

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

## **Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

# Nuovi polimeri cationici a base tiofenica per applicazioni fotovoltaiche

Tesi di laurea sperimentale

### **CANDIDATO**

DANIEL FRONZI

### **RELATORE**

Prof. MASSIMILIANO LANZI

### **CORRELATORE**

Dott. FRANCESCO P. DI NICOLA



## ***Riassunto***

In questo progetto di tesi viene presentata la sintesi di due polimeri tiofenici solubili in acqua con caratteristiche interessanti per la costruzione di celle solari "green": il poli[3-(6-dietilamminoesil)tiofene] (PT6NEt) e il poli[3-(6-pirrolidinesil)tiofene] (PT6Pir).

Il PT6NEt è stato ottenuto per sostituzione nucleofila del precursore PT6Br utilizzando dietilammina in THF come nucleofilo; il successivo trattamento con bromoetano ha permesso di ottenere il sale d'ammonio quaternario. Il PT6Pir è stato ottenuto in maniera analoga, mediante sostituzione nucleofila del Br con pirrolidina ottenendo direttamente un polimero solubile in acqua.

Le strutture dei prodotti sono state caratterizzate mediante analisi FT-IR, NMR e UV-Vis. Hanno mostrato un notevole effetto batocromico in presenza di un non-solvente.

E' stato inoltre possibile determinare i valori di energy gap per i due polimeri che risultano simili a quelli del P3HT (poli(3-esiltiofene), utilizzato come riferimento).

## ***Abstract***

This thesis proposes the synthesis of two water soluble thiophene polymers with interesting characteristics for the construction of "green" solar cells: poly[3-(6-diethylaminohexyl)thiophene] (PT6NEt) and poly[3-(6-pyrrolidinylhexyl)thiophene] (PT6Pir).

PT6NEt was obtained by nucleophilic substitution on PT6Br using diethylamine in THF as a nucleophile; the following treatment with bromoethane led to the quaternary ammonium salt. PT6Pir was obtained by nucleophilic substitution of Br with pyrrolidine directly obtaining a water soluble polymer.

The obtained products were characterized by FT-IR, NMR and UV-Vis analysis. They showed a remarkable bathochromic effect in presence of a non-solvent. The energy gap values for the two polymers were similar to that of the reference polymer poly(3-hexylthiophene) (P3HT).

# Sommario

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	1
1.1 I Pannelli fotovoltaici .....	1
1.1.1 Le celle fotovoltaiche organiche (OPV) .....	2
1.1.2 Principi operativi .....	3
1.1.3 Tipologie di OPV .....	4
1.2 I polimeri conduttori .....	7
1.2.1 Teoria della conduzione.....	8
1.2.2 Il drogaggio dei polimeri .....	9
1.3 I politiofeni .....	12
1.3.1 P3AT.....	12
1.4 Metodi di sintesi di politiofeni.....	14
1.4.1 Metodi chimici non regiospecifici .....	14
1.4.2 Metodi chimici regiospecifici .....	17
1.5 Solvatocromismo e termocromismo .....	19
<b>2.RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	21
2.1 Sintesi .....	21
2.1.1 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br).....	21
2.1.2 Sintesi del poli[3-(6-dietilamminoesil)tiofene] (PT6NEt).....	22
2.1.3 Sintesi del poli[3-(6-pirrolidinilesil)tiofene] (PT6Pir) .....	22
2.2 Caratterizzazione NMR .....	24
2.3 Caratterizzazione FT-IR .....	26
2.4 Caratterizzazione UV-VIS.....	27
2.5 Voltammetria ciclica.....	31
2.6 Realizzazione delle celle fotovoltaiche .....	32
2.6.1 Misura dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico .....	33
2.7 CONCLUSIONI .....	35
<b>3. PARTE SPERIMENTALE</b> .....	36
3.1 Sintesi del PT6Br.....	36
3.2 Sintesi del PT6NEt .....	36
3.3 Sintesi del PT6NEt (+) .....	37
3.4 Sintesi del PT6Pir .....	37
3.5 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE .....	38

3.5.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale.....	38
3.5.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS .....	39
3.5.3 Realizzazione dello strato fotoattivo .....	39
3.5.4 Realizzazione del catodo di alluminio.....	40
<b>4. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA.....</b>	<b>40</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>41</b>

# **1. INTRODUZIONE**

## **1.1 I Pannelli fotovoltaici**

Risorse energetiche come petrolio e gas naturale sono il motore della vita moderna. Il petrolio viene estratto da oltre 150 anni e da allora viene impiegato praticamente ovunque. I suoi derivati petroliferi vengono utilizzati in diversi settori come trasporti, imballaggi ecc.

Le scorte di petrolio sono destinate ad esaurirsi e, nonostante questo, i consumi di anno in anno sono in continua crescita. Alcune stime mostrano che, ad oggi, circa la metà delle scorte di petrolio totali sono state consumate e che continuando sui livelli di consumi degli ultimi anni queste ultime non dureranno per molto.

Paesi densamente popolati, come la Cina e l'India, sono in via di sviluppo e negli ultimi anni hanno fatto registrare un aumento continuo dei consumi, nonostante solo una piccola parte della popolazione, ad oggi, possieda un'automobile. Se lo stile di vita di questi paesi raggiungesse quello dei paesi occidentali le scorte di petrolio finirebbero molto prima dei tempi previsti.

Oltre a questo c'è la problematica relativa alle emissioni di CO<sub>2</sub> provocata dall'utilizzo dei combustibili fossili. Se nei prossimi anni, infatti, non verranno presi radicali provvedimenti, all'interno dei giacimenti c'è sufficiente petrolio da poter causare un danno irreparabile al clima del pianeta.

In contrasto con queste considerazioni, le compagnie petrolifere, a causa dei profitti, sono state refrattarie nell'investire su tecnologie alternative e le nuove tecnologie di cui disponiamo sono il risultato della ricerca finanziata dagli stati.

Per poter cambiare la situazione l'uomo ha bisogno di fonti di energie alternative, non dannose per l'ambiente ed economicamente vantaggiose. Tra queste una delle più importanti è sicuramente l'elettricità, che è un vettore versatile, pulito e che si presta per gli usi più disparati.

Anche se non è in grado di sostituire interamente il petrolio, con l'elettricità si possono costruire auto elettriche a zero emissioni, consentendo già nei prossimi anni una notevole riduzione dei livelli di CO<sub>2</sub>.

L'energia elettrica deve essere prodotta e ad oggi uno dei metodi più vantaggiosi è quello che sfrutta i pannelli fotovoltaici. Metodi di produzione come quelli a partire dal gas naturale sono meno costosi ma comportano ulteriori emissioni.

### **1.1.1 Le celle fotovoltaiche organiche (OPV)**

Gran parte del mercato del fotovoltaico è dominato dalle tradizionali celle solari al silicio che, nonostante riescano a raggiungere discreti livelli di efficienza, presentano ancora costi di produzione troppo elevati e basse rese di conversione, che comportano un costo per kW/h troppo alto, non competitivo soprattutto se paragonato alle altre fonti energetiche.

Come alternativa al silicio si stanno studiando diversi tipi di materiali. Tra le nuove tecnologie più promettenti ci sono le OPV (Organic Photovoltaic Cell), che sfruttano un film di oligomeri o polimeri semiconduttori organici come assorbitori di luce e trasportatori della carica.

Le OPV sono principalmente costituite da due film metallici, che fungono da elettrodi, separati da uno strato di polimero semiconduttore. Uno dei due strati metallici deve essere trasparente (solitamente si utilizza l'ITO, ossido di indio drogato) per permettere la foto-eccitazione dello strato attivo polimerico.

I polimeri sono materiali che offrono diversi vantaggi: sono leggeri, consentono di produrre apparecchiature flessibili e possono essere prodotti in larga scala con bassi costi di produzione. Offrono inoltre la possibilità di modificarne le proprietà agendo sulla struttura chimica.

Grazie all'elevato coefficiente di assorbimento, è sufficiente uno strato di poche centinaia di nanometri di polimero semiconduttore per poter assorbire la luce incidente, che li rende anche buoni cromofori per applicazioni optoelettroniche.

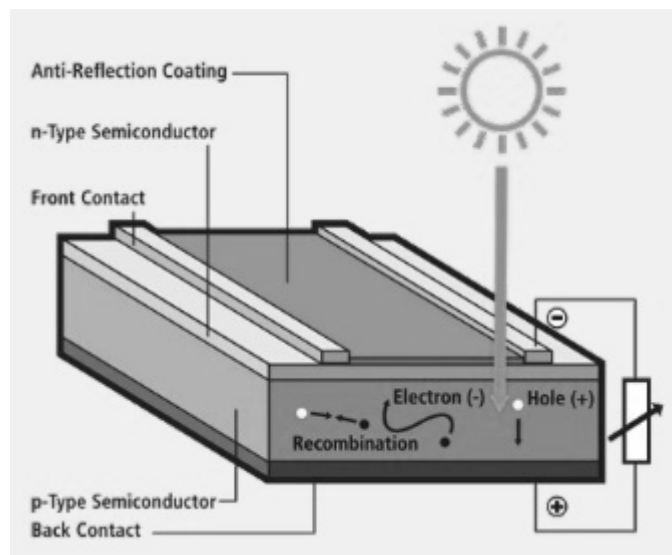
### 1.1.2 Principi operativi

Il processo di conversione dei fotoni in energia elettrica sfrutta l'effetto fotovoltaico.

Un fotone colpisce lo strato polimerico (o una lastra di silicio) e viene assorbito, provocando la transizione elettronica dalla banda di valenza a quella di conduzione. Questo genera una coppia elettrone-lacuna chiamata eccitone.

Affinché ci sia una transizione tra le bande il fotone deve possedere un'energia minima uguale all'  $E_{\text{gap}}$ .

Dopo la generazione dell'eccitone, questo diffonde attraverso lo strato polimerico e può decadere (per via radiativa o non radiativa), oppure dissociarsi in cariche libere che migrano verso gli elettrodi. Durante il percorso verso gli elettrodi, però, le cariche possono venire in contatto tra loro e ricombinarsi (*Fig. 1*).



*Figura 1: Schema di una generica cella fotovoltaica.*

Idealmente, tutti gli eccitoni dovrebbero dissociarsi e generare cariche libere, ma nella realtà è stato dimostrato che solo una piccola parte degli eccitoni si separa (circa il 10%) a causa della competizione con i fenomeni di decadimento e ricombinazione.

Quando infine la carica raggiunge gli elettrodi, questa deve superare un potenziale di barriera all'interfaccia polimero/metallo che dipende dalla morfologia e dalla natura chimica dell'interfaccia.



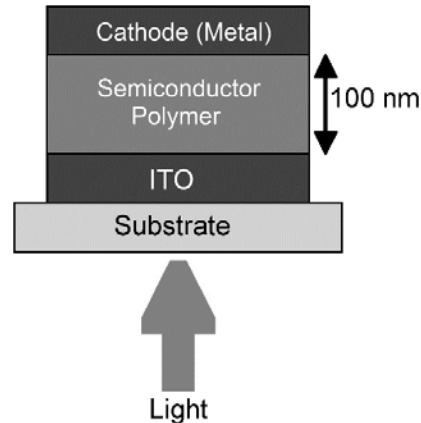
Tutti questi fattori uniti costituiscono una limitazione del processo perché riducono sensibilmente le cariche libere che raggiungono gli elettrodi, peggiorando l'efficienza complessiva del dispositivo.

Per avere un'efficiente separazione degli eccitoni è necessario un campo elettrico esterno abbastanza forte da poter vincere anche i campi elettrici locali che si creano all'interfaccia con il metallo.

Il trasferimento di carica fotoindotto, inoltre, deve avvenire in un tempo più breve del tempo di vita degli eccitoni. Questo costituisce un limite, in quanto lo spessore del film deve essere nell'ordine di grandezza della distanza di diffusione degli eccitoni (solitamente tra 1 e 20 nm), lunghezze alla quale sono consistenti i fenomeni di ricombinazione<sup>1</sup>.

### **1.1.3 Tipologie di OPV**

#### *Single Layer OPV*



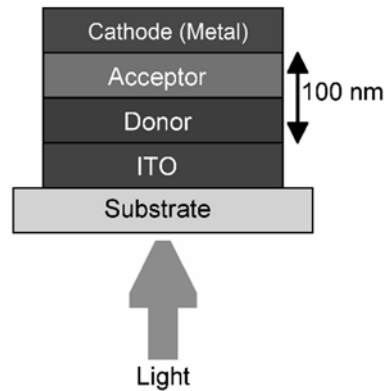
*Figura 2: Schema di una cella Single Layer.*

Il primo tipo di celle sviluppate sono le Single Layer (OPV) (Fig.2). Costruttivamente sono le celle più semplici: lo stato di polimero semiconduttore è posto tra due strati metallici, uno di ITO e uno che può essere scelto tra Al, Ca, Mg o Ag in base alle esigenze.

In questi dispositivi, la differenza di potenziale posta agli elettrodi separa gli eccitoni e attrae le cariche verso il polo di carica opposta. Tuttavia, nella pratica, questi dispositivi

hanno bassa efficienza di separazione degli eccitoni e un singolo strato di polimero non è sufficiente ad assorbire tutte le lunghezze d'onda dello spettro del visibile<sup>2</sup>.

### *Bilayer OPV*

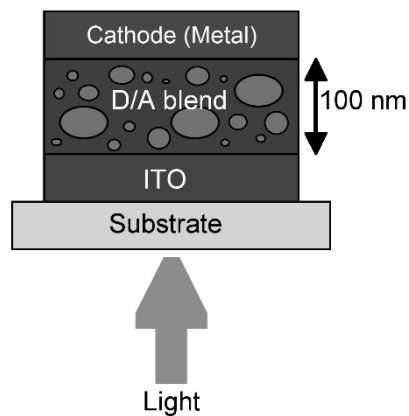


*Figura 3: Schema di una cella Bilayer.*

In questo tipo di celle (*Fig.3*) tra i due elettrodi metallici viene posto un doppio strato di polimero, uno che funge da elettrone-accettore (A) e uno da elettrone-donatore (D). Questo tipo di sistema permette una migliore efficienza delle Single Layer perché la dissociazione degli eccitoni è favorita rispetto alla ricombinazione.

Tuttavia, solo una piccola porzione degli eccitoni che si formano (quelli a una distanza compresa tra 10-20 nm dall'interfaccia) riesce a dissociarsi, limitando l'efficienza complessiva<sup>1</sup>.

### *Bulk heterojunction (BHJ)*



*Figura 4: Schema di una cella Bulk Heterojunction.*

Come nel caso delle celle bilayer, tra i due elettrodi è presente una specie polimerica elettron-accettrice ed una elettron-donatrice, ma in questo caso esse vengono mescolate per formare un “blend” polimerico (*Fig. 4*). In questo modo si forma un reticolo interpenetrante, che permette diversi vantaggi:

- minimizza la distanza di diffusione delle cariche all’interfaccia donatore-accettore (che ha grandezze comparabili allo spessore del blend);
- massimizza l’interfaccia D/A in modo tale da generare il maggior numero di cariche libere possibili;
- genera dei percorsi che facilitano l’arrivo delle cariche agli elettrodi.

Nelle celle BHJ lo strato fotoattivo è compreso tra uno strato anodico di ITO trasparente e uno catodico metallico. Generalmente, tra il film di ITO e lo strato fotoattivo viene applicato un film di PEDOT:PSS che funge da trasportatore di cariche, ovvero attrae a sé le lacune migliorando il contatto elettrico.

Questo tipo di tecnologia ha permesso di ottenere valori di efficienza soddisfacenti (in rapido incremento negli ultimi anni man mano che la ricerca va avanti). Per ora i risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando come accettore PCBM e come donatore P3HT, consentendo di raggiungere un’efficienza dell’8%.

### *Sviluppi futuri: polimeri double-cable*

Uno dei limiti delle celle BHJ sta nella morfologia dello strato attivo. La superficie di contatto tra donatore e accettore, seppur elevata, è limitata dal contatto fisico delle componenti del blend.

Ulteriori miglioramenti nel controllo della morfologia possono essere raggiunti intervenendo chimicamente sulla struttura dello strato attivo. Uno dei metodi messi a punto consiste nella sintesi di molecole coniugate contenenti donatore e accettore direttamente legati tra loro, comunemente chiamate “double-cable”.

Queste ultime offrono il vantaggio di poter supportare sia elettroni che buche all’interno della stessa molecola, massimizzando la giunzione p-n, oltre a quello di poter essere sintetizzate mediante semplici reazioni di Grignard.

In Fig. 5 vediamo come esempio un politiofene funzionalizzato a cui sono state legate chimicamente in catena laterale molecole di fullerene, dove il tiofene funge da donatore (elettron-ricco) e il fullerene da accettore (elettron-povero)<sup>3</sup>.

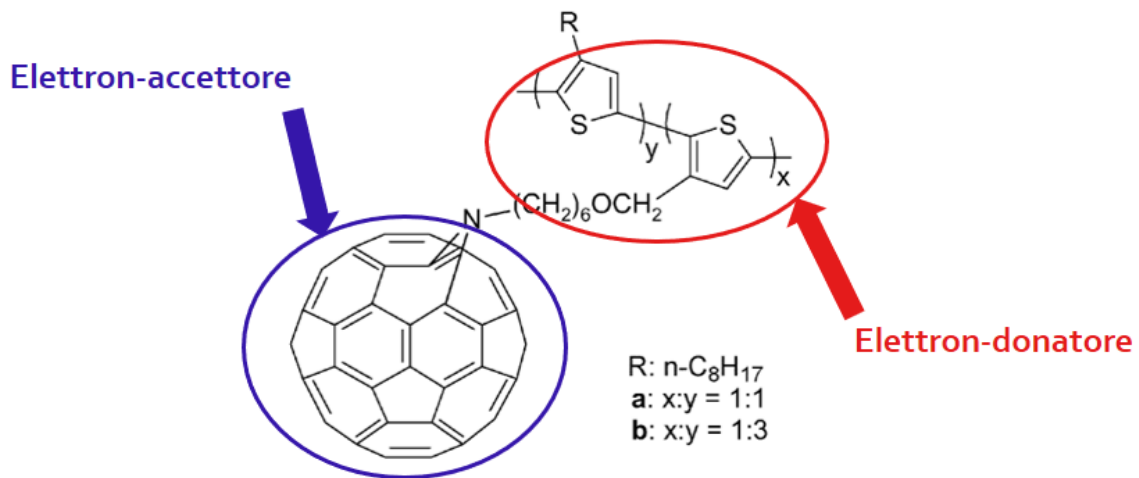


Figura 5: Esempio di un polimero "double-cable".

## 1.2 I polimeri conduttori

I polimeri sono solitamente noti per le loro caratteristiche di isolamento elettrico e termico. La prima scoperta di polimeri come materiali elettro-conduttori avviene nel 1958 quando il gruppo di ricerca guidato da Fermi riesce a sintetizzare il trans-poliacetilene (PA) utilizzando come catalizzatori Al(Et)<sub>3</sub>/Ti(OPr)<sub>4</sub>. Il prodotto si presentava però come una polvere rossa insolubile e instabile e per questo il progetto venne accantonato.

Successivamente, negli anni '70, Shirakawa riuscì ad ottenere il trans-poliacetilene come film rosso stabile utilizzando catalizzatori di Ziegler-Natta.

Questo aprì la strada a nuove ricerche che portarono nel 1977 lo stesso Shirakawa, McDiarmid e Heeger a scoprire che i polimeri potevano essere resi elettro-conduttori mediante opportuno drogaggio, scoperta che valse il premio Nobel nell'anno 2000.

Il poliacetilene è il polimero più studiato per l'elevato valore di conducibilità unita alla facilità di sintesi, tuttavia sono molto utilizzati per le loro caratteristiche anche PPP (poli-parafenilene), PPS (poli-fenilensolfuro), PA (poli-anilina), PP (poli-pirrolo) e PT (poli-

tiofeni), comunemente chiamati con l'acronimo ICPs (Intrinsically Conductive Polymers) (Fig. 6).

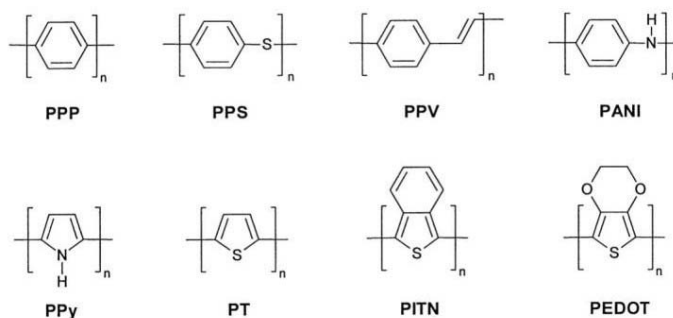


Figura 6: Principali polimeri elettroconduttori (ICPs).

La caratteristica che accomuna questi polimeri è quella di possedere un sistema coniugato di doppi legami che permette la delocalizzazione della carica.

Questi sono infatti composti da uno scheletro di orbitali  $\sigma$  tra loro sovrapposti e da orbitali  $p$  perpendicolari ad essi, che danno origine a orbitali  $\pi$ -coniugati lungo tutta la catena.

I legami  $\sigma$  possono ruotare dando origine a diverse conformazioni ma tra queste la più favorita è quella in cui gli anelli sono planari, perché permette una maggiore sovrapposizione tra gli orbitali  $p$  degli anelli, aumentandone la coniugazione.

### 1.2.1 Teoria della conduzione

Le proprietà elettriche ed ottiche dei polimeri conduttori sono determinate dalla loro struttura elettronica, le cui caratteristiche vengono spiegate nella “teoria delle bande”.

Allo stato solido, gli orbitali atomici  $p_z$  di ogni atomo di C si sovrappongono con gli stessi orbitali dell'atomo vicino in tutte le direzioni, dando origine ad orbitali molecolari  $\pi$  di legame e  $\pi^*$  di anti-legame.

La presenza di questi orbitali  $\pi$ , in un numero sufficientemente elevato, all'interno di un certo range di energie può portare alla formazione di bande continue dette bande di valenza (composta da soli orbitali  $\pi$  di legame) e di conduzione (formata esclusivamente da orbitali  $\pi^*$  di anti-legame) (Fig. 7).

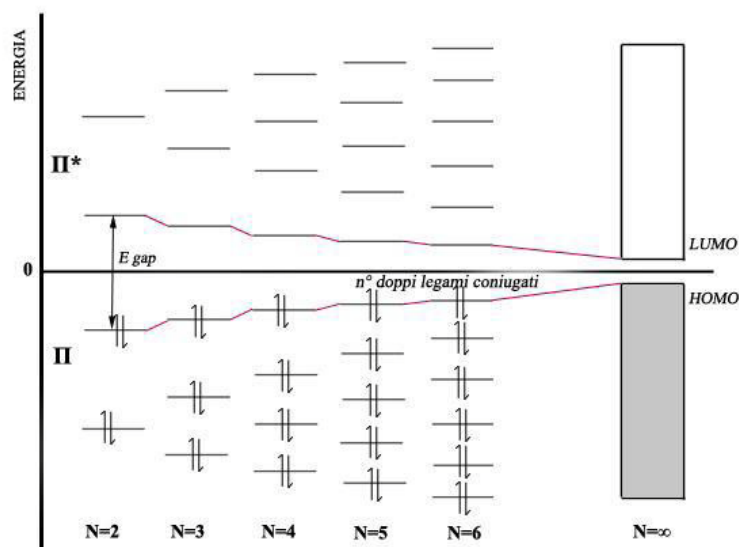


Figura 7: Schema della “teoria delle bande”.

L’energia che separa l’ultimo orbitale occupato ed il primo orbitale vuoto viene chiamato “Energy gap”. Per ottenere valori sufficientemente elevati di conducibilità bisogna ridurre la distanza energetica: per i materiali isolanti, l’ $E_{gap}$  è di circa 2,5 eV, per i semiconduttori minore di 2,5 eV, fino a diventare nullo per i materiali conduttori.

I polimeri normalmente si comportano come materiali isolanti, con la banda di valenza completamente piena e quella di conduzione vuota. Aumentando la coniugazione l’energia dei livelli si riduce sempre di più, riducendo di conseguenza l’ $E_{gap}$  e aumentando la conducibilità del materiale.

I polimeri conduttori hanno però la peculiarità di condurre corrente senza avere una banda parzialmente vuota o parzialmente piena<sup>4</sup>.

### 1.2.2 Il drogaggio dei polimeri

La conducibilità dei polimeri semiconduttori può essere incrementata mediante opportuno drogaggio.

Il drogaggio dei polimeri è diverso da quello dei comuni semi-conduttori inorganici, nei quali una specie elettrone-ricca (drogaggio n) o elettrone-povera (drogaggio p) viene inserita all’interno del reticolo cristallino, dando luogo alla formazione di lacune di carica o elettroni liberi che aumentano la mobilità degli elettroni attraverso il reticolo (non si ha quindi un trasferimento di carica tra specie ospite e specie ospitante) (Fig. 8).

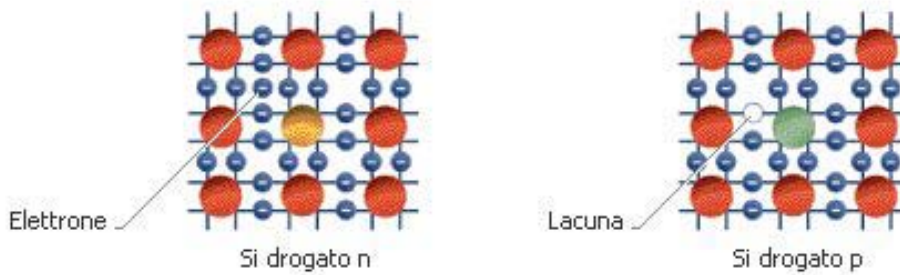


Figura 8: Schema semplificato di un reticolo di silicio drogato “n” e “p”.

Il drogaggio dei polimeri avviene per parziale trasferimento di carica mediante reazione redox tra polimero e una specie elettrone-accettrice ( $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $AsF_3$ ) o elettrone-donatrice (Li, Na), che dà luogo alla formazione di un poli-catione (ossidazione, drogaggio p) o un poli-anione (riduzione, drogaggio n).

Questo processo, a seconda dei casi, può generare solitoni, polaroni, bipolaroni che sono i responsabili della conducibilità nei polimeri. Questi possono formarsi da una specie che presenta dei difetti o da specie senza difetti. Per spiegare il primo caso, prendiamo come esempio il poliacetilene. La struttura coniugata di quest'ultimo può essere scritta sotto forma di due strutture di risonanza (come in Fig. 9); in una struttura in cui sono presenti difetti può generarsi una struttura a configurazione diversa che corrisponde alla rottura della coniugazione e alla conseguente formazione di un radicale isolato (solitone neutro).

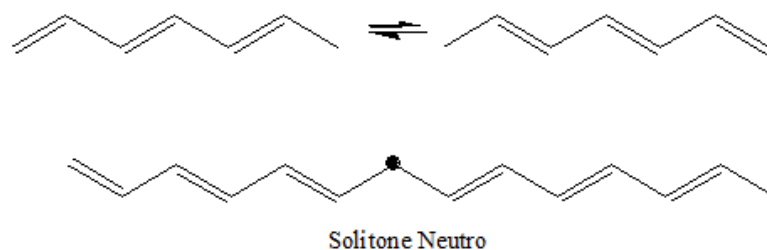
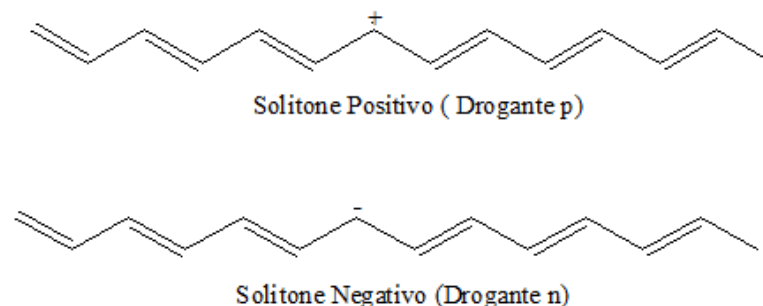


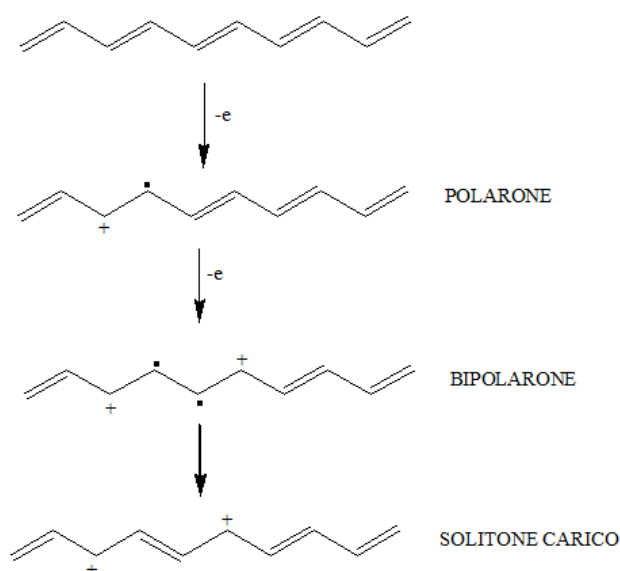
Figura 9: Strutture di risonanza del trans-poliacetilene senza difetti (sopra) e con difetti (sotto).

Questo, per reazione con una specie elettrone-accettrice, può formare un solitone positivo, mentre con una specie elettrone-donatrice formerà un solitone negativo (Fig. 10).



*Figura 10: Struttura di un solitone positivo (sopra) e negativo (sotto) del trans-poliacetilene.*

In specie senza difetti la formazione di polaroni, bipolaroni e solitoni passa attraverso un meccanismo diverso. Il polimero trattato con una specie ossidante genera un radical-catione (polarone) isolato. Aumentando la quantità di ossidante si forma un bipolarone che per risonanza può spostarsi lungo la catena e formare un solitone carico (*Fig. 11*).



*Figura 11: Specie che si formano dal trattamento del trans-poliacetilene (senza difetti) con una specie elettron-accettrice.*

Il conseguente aumento di conducibilità che si realizza in seguito alla formazione di queste specie è dovuto alla formazione di livelli energetici intermedi che si collocano tra la banda di valenza e quella di conduzione, riducendo l' $E_{\text{gap}}$  (*Fig. 12*).



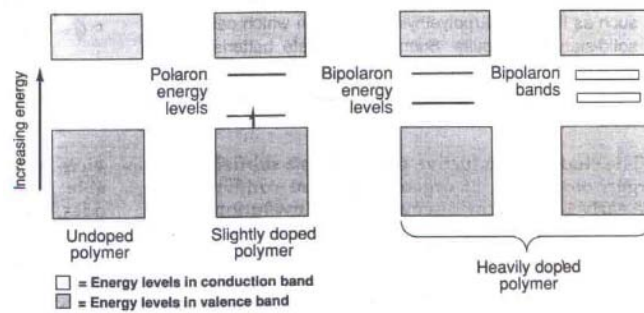


Figura 12: Livelli energetici intermedi che si formano in seguito al drogaggio.

### 1.3 I politiofeni

I polimeri più studiati nell'ambito fotovoltaico sono i politiofeni. Questi polimeri elettroconduttori offrono elevati valori di conducibilità (fino a  $10^2$  S/cm) unita ad una elevata stabilità, dovuta all'elevato potenziale redox.

Il politiofene, però, è un polimero insolubile nei comuni solventi organici e infusibile, in quanto la  $T_{deg}$  precede la  $T_{fus}$ , caratteristiche che ne rendono impossibile la lavorazione su larga scala.

Queste problematiche possono essere risolte mediante opportuna funzionalizzazione della catena senza comprometterne conducibilità e stabilità.

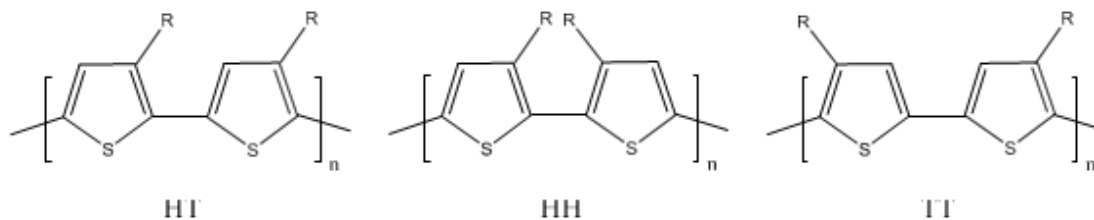
#### 1.3.1 P3AT

Dopo vari studi, si è visto che inserendo una catena alchilica come sostituente laterale in posizione 3 (P3AT) al tiofene, il polimero diventava solubile, fusibile e filmabile.

Questo a causa dell'effetto di plastificazione interna indotto dalle catene laterali flessibili: queste agiscono aumentando il volume libero e abbassando di conseguenza la temperatura alla quale si ha lo sblocco dei movimenti conformazionali delle catene.

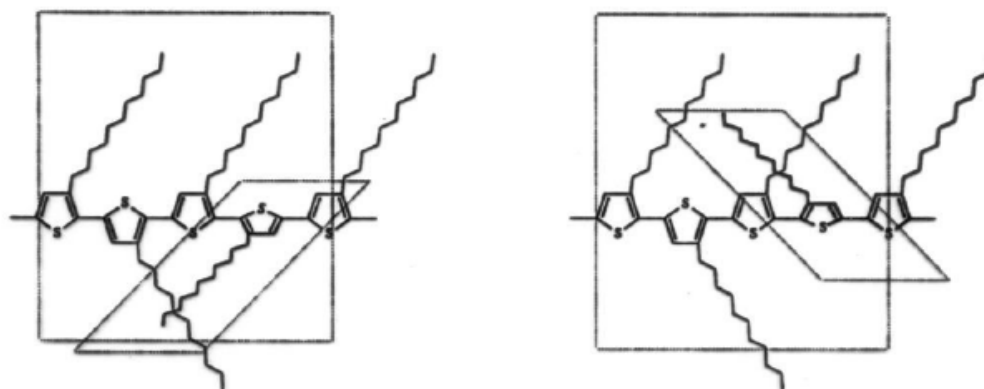
Introducendo delle catene laterali, però, si ottiene una riduzione della coplanarità degli anelli tiofenici tra loro, a causa delle interazioni steriche tra le catene stesse, che porta a una peggiore delocalizzazione degli elettroni lungo il sistema  $\pi$  e quindi ad una riduzione della conducibilità.

Inoltre, inserendo un sostituito in posizione 3 si ha la formazione di un'isomeria strutturale, perché in fase di polimerizzazione i monomeri possono legarsi secondo tre combinazioni possibili: H-H, T-T e H-T (*Fig. 13*).



*Figura 13: Diadi strutturali dei politiofeni sostituiti.*

Le combinazioni H-H e T-T lungo la catena portano a conformazioni in cui le catene presentano interazioni steriche tra loro; per minimizzare l'ingombro il polimero tende a disporsi nella conformazione meno ingombrata, cioè quella a piani sfalsati (*Fig. 14*).



*Figura 14: Diadi strutturali dei politiofeni sostituiti.*

Questi effetti possono essere ridotti utilizzando catene laterali non particolarmente lunghe (tra 4-6 atomi di carbonio) che non influiscono troppo sulla coplanarità degli anelli.

Inoltre, utilizzando particolari vie di sintesi è possibile ottenere dei polimeri regioregolari in cui i monomeri sono legati solamente H-T, combinazione nella quale le catene non vengono a contatto tra loro.

## 1.4 Metodi di sintesi di politiofeni

I politiofeni possono essere preparati mediante due principali vie di sintesi: per via chimica o elettrochimica. Entrambi i metodi mirano a sintetizzare dei polimeri legati in posizione  $\alpha$ , consentendo di avere la massima coniugazione lungo la catena.

Generalmente, la sintesi parte da monomeri funzionalizzati in modo tale da garantire la solubilità del prodotto finale senza comprometterne la coniugazione. A loro volta, questi metodi possono essere classificati come non regiospecifici o regiospecifici.

### 1.4.1 Metodi chimici non regiospecifici

#### *Sintesi elettrochimica*

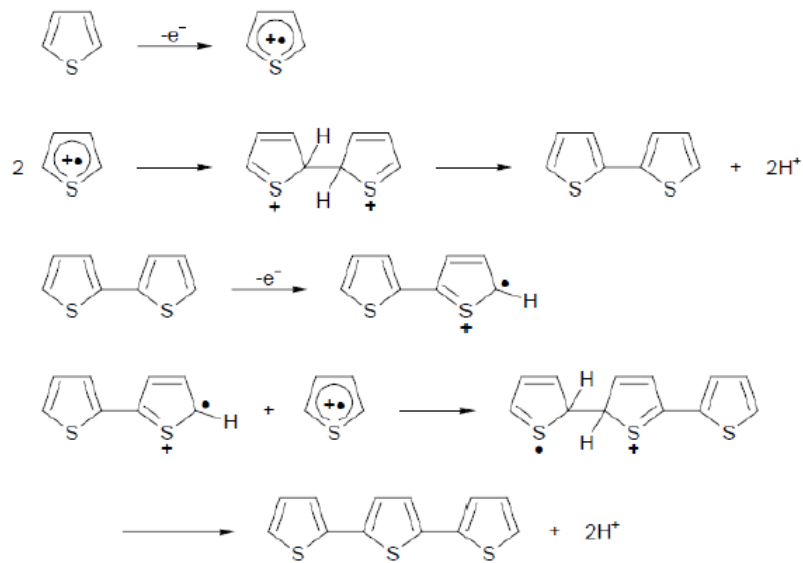


Figura 15: Polimerizzazione elettrochimica del tiofene.

La sintesi per via elettrochimica è uno dei metodi più utilizzati in quanto permette di ottenere film polimerici di spessore controllato. Viene utilizzata, ad esempio, per ricoprire la superficie di un elettrodo.

Questa tecnica ha però lo svantaggio di non poter essere impiegata per la produzione in massa perché si ottengono basse rese, pesi molecolari ridotti e bassa regioregolarità.

Esistono due metodi di polimerizzazione: per via anodica o catodica. Il primo metodo è sicuramente il più utilizzato perché risulta più versatile, fornendo direttamente un polimero allo stato drogato e permette un maggiore controllo sullo spessore del film.

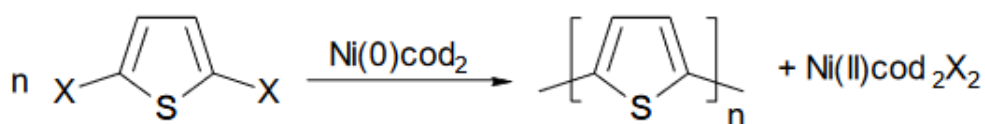
Per via cationica, al contrario, si ottiene un polimero allo stato neutro che provoca la passivazione dell'elettrodo e permette di ottenere film di spessore non superiore ai 100 nm.

La polimerizzazione elettrochimica è utilizzata principalmente per monomeri non sostituiti. Può essere usata anche per quelli sostituiti, ma il monomero deve essere analizzato prima mediante voltammetria ciclica al fine di conoscerne l'esatto potenziale di ossidazione. Fornisce comunque polimeri privi di regioregolarità.

Il meccanismo (*Fig. 15*) della reazione prevede inizialmente l'ossidazione del monomero a radical-catione. Due di questi, successivamente, danno reazione di coupling tra radicali e formano un diidro dimero dicationico che, riaromatizzando, per perdita di due protoni, fornisce il dimero.

Quest'ultimo step costituisce la driving-force della reazione che prosegue (come illustrato in *Fig. 15*) fino alla precipitazione del polimero<sup>5</sup>.

#### *Sintesi dealogenativa*



*Figura 16: Sintesi dealogenativa.*

La sintesi dealogenativa (*Fig. 16*) è una policondensazione catalizzata da complessi di Ni(0), come quello con il legante ciclottadienilico, aventi funzione di dealogenante e couplante.

Con questo metodo si è riusciti ad ottenere buone rese e alti pesi molecolari partendo da polimeri 2,5-dialogenati. Partendo da 3-alciltiofeni si ottiene un polimero regiorandom.

### Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico

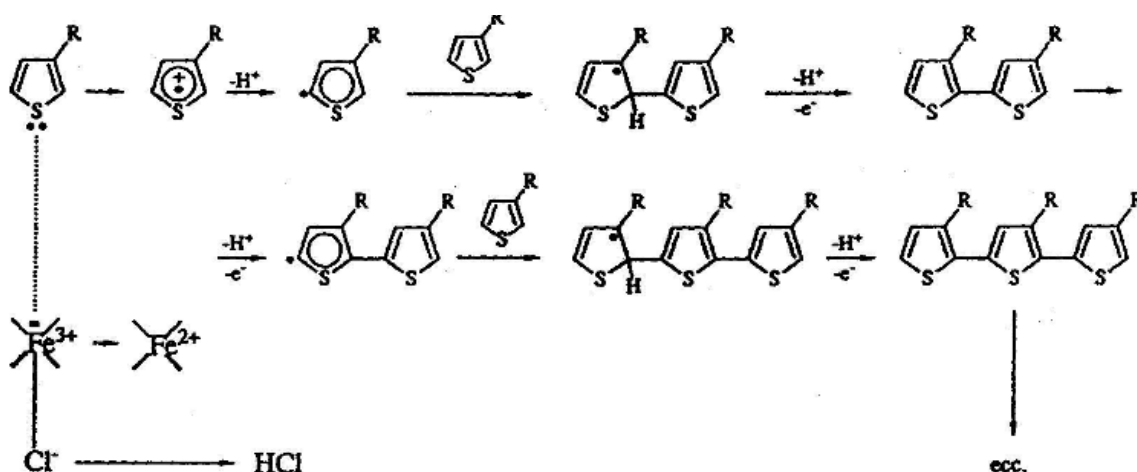


Figura 17: Meccanismo della polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ .

Questo metodo di sintesi (Fig. 17) è quello più utilizzato su scala industriale per la sua semplicità, applicabilità e bassi costi.

Prevede l'utilizzo di un eccesso di  $\text{FeCl}_3$  (4 volte le moli del monomero) che ossida il polimero dando luogo alla formazione del radical catione da cui parte la reazione. Durante la reazione l' $\text{FeCl}_3$  viene ridotto a  $\text{FeCl}_2$  (che non viene rigenerato) ed inoltre si lega all' $\text{HCl}$  che si forma dando  $\text{HFeCl}_4$ .

Proprio per questa funzione, il cloruro ferrico deve essere utilizzato in mezzi di reazione anidri, in modo tale da mantenere attive le lacune di coordinazione che conferiscono le sue proprietà di acido di Lewis.

La reazione deve avvenire in atmosfera inerte perché l'ossigeno dell'aria potrebbe interferire con il meccanismo radical-cationico. Nel reattore viene fatto gorgogliare un vigoroso flusso di azoto che, allo stesso tempo, porta via parte dell' $\text{HCl}$  che può causare la degradazione del polimero.

Nonostante l' $\text{FeCl}_3$  venga consumato in grandi quantità, esso è comunque un reagente economico e non tossico.

La reazione garantisce inoltre ottime rese, pesi molecolari elevati e una buona regioselettività (intorno al 75% per i tradizionali 3-alciltiofeni).

### 1.4.2 Metodi chimici regiospecifici

Sono reazioni catalizzate principalmente da complessi di Ni o Pd, che permettono di ottenere una regioregolarità quasi del 100% H-T. I metodi più conosciuti sono le sintesi di McCullough, Rieke-Chen e il metodo GRIM (GRignard Metathesis Reaction).

#### *Sintesi di McCollough*

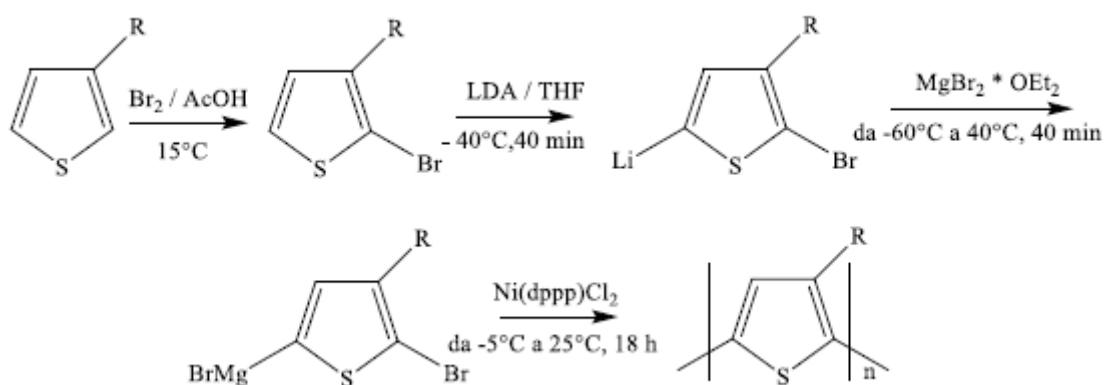


Figura 18: Reazione di McCullough.

Questo metodo di sintesi (Fig. 18) fu sviluppato da McCullough nel 1992. Esso prevede la bromurazione dell'anello tiofenico in posizione 2, la litiazione e transmetallazione con  $\text{MgBr}_2$  in posizione 5 e il successivo coupling con catalizzatori a base di Ni(II) (il più utilizzato è  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ )<sup>6</sup>. Con questo metodo si ottiene un prodotto con elevate rese e elevata regioregolarità, che può variare dal 93 al 98 % a seconda del sostituito presente in catena laterale.

### Sintesi di Rieke-Chen

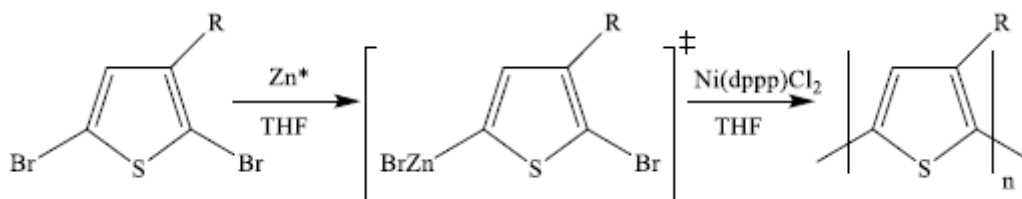


Figura 19: Reazione di Rieke-Chen.

Un miglioramento della sintesi di McCullough venne introdotto da Rieke utilizzando ZnCl<sub>2</sub> nello step di transmetallazione (Fig. 19). Si parte dal monomero tiofenico 2,5-dibromoderivato che viene fatto reagire con una specie di Zn molto reattiva e, successivamente, si fa avvenire il coupling con un complesso di Ni o Pd.

Anche in questo caso si ottengono elevate rese e valori di regioregolarità, confrontabili con quelli ottenuti da McCullough.

### Sintesi GRIM

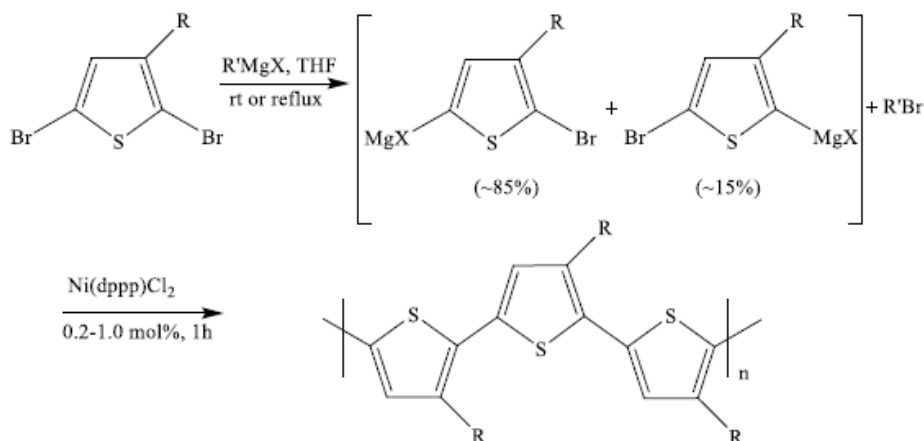


Figura 20: La reazione "GRIM".

È una variante delle precedenti sintesi ideata dal gruppo di McCullough nel 1999 che permise la sintesi del P3HT su larga scala. Con questo metodo (Fig. 20), il 2,5-dibromo-3-esiltiofene viene fatto reagire con t-butil magnesio cloruro, portando alla formazione di

una miscela di regioisomeri del prodotto contenente il Mg in posizione 2 e 5 (in rapporto 15:85).

Facendo avvenire la reazione di coupling con Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> direttamente sulla miscela si ottiene il coupling selettivo del regioisomero con il Mg in posizione 5 da cui si ottiene il polimero con elevata regioregolarità (l'altro regioisomero non viene inglobato nel polimero a causa del maggiore ingombro sterico indotto dalla catena laterale).

Questa sintesi, al contrario delle precedenti, non deve essere condotta a basse temperature ed inoltre permette di ottenere materiali con proprietà elettriche, ottiche e cristallinità migliori rispetto ai precedenti metodi. Di contro, la sintesi è più complessa e, a livello commerciale, è più costosa<sup>6</sup>.

### **1.5 Solvatocromismo e termocromismo**

I politiofeni sostituiti sono solubili nei comuni solventi organici e proprio dalle interazioni polimero/solvente derivano particolari proprietà chiamate solvatocromismo e termocromismo, legate alle diverse conformazioni che le catene polimeriche possono assumere.

Il solvatocromismo è la tendenza di una sostanza a cambiare colore in seguito a variazioni della polarità del solvente, che portano ad una modificazione dei livelli energetici dello stato fondamentale ed eccitato e, di conseguenza, dell' $E_{\text{gap}}$ .

Questo fenomeno porta a bande più strutturate nel profilo spettrale del polimero spiegabili tramite la teoria di Frank-Condon sulle transizioni elettroniche in cromofori disciolti.

Quando al polimero disciolto in un solvente viene aggiunto un non-solvente, questo è in grado di desolvatare il polimero e fargli assumere una conformazione più planare ed ordinata a minore energia interna. Maggiore è la quantità di non-solvente, più intensa risulterà la variazione di colore

Il solvatocromismo si divide a sua volta in:

- positivo (effetto batocromico o red-shift)
- negativo (effetto ipsocromico o blue-shift)



Si parla di solvatocromismo positivo quando il solvente più polare stabilizza di più lo stato eccitato, portando ad un aumento della lunghezza d'onda di assorbimento (il polimero assume una colorazione verde/blu).

Il solvatocromismo negativo avviene, invece, quando il solvente più polare stabilizza lo stato fondamentale portando ad una diminuzione della lunghezza d'onda di assorbimento (il colore diventa rosso-arancio).

Il termocromismo, invece, è quel fenomeno per il quale una sostanza allo stato solido cambia colore al variare della temperatura. All'aumentare della temperatura le catene parzialmente ordinate vengono distorte e la coniugazione lungo la catena diminuisce.

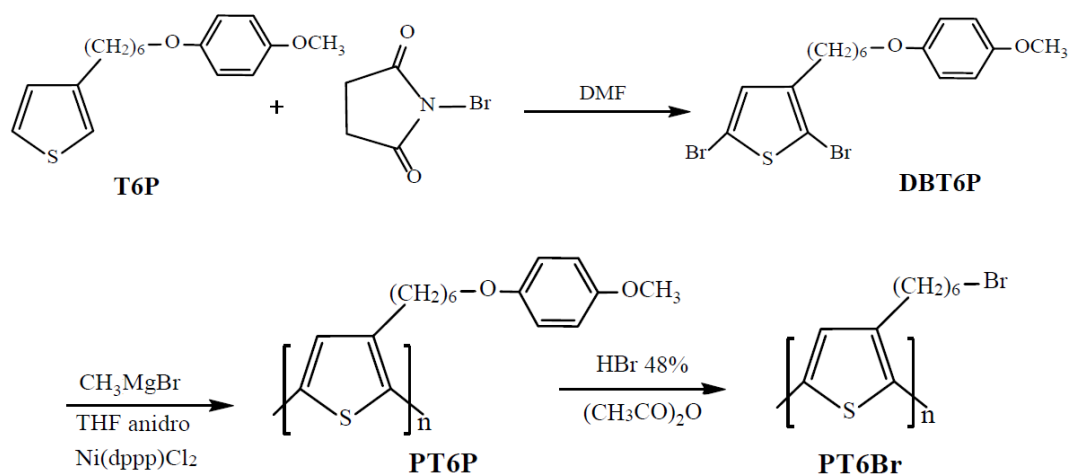
L'aggiunta di un non solvente o una variazione di temperatura provoca quindi delle modifiche strutturali che vanno ad influire sulla colorazione dei politiofeni a causa della diversa separazione tra i livelli energetici. Questo perché la distanza tra gli orbitali  $\pi^*$  risulta inversamente proporzionale all'estensione della coniugazione.

## 2.RISULTATI E DISCUSSIONE

### 2.1 Sintesi

#### **2.1.1 Sintesi del poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (PT6Br)**

Il monomero di partenza per l'ottenimento del prodotto desiderato è il 2,5-dibromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (DBT6P), sintetizzato a partire dal 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6P), tramite sostituzione elettrofila aromatica ad opera di N-bromosuccinimide (NBS) in N,N-dimetilformammide (DMF); tale sostituzione prevede l'attacco del bromo sull'anello tiofenico del T6P nelle posizioni 2 e 5. Il relativo polimero, il poli[3-(6-p-metossifenossiesil)tiofene] (PT6P), si ottiene con la tecnica GRIM, ovvero per formazione del reattivo di Grignard sul monomero DBT6P mediante una reazione di scambio (metatesi) con un reagente di Grignard alchilico e con la successiva reazione di polimerizzazione in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>]. La reazione di deprotezione del PT6P, con acido bromidrico in anidride acetica, determina l'inserzione dell'atomo di bromo al termine della catena alchilica laterale (*Fig. 21*). Il prodotto d'interesse, il poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (PT6Br), può quindi essere funzionalizzato con opportuni sostituenti.



*Figura 21: Schema di sintesi del PT6Br.*

### 2.1.2 Sintesi del poli[3-(6-dietilamminoesil)tiofene] (PT6NEt)

La sintesi del poli[3-(6-dietilamminoesil)tiofene] (PT6NEt) viene eseguita tramite funzionalizzazione del PT6Br con dietilammina in THF. Il successivo trattamento del polimero con bromoetano consente di ottenere la quaternizzazione dell'atomo di azoto, fornendo un polimero dalle caratteristiche cationiche solubile in acqua, il poli[3-(6-trietilammonioesil)tiofene] (PT6NEt(+)) (Fig. 22).

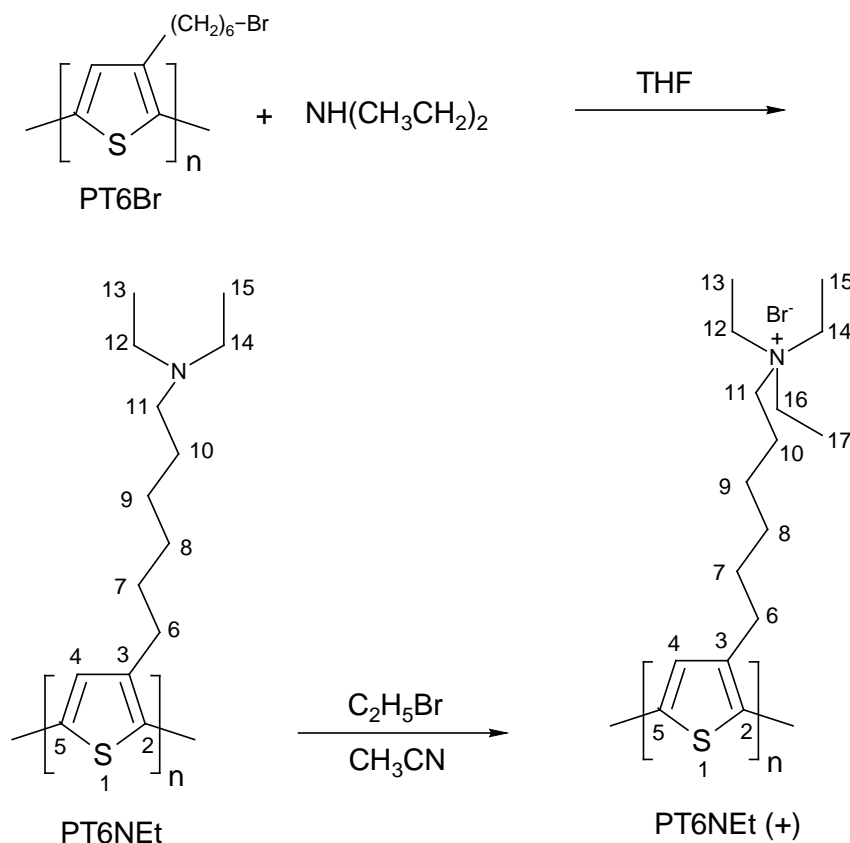


Figura 22: Schema di sintesi del PT6NEt (+).

### 2.1.3 Sintesi del poli[3-(6-pirrolidinilesil)tiofene] (PT6Pir)

Il poli[3-(6-pirrolidinilesil)tiofene] (PT6Pir) si ottiene per funzionalizzazione del PT6Br con pirrolidina (Fig. 23), ottenendo direttamente un polimero cationico (PT6Pir (+)). Esso può essere inoltre trattato con ammoniaca acquosa per deprotonarlo al fine di renderlo solubile nei solventi organici.

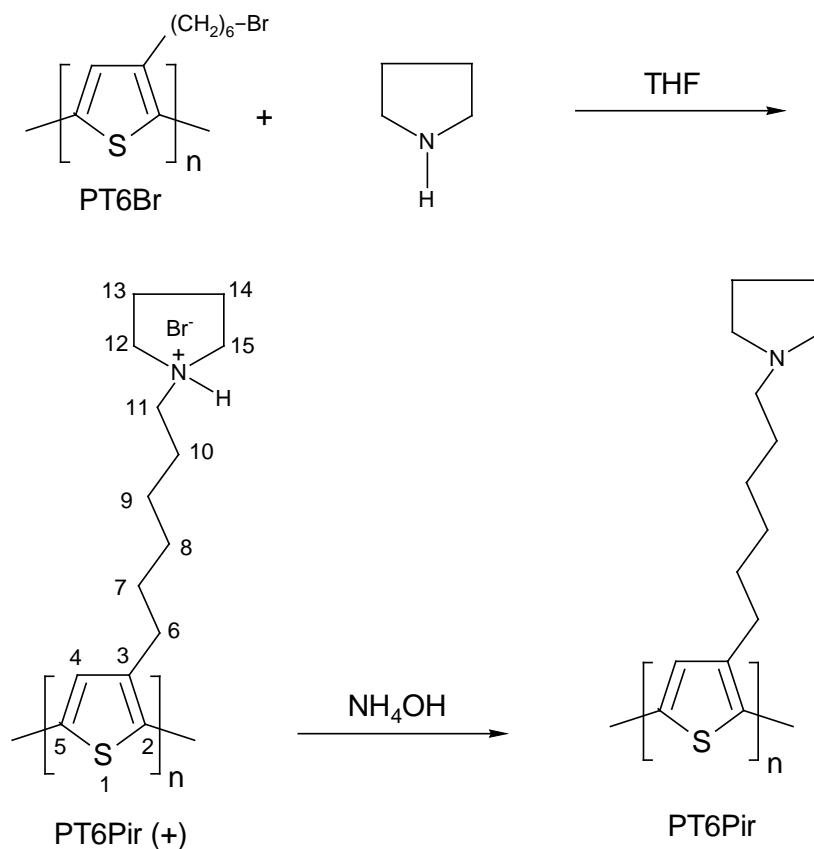


Figura 23: Schema di sintesi del PT6Pir.

Le caratteristiche regiostrutturali e ponderali dei polimeri ottenuti sono riassunte nella tabella seguente:

**Tabella 1:** caratteristiche dei polimeri sintetizzati.

Polimero	Resa %	HT <sup>b</sup> %	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	DP <sub>n</sub> <sup>c</sup>
PT6Br	72	98	69100	1.28	280
PT6NEt	91 <sup>a</sup>	98	68700	1.18	290
PT6Pir	88 <sup>a</sup>	98	65500	1.20	276

<sup>a</sup> di post-funzionalizzazione

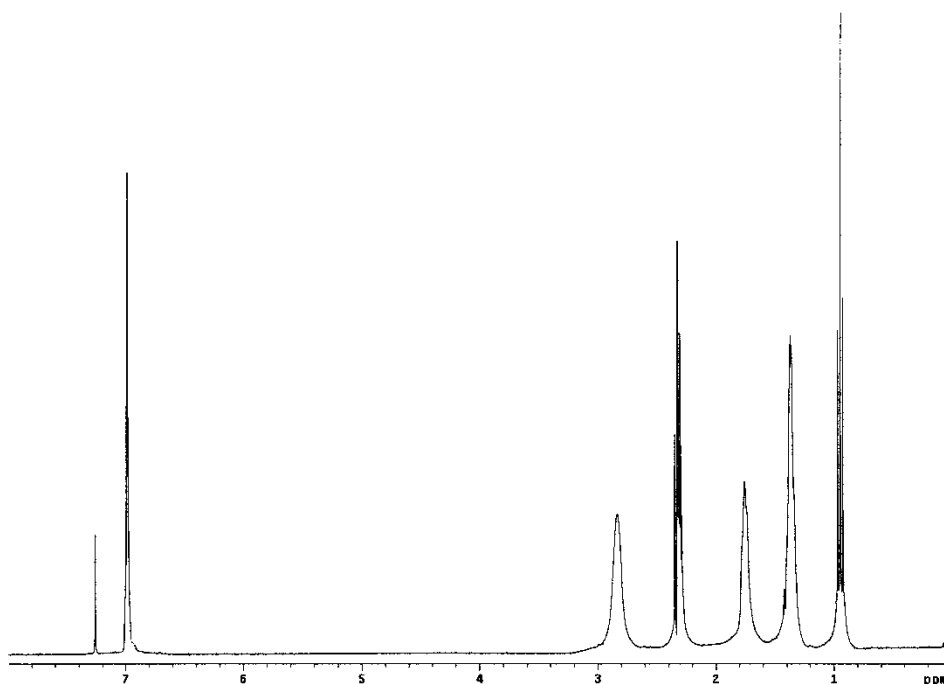
<sup>b</sup> da <sup>1</sup>H-NMR

<sup>c</sup> da GPC in THF utilizzando standard polistirenici

## 2.2 Caratterizzazione NMR

I prodotti sintetizzati in precedenza sono stati caratterizzati tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  per confermarne la struttura attesa.

Analizzando lo spettro del poli[3-(6-dietilamminoesil)tiofene] (PT6NEt) (*Fig. 24*) registrato in  $\text{CDCl}_3$  si osserva, nella zona dei protoni aromatici, il singoletto relativo all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, a 6.98 ppm. Nella zona dei protoni alifatici è presente, a 2.83 ppm, il multipletto del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico e, a 2.31 ppm, il multipletto relativo ai protoni metilenici in  $\alpha$  all'azoto amminico. Si osservano inoltre a 1.79 ppm il multipletto attribuibile ai protoni H7 e H10, a 1.38 ppm quello attribuibile ai protoni centrali di catena (H8 e H9) mentre a 0.99 ppm il tripletto dovuto ai protoni metilici.



*Figura 24: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero PT6NEt.*

Lo spettro del poli[3-(6-trietilammonioesil)tiofene] (PT6NEt (+)) (*Fig. 25*), registrato in  $\text{D}_2\text{O}$ , presenta nella zona dei protoni aromatici il singoletto relativo all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, a 6.99 ppm. Nella zona dei protoni alifatici, a 3.42 ppm è presente il tripletto relativo ai protoni metilenici dei gruppi etilamminici; a 3.22 ppm il tripletto dei protoni  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{Et})_3$ ; a 2.78 ppm il multipletto del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico, a 1.90 ppm il multipletto dei protoni H7, H8 e H10, a 1.72 ppm, il multipletto

relativo ai protoni H 9 ed infine a 1.39 il segnale relativo ai gruppi metilici. Lo spettro ottenuto conferma l'avvenuta quaternizzazione dell'atomo di azoto.

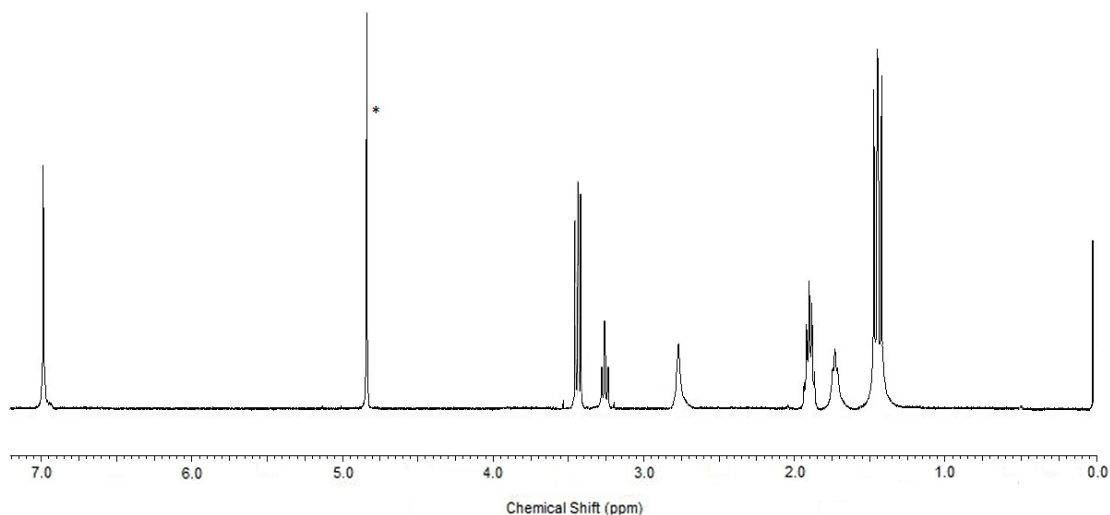
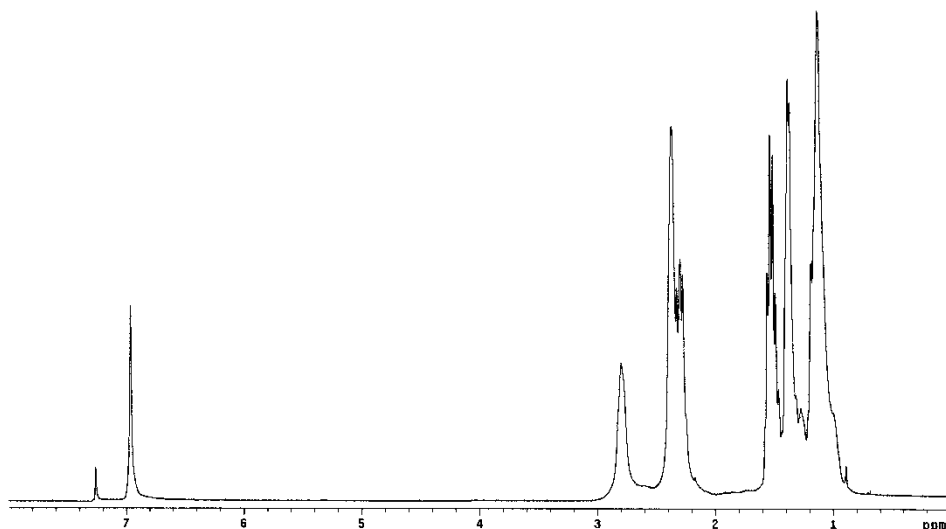


Figura 25: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero PT6NEt (+).

Lo spettro del poli[3-(6-pirrolidinilesil)tiofene] (PT6Pir), registrato in  $\text{CDCl}_3$ , è riportato in Fig. 26. Esso mostra, nella zona dei protoni aromatici, il singoletto relativo all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, a 6.98 ppm. Nella zona dei protoni alifatici è presente, a 2.78 ppm, il multipletto del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico e, tra 2.42 e 2.08 ppm, il multipletto relativo ai protoni metilenici in  $\alpha$  all'azoto amminico. Si osservano inoltre i segnali relativi ai protoni H13 e H14 nella zona tra 1.49 e 1.42 ppm, il multipletto attribuibile ai protoni H7 e H10 tra 1.40 e 1.35 ppm ed infine il multipletto dovuto ai protoni metilenici centrali di catena H8 e H9 tra 1.21 e 0.98 ppm.

In tutti i polimeri esaminati, la presenza di un unico segnale ascrivibile al protone aromatico (H4) e ai protoni metilenici in  $\alpha$  all'anello tiofenico (H6) ha permesso di valutare una percentuale quasi esclusiva (98%) di concatenamenti testa-coda (HT) tra le unità ripetitive, in accordo con il valore di regioregolarità del polimero precursore PT6Br. Questo è comprensibile in quanto le reazioni di post-funzionalizzazione condotte su di esso non intervengono sul backbone polimerico ma esclusivamente sull'atomo di bromo in posizione terminale di catena laterale.

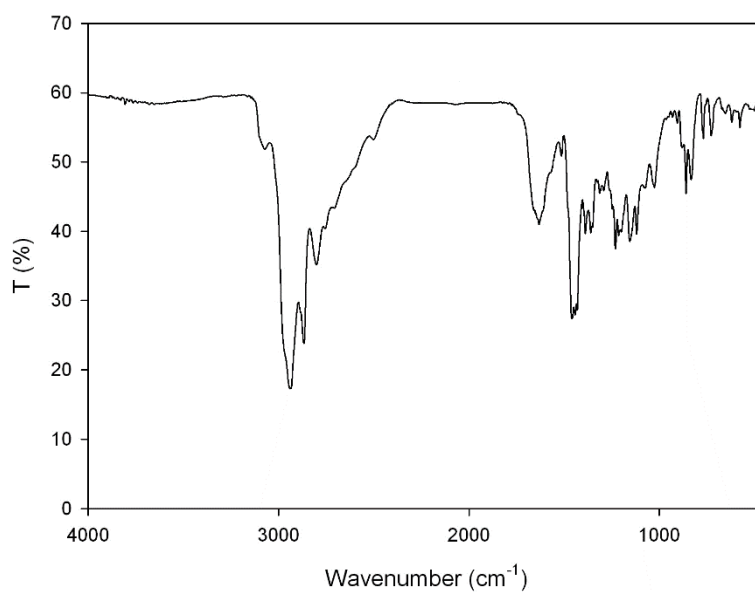


*Figura 26: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero PT6Pir.*

### **2.3 Caratterizzazione FT-IR**

I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR e la struttura dei prodotti desiderati risulta essere in accordo con quella prevista.

Viene riportato lo spettro IR del polimero PT6NEt (*Fig. 27*), ottenuto per deposizione di

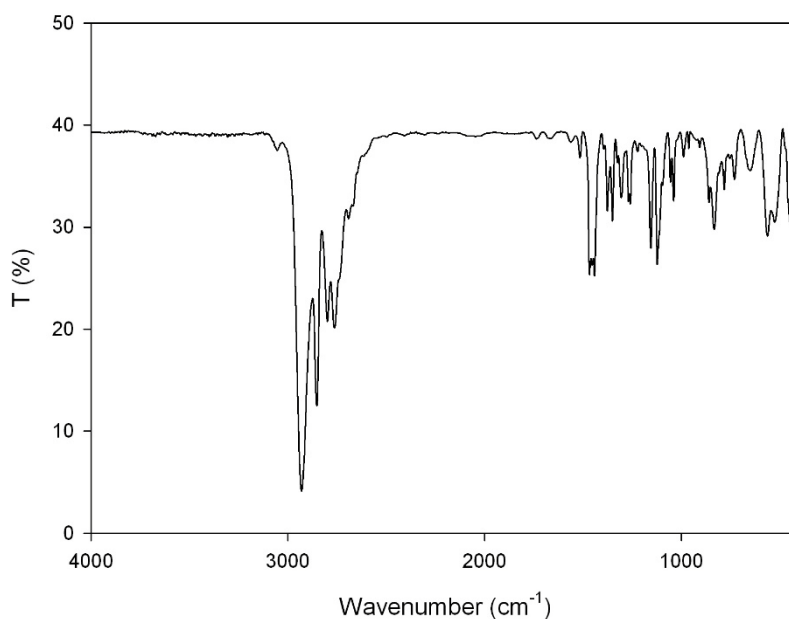


*Figura 27: Spettro FT-IR del polimero PT6NEt.*

una soluzione del polimero in  $\text{CHCl}_3$  su di un disco di Ge.

Lo spettro FT-IR mostra la presenza delle bande caratteristiche del gruppo amminico terziario a  $2787$  e  $2760\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  antisimmetrico e simmetrico dei CH legati all'azoto),  $1429\text{ cm}^{-1}$  (deformazione metilene  $-\text{NCH}_2-$ ),  $1230$  e  $1155\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-N), che confermano l'avvenuta funzionalizzazione del polimero con dietilammina. Inoltre, l'assenza della banda a  $643\text{ cm}^{-1}$ , relativa allo stretching del legame  $-\text{C-Br}$  alifatico, conferma la completa post-funzionalizzazione del polimero precursore.

Anche lo spettro IR del polimero PT6Pir (*Fig. 28*), ottenuto nelle medesime condizioni del caso precedente, conferma l'avvenuta funzionalizzazione del precursore PT6Br con il gruppo pirrolidinico. Oltre all'assenza della banda relativa allo  $\nu$  C-Br, si osserva la presenza degli stretching dei CH legati all'azoto a  $2799$  e  $2763\text{ cm}^{-1}$ , lo scissoring dei metilene legati all'azoto a  $1441\text{ cm}^{-1}$  e lo stretching del legame C-N a  $1154$  e  $1122\text{ cm}^{-1}$ .



*Figura 28: Spettro FT-IR del polimero PT6Pir.*

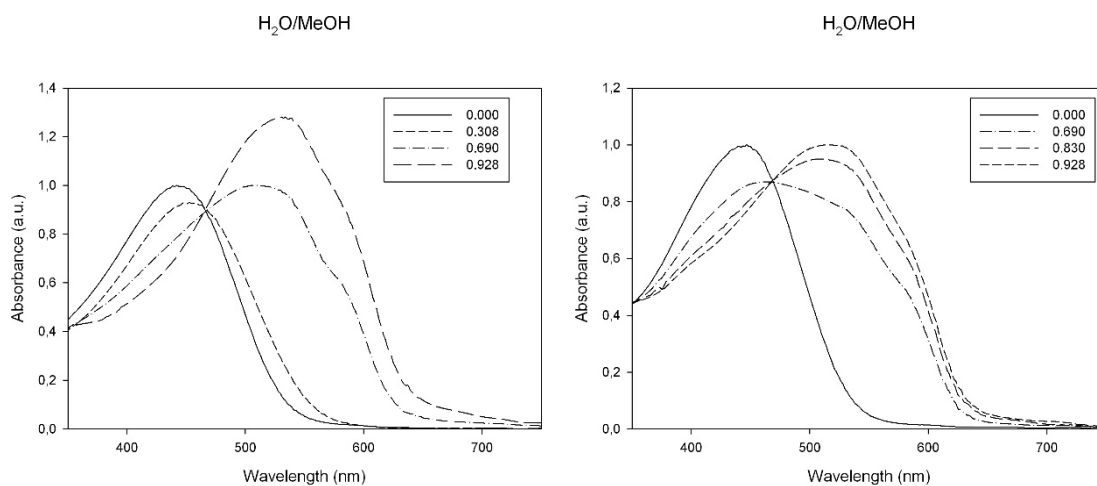
## **2.4 Caratterizzazione UV-VIS**

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV-Vis, con lo scopo di studiarne le proprietà cromatiche. In particolare, si è studiato l'effetto solvatocromico, ovvero la propensione che ha una soluzione polimerica di variare la colorazione quando



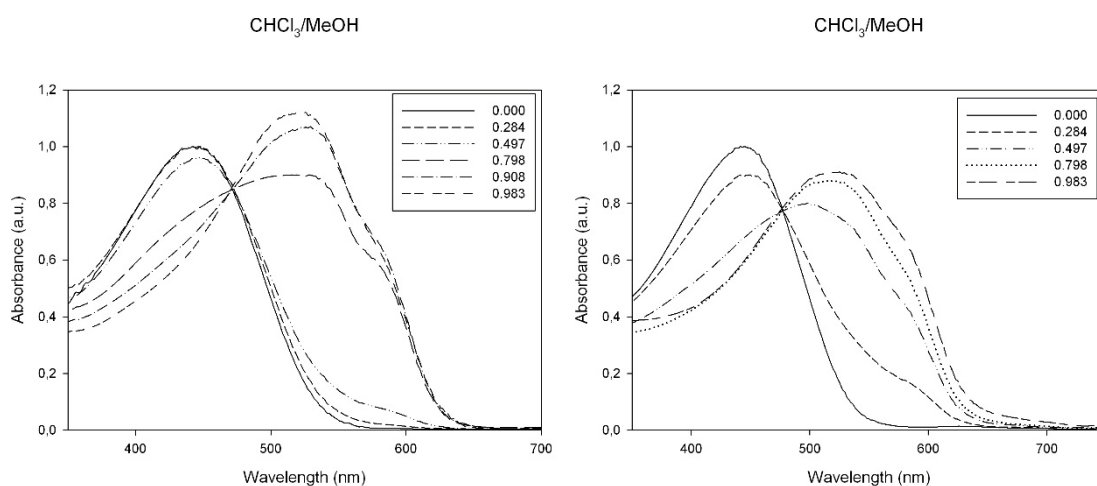
viene aggiunto un non-solvente. Per i polimeri cationici (PT6NEt (+) e PT6Pir (+)) il solvatocromismo è stato misurato in sistemi H<sub>2</sub>O/MeOH, mentre per quelli neutri (PT6NEt e PT6Pir) in CHCl<sub>3</sub>/MeOH.

In Fig. 29 sono riportati gli spettri UV-Vis del PT6NEt (+) e del PT6Pir (+) in acqua (solvente) a frazioni molari crescenti di metanolo (non-solvente).



**Figura 29:** Solvatocromismo del PT6NEt (+) (sx) e del PT6Pir (+) (dx) in miscela H<sub>2</sub>O/MeOH a frazioni molari crescenti di MeOH.

Nella Fig. 30 sono invece riportati gli spettri UV-Vis dei polimeri neutri PT6NEt e PT6Pir in CHCl<sub>3</sub> (solvente) a frazioni molari crescenti di metanolo (non-solvente).



**Figura 30:** Solvatocromismo del PT6NEt (sx) e del PT6Pir (dx) in miscela CHCl<sub>3</sub>/MeOH a frazioni molari crescenti di MeOH.

In tutti i casi esaminati, il graduale aumento della concentrazione di non solvente determina lo shift batocromico del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori (red shift). Lo spostamento del massimo di assorbimento per effetto del non solvente è quantificato in *Tab. 2*. Dalla tabella, si può notare come sia i polimeri neutri che quelli cationici abbiano praticamente lo stesso valore di  $\lambda_{\max}$  nel solvente puro che subisce, per effetto dell'aggiunta del metanolo, un notevole red shift, comunque superiore a 75 nm. I  $\Delta\lambda_{\max}$  maggiori si hanno nel caso del polimero PT6NEt, rispettivamente in forma neutra e cationica.

**Tabella 2:** effetti cromatici dei polimeri sintetizzati.

<b>Polimero</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> solvente (nm)</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> non-solvente (nm)</b>	<b><math>\Delta\lambda_{\max}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math> film (nm)</b>
<b>PT6NEt</b>	442	533	91	529
<b>PT6NEt (+)</b>	442	529	87	493
<b>PT6Pir</b>	441	516	75	425
<b>PT6Pir (+)</b>	441	524	83	546

La presenza di un punto isosbestico indica l'esistenza di due forme del polimero in equilibrio: la prima, con un massimo di assorbimento a basse lunghezze d'onda, relativa ad una conformazione disordinata del polimero (random coil); la seconda, ad alte concentrazioni di non solvente, con assorbimento a lunghezze d'onda maggiori, corrispondente ad una conformazione più ordinata e planare (rigid rod)<sup>7</sup>. La lunghezza media di coniugazione più elevata, in soluzione, viene quindi raggiunta dal polimero PT6NEt.

All'aumentare dell'estensione della coniugazione, legata all'aumento della concentrazione di non solvente, l'energy gap tra gli orbitali HOMO e LUMO diminuisce.

Si riportano (*Fig. 31*) gli spettri UV-Vis in film sottile, su vetrino di quarzo, dei polimeri neutri PT6NEt e PT6Pir ottenuti per deposizione tramite drop casting delle rispettive soluzioni in  $\text{CHCl}_3$  e dei polimeri cationici PT6NEt (+) e PT6Pir (+) depositi dalle corrispondenti soluzioni acquose.

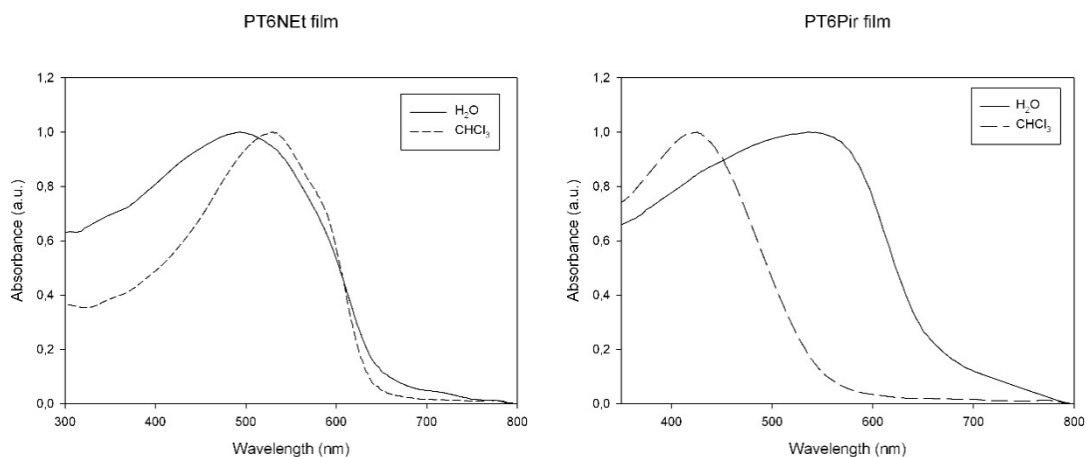


Figura 31: Spettri UV-Vis in film dei polimeri sintetizzati depositati da H<sub>2</sub>O o CHCl<sub>3</sub>.

I valori dei  $\lambda_{\max}$  in stato solido per i diversi polimeri dipendono fortemente dalla loro carica (se neutri o in forma cationica) e quindi dal solvente di filmatura. Il caso del PT6Pir(+) è particolarmente interessante, in quanto si ha un  $\Delta\lambda_{\max}$  di ben 121 nm (Tab. 2) passando dallo spettro del film ottenuto dalla soluzione organica a quello ottenuto dalla soluzione acquosa. In quest'ultimo caso, è possibile stimare un numero medio di anelli coniugati per catena di 21 tiofeni<sup>8</sup>, a tutto vantaggio della delocalizzazione elettronica e della diminuzione dell'energy gap<sup>9</sup>.

Tramite gli spettri UV-Vis in film sottile è stato possibile determinare, dall'onset delle curve di assorbimento, l'energy gap tra gli orbitali HOMO e LUMO dei polimeri sintetizzati, mediante la seguente formula:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}} = \frac{1.24}{\lambda_{\text{onset}}}$$

dove  $h$  è la costante di Planck;  $c$  è la velocità della luce nel vuoto e  $\nu$  è la frequenza della radiazione.

Si riportano i valori di energy gap per ciascun polimero (Tab. 3).

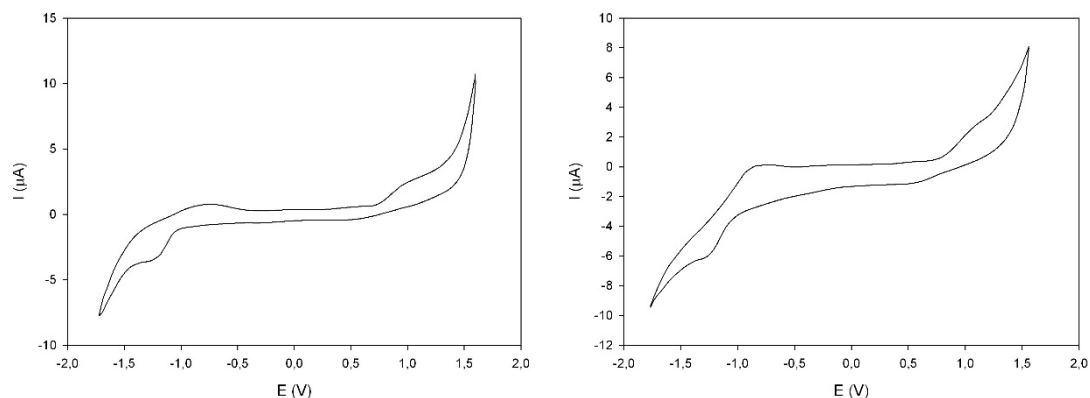
**Tabella 3:** Valori di energy gap determinati mediante spettroscopia UV-Vis.

Polimero	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_g^{\text{opt}}$ (eV)
PT6NEt	643	1.93
PT6NEt (+)	665	1.86
PT6Pir	568	2.18
PT6Pir (+)	672	1.85

## 2.5 Voltammetria ciclica

I nuovi polimeri solubili in acqua sono stati caratterizzati tramite voltammetria ciclica, che è una tecnica elettrochimica che misura la corrente generata da un elettrodo sottoposto a variazioni di potenziale. Il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene variato a velocità costante; una volta raggiunto il valore voluto, la crescita del potenziale viene invertita, in modo da indurre prima l'ossidazione e poi la riduzione, o viceversa, della specie chimica elettroattiva.

In Fig. 32 vengono riportati i voltammogrammi dei polimeri PT6NEt (+) (sx) e PT6Pir (+) (dx).



**Figura 32:** Voltammetria ciclica del PT6NEt (+) (sx) e del PT6Pir (+) (dx) depositati dalle soluzioni acquose.

Il voltammogramma permette di ricavare i valori di onset di potenziale della forma ossidata e ridotta del polimero, depositato in film sull'elettrodo di Pt; è quindi possibile determinare l'energia degli orbitali HOMO e LUMO dei derivati polimerici sintetizzati, secondo la formula seguente:

$$E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{ox}} + 4.4)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -e (E_{\text{red}} + 4.4)$$

dove  $e$  è la carica dell'elettrone;  $E_{\text{ox}}$  e  $E_{\text{red}}$  sono i valori di onset del potenziale in Volt, rispettivamente per l'ossidazione e la riduzione<sup>10</sup>.

Nella tabella seguente sono riportati i valori di  $E_g^{\text{ec}}$  e le posizioni degli orbitali di frontiera dei polimeri PT6NEt (+) e PT6Pir (+) (Tab. 4).

**Tabella 4:** Valori di energy gap determinati mediante voltammetria ciclica

Polimero	$E_{\text{ox}} (V)$	$E_{\text{red}} (V)$	$E_{\text{HOMO}} (eV)$	$E_{\text{LUMO}} (eV)$	$E_g^{\text{ec}} (eV)$
PT6NEt (+)	0.75	-1.09	-5.15	-3.31	1.84
PT6Pir (+)	0.74	-1.06	-5.14	-3.34	1.80

I valori di energy gap determinati tramite spettroscopia UV-Vis risultano lievemente superiori rispetto a quelli riscontrati mediante voltammetria ciclica. La non totale corrispondenza tra questi valori è già stata osservata in letteratura ed è nota per polimeri ad elevato peso molecolare e non monodispersi<sup>11,12</sup>. Inoltre, trascurando i fenomeni di dissipazione energetica, il voltaggio finale della cella è, a parità di elettrone-accettore impiegato, direttamente proporzionale al band gap del polimero coniugato quindi è prevedibile che la cella costruita con il PT6NEt (+) presenterà un voltaggio fotoindotto superiore. I valori di band gap osservati per i politiofeni solubili in acqua sintetizzati sono comunque confrontabili con l' $E_{\text{gap}}$  del poli(3-esiltiofene) (P3HT, 1.9 eV<sup>13</sup>) comunemente considerato quale polimero di riferimento per la preparazione delle celle fotovoltaiche.

## 2.6 Realizzazione delle celle fotovoltaiche

Nelle celle fotovoltaiche organiche (OPV) si creano delle giunzioni p-n che riescono a convertire la luce solare in energia elettrica. Quando il polimero coniugato viene colpito dai fotoni, alcuni elettroni passano dalla banda di valenza (livelli HOMO) a quella di conduzione (livelli LUMO) creando degli eccitoni, ovvero delle coppie elettrone-buca positiva che, una volta scisse in cariche elementari, diffondono verso gli elettrodi della cella fotovoltaica.

Per valutare l'effettiva applicazione in campo fotovoltaico dei polimeri solubili in acqua sintetizzati, sono state realizzate celle fotovoltaiche bulk heterojunction (BHJ) in cui l'elettron-donatore (che trasporta le buche positive) e l'elettron-accettore (che trasporta gli elettroni) vengono miscelati per creare una blend polimerica. La giunzione p-n tra donatore (p) ed accettore (n) non avviene all'interfaccia ma in bulk, all'interno dello strato fotoattivo, migliorando l'area superficiale di contatto.

Le celle fotovoltaiche preparate sono costituite da:

- *Supporto*: un vetrino di dimensione 2.5×2.5 cm e spessore 1 mm, ricoperto da un sottile ed uniforme strato di ITO (10% ossido di indio e 90% ossido di stagno) che permette il drenaggio delle cariche positive;
- *Anodo*: costituito dallo strato di ITO; la realizzazione dell'anodo avviene tramite etching superficiale;
- *PEDOT:PSS* (polietilendiossiofene:polistirene solfonato): è un polimero semiconduttore che viene utilizzato per migliorare la separazione delle cariche positive dallo strato foto attivo.
- *Strato fotoattivo*: composto da un blend di ciascun polimero, avente il ruolo di elettrone-donatore, con una molecola accettrice, il PCBM (fenil-C61-acido-butirrico-metil-estere). Sono state realizzate due differenti blend per lo strato fotoattivo:
  - PT6NEt (+) e PCBM in acqua distillata
  - PT6Pir (+) e PCBM in acqua distillata
- *Catodo*: costituito da un sottilissimo strato di alluminio.

### **2.6.1 Misura dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico**

La caratterizzazione dei dispositivi fotovoltaici realizzati con i polimeri sintetizzati è stata effettuata con lo scopo di individuare i parametri elettrici di ciascuna blend polimerica, per ricercare quella in grado di fornire le migliori prestazioni. I parametri considerati sono i seguenti:

- *Corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ )*: esprime la corrente generata dalla cella quando la resistenza di carico è nulla.

- ***Voltaggio di circuito aperto ( $V_{oc}$ )***: indica la tensione nella cella quando essa è percorsa da corrente nulla.
- ***Fattore di riempimento ( $FF$ )***: tiene in considerazione la non idealità del dispositivo.
- ***Efficienza di conversione ( $PCE$ )***: indica la percentuale di potenza incidente (fotoni) convertita dalla cella ed erogata quando essa viene collegata ad un circuito elettrico.

Si riportano i parametri elettrici relativi alle celle fotovoltaiche preparate (*Tab. 5*).

**Tabella 5:** Parametri delle celle fotovoltaiche preparate.

<b>Polimero</b>	<b><math>J_{sc}(mA/cm^2)</math></b>	<b><math>V_{oc}(V)</math></b>	<b><math>FF</math> (%)</b>	<b><math>PCE</math> (%)</b>
<b>PT6NEt (+)</b>	13.2	0.65	56.5	4.85
<b>PT6Pir (+)</b>	11.8	0.62	55.1	4.03

La cella costituita dal polimero PT6NEt (+) presenta una maggiore densità di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ) e un maggior voltaggio a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), fornendo quindi un'efficienza finale maggiore rispetto a quella realizzata con il PT6Pir (+). In ogni modo, tenendo conto che le celle sono state preparate solubilizzando la blend in H<sub>2</sub>O e che hanno fornito una PCE confrontabile con quella comunemente ottenuta con il polimero di riferimento P3HT depositato da solventi organici con la stessa tecnica da noi impiegata (4-5%<sup>14,15</sup>), si può concludere che il PT6NEt (+) e il PT6Pir (+) siano polimeri particolarmente promettenti per la fabbricazione di celle polimeriche “green”.

## **2.7 CONCLUSIONI**

- A partire dal monomero DBT6P è stato sintetizzato il polimero PT6Br ad elevata regioregolarità di concatenamento HT, tramite metodo di polimerizzazione GRIM.
- Il polimero ottenuto è stato funzionalizzato con dietilammina per sintetizzare il PT6NEt e con pirrolidina per ottenere il PT6Pir. I polimeri, in forma neutra, presentano un'ottima solubilità nei comuni solventi organici mentre in forma cationica sono ben solubili in acqua.
- La caratterizzazione UV-Vis evidenzia la presenza di un notevole effetto solvato Cromico, attribuibile alla formazione di sistemi dotati di maggior estensione della coniugazione.
- Mediante spettroscopia UV-Vis in film sottile e voltammetria ciclica è stato possibile determinare l'energy gap tra gli orbitali HOMO e LUMO dei polimeri.
- Sono stati infine preparati e caratterizzati dispositivi fotovoltaici impiegando i politiofeni solubili in acqua sintetizzati come materiale fotoattivo.

I risultati ottenuti sono particolarmente incoraggianti, suggerendo l'impiego dei nuovi polimeri quali validi sostituti del P3HT per la creazione di celle solari "green" con architettura BHJ.



## **3. PARTE SPERIMENTALE**

### ***3.1 Sintesi del PT6Br***

In una beuta contenente 1.16 ml di HBr al 48% si sgocciolano lentamente 1.60 ml (17 mmol) di anidride acetica, raffreddando il sistema in un bagno di acqua e ghiaccio.

Si versa quindi la soluzione in un pallone contenente 0.49 g (1.70 mmol) di poli[3-(6-p-metossifenossiesil)tiofene] (PT6P) e si scalda a 90°C con un bagno termostato per 24 ore.

La soluzione viene raffreddata a temperatura ambiente e versata in una beuta contenente 150 ml di H<sub>2</sub>O distillata e ghiaccio. Successivamente si estrae con CHCl<sub>3</sub> (3×50 ml). La fase organica viene lavata con 150 ml di soluzione satura di NaHCO<sub>3</sub> e con H<sub>2</sub>O distillata fino a neutralità. Si anidrifica con MgSO<sub>4</sub>, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Si ottengono 0.303 g (1.23 mmol) di poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) con una resa del 72%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.00 (s, 1H anello tiofenico); 3.38 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br); 2.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1.85-1.34 (m, 8H).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>): 3044 (ν C-H β tiofene); 2932 (ν<sub>as</sub> C-H metilene); 2856 (ν<sub>s</sub> C-H metilene); 1508 (ν<sub>as</sub> C=C tiofene); 1465 (ν<sub>s</sub> C=C tiofene); 839 (γ tiofene 2,3,5-trisostituito); 647 (ν C-Br alifatico).

### ***3.2 Sintesi del PT6NEt***

In un pallone a 3 colli si pesano 0.193 g (0.788 mmol) di PT6Br in 20 ml di THF anidro. La soluzione viene portata a 0 °C con bagno di acqua e ghiaccio e si aggiungono, in atmosfera inerte, 2.0 ml (19 mmol) di dietilammina. La miscela viene lasciata a 0°C per 2 ore, in atmosfera inerte e sotto agitazione.

Successivamente viene lasciata a temperatura ambiente per 24 ore, sempre in atmosfera inerte e sotto agitazione.

Si concentra la soluzione ottenuta a pressione ridotta per rimuovere il solvente e le tracce di dietilammina residue. Si ottengono 0.172 g (0.717 mmol) di poli[3-(6-dietilamminoesil)tiofene] (PT6NEt) con una resa del 91%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 6.98 (s, 1H, H4); 2.83 (bm, 2H, H6); 2.31 (m, 6H, H11+H12+H14); 1.79 (bm, 4H, H7+H10); 1.38 (bm, 4H, H8+H9); 0.99 (t, 6H, H13+H15).

FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3042 (ν C-H β tiofene); 2925 (ν<sub>as</sub> C-H metileni); 2852 (ν<sub>s</sub> C-H metileni); 2787 (ν<sub>as</sub> C-H metileni legati all'azoto); 2760 (ν<sub>s</sub> C-H metileni legati all'azoto); 1514 (ν<sub>as</sub> C=C tiofene); 1459 (ν<sub>s</sub> C=C tiofene); 1442 (scissoring metileni); 1429 (scissoring metileni -NCH<sub>2</sub>-); 1388 (deformazione CH<sub>3</sub>); 1230, 1155 (ν C-N); 832 (γ tiofene 2,3,5-trisostituito); 768 (rocking metileni); 728 (rocking metileni -NCH<sub>2</sub>-).

### 3.3 Sintesi del PT6NEt (+)

In un pallone a 3 colli si pongono 0.085 g (0.355 mmol) di PT6NEt in 10 ml di acetonitrile e si aggiungono, goccia a goccia, 0.046 g (0.419 mmol) di bromoetano sotto agitazione e in atmosfera inerte. La soluzione viene fatta reagire per 72 ore a 35°C sempre sotto agitazione e in atmosfera di azoto. Si concentra quindi la soluzione al rotavapor e il prodotto ottenuto viene lavato più volte su filtro Gooch con metanolo.

Si ottengono 0.115 g (0.330 mmol) di poli[3-(6-trietilammonioesil)tiofene] (PT6NEt (+)) con una resa del 93%.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, ppm): δ 6.99 (s, 1H, H4); 3.42 (t, 6H, H12+H14+H16); 3.22 (t, 2H, H11); 2.78 (bm, 2H, H6); 1.90 (bm, 6H, H7+H8+H10); 1.72 (m, 2H, H9); 1.39 (m, 9H, H13+H15+H17).

Lo spettro FT-IR è essenzialmente analogo a quello del PT6NEt.

### 3.4 Sintesi del PT6Pir

Si sciolgono 0.250 g di PT6Br (1.02 mmol) in 12 ml di THF distillato di fresco e si pone sotto agitazione. Si aggiungono 0.84 ml (10.20 mmol) di pirrolidina, quindi si scalda a

30°C sotto atmosfera di argon e si lascia reagire per 24 h. Il prodotto viene recuperato per frazionamento aggiungendo, alla miscela di reazione, 200 ml di metanolo. Il precipitato viene filtrato e lavato con acqua e quindi con metanolo fornendo 0.213 g di poli[3-(6-pirrolidinilesil)tiofene] (PT6Pir (+)) (0.898 mmol; 88% resa). Il polimero può essere portato in forma neutra (PT6Pir) trattandolo con una soluzione di NH<sub>4</sub>OH.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 6.98 (s, 1H, H4); 2.83 (bm, 2H, H6); 2.31 (m, 6H, H11+H12+H14); 1.79 (bm, 4H, H7+H10); 1.38 (bm, 4H, H8+H9); 0.99 (t, 6H, H13+H15).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>): 3054 (ν C-H β tiofene); 2930 (ν<sub>as</sub> C-H metilene); 2853 (ν<sub>s</sub> C-H metilene); 2799 (ν<sub>as</sub> C-H metilene legati all'azoto); 2763 (ν<sub>s</sub> C-H metilene legati all'azoto); 1515 (ν<sub>as</sub> C=C tiofene); 1466 (scissoring metilene); 1453 (ν<sub>s</sub> C=C tiofene); 1441 (scissoring metilene -NCH<sub>2</sub>-); 1154, 1122 (ν C-N); 833 (γ tiofene 2,3,5-trisostituito); 781 (rocking metilene); 729 (rocking metilene -NCH<sub>2</sub>-).

## ***3.5 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE***

### ***3.5.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale***

L'anodo, costituito da un sottile strato di ITO (10% ossido di indio e 90% ossido di stagno) a bassa resistenza ed elevata trasparenza, permette di drenare le cariche positive. Utilizzando supporti di vetro dalle dimensioni di 2.5×2.5 cm, ricoperti da un sottile ed uniforme strato di ITO, tramite adesivo si protegge un'area di 1.5×1 cm. Si sottopongono quindi i vetrini ad un lavaggio con una soluzione di HCl al 10% a 60°C per 15 minuti (etching), per rimuovere l'ITO in eccesso. Per omogeneizzare la struttura superficiale, i vetrini vengono sottoposti ad un trattamento fisico, in acetone, con bagno a ultrasuoni per 15 minuti. Per permettere l'attivazione dello strato superficiale di ITO, ed un'accurata pulizia, si sottopongono i vetrini ad un trattamento basico ossidante (RCA).

Essi vengono quindi immersi in una soluzione costituita da 20 ml di H<sub>2</sub>O distillata e 1 ml di NH<sub>3</sub> al 33%, e riscaldati a bagnomaria fino a 60°C; si aggiungono quindi 4 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 37% e si lascia reagire per 20 minuti.

I vetri vengono poi lavati con H<sub>2</sub>O e alcol isopropilico ed asciugati in flusso d'azoto. Tali trattamenti permettono di ridurre la resistenza dell'ITO di circa 6Ω.

### ***3.5.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS***

La soluzione commerciale di PEDOT:PSS in acqua viene diluita 1:1 con alcol isopropilico.

Per favorire la completa miscelazione, il PEDOT viene posto in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti e successivamente filtrato sotto vuoto tramite filtro Gooch 2.

La deposizione dello strato di PEDOT:PSS viene effettuata tramite il DoctorBlade, un dispositivo che permette di realizzare strati micrometrici di polimero; è costituito da una lama regolabile tramite due manopole, che permettono di calibrare la distanza della lama dal vetrino. Una volta steso il film ed evaporato il solvente in flusso di azoto, i vetri vengono sottoposti a un primo trattamento termico sotto vuoto in pistola termica a 120°C per 2 ore. Questo trattamento ha lo scopo di migliorare la cristallinità del film polimerico (annealing), incrementandone la conducibilità elettrica e riducendone la solubilità in mezzi acquosi.

### ***3.5.3 Realizzazione dello strato fotoattivo***

Sono state preparate due blend per valutare l'efficienza dei derivati polimerici sintetizzati.

Le blend sono state preparate nel modo seguente:

- PT6NEt (+) (10 mg), PCBM (10 mg), acqua distillata (1 mL)
- PT6Pir (+) (10 mg), PCBM (10 mg), acqua distillata (1 mL)

La soluzione in acqua distillata viene mantenuta in costante sonicazione fino al momento dell'utilizzo, per mantenere in sospensione il PCBM.

La deposizione delle blend è stata effettuata tramite DoctorBlade ed è stato eseguito un trattamento termico a 130°C sotto vuoto in pistola termica per 20 minuti.

### ***3.5.4 Realizzazione del catodo di alluminio***

Il catodo è costituito da un sottilissimo strato di alluminio che viene depositato tramite un evaporatore che permette di ottenere strati di circa 100 nm di spessore; si ottiene l'evaporazione sotto vuoto spinto ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  bar) di una piccola quantità di Al depositata su una resistenza di tungsteno sottoposta ad una corrente intensa. La parte del vetrino su cui non si vuole depositare il catodo viene protetta mediante realizzazione di una mascherina di carta sagomata. I vetri vengono quindi inseriti all'interno dell'evaporatore e, seguendo le procedure standard, si fa evaporare l'alluminio. Prima di rimuoverli dallo strumento si attendono circa 15 minuti per garantire il ripristino della pressione ambiente. I campioni così realizzati possono essere subito testati e vengono conservati in atmosfera inerte.

Lo spessore dei film viene misurato tramite un profilometro Sentech FTP.

## ***4.STRUMENTAZIONE UTILIZZATA***

- Spettrofotometro FT-IR: Perkin Elmer Spectrum One
- Spettrofotometro UV-Vis-Nir: Perkin Elmer Lambda 19
- NMR: Varian Mercury Plus, 400 MHz
- Multimetro Keithley 2401
- Solar simulator Abet Technologies LS-150 XE
- Profilometro Sentech FTP

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. Gunes S., Neugebauer H, Serdar Sariciftci N. S., Conjugated polymer-based organic solar cells . *Chem. Rev.* **107**, 1324–38 (2007).
2. Kaur, N., Singh, M., Pathak, D., Wagner, T., Nunzi, J. M. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism. *Synth. Met.* **190**, 20–26 (2014).
3. Lanzi, M. *et al.* A regioregular polythiophene-fullerene for polymeric solar cells. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–10 (2015).
4. Kanatzidis, M. G. Conductive polymers. *C&EN* **38** (1990).
5. Roncali, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.* **92**, 711–738 (1992).
6. Stefan, M. C., Bhatt, M. P., Sista, P. Magurudeniya, H. D. Grignard metathesis (GRIM) polymerization for the synthesis of conjugated block copolymers containing regioregular poly(3-hexylthiophene). *Polym. Chem.* **3**, 1693 (2012).
7. Bertinelli F., Costa Bizzarri P, Della Casa C, Lanzi M. *Polymers for Advanced Technologies.* **9**, 334 (1998).
8. Qian R. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **33**, 327 (1990).
9. Bertinelli F., Costa Bizzarri P, Della Casa C, Lanzi M. *Polymers for Advanced Technologies.* **9**, 334 (1998).
10. Li Y, Cao Y, Gao J., Wang D., Yu G., Heeger A. J. *Synth. Met.* **99**, 243 (1999).
11. Holze R. *Organometallics.* **33**, 5033 (2014).
12. Johansson T, Mammo W., Svensson M., Andersson M. R., Inganas O., *J. Mater. Chem.* **13**, 1316 (2003).
13. Muehlbacher D., Schrabner M., Morana M., Zhu Z., Waller D., Gaudiana R., *Adv. Mater.* **18**, 2884–2889 (2006).
14. Ma W. L., Yang C., Gong X., Lee K, Heeger A. J. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005).
15. Vandewal K., Gadisa A., Oosterban W. D., Bertho S., Banishoeib F., Van Severen I., Lutsen L., Cleij T. J., Vanderzande D. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2064–2070 (2008).