecnologia entre a Universidade e a Indústria. *Revista eletrônica de Biblioteconomia* **2005**, *20*, 54. [CrossRef]
- ⁴ Mano E. B.; Mendes L. C. *Introdução a Polímeros*, 2a. ed., Edgard Blucher: São Paulo, 1999.
- ⁵ Brabec, C. J.; Hauch, J. A.; Schilinsky, P.; Waldauf, C. Production Aspects of Organic Photovoltaics and their Impact on the commercialization of Devices. *Materials Research Society Bulletin* **2005**, *30*, 50. [CrossRef]
- ⁶ Hemais, C. A. Polímerose a Indústria Automobilística. *Polímeros* **2003**, *13*, 107. [CrossRef]
- ⁷ Costa, N. C. de O.; *Resumos do XXXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, Salvador, Brasil, 2013. [Link]
- ⁸ Riveira, R.; Teixeira, I. *Perspectivas para a Eletrônica Orgânica no Brasil*; BNDES, 2014. [Link]
- ⁹ Jin, Y.; Li, Z.; Qin, L.; Liu, X.; Mao, L.; Wang, Y.; Quin, F.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Zhang, F. Laminated Free Standing PEDOT:PSS Electrode for Solution Processed Integrated Photocapacitors via Hydrogen-Bond Interaction. *Advanced Materials Interfaces* **2017**, *4*, 1700704. [CrossRef]
- ¹⁰ Ramamurthy, P. C.; Malshe, A. M.; Harrell, W. R.; Gregory, R. V.; McGuire, K.; Rao, A. M. Polyaniline/single-walled carbon nanotube composite electronic devices. *Solid State Electronics* **2004**, *48*, 2019. [CrossRef]
- ¹¹ Park, D. S.; Shim, Y-B.; Park, S-M. Degradation kinetics of Polypyrrole Films. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140*, 2749. [CrossRef]
- ¹² Khillan, R. K.; Su, Y.; Lvov, Y. M.; Varahramyan, K. Layer-by-layer nanoarchitecture of ultrathin films of PEDOT-PSS and PPy to act as hole transport layer in polymer light emitting diodes and polymer transistors. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* **2005**, *28*, 748. [Link]
- ¹³ Silva, V. P. R.; Caliman, V.; Silva, G. G. Polymers with ionic conductivity: fundamental challenges and technological potential. *Polímeros* **2005**, *15*, 249. [CrossRef]
- ¹⁴ Rios E. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2007. [Link].
- ¹⁵ Xu, Q.; Ouyang, J.; Yang, Y. Ultrahigh efficiency green polymer light-emitting diodes by nanoscale interface modification. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 4695. [CrossRef]
- ¹⁶ Chandrasekhar, P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, 1a ed., Springer: New York, 1999.
- ¹⁷ Rwenyagila, E. R. A Review of Organic Photovoltaic Energy Source and Its Technological Designs. *International Journal of Photoenergy* **2017**, *2017*, 1. [CrossRef]
- ¹⁸ Faez, R.; Reis, C.; de Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; de Paoli, M. A. Polímeros condutores. *Química Nova Na Escola* **2000**, *11*, 15. [Link]
- ¹⁹ Miyakoshi, R.; Shimono, K.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. Catalyst-Transfer Polycondensation for the Synthesis of Poly(p-phenylene) with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity. *Journal of American Chemical Society* **2006**, *128*, 16012. [CrossRef]
- ²⁰ Gupta, V.; Miura, N. Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1721. [CrossRef]
- ²¹ Chidichimo, G.; Filippelli, L. Organic Solar Cells: Problems and Perspectives. *International Journal of Photoenergy* **2010**, *123534*, 1. [CrossRef]
- ²² Kaloni, T. P.; Giesbrecht, P. K.; Schreckenbach, G.; Freund, M. S. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. *Chemistry Materials*. **2017**, *29*, 10248. [CrossRef]
- ²³ Bovill, E.; Yi, H.; Iraqi, A.; Lidzey, D. G. The fabrication of polyfluorene and polycarbazole-based photovoltaic devices using an air-stable process route. *Applied Physics Letters* **2014**, *105*, 223302. [CrossRef]
- ²⁴ Yu, W. L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. Spiro-Functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue Light-Emitting Materials. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 828. [CrossRef]

- ²⁵ Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 1789. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Yamamoto, N. A. D. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2014. [[Link](#)]
- ²⁷ Bruice, P. Y. *Química Orgânica*, 4a. ed, Pearson Education do Brasil: São Paulo, 2006.
- ²⁸ Atkins, P. W. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 5a. ed, Bookman: São Paulo, 2011.
- ²⁹ Lourenço Jr., O. D. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2015. [[Link](#)]
- ³⁰ Wouk, L, C. M. W. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2018. [[Link](#)]
- ³¹ Meng, L.; Zhang, Y.; Wan, X.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Ke, X.; Xiao, Z.; Ding, L.; Xia, R.; Yip, H. L.; Cao, Y.; Chen, Y. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. *Science* **2018**, *361*, 1094. [[CrossRef](#)]
- ³² Kim, G.; Kang, S. J.; Dutta, G. K.; Han, Y. K.; Shin, T. J.; Noh, Y. Y.; Yang, C. A thienoisindigo-naphthalene polymer with ultrahigh mobility of 14.4cm²/V.s that substantially exceeds benchmark values for amorphous silicon semiconductors. *Journal of American Chemical Society* **2014**, *136*, 9477. [[CrossRef](#)]
- ³³ Saito, M.; Osaka, I.; Suda, Y.; Yoshida, H.; Takimiya, K. Dithienylthienothiophenebisimide, a Versatile Electron-Deficient Unit for Semiconducting Polymers. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 6921. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Back, J. Y.; Yu, H.; Song, I.; Kang, I.; Ahn, H.; Shin, T. J.; Kwon, S. K.; Oh, J. H.; Kim, Y. H. Investigation of Structure-property relationships in diketopyrrolopyrrole-based polymer semiconductors via side-chain engineering. *Chemistry of materials* **2015**, *27*, 1732. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Erray, M.; Hanine, M.; Boufounas, E-M.; Amrani, A. E. Combined effects of carriers charge mobility and electrodes work function on the performances of polymer/fullerene P3HT:PCBM based organic photovoltaic solar cell. *The European physical journal applied physics*. **2018**, *82*, 30201. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ de Matos, C. F.; Holakoei, S.; Yamamoto, N. D.; Rocco, M. L. M.; Zarbin, A. J. G.; Roman, L. S. Graphene oxide as a surfactant in the nanostructuring of a conduction polymer: Effect on the electronic structure, chain orientation, and charge transfer dynamics. *Organic Electronics* **2019**, *75*, 105440. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Marchiori, C. F. N.; Yamamoto, N. A. D.; Grova, I. R.; Macedo, A. G.; Paulus, M.; Sternemann, C.; Huotari, S.; Akcelrud, L.; Roman, L. S.; Koehler, M. Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: the role of the polymer conformations. *Organic Electronics* **2012**, *13*, 2716. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Lu, M-S.; Wu, H-C.; Lin, Y-W.; Ueda, M.; Chen, W-C. Low voltage operation of non-volatile flexible OFET memory devices using high-k P(VDF-TrFE) gate dielectric and polyimide charge storage layer. *Reactive and Functional Polymers* **2016**, *108*, 39. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Lourenço Jr, O. D.; Benatto, L.; Marchiori, C. F. N.; Avila, H. C.; Yamamoto, N. A. D.; Oliveira, C. K.; da Luz, M. G. E.; Cremona, M.; Koehler, M.; Roman, L. S. Conformational Change on a Bithiophene-Based Copolymer Induced by Additive Treatment: Application in Organic Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 16035. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Tripathi, A. S. M.; Kumari, N.; Nagamatsu, S.; Hayaze, S.; Pandey, S. S. Facile fabrication of large area oriented conjugated polymer films by ribbon-shaped FTM and its implication on anisotropic charge transport. *Organic Electronics* **2019**, *65*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Tsubasa, M.; Osaka, I. Ester-Functionalized Naphthobispyrazine as an Acceptor Building Unit for Semiconducting Polymers: Synthesis, Properties, and Photovoltaic Performance. *Macromolecules* **2019**, *52*, 3909. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Bridges, C. R.; Ford, J. M.; Thomas, E. M.; Gomez, C.; Bazan, G. C.; Segalman, R. A. Effects of Side Chain Branch Point on Self Assembly, Structure, and Electronic Properties of High Mobility Semiconducting Polymers. *Macromolecules* **2018**, *51*, 8597. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Wang, Y. Hasegawa, T.; Matsumoto, H.; Mori T.; Michinobu, T. High-performance n-channel organic transistors using high-molecular-weight electron-deficient copolymers and amine-tailed self-assembled monolayers. *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1707164. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Green, R.; Morfa, A.; Ferguson, A. J.; Kopidakis, N.; Rumbles, G.; Shaheen, S. E. Performance of bulk heterojunction photovoltaic devices prepared by airbrush spray deposition. *Applied Physics Letters*. **2008**, *92*, 33301. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Carlé, J. E.; Helgesen, M.; Hagemann, O.; Hösel, M.; Heckler, I. M.; Bundgaard, E.; Gevorgyan, S. A.; Sondergaard, R. R.; Jorgensen, M.; Garcia-Valverde, R.; Chaouki-Almagro, S.; Villarejo, J. A.; Krebs, F. C. Overcoming the scaling lag for polymer solar cells. *Joule* **2017**, *1*, 274. [[CrossRef](#)]

- ⁴⁶ Sondergaard, R. Hösel, M.; Angmo, D.; Larsen-Olsen, T. T.; Krebs, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials today* **2012**, *15*, 36. [CrossRef]
- ⁴⁷ Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar energy materials and solar cells* **2009**, *93*, 394. [CrossRef]
- ⁴⁸ Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Performance Analysis of Printed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1669. [CrossRef]
- ⁴⁹ Kim, S. S.; Na, S.-I.; Tae, G.; Kim, D.-Y. Efficient Polymer Solar Cells Fabricated by Simple Brush Painting. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 4410. [CrossRef]
- ⁵⁰ Krebs, F. C.; Jorgensen, M.; Norman, K.; Hagemann, O.; Alstrup, J.; Nielsen, T. D.; Fyenbo, J.; Larsen, K.; Kristensen, J. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 422. [CrossRef]
- ⁵¹ Lee, J., Kim, A.; Cho, S. M.; Chae, H. Solvent effects on gravure-printed organic layers of nanoscale thickness for organic solar cells. *Korean Journal Chemistry Engineering* **2012**, *29*, 337. [CrossRef]
- ⁵² Hubler, A., Trnovec, B.; Zillger, T.; Ali, M.; Wetzold, N.; Mingebach, M.; Wagenpfahl, A.; Deibel, C.; Dyakonov, V. Printed Paper Photovoltaic Cells. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 1018. [CrossRef]
- ⁵³ Giroto, C.; Moia, D.; Rand, P. B.; Heremans, P. High-Performance Organic Solar Cells with Spray-Coated Hole-Transport and Active Layers. *Advanced Functionals Materials* **2011**, *21*, 64. [CrossRef]
- ⁵⁴ Huang, L.; Hu, Z.; Xu, J.; Sun, X.; Du, Y.; Ni, J.; Cai, H.; Li, J.; Zhang, J. Efficient electron-transport layer-free planar perovskite solar cells via recycling the FTO/glass substrates from degraded devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, *152*, 118. [CrossRef]
- ⁵⁵ Yamamoto, N. A. D., Lima, L. F.; Perdomo, R. E.; Valaski, R.; Calil, V. L.; Macedo, A. G.; Cremona, M.; Roman, L. S. Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells. *Chemical Physics Letters*. **2013**, *572*, 73. [CrossRef]
- ⁵⁶ Roman, L. S. *Tese de Doutorado*, Linköpings Universit, 2000.
- ⁵⁷ Calil, V. L. *Tese de Doutorado*, Pontificia Universidade Católica – RJ, 2014. [CrossRef]
- ⁵⁸ Mott, N. F. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. 2a. ed. Oxford University Press: New York, 2012.
- ⁵⁹ Spanggaard, H., Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **2004**, *83*, 125. [CrossRef]
- ⁶⁰ Harrison, M. G.; Grüner, J.; Spencer, G. C. W. Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes. *Physics Review B*. **1997**, *55*, 7831. [CrossRef]
- ⁶¹ Marchiori, C. F. N., Garcia-Basabe, Y.; Ribeiro, F. de A.; Marlus, Koehler, M.; Roman, Lucimara, S.; Rocco, M. L. R. Thermally induced anchoring of fullerene in copolymers with Si-bridging atom: Spectroscopic evidences. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2017**, *171*, 376. [CrossRef][PubMed]
- ⁶² Seok, J.; Shin, T. J.; Park, S.; Cho, C.; Lee, J.-Y.; Ryu, D. Y.; Kim, M. H.; Kim, K. Efficient organic photovoltaics utilizing nanoscale heterojunctions in sequentially deposited polymer/fullerene bilayer. *Scientific reports*. **2015**, *5*, 8373. [CrossRef]
- ⁶³ Fan, X.; Song, W.; Lei, T.; Xu, B.; Yan, F.; Wang, N.; Cui, H.; Ge, Z. High-efficiency robust organic solar cells using transfer-printed PEDOT:PSS electrodes through interface bonding engineering. *Materials chemistry frontiers*. **2019**, *9*, 901. [CrossRef]
- ⁶⁴ Hu, L.; Song, J.; Yin, X.; Su, Z.; Li, Z. Research progress on polymer solar cells based on PEDOT:PSS electrodes. *Polymers*. **2020**, *12*, 145. [CrossRef]
- ⁶⁵ Marchiori, C. F. N.; Koehler, M. Density functional theory study of the dipole across the P3HT:PCBM complex: the role of polarization and charge transfer. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2014**, *47*, 215104. [CrossRef]
- ⁶⁶ Krebs, F. C., *Polymer Photovoltaics: A Practical Approach*. 1a. ed. SPIE Press: Washington, 2008.
- ⁶⁷ Isegawa, T.; Okamoto, T.; Kondo, M.; Katsumata, S.; Kubo, W. P3HT:PC61BM solar cell embedding silver nanostripes for light absorption enhancement. *Optics Communications*. **2019**, *441*, 21. [CrossRef]
- ⁶⁸ Liu, F.; Li, C.; Li, J.; Wang, C.; Xiao, C.; Wu, Y.; Li, W. Ternary organic solar cells based on polymer donor, polymer acceptor and PCBM componentes. *Chinese Chemical Letters*. **2019**, *5082*, 1. [CrossRef]
- ⁶⁹ Liu, C.; Zhu, Y.; Cao, Y.; Chen, J. Binary nonchlorinated and nonaromatic solvent-processed PTB7:PC71BM and PTBT-Th:PC71BM active layers showing efficiency comparable to that of chlorobenzene in organic solar cells. *Journal Physics Chemical C*. **2019**, *123*, 2015. [CrossRef]

- ⁷⁰ Zhang, Y.; Li, X.; Dai, T.; Xu, D.; Xi, J.; Chen, X. Charge transport and extraction of PTB7:PC71BM organic solar cells: effect of film thickness and thermal-annealing. *Royal Society of Chemistry Advances*. **2019**, *9*, 24895. [CrossRef]
- ⁷¹ Ranjan, R.; Usmani, B.; Pali, S.; Ranjan, S.; Singh, A.; Garg, A.; Gupta, R. K. Role of PC60BM in defect. Passivation and improving degradation behavior in planar perovskite solar cells. *Solar energy materials and solar cells*. **2020**, *4*, 207. [CrossRef]
- ⁷² Keiderling, C.; Dimitrov, S.; Durrant, J. R. Exciton and charge generation in PC60BM thin films. *The journal of physical chemistry C*. **2017**, *121*, 14470. [CrossRef]
- ⁷³ Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, **1992**, *258*, 1474. [CrossRef]
- ⁷⁴ Li, Y.; Xu, G.; Cui, C.; Li, Y. Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. **2018**, *8*, 1701791. [CrossRef]
- ⁷⁵ Hau, S. K.; Yip, H-L.; Zou, J.; Jen, A. K-Y. Indium tin oxide-free semi-transparent inverted polymer solar cells using conducting polymer as both bottom and top electrodes. *Organic Electronics*. **2009**, *10*, 1401. [CrossRef]
- ⁷⁶ Xia, X.; Wang, S.; Jia, Y.; Bian, Z.; Wu, D.; Zhang, L.; Cao, A.; Huang, C. Infrared-transparent polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*. **2010**, *20*, 8478. [CrossRef]
- ⁷⁷ Krebs, F. C.; Fyenbo, J.; Jorgensen, M. Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *Journal Materials Chemistry*. **2010**, *20*, 8994. [CrossRef]
- ⁷⁸ Seo, J. H.; Koo, J-R; Lee, S. J.; Seo, B. M.; Kim, Y. K. Efficient Organic Photovoltaic Devices by Using PEDOT:PSS with Excellent Hole Extraction Ability. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2011**, *11*, 7307. [CrossRef]
- ⁷⁹ Anagnostou, K.; Stylianakis, M. M.; Petridis, K.; Kymakis, E. Building an Organic Solar Cell: Fundamental Procedures for Device Fabrication. *Energies*. **2019**, *12*, 2188. [CrossRef]
- ⁸⁰ Po, R.; Bernardi, A.; Calabrese, A.; Carbonera, C.; Corso, G.; Pellegrino, A. From lab to fab: how must the polymer solar cell materials design change? – an industrial perspective. *Energy & Environmental Science*. **2017**, *7*, 925. [CrossRef]
- ⁸¹ Meng, X.; Zhang, L.; Xie, Y.; Hu, X.; Xing, Z.; Huang, Z.; Liu, C.; Tan, L.; Zhou, W.; Sun, Y.; Ma, W.; Chen, Y. A general approach for lab-to-manufacturing translation on flexible organic solar cells. *Advanced materials*. **2019**, *31*, 1903649. [CrossRef]
- ⁸² Wouk, L. C.; Jim, Y.; Benatto, L.; Wang, C.; Koehler, M.; Zhang, F.; Roman, L. S. Charge transfer dynamics and device performance of environmentally friendly processed nonfullerene organic solar cells. *Applied Energy Materials*. **2018**, *1*, 4776. [CrossRef]
- ⁸³ Chang, L.; Jacobs, I. E.; Augustine, M. P.; Moulé, A. J. Correlating dilute solvent interactions to morphology and OPV device performance. *Organic Electronics*. **2013**, *14*, 2431. [CrossRef]
- ⁸⁴ INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica). Disponível em: < <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/ineo/#PARTICIPANTES> >. Acesso em: 07 fevereiro 2020.
- ⁸⁵ CSEM. Disponível em: < <https://csembrasil.com.br/> >, acesso em: 07 fev 2020.
- ⁸⁶ SUNEW. Disponível em: < <https://sunew.com.br/> >, acesso em: 07 fevereiro 2020.