

**Facoltà di Chimica Industriale**

*Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali*

**Laurea Magistrale in Chimica Industriale**

Classe LM 71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Politiofeni regio regolari funzionalizzati per  
applicazioni fotovoltaiche**

**Tesi di Laurea Sperimentale**

*Presentata da:*

**Martina Fabbri**

*Relatore:*

**Prof.ssa Elisabetta Salatelli**

*Correlatori:*

**Prof. Massimiliano Lanzi**

**Dott.ssa Valentina Cocchi**

**II Sessione**

---

**Anno Accademico 2011-2012**

# INDICE

## INTRODUZIONE

1. Celle solari fotovoltaiche	3
1.1 Celle solari inorganiche	3
1.2 Tipologie di celle solari inorganiche	5
1.3 Celle solari organiche	7
1.4 Tipologie di celle solari organiche	9
1.5 Parametri da valutare in un dispositivo fotovoltaico	12
2. Polimeri Conduttori	15
2.1 Proprietà elettriche	16
2.2 Applicazioni dei polimeri conduttori	19
2.3 Politiofeni	21
2.4 Metodi di sintesi di politiofeni	24
2.4.1 Sintesi non regiospecifiche	24
2.4.2 Sintesi regiospecifiche	27
3. Porfirine	29
3.1 Spettroscopia UV-Vis di porfirine	30
3.2 Proprietà delle porfirine	31
3.3 Porfirine e polimeri conduttori	32
Bibliografia introduzione	34

## RISULTATI E DISCUSSIONE

1. Scopo della tesi	39
2. Preparazione del monomero	41
3. Preparazione dei polimeri	44
3.1 Sintesi di PT6Br	44
3.2 Sintesi dei copolimeri P(T6Br-co-T6TPP)	46
4. Caratterizzazione di monomeri e polimeri	50
4.1 Spettroscopia <sup>1</sup> H-NMR	50
4.2 Spettroscopia FT-IR	52
4.3 Analisi termiche TGA e DSC	54

4.4 Caratterizzazione UV-Vis	56
5. Ottimizzazione di un dispositivo fotovoltaico	59
6. Conclusioni	63
Bibliografia risultati e discussione	65
<b>PARTE SPERIMENTALE</b>	
1. Caratterizzazione dei prodotti	69
2. Solventi e reagenti utilizzati	71
3. Preparazione del monomero 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br]	72
3.1 Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano [B6P]	72
3.2 Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]	73
3.3 Sintesi di 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br]	74
4. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene [2,5BT6Br]	76
5. Sintesi di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina [TPPOH]	77
6. Sintesi di poli[3-(6-bromoesil)tiofene] [PT6Br]	78
7. Sintesi dei copolimeri poli[(3-(6-bromoesil)tiofene)-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] [P(T6Br-co-T6TPP)]	79
8. Realizzazione delle celle fotovoltaiche polimeriche	83
8.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	83
8.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS	84
8.3 Realizzazione dello strato fotoattivo	84
8.4 Realizzazione del catodo di alluminio	85
Bibliografia parte sperimentale	87





## **INTRODUZIONE**



## **1. Celle solari fotovoltaiche**

Le celle solari fotovoltaiche sfruttano per il loro funzionamento l'effetto fotovoltaico, ovvero la creazione di un voltaggio o di una corrente elettrica tra due diversi materiali accoppiati tra di loro quando vengono attraversati dalla luce solare o da un altro tipo di energia radiante.

La radiazione solare è composta da fotoni, i quali contengono differenti quantitativi di energia in corrispondenza delle differenti lunghezze d'onda dello spettro solare. Quando i fotoni colpiscono la cella fotovoltaica, essi possono essere riflessi o assorbiti, oppure possono attraversarla. I fotoni che vengono assorbiti dalla cella sono quelli che determinano la generazione di elettricità.

Per la preparazione di celle solari si usano materiali cristallini come silicio e germanio, i cui atomi, solitamente immobili, nel momento in cui vengono colpiti dalla luce acquistano libertà di movimento e forniscono l'energia necessaria a liberare alcuni elettroni. Questi elettroni possono attraversare la giunzione tra due cristalli molto più facilmente in una direzione rispetto che nell'altra, dando vita alla formazione di una carica negativa, e perciò di un voltaggio negativo, in quella certa direzione. L'effetto fotovoltaico continuerà a determinare la manifestazione del voltaggio fino a che si avrà l'attraversamento dei materiali ad opera della luce solare.

Esistono molti tipi di celle solari fotovoltaiche, divisi in due grandi categorie: celle inorganiche e celle organiche.

### **1.1 Celle solari inorganiche**

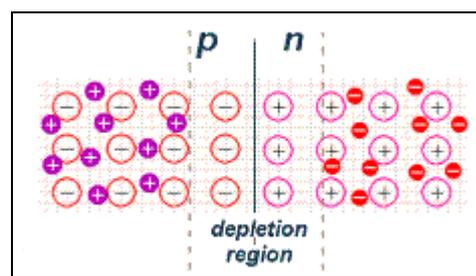
Il materiale di gran lunga più utilizzato per fabbricare le celle solari è il silicio cristallino. Il silicio (Si) è un atomo del quattordicesimo gruppo e perciò possiede 4 elettroni di valenza nel guscio più esterno. Diversi atomi di Si possono legarsi tra di loro attraverso legami covalenti, per formare solidi di due tipi: amorfi (senza ordine a lungo raggio) e cristallini (con gli atomi disposti in un reticolo tridimensionale ordinato). Il silicio è un semimetallo semiconduttore, ovvero allo stato solido possiede dei livelli energetici occupati (bande di energia) contigui a quelli non occupati (bande proibite). Questo permette agli elettroni, quando è presente una fonte di energia esterna, di accedere ai livelli energetici vuoti, generando corrente.

A temperatura ambiente, il silicio puro è un pessimo conduttore elettrico, ma la situazione cambia se lo si va a drogare con piccole quantità di altri elementi. Questi possono essere atomi del terzo gruppo, come boro e alluminio, o del quinto gruppo, come fosforo e arsenico. Gli atomi droganti vanno a sostituire il silicio all'interno del reticolo cristallino, ma avendo solo 3 elettroni di valenza quelli del terzo gruppo o 5 elettroni di valenza quelli del quinto, determinano la presenza di un elettrone in meno o in più ad occupare i quattro legami covalenti che il silicio può formare. Gli elettroni in eccesso o quelli mancanti (che formano le cosiddette lacune) non sono coinvolti in nessun tipo di legame, perciò si possono muovere all'interno della struttura del cristallo. Nello specifico, un elettrone proveniente da un legame vicino può occupare la lacuna, lasciandone un'altra in posizione adiacente.<sup>[1]</sup>

A seconda degli elementi che vanno a determinare il drogaggio si può avere:

- Silicio di tipo p, quando l'elemento drogante è del terzo gruppo, dove si ha il manifestarsi di un eccesso di lacune e quindi di carica positiva.
- Silicio di tipo n, quando l'elemento drogante è del quinto gruppo e l'eccesso di elettroni presente determina il manifestarsi di un eccesso di carica negativa.

In una giunzione p-n, quando si pone a contatto il Si-n con il Si-p, gli elettroni fluiscono dal Si-n al Si-p, determinando una separazione delle cariche (Si-n carico positivamente, Si-p carico negativamente) e la formazione di una zona di impoverimento, in cui circola un leggero campo elettrico (**Figura 1**).



**Figura 1.** Schema di una giunzione p-n.

Quando la cella viene illuminata dall'esterno dalla radiazione solare, si ha la formazione di coppie elettrone-lacuna sia nella zona p sia nella zona n. I fotoni assorbiti generano elettroni in eccesso che vengono separati e spinti in direzioni diverse dal campo elettrico presente, e superano la zona di svuotamento. Questo superamento è irreversibile, in quanto il campo elettrico presente, per quanto debole, funge da potenziale di barriera. Il

risultato è che la corrente può circolare dalla zona Si-n alla zona Si-p, semplicemente collegando la cella ad un elettrodo conduttore esterno ed esponendola alla luce solare.

## 1.2 Tipologie di celle solari inorganiche

Come precedentemente accennato, le celle solari di tipo inorganico sono prevalentemente a base di silicio, di cui esistono in commercio differenti tipologie:

- Silicio monocristallino: ogni cella è realizzata a partire da un singolo cristallo di silicio e potrebbe perciò essere vista come una singola fetta del cristallo stesso. Le celle presentano colore scuro, tra il blu notte ed il nero, uniforme, e spessore anch'esso apparentemente uniforme. Esse hanno una buona rigidità, ma possono essere comunque montate su supporti di protezione per creare moduli e pannelli. Le celle di silicio monocristallino sono le più costose da produrre, ma anche quelle che garantiscono un maggiore rendimento in condizioni di esposizione ottimale (ovvero luce perpendicolare ed assenza di nuvole).
- Silicio policristallino: le celle sono ottenute a partire da un elevato numero di cristalli di silicio, per cui la superficie risulta disomogenea e con la presenza di irregolarità nello spessore. I costi di produzione sono inferiori, ma le celle presentano un'efficienza leggermente minore rispetto alle celle di silicio monocristallino in condizioni di esposizione ottimale. In condizioni non ideali, ovvero in caso di scarso soleggiamento o di non perpendicolarità dei raggi solari, hanno invece un rendimento maggiore. E' però fondamentale fissarle all'interno di un supporto rigido per poterle utilizzare.
- Silicio amorfo: le celle sono costituite da strisce di silicio amorfo (non cristallino) disposte affiancate sulla superficie. Queste celle rendono nettamente meno delle tipologie trattate in precedenza a parità di superficie occupata, ma sono anche le meno costose da produrre. Per via della natura amorfa, lo strato superficiale risulta essere flessibile, perciò può essere montato su supporti a loro volta elastici, garantendo la realizzazione di celle flessibili e pieghevoli.

Le celle solari di tipo amorfo hanno un'efficienza che può diminuire nel tempo, particolarmente durante i primi mesi, dopodiché si ha una stabilizzazione delle prestazioni. Per questo motivo la valutazione delle prestazioni di una cella costituita in silicio di tipo amorfo dovrebbe essere fatta dopo il periodo di stabilizzazione.

Sono state studiate e realizzate anche altre tipologie di celle solari inorganiche, che utilizzano diversi tipi di materiali semiconduttori per la realizzazione della giunzione p-n:

- Cadmio-Tellurio (CdTe): si sfrutta la deposizione di uno strato sottile di questi due elementi, per creare un film con stabilità a lungo termine e performances competitive con quelle delle classiche celle solari basate sul silicio. Le celle ottenute hanno un'efficienza tra il 10% ed il 16% tutt'ora in continuo miglioramento, il che, accoppiato alla possibilità di utilizzare diverse strategie e tecniche di fabbricazione, garantisce un ulteriore futuro sviluppo del mercato delle celle solari a film sottile in CdTe.<sup>[2]</sup>
- Arseniuro di Gallio (GaAs): sono dispositivi che presentano proprietà superiori a quelle delle celle al silicio, per via della maggiore mobilità degli elettroni sulla superficie della cella ed una minore resistività, nonché risentono meno del rumore, specialmente ad alte frequenze, e questo permette di garantire efficienze dal 20% fino al 26%.
- Diseleniuro di Rame, Indio e Gallio (CIGS): sono dispositivi ad alta efficienza (18,8%)<sup>[3]</sup>, che si mantiene invariata per alcuni anni. Tale efficienza è paragonabile a quella delle celle costituite con silicio policristallino, però lo strato superficiale in questo caso presenta buona flessibilità e le celle solari in CIGS possono quindi essere utilizzate per quelle applicazioni in cui è richiesta particolare elasticità del supporto. In aggiunta, utilizzano meno cadmio rispetto alle celle solari CdTe pur avendo resistenza al calore paragonabile, e questo determina un vantaggio a livello ambientale.

In **Tabella 1** sono riportate le efficienze e le prestazioni misurate per diverse tipologie di celle solari inorganiche.<sup>[4]</sup>

**Tabella 1.** Efficienze e parametri ottenuti con diversi tipi di celle solari inorganiche.

<b>Classificazione</b>	<b>Efficienza (%)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc<sup>a</sup> (V)</b>	<b>Jsc<sup>b</sup> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF<sup>c</sup> (%)</b>
Si cristallino	25,0 ±0,5	4,00	0,706	42,7	82,8
Si multicristallino	20,4 ±0,5	1,002	0,664	38,0	80,9
GaAs film sottile	28,3 ±0,8	0,994	1,107	29,5	86,7
GaAs multicristallino	18,4 ±0,5	4,011	0,994	23,2	79,7
CIGS	19,6 ±0,6	0,996	0,713	34,8	79,2
CdTe	16,7 ±0,5	1.032	0,845	26,1	75,5
Si amorfo	10,1 ±0,3	1,036	0,886	16,75	67,0

a) Voltaggio di circuito aperto,

b) Corrente di circuito aperto,

c) Fattore di riempimento.

### **1.3 Celle solari organiche**

Le celle solari organiche sono dispositivi in cui la parte fotoattiva è basata su composti organici del carbonio. Le celle organiche più efficienti, ispirandosi al processo della fotosintesi clorofilliana, utilizzano strutture multistrato costituite da miscele di materiali in cui è presente un pigmento che permette di assorbire la radiazione solare ed altri componenti che permettono di estrarre la carica per produrre corrente elettrica. I pigmenti che possono essere impiegati per la realizzazione di questo tipo di celle sono sia di origine vegetale, come le antocianine derivate dai frutti di bosco<sup>[5]</sup>, sia di origine antropica, come i polimeri sintetizzati in funzione della massimizzazione dell'assorbimento nello spettro solare.

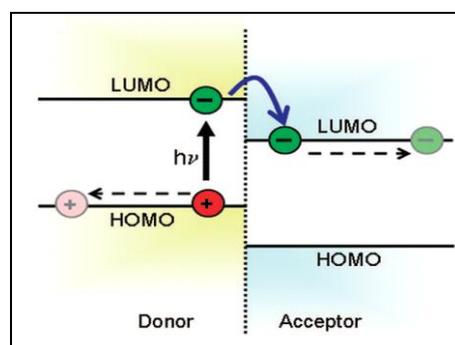
Il vantaggio di questi nuovi dispositivi di tipo organico si riscontra sia nell'elevata disponibilità e nel costo relativamente non eccessivo dei materiali, ma anche nella loro non pericolosità. Questo garantisce il facile passaggio della tecnologia dalla scala di laboratorio ad una scala industriale senza incorrere in problemi collegati al reperimento dei materiali, vantaggio notevole, rispetto ai dispositivi di tipo inorganico in cui i materiali sono spesso difficili da reperire, molto costosi ed estremamente tossici e pericolosi.

Ciò nonostante, i materiali impiegati per realizzare le celle solari organiche hanno svantaggi tutt'altro che trascurabili. Infatti le efficienze di questo tipo di celle risultano

essere nettamente inferiori rispetto a quelle delle celle solari inorganiche. In aggiunta, le celle solari organiche sono molto più sensibili all'acqua ed all'ossigeno.

Per aumentare l'efficienza delle celle solari di tipo organico, generalmente realizzate con materiali semiconduttori organici coniugati o polimerici, si può effettuare uno specifico drogaggio del materiale impiegato con accettori o donatori di atomi o molecole. Principalmente questo si realizza attraverso materiali organici come ftalocianine, tetrafenilporfirina, naftalocianine, i quali permettono di rendere conduttori materiali organici semiconduttori, dopo drogaggio<sup>[6]</sup>.

I semiconduttori organici sono solitamente amorfi, per cui il trasporto di carica è più difficile rispetto alle strutture cristalline dei materiali inorganici, quindi è fondamentale garantire un percorso continuo tra i materiali. Il semiconduttore organico, donatore di elettroni, cattura i fotoni dalla radiazione solare, con formazione di stati eccitati, in cui gli elettroni passano dallo stato di valenza allo stato di conduzione. Gli elettroni così generati diffondono attraverso il materiale accettore, in grado di catturare e trasportare gli elettroni. Se esso non fosse presente, decadrebbero nuovamente allo stato di valenza attraverso l'emissione di luce e calore, invece in questo modo si ha la generazione di corrente elettrica (**Figura 2**).



**Figura 2.** Diagramma dei livelli d'energia dell'interfaccia donatore-accettore della fotoeccitazione.

Perché il trasferimento degli elettroni allo stato eccitato tra il donatore e l'accettore avvenga con successo, è fondamentale che nei due materiali semiconduttori organici gli orbitali LUMO dell'accettore (analoghi alle bande di conduzione) e gli orbitali HOMO del donatore (analoghi alle bande di valenza) interagiscano tra di loro, garantendo il trasporto degli elettroni agli elettrodi e la generazione del campo elettrico interno, dovuto alla differenza di potenziale tra gli elettrodi stessi, costituiti di materiali diversi.

Le celle solari organiche possono essere realizzate in modo tale che il materiale donatore e quello accettore siano disposti su due strati sovrapposti tra di loro (celle solari organiche bilayer o multilayer), cosicché all'interfaccia si venga a creare una forza elettrostatica dovuta alla diversa affinità elettronica o alla diversa energia di ionizzazione delle molecole utilizzate. Questo permette di avere una migrazione degli elettroni eccitati per distanze di diffusione molto brevi, oltre le quali essi si ricombinano, e questo determina un'efficienza molto bassa (circa 1%) per questo tipo di celle.

Per questo motivo il materiale accettore di elettroni è, solitamente, amalgamato all'interno dell'eterogiunzione di bulk, dove accettore e donatore sono cioè miscelati per creare una blend polimerica. Questo ha due vantaggi: permette, in primo luogo, di minimizzare la distanza donatore/accettore e quindi minimizzare l'area interfacciale e massimizzare la libertà di trasporto di carica; in aggiunta, facilita il trasporto di carica agli elettrodi, garantendo il completamento della conversione dell'energia fornita dai fotoni solari in energia elettrica. Il tutto si traduce in un'efficienza delle celle solari organiche maggiore<sup>[7]</sup>.

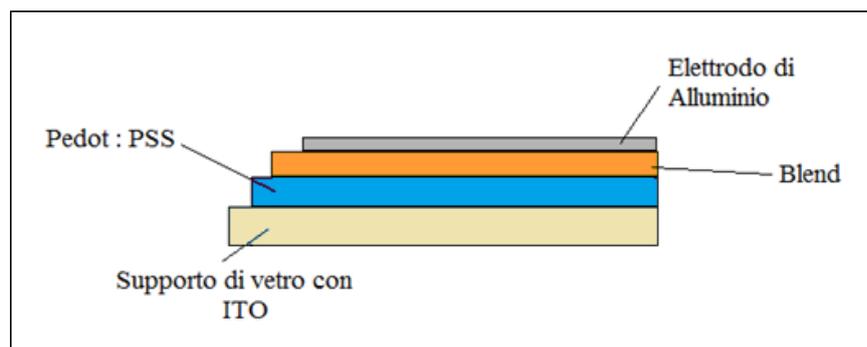
Per cercare di aumentare ulteriormente l'efficienza delle celle solari di tipo organico, le quali dispongono ciascuna di un'unica giunzione p-n, si può andare a collegare tra di loro più celle, creando dei sistemi multigiunzione con più di un materiale semiconduttore, cosicché ogni cella possa assorbire in un range di lunghezze d'onda diverso dalle altre e la radiazione solare raccolta dalla cella così realizzata risulti essere più elevata. Le efficienze raggiungibili non sono ancora paragonabili a quelle delle celle solari di tipo inorganico, ma il vantaggio risiede sempre nella maggiore facilità ed economicità di realizzazione di più film sovrapposti di materiali organici tramite tecniche di coating.

#### **1.4 Tipologie di celle solari organiche**

La gamma di celle solari organiche attualmente disponibili è ampia ed in continua evoluzione tecnologica. Le tipologie attualmente più sviluppate comprendono celle basate sull'accoppiamento di due materiali, organizzati in un semplice doppio strato, in un doppio strato con interfaccia diffusa o in una dispersione dell'uno nell'altro a livello nanometrico.

L'architettura della cella solare organica (**Figura 3**) vede un supporto di vetro trasparente alla radiazione solare, su cui è depositato un primo strato di ITO, ovvero ossido di indio drogato con stagno, generalmente di colore giallo pallido. Questa è una

soluzione solida di ossido di indio (III) ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e ossido di stagno (IV) ( $\text{SnO}_2$ ), con una percentuale in peso del 90% di  $\text{In}_2\text{O}_3$  e 10 % di  $\text{SnO}_2$ , circa. Sopra l'ITO vi è un secondo strato di PEDOT-PSS, poli(3,4-(etilenediossi)tiofene)-poli(stirenesolfonato), un polimero conduttore ottenuto da due monomeri ionizzati (deprotonati e carichi negativamente). Questo polimero assorbe nella regione tra i 200 nm e i 900 nm, e permette di perfezionare il drenaggio delle cariche positive, uniformandone la velocità rispetto agli elettroni che sono più lenti. In più permette di andare a compensare le irregolarità superficiali che possono essere presenti nello strato di ITO. Lo strato superiore è un'ulteriore film polimerico (blend), costituito da un polimero conduttore accoppiato ad un secondo materiale che può avere natura organica o inorganica, e che permette la cattura dei fotoni ed il trasporto degli elettroni eccitati. Poi vi è il catodo metallico, generalmente di alluminio.



**Figura 3.** Sezione di una cella fotovoltaica polimerica.

Lo spessore degli strati che compongono una cella solare organica (elettrodi e materiali fotoattivi) è di circa 100 nm o poco più, valore significativamente inferiore rispetto alle centinaia di nanometri degli strati delle celle solari inorganiche.

Le celle solari organiche vengono classificate in base alla natura del materiale fotoattivo presente, che può essere costituito da molecole a basso peso molecolare (coloranti), oligomeri e polimeri, ossidi metallici (generalmente  $\text{TiO}_2$ ):

- Celle “dye sensitized” (DSC): in cui la parte fotoelettricamente attiva è costituita da un pigmento che è un complesso di coordinazione (generalmente a base di rutenio), da ossido di titanio, zinco o stagno ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ), e da un elettrolita, che permette il contatto tra donatore e anodo ed il trasferimento dell'elettrone per il ripristino dello stato ossidato del colorante. La ricombinazione della cariche trasportate si verifica attraverso la fase che separa

gli elettroni dal mezzo conduttore, che attraverso questa geometria inerte permette di ritardare la reazione di trasferimento degli elettroni.<sup>[12]</sup> Queste celle sono le uniche che, attualmente, fanno registrare efficienze compatibili con quelle del silicio amorfo: 12% su scala di laboratorio, 5% su scala applicativa.

- Celle polimero/colorante: costituiscono un sistema dove il polimero funge da donatore ed il colorante a basso peso molecolare come accettore. Questo sistema non fornisce però rendimenti molto elevati.
- Celle polimero/polimero: sono sistemi in cui si utilizzano polimeri coniugati (poliacetilene, politiofene), in cui, teoricamente, entrambi i componenti possono avere elevati coefficienti di assorbimento ed in base alla loro struttura chimica possono assorbire contemporaneamente diverse porzioni dello spettro solare. Inoltre, l'utilizzo di queste miscele polimeriche può permettere di realizzare grandi aree coperte attraverso l'utilizzo di sistemi di deposizione della soluzione molto semplice. Uno svantaggio dell'uso di blend unicamente polimeriche è la formazione di domini micrometrici, che limitano la lunghezza di diffusione che possono percorrere gli elettroni eccitati. Per cui si devono cercare di mettere a punto sistemi che impediscano la formazione di questi domini.
- Celle polimero/fullerene: sono sistemi basati prevalentemente su poli(3-alchiltiofene) per la parte polimerica, e sfruttano la presenza del fullerene per l'elevata mobilità elettronica e la relativa lentezza dei processi di rilassamento (fotoluminescenza). Sono tra le tipologie di celle che raggiungono le efficienze più elevate (fino al 6%), che possono essere ulteriormente migliorate tramite trattamenti termici ("annealing"), che permettono di organizzare la struttura del film in nanodomini di dimensioni non troppo elevate per permettere all'elettrone eccitato di raggiungere l'interfaccia tra le fasi, ma non troppo limitate, in modo tale che elettroni e lacune possano muoversi verso gli elettrodi.<sup>[13]</sup>
- Celle polimero/inorganico: analogamente alle celle DSC, il polimero coniugato donatore è accoppiato ad ossidi di metalli come titanio e zinco come accettore. Le prestazioni riscontrate sono sensibilmente inferiori rispetto alle celle DSC.
- Celle polimero/quantum-dot: il polimero è accoppiato a particolari derivati inorganici di natura colloidale (*quantum-dots*), i quali possiedono gap energetici che dipendono dalle loro dimensioni. Per cui andando ad agire sulla sintesi di queste particelle si può modulare lo spettro di assorbimento delle stesse. Per

garantire il contatto efficace tra la componente organica e quella inorganica, si utilizzano agenti compatibilizzanti, che permettono di stabilizzare chimicamente e dimensionalmente i quantum-dots, garantendo la possibilità di accoppiarli al polimero. Tra i materiali colloidali utilizzati come quantum-dots ci sono CdS, CdSe, PbS e CuInS<sub>2</sub>.

### 1.5 Parametri da valutare in un dispositivo fotovoltaico

Per poter valutare l'efficienza di un dispositivo fotovoltaico si devono considerare alcuni parametri:

- Voltaggio di circuito aperto (Voc): permette di misurare la dissociazione, il trasporto e la raccolta della carica, attraverso una stima del potenziale inserito a temperatura ambiente.<sup>[8]</sup> Il Voc indica infatti il voltaggio presente nella cella quando essa è percorsa da una corrente nulla, ovvero unicamente la differenza energetica che si riscontra tra il materiale donatore e quello accettore. L'unità di misura è il Volt.
- Corrente di corto circuito (Jsc): è il limite superiore della cella, ed è espresso come il numero di elettroni eccitati che sono creati durante il processo di illuminazione solare, riferiti alla superficie della cella. L'unità di misura è A/cm<sup>2</sup>. Si può anche parlare di Isc, misurata in Ampere, che è la corrente erogata dalla cella quando la resistenza di carico è nulla.

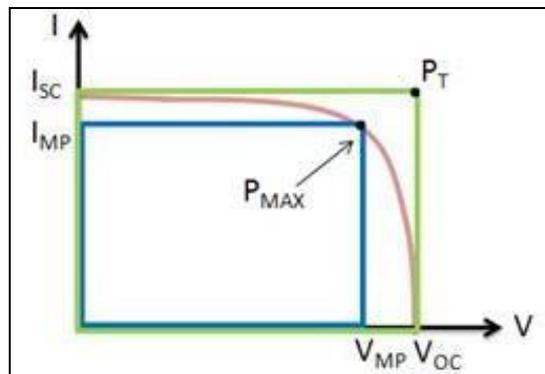
Il valore numerico effettivo del Jsc di una cella solare polimerica è inferiore a quello teorico per l'instaurarsi di alcuni meccanismi, come la ricombinazione monomolecolare e bimolecolare, che si verificano durante la generazione, il trasporto e l'estrazione della carica. Per poter mitigare questa perdita, si deve lavorare con polimeri ad alto peso molecolare, alta mobilità di carica, e creare un film polimerico con morfologia dello strato superficiale ottimizzata.<sup>[9]</sup>

- Fattore di riempimento (FF): tiene in considerazione la non idealità del dispositivo. Viene calcolato attraverso la formula

$$FF = (I_m \times V_m) / (V_{oc} \times J_{sc})$$

dove  $I_m$  è la corrente erogata dalla cella e  $V_m$  è la tensione sviluppata dalla cella in corrispondenza della potenza massima.

Questo parametro è rappresentato dall'area del rettangolo sotteso alla curva corrente-tensione (**Figura 4**).



**Figura 4.** Curva corrente/tensione tipica di una cella fotovoltaica.

Per poter massimizzare il FF, si può ottimizzare la morfologia dello strato attivo, in modo da promuovere la separazione di carica e favorire il trasporto di carica fotogenerata.<sup>[7]</sup>

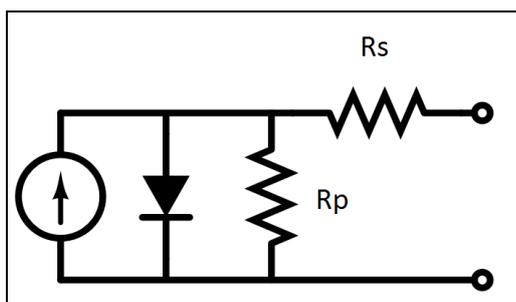
- Efficienza di conversione ( $\eta$ ): è il rapporto tra l'energia prodotta dalla cella e l'energia che viene raccolta dall'impianto fotovoltaico, ovvero la percentuale di potenza incidente (fotoni) che è stata convertita dalla cella e che può essere erogata quando la si collega ad un circuito elettrico. Si calcola attraverso la formula

$$\eta = (V_{oc} \times I_{sc} \times FF) / P_s$$

dove  $P_s$  è la potenza della luce incidente.

In assenza di luce le celle fotovoltaiche si comportano come diodi, permettendo unicamente il passaggio diretto della corrente. Quando viene illuminata, la cella solare produce una corrente proporzionale all'intensità della radiazione luminosa incidente. La corrente generata è divisa tra il carico ed il diodo in funzione dell'intensità della luce e della resistenza del carico.

Schematicamente, si può assimilare una cella fotovoltaica ad un sistema di resistenze (**Figura 5**).



**Figura 5.** Schema elettrico di un generatore di corrente in parallelo equivalente ad una cella fotovoltaica.

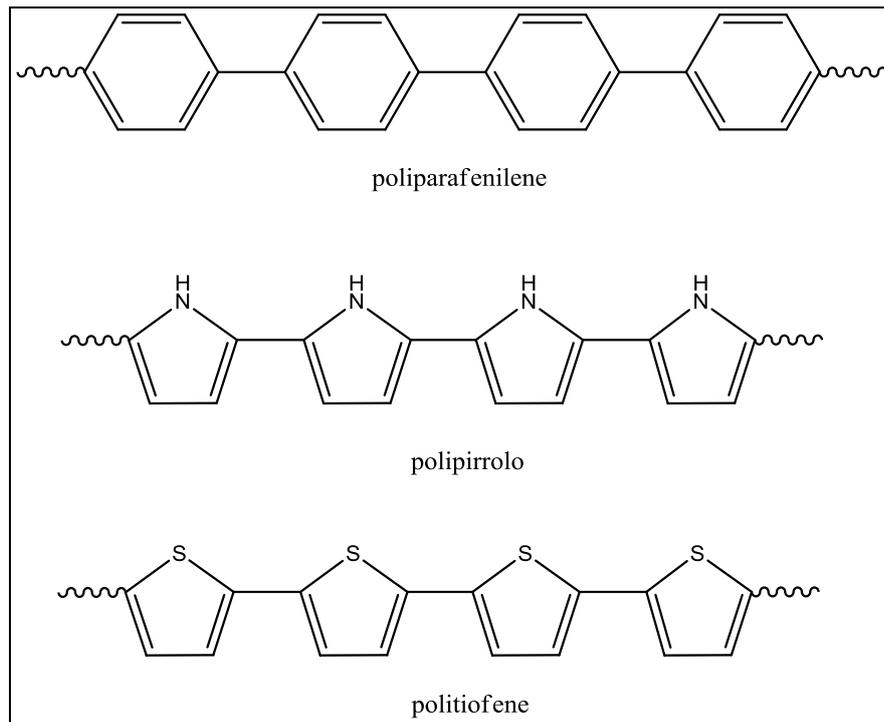
Nelle celle reali la potenza è dissipata attraverso la resistenza dei contatti e le correnti di fuga attorno al dispositivo. Questi effetti sono equivalenti a una resistenza in serie ( $R_s$ ) ed una in parallelo ( $R_p$ ). La resistenza in serie deriva dalla resistenza generata dal materiale di costruzione della cella che si oppone al passaggio della corrente, mentre la resistenza in parallelo deriva dalle perdite di corrente che si manifestano durante il passaggio attraverso la cella. La presenza di queste due resistenze interferisce con il FF, riducendolo, quindi per ottenere celle efficienti si deve cercare di ottenere valori di  $R_s$  piccoli e  $R_p$  alti.

## 2. Polimeri conduttori

I polimeri conduttori uniscono i vantaggi delle plastiche (leggerezza, resistenza alla corrosione, facilità di lavorazione, ecc.) alle proprietà elettriche, che i comuni polimeri non possiedono. I polimeri conduttori sono divisi in due categorie: polimeri intrinsecamente conduttori (ICP) e polimeri caricati. I primi sono polimeri coniugati, ovvero affinché i polimeri posseggano le caratteristiche di conduttori è fondamentale che all'interno della catena principale siano presenti alternanza di legami singoli e di legami doppi. I secondi sono invece polimeri comuni che vengono drogati con polveri di metalli elettroconduttori, come rame e oro, oppure con grafite.

Il primo ICP studiato è stato il poliacetilene (PA), di cui si sono scoperte le proprietà conduttrici, simili a quelle di un metallo, nel 1977 da A. J. Heeger, A. J. McDiarmind e H. Shirakawa. Esso è molto interessante per la sua struttura polienica che dà luogo ad un esteso sistema  $\pi$ -coniugato, responsabile delle proprietà conduttrici.<sup>[10]</sup>

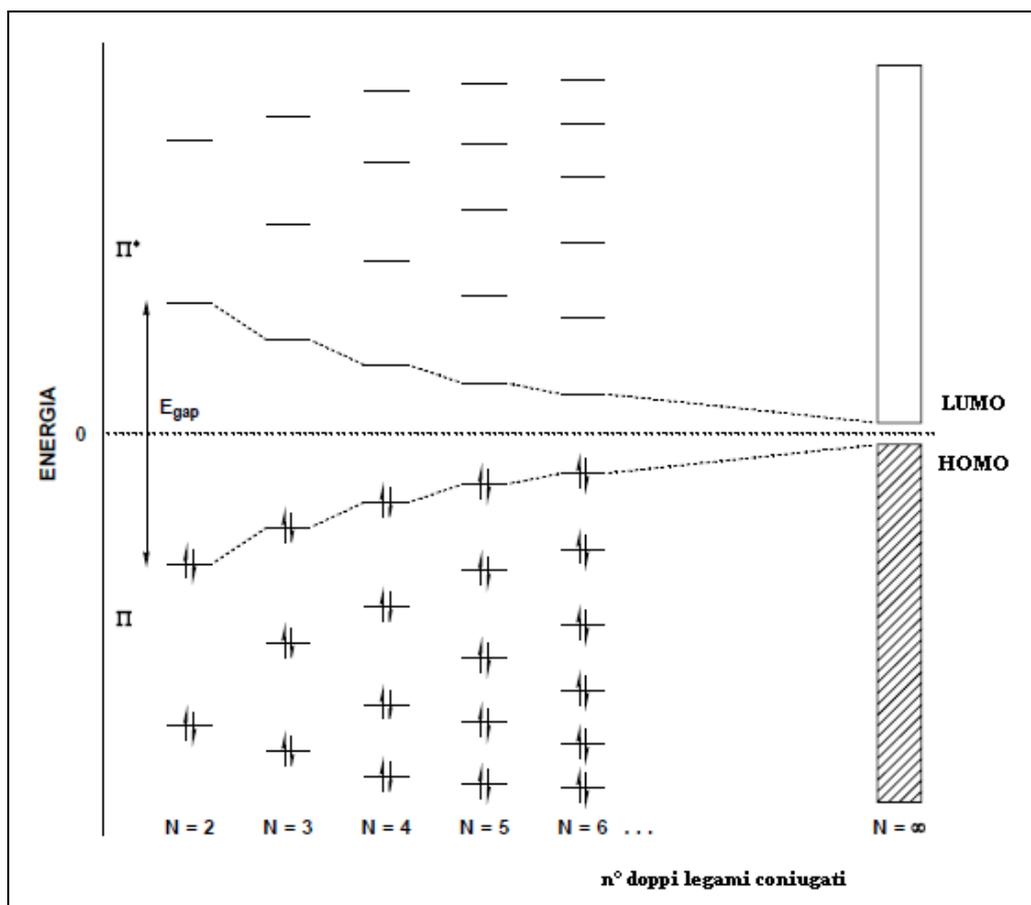
Il poliacetilene non è utilizzabile a livello industriale perché è insolubile ed estremamente instabile all'aria ed all'umidità, ma la sua struttura è stata il punto di partenza per molte ricerche sia a livello teorico sia sperimentale. Si ritrova infatti la struttura polienica del PA anche in sistemi poliaromatici (poliparafenilene) e polietoroaromatici (polipirrolo, politiofene), dove gli anelli sono collegati tra loro tramite le posizioni  $\alpha$  (**Figura 6**). Questi polimeri presentano però, rispetto al PA, un'elevata stabilità all'ambiente e versatilità strutturale, anche se, spesso, i polimeri conduttori di tipo aromatico ed eteroaromatico risultano essere infusibili ed insolubili. Per risolvere questo problema si possono realizzare sistemi in cui si inseriscono sostituenti alchilici in catena laterale, oppure si introducono in catena principale eteroatomi, entrambi funzionanti come plastificanti interni.



**Figura 6.** Polimeri aromatici ed eteroaromatici.

## 2.1 Proprietà elettriche

La presenza degli orbitali  $\pi$  determina le proprietà ottiche e di conducibilità elettrica dei polimeri coniugati. Infatti se essi sono presenti in numero sufficientemente elevato, garantiscono la presenza di bande continue di valenza e di conduzione. Gli orbitali  $\pi$  (di legame) costituiscono le bande di valenza, mentre gli orbitali  $\pi^*$  (di antilegame) costituiscono le bande di conduzione. Le due bande sono separate da un salto energetico (o “energy gap”,  $E_g$ ), che diminuisce all’aumentare del numero dei doppi legami coniugati presenti (**Figura 7**). L’ $E_g$  è di 2,5 eV o maggiore per i materiale isolanti, inferiore a 2,5 eV per i semiconduttori e pressoché nullo per i conduttori.



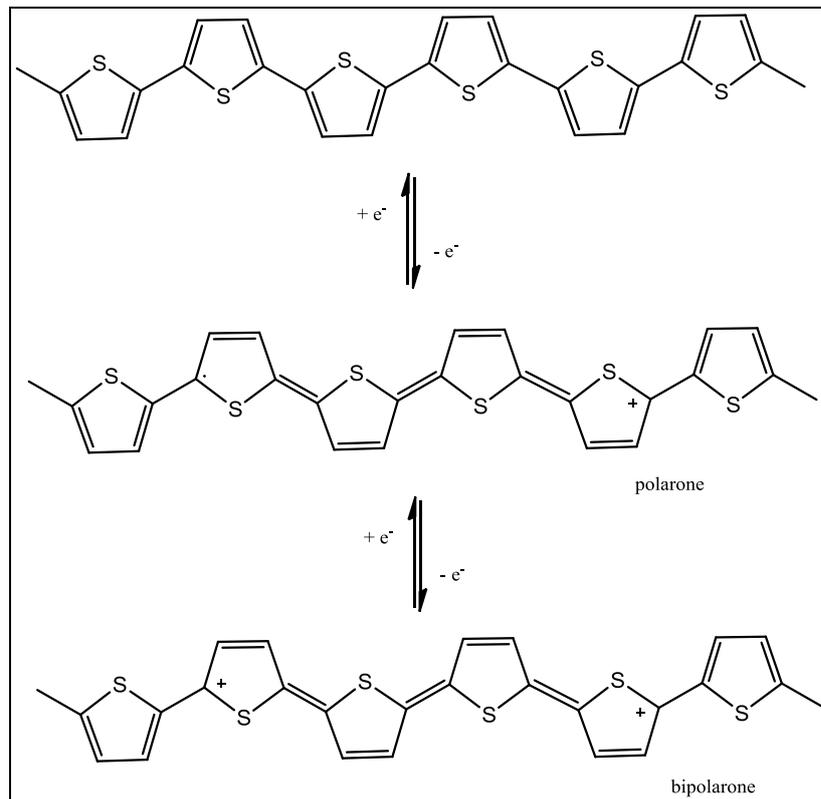
**Figura 7.** Variazione della distribuzione dei livelli energetici per gli elettroni  $\pi$  nei polieni, in funzione del numero di doppi legami coniugati (N).

I polimeri tradizionali ed i polimeri coniugati neutri, escluso il poliacetilene, hanno  $E_g$  elevato, perché la loro struttura elettronica è quella degli isolanti o dei semiconduttori: la banda di valenza risulta completamente occupata, mentre quella di conduzione vuota. Gli elettroni sono liberi di muoversi per azione di un campo elettrico, e tanto maggiore è la lunghezza della coniugazione presente nella catena, tanto maggiore sarà la conduzione.

Affinché la conducibilità del materiale polimerico risulti buona è necessario ridurre la distanza tra gli orbitali  $\pi$  di valenza e gli orbitali  $\pi^*$  di conduzione, in modo tale che gli elettroni possano essere eccitati alla banda di conduzione. Questo viene realizzato attraverso il drogaggio del polimero neutro mediante una sua ossidazione o riduzione. Nel primo caso si tratta di un drogaggio di tipo p, dove la molecola acquisisce una carica positiva, e si ha la formazione di un radical-catione. Le specie utilizzate più comunemente per il drogaggio di tipo ossidativo sono acidi di Lewis ( $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ), acidi protonici forti, alogeni. Il radical-catione che si forma è estremamente instabile, la carica positiva e l'elettrone risultano essere separati, e si ha la formazione di una struttura

di tipo chinoide estesa lungo 4 o 5 anelli aromatici. Due radical-cationi, o polaroni, possono interagire tra di loro a formare un dicatione, o bipolarone (**Figura 8**).

Nel caso invece di drogaggio riduttivo, detto di tipo n, si usano sostanze elettrondonatrici, come metalli alcalini (Na, K) che danno luogo a sistemi bipolaroni dianionici, e la molecola assume carica negativa.



**Figura 8.** Polarone e bipolarone.

Il drogaggio deve essere molto spinto, in modo tale che si abbia la formazione di una banda bipolaronica ad energia intermedia tra quella di valenza e quella di conduzione, che determina la conducibilità nei polimeri coniugati.

La conducibilità elettrica degli ICP non è mai molto estesa, e può essere influenzata da svariati fattori:

- Percentuale di agente drogante utilizzato.
- Orientamento delle catene polimeriche del materiale: la struttura della catena dà origine ad anisotropia, ovvero una catena conduce meglio la corrente in una direzione rispetto all'altra. Per rendere massima la conducibilità si possono allineare le catene polimeriche rendendole parallele: generalmente il trasporto di

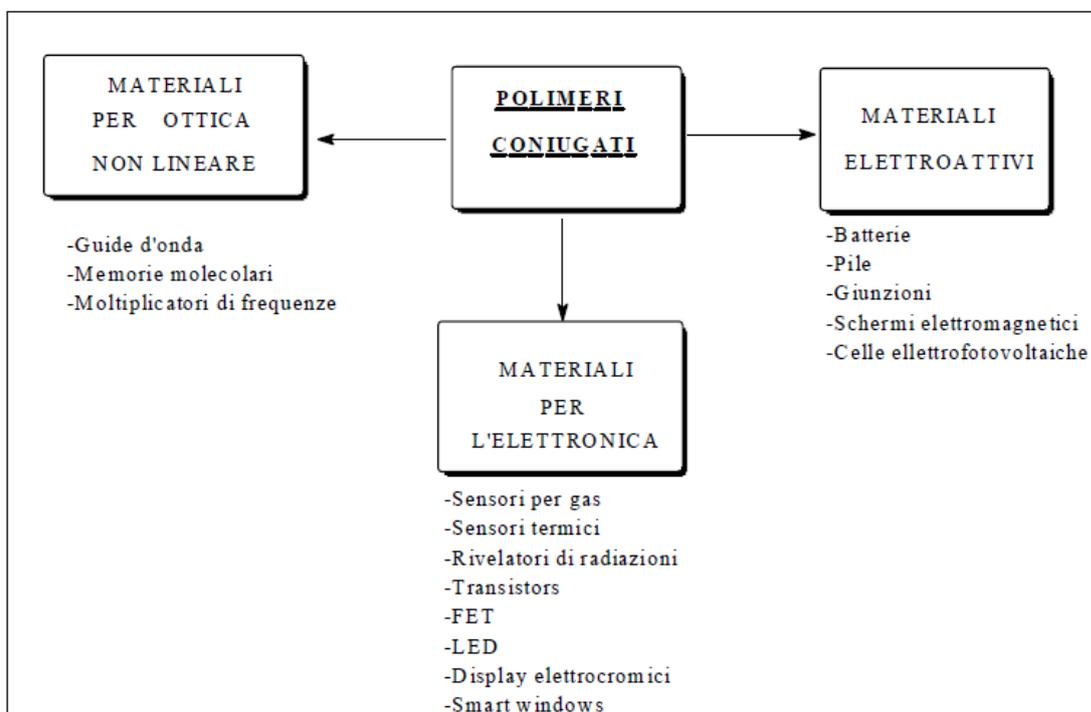
carica avviene intracatena, ma se vi è un forte impaccamento si può avere anche un trasporto intercatena, con salto degli elettroni da una catena all'altra.

- Presenza di impurezze: limitano la mobilità elettronica attraverso la generazione di difetti che impediscono il passaggio degli elettroni attraverso le catene del polimero.
- La presenza di difetti strutturali, come per esempio atomi di carbonio ibridati  $sp^3$ , planarità limitata della catena e regio-irregolarità della catena per la presenza di concatenamenti testa-testa (HH) o coda-coda (TT).

## 2.2 Applicazioni dei polimeri conduttori

I polimeri conduttori possono essere utilizzati in molteplici campi d'applicazione, perché oltre alle proprietà elettriche ed ottiche, possiedono buona processabilità, flessibilità meccanica, bassa densità, stabilità e basso impatto ambientale, filmabilità e possibilità di ottenere fibre, resistenza a rottura, attività redox.

Le principali applicazioni dei polimeri coniugati sono come materiali per l'ottica non lineare, come materiali per l'elettronica e come materiali elettroattivi (**Figura 9**).



**Figura 9.** Principali applicazioni dei polimeri coniugati.

Tra questi, le applicazioni maggiormente sviluppate sono:

- Batterie ricaricabili ad alta potenza. Le batterie polimeriche stanno prendendo largo campo, ed utilizzano i polimeri conduttori come materiali per costruire gli elettrodi delle batterie stesse, sfruttando non più processi chimici (che consumano il materiale) ma unicamente processi fisici reversibili per il passaggio degli elettroni. Rispetto alle batterie tradizionali risultano essere più leggere (si costruiscono anche batterie accoppiando i materiali tradizionali con gli ICP, esempio batterie litio-polimeri), hanno capacità maggiore, apparentemente hanno durata superiore, maggiore ciclabilità e la velocità con cui perdono la carica è inferiore. Infine non contengono sostanze tossiche normalmente presenti nelle batterie tradizionali, il che le rende più facilmente smaltibili.
- OLED (*Organic Light Emitting Diode*). I LED inorganici sono diodi a giunzione p-n formati da un sottile strato di materiale semiconduttore. Permettono di produrre fotoni quando vengono sottoposti ad una tensione diretta, i quali, per merito dello spessore ridotto della piastrina di materiale semiconduttore di cui sono realizzati, possono abbandonare la superficie emettendo luce. I materiali semiconduttori classici utilizzati per la realizzazione dei LED sono GaAs, GaP, SiC, GaInN. A seconda dei materiali utilizzati, si ha una diversa lunghezza d'onda d'emissione del picco dei fotoni, e quindi una diversa intensità luminosa in uscita. Gli OLED sono costituiti da molecole organiche di peso molecolare relativamente basso, drogate con opportuni materiali in grado di emettere luce colorata (altrimenti si avrebbe emissione solo nel bianco), oppure da materiali polimerici. In questo caso prendono il nome di POLED (*Polymeric Organic Light Emitting Diode*). Anche in questo caso si realizza un sottile strato di materiale conduttore organico che trasporta la corrente in una sola direzione. Possono essere utilizzati per realizzare schermi rigidi o flessibili e dispositivi di illuminazione ad elevata luminosità. Sono vantaggiosi dal punto di vista dei minori costi dei materiali organici, ma hanno anche una durata inferiore ai classici schermi a cristalli liquidi ed al plasma, perché le molecole organiche si degradano dopo poche decine di migliaia di ore di esercizio.
- PFET (*Polymeric Field-effect Transistor*). Sono costituiti da un materiale polimerico semiconduttore all'interno del quale sono depositati due elettrodi, uno che costituisce la sorgente di elettroni (*source*) e l'altro che attrae la carica (*drain*). A separare i due elettrodi, posto generalmente nella parte superiore al materiale

semiconduttore, vi è un terzo elettrodo (*gate*), a sua volta rivestito da un conduttore metallico, che funziona da elettrodo di controllo. Il funzionamento del PFET sfrutta l'applicazione di una differenza di potenziale tra il source ed il drain, che permette di generare una corrente molto piccola attraverso il materiale semiconduttore, ed il gate permette di controllare la concentrazione di cariche generate nel semiconduttore polimerico attraverso l'applicazione di piccole variazioni di voltaggio.

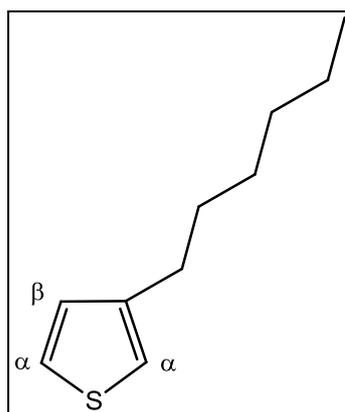
- Dispositivi elettrocromici. L'elettrocromismo è un fenomeno di variazione di colore, che si manifesta nel materiale conseguentemente a processi elettrochimici reversibili di drogaggio e de-drogaggio, che vanno a modificare le caratteristiche della zona spettrale del visibile, e questo si manifesta in una variazione del colore del materiale. Sono costituiti da sistemi multistrato che, per applicazione di un potenziale tra i vari strati, risultano capaci di cambiare colore. Si utilizzano i polimeri conduttori per realizzare queste strutture perché alcuni di essi mostrano un marcato cambio elettrocromico nel visibile tra la forma conduttrice (ossidata) e la forma neutra, e permettono di realizzare dispositivi come sensori e schermi.
- Applicazioni mediche. I polimeri sono inerti, stabili e non tossici e possono perciò essere utilizzati per realizzare protesi o impianti da inserire all'interno del corpo umano, oppure come sistemi interni per il dosaggio dei farmaci.
- Celle fotovoltaiche.
- Conduttori primari.
- Dispositivi di rilevamento.
- Calcolatori ottici.
- Membrana selettive nella separazione di gas.

### **2.3 Politiofeni**

Il politiofene appartiene alla classe dei polimeri coniugati e risulta essere tra i più studiati per le sue caratteristiche di elevata conducibilità e stabilità, basso costo di sintesi, resistenza al calore, atossicità. Il politiofene possiede un elevato potenziale redox, che lo rende stabile, allo stato neutro, fino a 350° C in aria e fino a 900 ° C in atmosfera inerte. Strutturalmente può esistere in diverse forme, a seconda del metodo di preparazione: solitamente è un materiale semicristallino, in cui si possono riscontrare zone amorfe, o strutture completamente amorfe, dovute all'elevata polidispersità che si ottiene

conseguentemente alla presenza di catene polimeriche di lunghezza diversa, che entrando all'interno della regione cristallina ne vanno a distruggere l'organizzazione. La struttura amorfa può essere dovuta anche al verificarsi di fenomeni di ramificazione laterale e crosslinking che si possono manifestare durante la polimerizzazione, i quali vanno ad interrompere la ripetitività delle catene polimeriche ed impediscono la formazione di una regione cristallina ordinata.

Il politiofene ha problemi di processabilità: risulta, infatti, essere insolubile in molti comuni solventi organici ed infusibile, per via del forte impaccamento tra le catene. Per aumentare la processabilità e migliorare la possibilità di lavorare il polimero, lo si può funzionalizzare in modo tale da ridurre l'interazione, e quindi l'impaccamento, tra le catene politiofeniche. Questo può essere realizzato introducendo in posizione 3 una catena alchilica di diversa lunghezza, che va a fungere da plastificante interno, ottenendo 3-alchil-tiofeni (**Figura 10**).



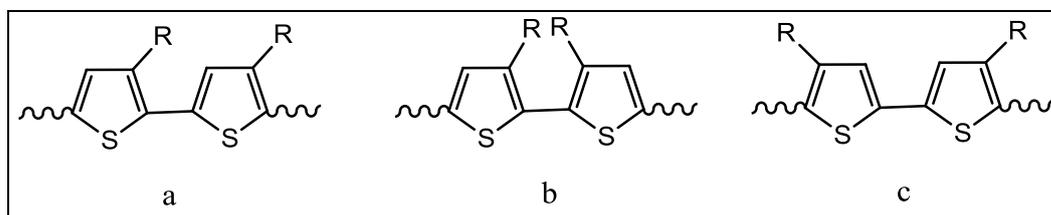
**Figura 10.** 3-alchil-tiofene

La lunghezza della catena alchilica è un parametro importante: infatti risultati sperimentali mostrano che si ottiene una buona solubilità nei comuni solventi organici introducendo una catena alchilica laterale avente più di 4 atomi di carbonio per unità ripetente.

La catena laterale, oltre a migliorare la lavorabilità del politiofene, permette anche di favorire la regioisomeria, la chiralità (se il sostituito contiene un carbonio asimmetrico), il solvatocromismo e l'accoppiamento  $\alpha$ - $\alpha$  tra le unità ripetitive. L'introduzione del sostituito in posizione 3 del monomero tiofenico permette di generare tre possibili diadi configurazionali (**Figura 11**):

- testa-coda (HT)

- testa-testa (HH)
- coda-coda (TT)



**Figura 11.** Possibili diadi configurazionali nei 3-alcil-tiofeni: a) testa-coda; b) testa-testa; c) coda-coda. R=sostituente generico.

Un polimero contenente unicamente accoppiamenti HT ha ordine conformazionale maggiore rispetto ad un polimero che contiene accoppiamenti di tipo HH e TT. Questo avviene perché le catene laterali del polimero in questi due diadi generano ingombro sterico ed impediscono la libera rotazione attorno ai legami carbonio-carbonio, non favorendo, né in soluzione né allo stato solido, conformazioni coplanari e quindi determinando la perdita di coniugazione del polimero stesso. Questo non si manifesta invece nella configurazione HT, in cui si riscontra un maggiore ordine conformazionale ed eventualmente anche formazione di interdigitazioni, una maggiore planarità, un alto ordine a lungo raggio ed una maggiore cristallinità.

I polialchiltiofeni presentano fenomeni di cromismo connessi con la loro conformazione specifica delle catene  $\pi$ -coniugate. Quando il polimero è disciolto in un buon solvente, o ad alte temperature, la struttura predominante è quella disordinata, ed in queste condizioni si verificano fenomeni di termocromismo e solvatocromismo.

Il termocromismo è un fenomeno che consiste nel cambiamento di colore del polimero allo stato solido quando si ha un cambiamento di temperatura. Aumentando la temperatura, infatti, la conformazione della catena principale originalmente ordinata e planare, transita ad una conformazione parzialmente ruotata, e quindi distorta, e questo comporta una minore lunghezza media di coniugazione conseguente ad un aumento del disordine delle catene laterali. Il solvatocromismo si osserva quando alla soluzione polimerica viene aggiunto un non-solvente, che va a desolvatare il polimero, rendendolo libero di disporsi in una conformazione più ordinata e planare, contenente minore energia interna. E' un fenomeno molto interessante, che viene sfruttato anche per caratterizzazioni attraverso analisi con spettroscopia UV-visibile del polimero in miscele solvente/non-solvente.<sup>[11]</sup> In entrambi i casi, la differenza di energia tra gli orbitali  $\pi$ - $\pi^*$  è

inversamente proporzionale all'estensione della coniugazione delle catene politiofeniche e dà luogo a transizioni elettroniche nello spettro del visibile, traducendosi visibilmente in un cambiamento di colore quando il polimero interagisce con la radiazione luminosa. Quando la transizione elettronica assorbe a lunghezze d'onda più elevate si parla di red-shift, ed il polimero assume colore verde-blu; quando l'assorbimento avviene invece a lunghezze d'onda minori si parla di blu-shift, ed il polimero assume una colorazione rosso-arancio.

## 2.4 Metodi di sintesi di politiofeni <sup>[14]</sup>

I politiofeni possono essere ottenuti a partire da monomeri o da oligomeri tiofenici, funzionalizzati o meno in posizione  $\alpha$ , a seconda del tipo di reazione di accoppiamento carbonio-carbonio che si vuole realizzare, eventualmente sostituiti in posizione  $\beta$ .

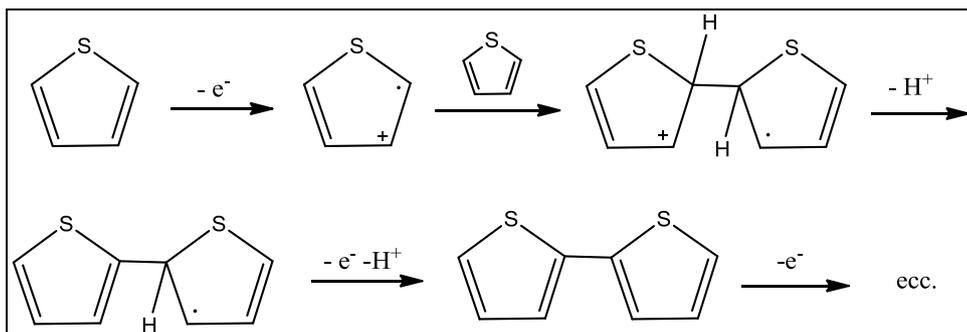
Vi sono due principali vie di sintesi, regiospecifiche e non regiospecifiche.

### 2.4.1 Sintesi non regiospecifiche

Nelle sintesi non regiospecifiche non si riesce a controllare il tipo di accoppiamento che si viene a formare all'interno della struttura del polimero, per cui all'interno della stessa catena si può verificare la presenza simultanea di diadi configurazionali di tipo HT, HH e TT.

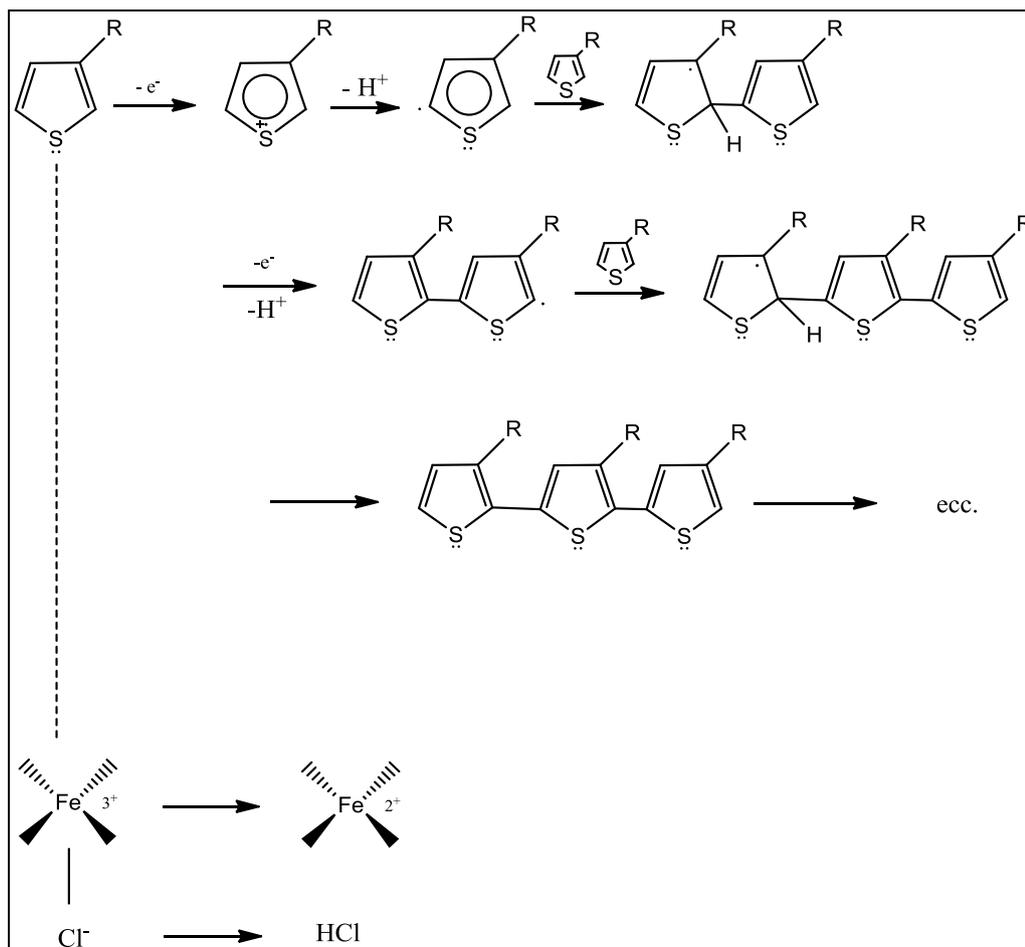
- Sintesi elettrochimica: è la prima ad essere stata utilizzata e consiste nella realizzazione del film polimerico direttamente all'anodo durante la polimerizzazione stessa, quindi viene utilizzata per quei polimeri che presentano problemi di processabilità dopo la sintesi. Procede attraverso la formazione di carbocationi, tramite il susseguirsi di stadi successivi, in ognuno dei quali la forma neutra viene riossidata (**Figura 12**). Ha il difetto di dare basse rese e polimeri con struttura non ben definita.

L'elettrodo di lavoro è solitamente costituito da Pt, Au oppure ITO, l'elettrodo di riferimento è al calomelano saturo e l'elettrodo ausiliario è costituito da Pt, Ni o C. Il polimero viene depositato in forma ossidata sulla superficie dell'elettrodo e la polimerizzazione è permessa poiché il potenziale di ossidazione del polimero è inferiore a quello del monomero.



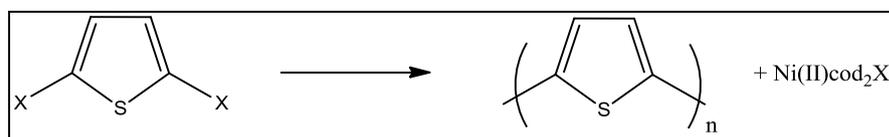
**Figura 12.** Schema di sintesi elettrochimica di politiofeni.

- Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico ( $\text{FeCl}_3$ ):** è un processo semplice, a basso costo, non tossico. Si utilizza  $\text{FeCl}_3$  in un solvente in cui sia insolubile ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) in modo tale da mantenere attive le lacune di coordinazione (orbitale vuoto) del Fe, che gli conferiscono le proprietà di acido di Lewis, permettendogli di coordinare il monomero tiofenico tramite il doppietto elettronico libero presente sull'atomo di zolfo. L'ossidante viene utilizzato in eccesso, in quanto è consumato non solo per generare il polimero, ma anche per dare  $\text{HFeCl}_4$  per reazione con  $\text{HCl}$  che si forma nel corso della reazione di polimerizzazione (**Figura 13**). La reazione prevede la formazione di un radical-catione tiofenico che, evolvendo a 5-tienilradicale, si accoppia con un'altra molecola di monomero nella posizione a maggiore densità elettronica. Successivamente si verifica l'aromatizzazione per perdita di un protone e ulteriore ossidazione con formazione del dimero, che è nuovamente ossidato. Il ciclo riprende, consentendo la crescita del polimero. L'intera reazione è condotta in atmosfera inerte sia per evitare che l'ossigeno altrimenti presente nell'ambiente di reazione intervenga nel meccanismo radical-cationico di polimerizzazione, sia per allontanare  $\text{HCl}$  che potrebbe degradare il prodotto. Questa tecnica di sintesi garantisce buone rese, pesi molecolari elevati, e permette di ottenere un polimero con una percentuale di regioregolarità di concatenamento HT tra il 70% e l'80%.



**Figura 13.** Meccanismo di polimerizzazione ossidativa del politiofene.

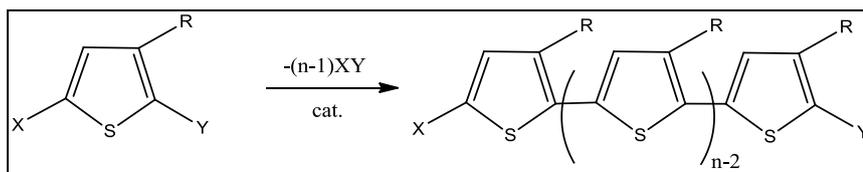
- **Sintesi dealogenativa:** consiste in una reazione di policondensazione che utilizza complessi di  $Ni^{(0)}$  come agente dealogenante, come ad esempio quello con il cicloottadiene (**Figura 14**). Questo metodo permette di ottenere polimeri con buona resa e pesi molecolari soddisfacenti partendo, però, da 2,5-dialogenotiofene.



**Figura 14.** Sintesi dealogenativa dei politiofeni. X=Alogeno.

## 2.4.2 Sintesi regiospecifiche

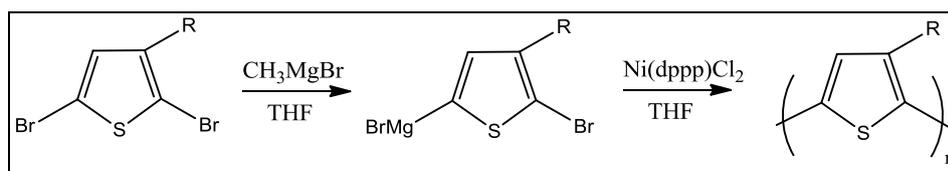
Le sintesi regiospecifiche permettono di ottenere, partendo da monomeri 3-alciltiofenici sostituiti in posizioni 2 e 5, polimeri regioregolari strutturalmente omogenei, e contenenti prevalentemente accoppiamenti di tipo HT. Il meccanismo della reazione, opportunamente catalizzata, consiste in una reazione di eliminazione incrociata tra il sostituito in posizione 2 e il sostituito in posizione 5 (**Figura 15**).



**Figura 15.** Schema generale di sintesi di polialciltiofeni regioregolari. X,Y=Alogeni.

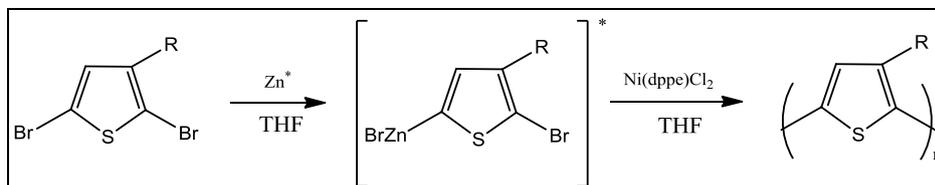
Questa procedura di sintesi presenta però lo svantaggio, rispetto ai metodi di polimerizzazione non regioregolare, di richiedere condizioni operative più controllate. Necessita infatti di basse temperature rigidamente controllate, molteplici passaggi, tempi di polimerizzazione lunghi ed esclusione assoluta di aria e umidità.

- Metodo di McCullough: è un metodo basato sulla sintesi regiospecifica del monomero 2-bromo-5-(bromo magnesio)-3-alciltiofene, che viene polimerizzato in quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>]. Originariamente questa via sintetica prevedeva il susseguirsi di più passaggi, che dovevano avvenire rigorosamente a temperature basse e rigidamente controllate. Recentemente, lo stesso McCullough ha proposto un nuovo meccanismo di sintesi alternativo, più veloce e semplice, che prevede la formazione del reattivo di Grignard sul monomero tiofenico (**Figura 16**). Questo metodo permette di ottenere polimeri con un'elevata regioregolarità HT (fino al 98%) e buona resa (61%)<sup>[15]</sup> in un minor numero di passaggi e senza dover scendere a basse temperature.



**Figura 16.** Polimerizzazione secondo McCullough.

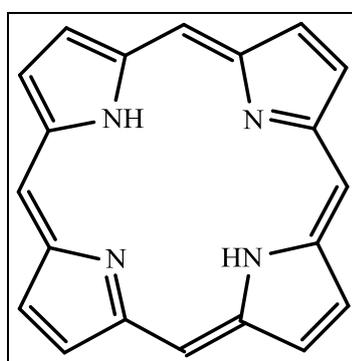
- Metodo di Rieke-Chen:** è una sintesi mai completamente regiospecifica (< 90%), influenzata soprattutto dalla temperatura e dal tipo di sostituente laterale R, realizzata a partire dal 2,5-dibromo-3-alciltiofene per reazione con Zinco di Rieke ( $Zn^*$ ), una forma altamente reattiva di Zn, a formare il 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene, che è il monomero di partenza. Tale monomero viene poi polimerizzato per aggiunta di [1,2-bis(difenilfosfino)etano]Ni(II)dicloruro  $[Ni(dppe)Cl_2]$ <sup>[16]</sup> (**Figura 17**). La regiospecificità di polimerizzazione può essere attribuita all'uso del catalizzatore  $Ni(dppe)Cl_2$ , che permette di promuovere la reazione di cross-coupling (2,5'), rispetto a quelle di omo-coupling (2,2' e 5,5') tra gli isomeri.



**Figura 17.** Polimerizzazione secondo Rieke-Chen.

### 3. Porfirine

La porfirina è un composto eterociclico aromatico (presenta 22 elettroni  $\pi$  delocalizzati, 18 dei quali coinvolti in legami coniugati), costituito da quattro subunità di pirrolo legate tra loro da ponti metilenici, posti in posizione  $\alpha$  rispetto all'atomo di azoto dell'eterociclo (**Figura 18**). La porfirina ed i suoi derivati (che differiscono per i sostituenti legati alla struttura di base) possiedono la capacità di formare complessi con cationi metallici (solitamente ferro, magnesio, zinco, rame, nichel, cobalto), che si dispongono al centro del macrociclo e vengono coordinati dai quattro atomi di azoto.



**Figura 18.** Struttura della porfirina.

Le porfirine rivestono ruoli importanti a livello biologico: l'eme (Fe-protoporfirina IX), dona al sangue il colore rosso attraverso la complessazione di Fe(II) e sua interconversione per ossidoriduzione con l'emina, un sale di Fe(III), e permette il trasporto di ossigeno alle cellule.

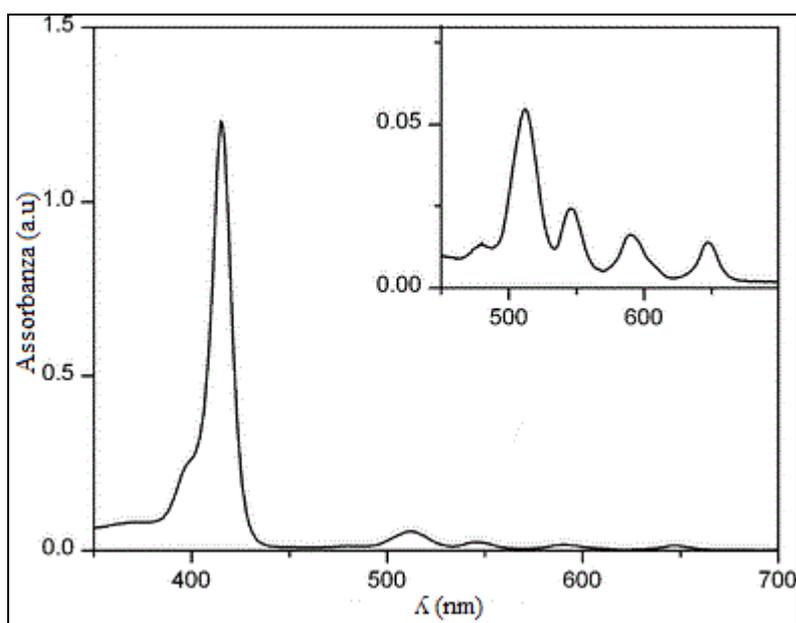
Un altro derivato porfirinico importante a livello biologico sono le clorofille, il cui scheletro è quello della 17,18-diidroporfirina, che mantiene il carattere aromatico attraverso la saturazione di un doppio legame estraneo al sistema di 18 elettroni  $\pi$ . Le clorofille hanno colore verde attraverso la complessazione di Mg(II), e garantiscono la fotosintesi clorofilliana alle piante.

Sfruttando la capacità naturale delle porfirine di raccogliere la luce solare, questa classe di molecole è stata ampiamente studiata per la fabbricazione di dispositivi tecnologici applicabili alla vita di tutti i giorni<sup>[17]</sup>. La struttura  $\pi$ -coniugata che possiedono garantisce uniche proprietà elettriche, buona stabilità fotochimica e termica, particolare pigmentazione, caratteristiche che hanno permesso lo sviluppo di apparecchiature elettro-

, termo- e fotocromiche, materiali fotovoltaici ed elettroluminescenti, diodi emettenti e schermi colorati, apparecchiature per terapia fotodinamica.

### 3.1 Spettroscopia UV-Vis di porfirine

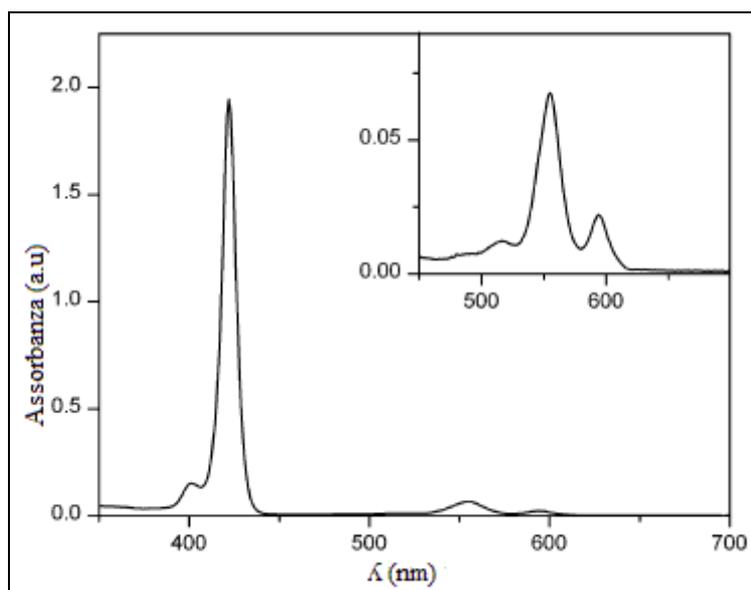
I derivati porfirinici non coordinanti metalli possiedono quattro bande di assorbimento (Q bands), responsabili del colore rosso-viola caratteristico di queste molecole, che si posizionano nella regione del visibile tra 480 nm e 700 nm (coefficiente  $\epsilon > 10^4$ ). Possiedono inoltre un'altra banda di assorbimento, intensa e stretta (*Soret Band*), posizionata intorno a 390-425 nm nella regione del vicino UV (coefficiente  $\epsilon > 10^5$ ). L'esatta localizzazione, il numero e l'intensità di queste bande dipendono unicamente dai sostituenti presenti sul macrociclo porfirinico, e dalla presenza o meno del metallo di coordinazione all'interno della struttura<sup>[18]</sup> (**Figura 19**).



**Figura 19.** Spettro UV-Vis di 5,10,15,20-tetrafenilporfirina.

La Soret Band è particolarmente sensibile alla presenza di gruppi sostituenti, e questo si verifica con il cambiamento della lunghezza d'onda a cui si registra il segnale quando si acquisisce lo spettro: per la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina essa cade a 419 nm.

Se si ha la formazione di metalloporfirine, attraverso la complessazione di un catione metallico all'interno del nucleo principale, le quattro bande Q collassano in due sole bande, a causa dell'aumento della simmetria che si verifica sulla molecola, mentre la Soret Band risulta sostanzialmente invariata (**Figura 20**).

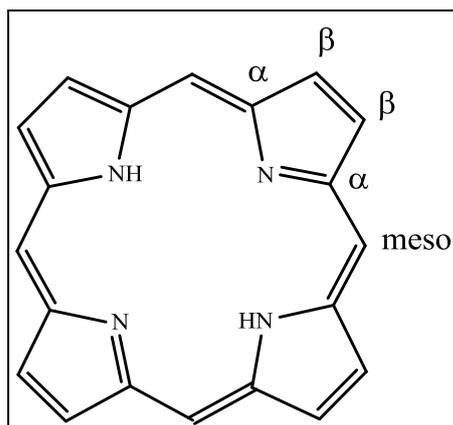


**Figura 20.** Spettro Uv-Vis di una porfirina complessante metallo.

### 3.2 Proprietà delle porfirine

Le porfirine possiedono alcune proprietà importanti:

- Presenza di una banda di assorbimento tra 390-425 nm (Soret Band): punto in cui si verifica l'assorbimento massimo. E' influenzato, come già detto dal tipo e dalla posizione dei sostituenti.
- Elevato coefficiente di assorbimento molare  $\epsilon$  della Soret Band: garantisce un elevato assorbimento che permette l'utilizzo delle porfirine all'interno di dispositivi di misurazione per aumentare la sensibilità e l'efficacia di analisi.
- Presenza di distinti siti di funzionalizzazione: il macrociclo porfirinico, attraverso l'introduzione di specifici gruppi sostituenti nei numerosi possibili siti di modificazione presenti (posizione meso, posizione  $\beta$ , azoti sull'anello) (**Figura 21**), permette di ottenere l'assorbimento in una regione estremamente ampia, quasi totalitaria, dello spettro del visibile<sup>[18]</sup>. Variando la struttura chimica e la posizione dei sostituenti, inoltre, è possibile modificare le proprietà chimico-fisiche delle porfirine, tra cui, per esempio, la solubilità nei comuni solventi organici.



**Figura 21.** Posizioni  $\alpha$ ,  $\beta$  e meso della porfirina.

- Capacità di coordinare metalli all'interno della struttura: i metalli tipicamente presenti nei complessi metallo-porfirina sono ferro, magnesio, rame, zinco. Le molecole sintetiche così ottenute vengono utilizzate come scambiatori di ioni, oppure viene sfruttata la proprietà di acido di Lewis del metallo complessato, permettendo il loro utilizzo per lo stereo riconoscimento molecolare di sostanze con funzionalità basiche (OH, NH<sub>3</sub>, COOH).

### 3.3 Porfirine e polimeri conduttori

In letteratura sono riportate diverse tipologie di celle solari ottenute combinando polimeri coniugati (polivinilene, politiofene) con derivati porfirinici come sostituenti di catena, accoppiati a materiali semiconduttori di tipo organico o inorganico come trasportatori di elettroni. Le efficienze registrate da celle solari di questo tipo (0,11% - 2,9%), sono ancora molto al di sotto di quelle ottenibili con celle fotovoltaico di tipo inorganico.

I materiali impiegati per la costruzione della blend in questi dispositivi sono:

- Politiofene/tetrafenilporfirina complessante Zn, e un derivato del perilene tetra carbossilico come accettore di elettroni. Queste celle presentano le efficienze maggiori (2,9%)<sup>[19]</sup>.
- Politiofene/tetrafenilporfirina accoppiata ad un'eterogiunzione p-n di TiO<sub>2</sub>, in cui la porfirina favorisce la separazione lacuna-elettrone e si comporta anche come colorante, in modo tale che la cella assuma parzialmente il comportamento di una cella del tipo "dye-sensitized". Queste celle hanno efficienze di circa 0,26%<sup>[20]</sup>.

- Politiolfene/tetrafenilporfirina con struttura a stella, in cui sono presenti quattro rami politiofenici che occupano le posizioni meso della porfirina, permettendo di migliorare la capacità della stessa di raccogliere la radiazione luminosa<sup>[17]</sup>.

## BIBLIOGRAFIA INTRODUZIONE

1. D. C. Harris, *Chimica Analitica Quantitativa*, Seconda edizione italiana condotta sulla sesta edizione americana, 338.
2. B. E. McCandless, J. R. Sites, Cadmium Telluride Solar Cells, *Copyrighted Materials*, 2003, 617-662.
3. N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, High-Efficiency Copper Iodine Gallium Diselenide (CIGS) Solar Cells with Indium Sulfide Buffer Layers Deposited by Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD), *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2003, **11**, 437.
4. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar Cell Efficiency Table (version 39), *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2012, **20**, 12.
5. M. Gratzel, Recent Advance in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42**, 1788.
6. D. Wöhrle, D. Meissner, Organic Solar Cells, *Adv. Mater.*, 1991, **3**.
7. H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules* 2012, **45**, 607.
8. C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 5, October.
9. R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. De Boer, Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (polymer material development in the last five years), *Polym. Rev.*, 2008, **48**, 531.
10. A. Di Terje, A. Stokholm, J. R. Reynolds, Conjugate Polymers, Theory, Synthesis, Properties, and Characterization, *CRC Press*, 2006.
11. B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, On the Origin of Optical Activity in Polythiophenes, *Journal of Molecular Structure*, 2000, **521**, 285.
12. M. Gratzel, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, 2009, **42**, 1788.
13. M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson, Morphology

- Evolution via Self-Organization and Lateral and Vertical Diffusion in Polymer: Fullerene Solar Cell Blends, *Nature Materials*, 2008, **7**.
14. W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, W. Meijer, Synthesis, Processing and Material Properties of Conjugate Polymers, *Polymer*, 1996, **37**, 5017.
  15. L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough, A Simple Method to Generate Side-Chain Derivatives of Regioregular Polythiophene via the GRIM Metathesis and Post-Polymerization Functionalization, *Macromolecules*, 2003, **36**, 61.
  16. T. A. Chen, R. D. Rieke, The First Regioregular Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a Regiorandom Isopolymer: Nickel versus Palladium Catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10087.
  17. Y. Liu, X. Guo, N. Xiang, B. Zhao, H. Huang, H. Li, P. Shen, S. Tan, Synthesis and Photovoltaic Properties of Polythiophene Stars with Porphyrin Core, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1140.
  18. Y. Rio, M. S. Rodriguez-Morgade, T. Torres, Modulating the Electronic Properties of Porphyrinoids: a voyage from the violet to infrared region of the electromagnetic spectrum, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 1877.
  19. K. Takahashi, I. Nakajima, K. Imoto, T. Yamaguchi, T. Komura, K. Murata, Sensitization Effect by Porphyrin in Polythiophene/Perylene Dye Two-layer Solar Cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **76**, 115.
  20. K. Takahashi, Y. Takano, T. Yamaguchi, J. Nakamura, C. Yokoe, K. Murata, Porphyrin Dye-sensitization of Polythiophene in a Conjugated Polymer/TiO<sub>2</sub> p-n hetero-junction Solar Cell, *Synthetic Metals*, 2005, **188**, 51.



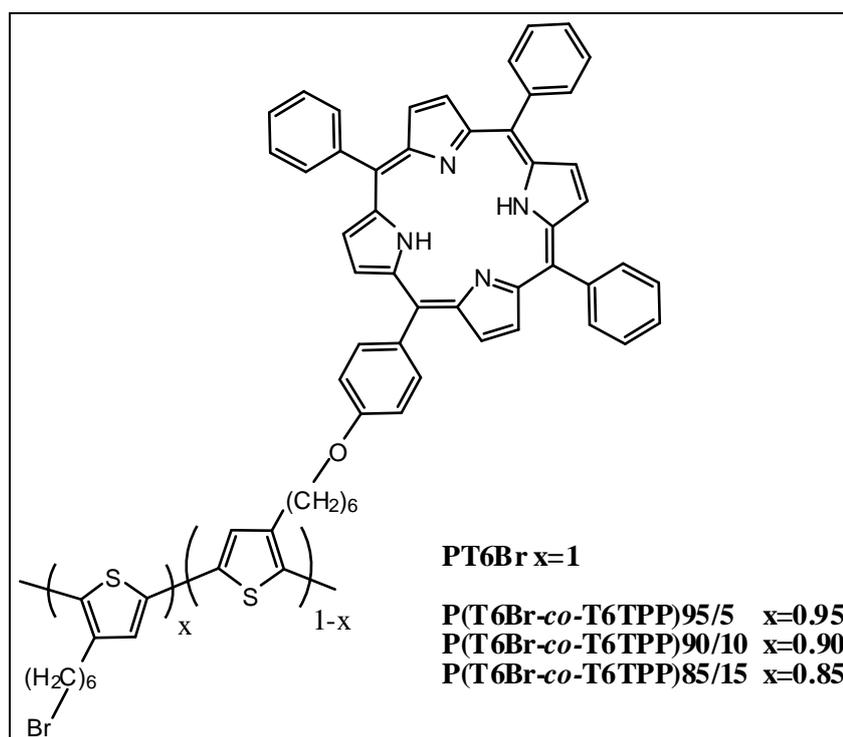
## **RISULTATI E DISCUSSIONE**



## 1. Scopo della tesi

Studi preliminari <sup>[1]</sup> condotti dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il mio lavoro di tesi, avevano dimostrato che il poli[3-(6-bromoetil)tiofene] non regioregolare funzionalizzato con idrossifenilporfirina [TPPOH] può essere utilizzato con successo per la realizzazione di celle fotovoltaiche.

Il presente lavoro di tesi di laurea magistrale è stato quindi incentrato sulla sintesi e caratterizzazione di un campione di poli[3-(6-bromoetil)tiofene] [PT6Br] ad elevata regioregolarità e sulla sua successiva funzionalizzazione con diverse percentuali di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina [TPPOH] per ottenere i copolimeri poli[3-(6-bromoetil)tiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] [P(T6Br-co-T6TPP)] (**Figura 1**), anch'essi con elevata percentuale di concatenamenti testa-coda, al fine di valutare se la regioregolarità del polimero sia in grado di migliorare l'efficienza fotovoltaica.



**Figura 1.** Polimeri sintetizzati.

Il campione che ha fornito i risultati migliori è stato poi ulteriormente testato eseguendo prove su celle trattate termicamente per tempi diversi, in modo tale da verificare come la

durata del riscaldamento, che incide sull'organizzazione strutturale del materiale, influisca sulle prestazioni ottenibili dalla cella stessa.

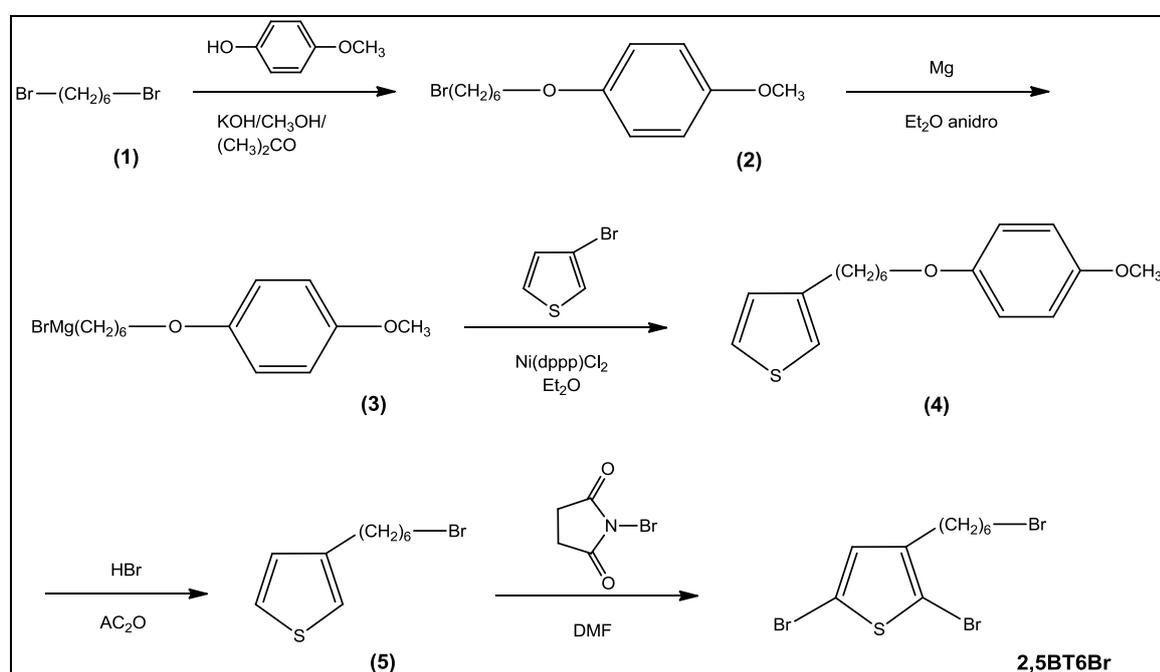
I prodotti polimerici sintetizzati sono stati caratterizzati mediante tecniche spettroscopiche (NMR, FT-IR, UV-Vis), ne sono determinate le proprietà termiche ed i pesi molecolari medi e la relativa distribuzione, mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC).

Le prestazioni delle celle fotovoltaiche realizzate utilizzando i copolimeri prodotti sono state misurate tramite un multimetro Keithley ed un Solar Simulator, che permette di riprodurre l'intero spettro della radiazione solare.

## 2. Preparazione del monomero

Il monomero di partenza per ottenere i prodotti polimerici di interesse è il 2,5-dibromo-3(6-bromoesil)tiofene [2,5BT6Br], la cui sintesi è riportata in **Figura 2**.

I due atomi di bromo presenti in posizione  $\alpha$  dell'anello tiofenico permettono la polimerizzazione regioregolare con concatenamento testa-coda e la presenza dell'atomo di bromo sulla catena alchilica laterale consente di funzionalizzare questo monomero ed il polimero da esso derivante attraverso l'introduzione di sostituenti di varia natura, essendo il bromo un ottimo gruppo uscente.

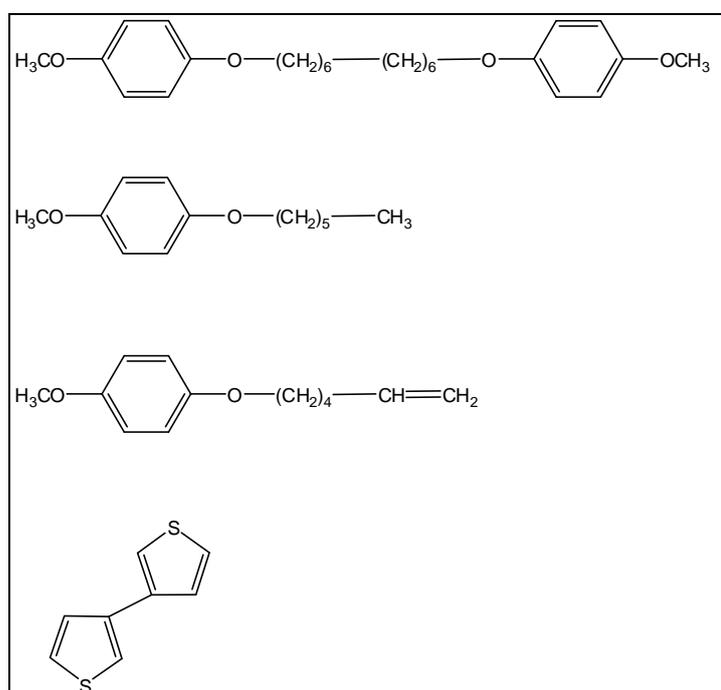


**Figura 2.** Sintesi del monomero 2,5BT6Br.

La sintesi del monomero inizia con la reazione tra il derivato commerciale 1,6-dibromoesano (1) e il p-metossifenolo. La reazione prevede l'introduzione del gruppo p-metossifenolico che funge da protettore al posto di uno dei due atomi di bromo presenti sulla catena alchilica. Essendo possibile la sostituzione di entrambi gli atomi di alogeno, si lavora in eccesso di dibromoalcano (in rapporto molare 2:1), in cui viene sgocciolata lentamente la soluzione di fenato potassico. Il composto ottenuto, 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (2), viene purificato tramite distillazione per eliminare completamente (1), che nei passaggi successivi potrebbe interferire con la formazione del reattivo di Grignard, producendo il bis-reattivo e portando quindi a reazioni parassite non gradite. La protezione da parte del fenato è necessaria per potere realizzare

successivamente sia la formazione del reattivo di Grignard (**3**), sia la reazione di coupling con 3-bromotiofene per dare l'intermedio 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (**4**), e mantenere, attraverso la reazione di deprotezione, la possibilità di ripristinare l'alogeno al termine della catena alchilica laterale.

Entrambe le reazioni di sintesi degli intermedi (**3**) e (**4**) avvengono in condizioni blande, utilizzando etere etilico anidro come solvente. La seconda reazione viene catalizzata con [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>]: anche se il catalizzatore utilizzato è uno dei più efficaci nelle reazioni di coupling eterolitico <sup>[2]</sup>, possono tuttavia formarsi alcuni sottoprodotti, di cui i principali sono quelli riportati in **Figura 3**.



**Figura 3.** Sottoprodotti possibili dalle reazioni per ottenere l'intermedio (**4**).

Questi sottoprodotti si generano per reazione del reattivo di Grignard (**3**) con l'intermedio (**2**), dall'intermedio (**3**) che subisce riduzione ad alcano da parte dell'acqua durante lo spegnimento finale della reazione, dalla reazione di deidroalogenazione dell'intermedio (**2**) e dal coupling del 3-bromotiofene con se stesso.

La fase successiva porta alla formazione dell'intermedio 3-(6-bromoesil)tiofene (**5**) attraverso la deprotezione di (**4**) e l'introduzione, nuovamente, dell'atomo di bromo al termine della catena laterale. Questo passaggio è effettuato in condizioni di reazione più spinte delle reazioni precedenti, attraverso l'utilizzo di acidi alogenidrici, nel caso specifico HBr. E' inoltre necessario l'uso di anidride acetica per allontanare

dall'ambiente di reazione l'acqua, che potrebbe competere con il bromo per la reazione di sostituzione sulla catena alchilica.

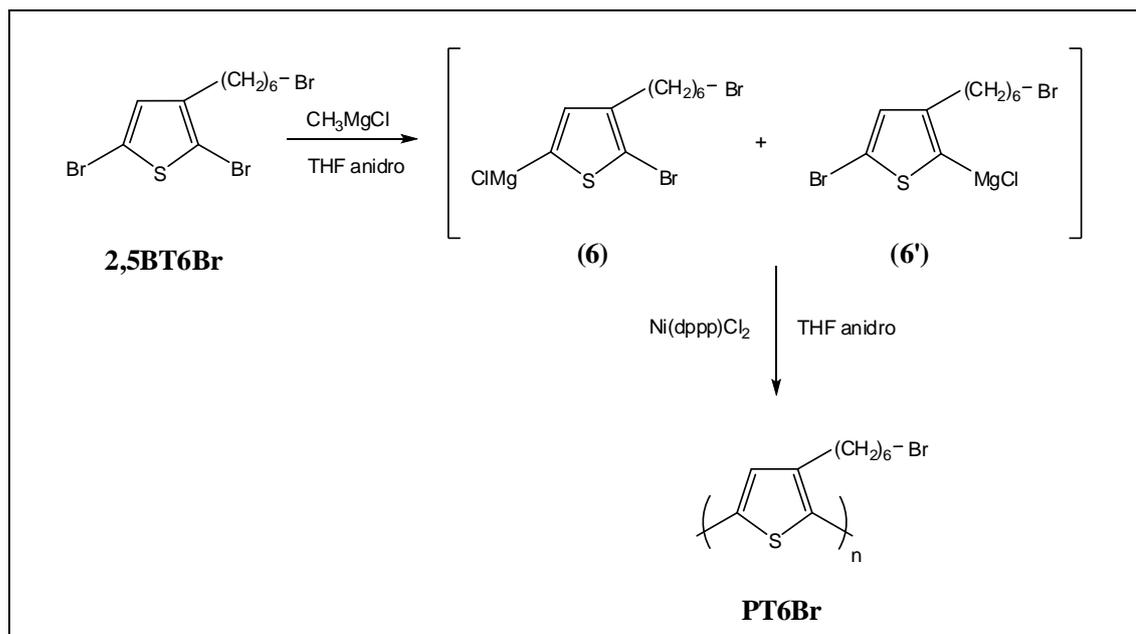
Nell'ultimo passaggio, la sintesi del 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene, avviene facendo reagire (**5**) inizialmente con un quantitativo equimolare di N-bromosuccinimide (NBS), e successivamente aggiungendo un quantitativo di NBS in rapporto 1.5:1, in modo tale che l'eccesso di reagente permetta che tutte le posizioni  $\alpha$  risultino sostituite con l'atomo di bromo. Entrambi gli step di reazione sono condotti in atmosfera inerte e al buio, perché il prodotto desiderato è fotolabile.

Il monomero prodotto è ottenuto con una resa del 74%.

### 3. Preparazione dei polimeri

#### 3.1 Sintesi di PT6Br<sup>[3]</sup>

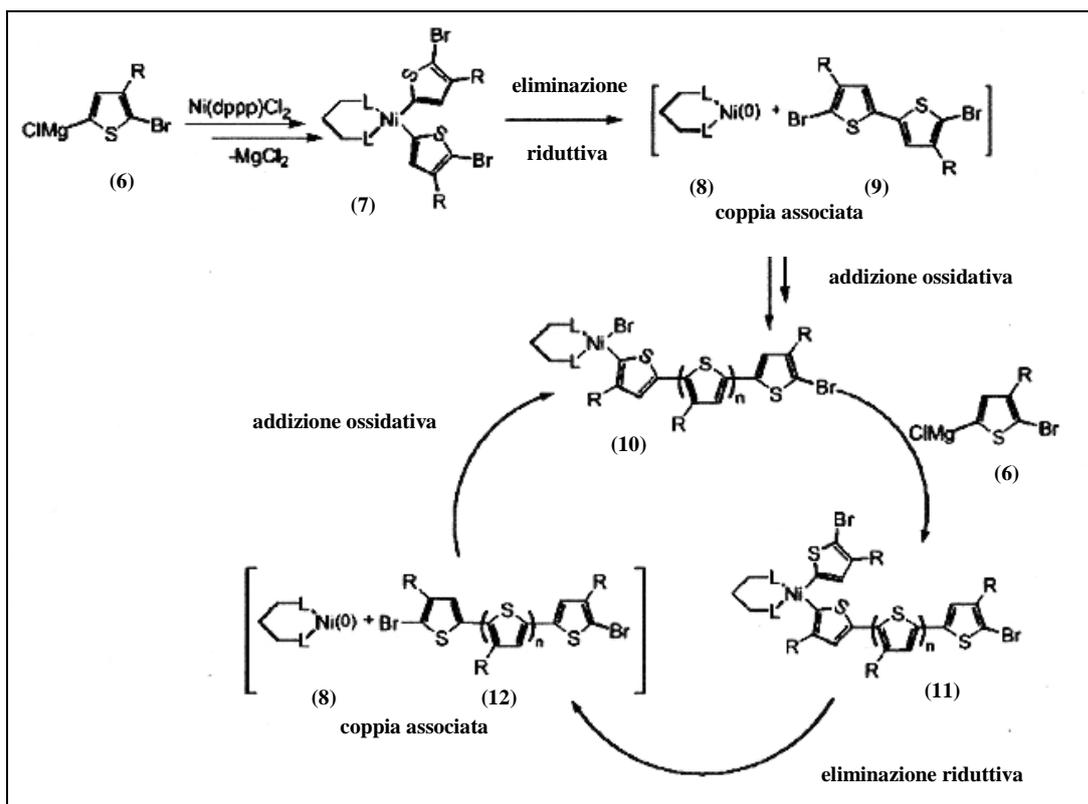
Il politiofene regioregolare è ottenuto attraverso il metodo di sintesi regioregolare definito come metodo GRIM (*GR*ignard *Me*tathesis), che si sviluppa in due passaggi in successione (**Figura 4**).



**Figura 4.** Schema di reazione per la sintesi di PT6Br regioregolare.

Il primo passaggio prevede la formazione del reattivo di Grignard sul monomero 2,5BT6Br per reazione dello stesso con un quantitativo equimolare di metilmagnesio cloruro (CH<sub>3</sub>MgCl) in THF anidro. Questa reazione procede con un moderato grado di regioselettività, privilegiando la formazione dell'isomero (6) rispetto a (6'), con rapporti che variano da 75:25 a 85:15.

Il secondo passaggio della reazione prevede l'aggiunta nell'ambiente di reazione del catalizzatore Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>. Ciò permette l'accrescimento delle catene macromolecolari del polimero attraverso un meccanismo di cross-coupling, un meccanismo 'chain-growth' definito quasi vivente che utilizza solo l'isomero (6) (**Figura 5**).



**Figura 5.** Meccanismo di polimerazione tramite cross-coupling (GRIM).

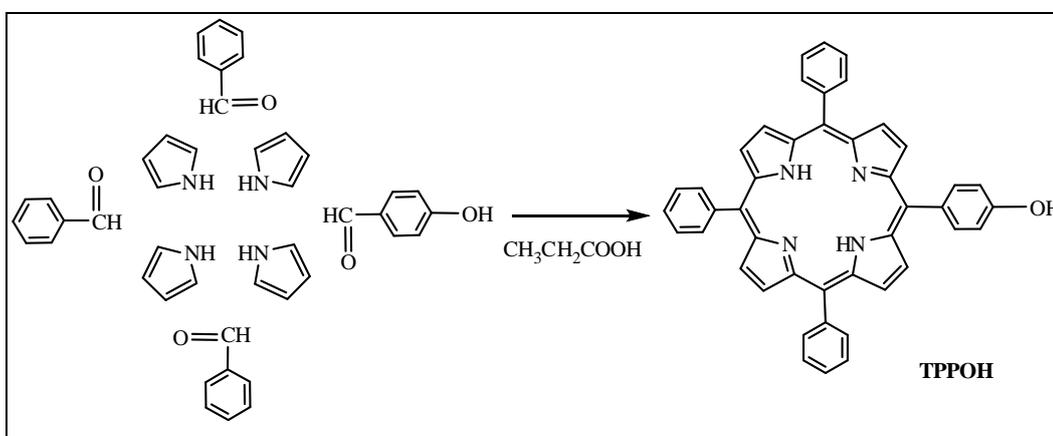
La fase iniziale vede la reazione di due equivalenti di monomero (6) con  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  che funge da iniziatore e determina la generazione di un composto di bis(organo)nicel, dove il monomero è trasferito sul metallo mentre l'alogeno si muove nella direzione opposta. Questo composto, per eliminazione riduttiva, porta alla formazione della coppia associata 5,5'-dibromobitenile (9) (con accoppiamento TT) e  $\text{Ni}^0$  (8). La coppia formata si entra all'interno del ciclo catalitico e subisce addizione ossidativa su  $\text{Ni}^0$ , che genera un composto di organonichel(II) ed eliminazione riduttiva che determina l'accrescimento della catena polimerica per addizione di unità monomeriche. Il polimero regioregolare ottenuto presenta concatenamento HT, a parte nelle zone terminali della catena dove l'accoppiamento è di tipo TT, per via del meccanismo stesso con cui si svolge la sintesi. Attraverso questo tipo di polimerizzazione, il peso molecolare medio del polimero PT6Br potrebbe risultare basso in quanto, durante il meccanismo di reazione, il mezzo in cui essa avviene diventa eterogeneo a causa della formazione di aggregati polimerici insolubili che limitano l'accrescimento della catena macromolecolare.

Il polimero viene ottenuto facendo sgocciolare all'interno della miscela di reazione un non solvente, che ne determina la precipitazione e il frazionamento, dal momento che monomero non reagito e oligomeri restano in soluzione.

### 3.2 Sintesi dei copolimeri P(T6Br-co-T6TPP)

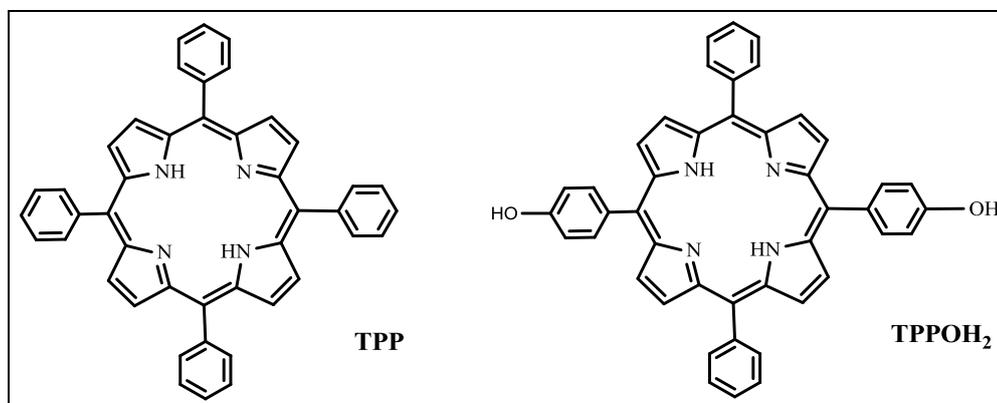
Il polimero regioregolare PT6Br è stato funzionalizzato introducendo 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina [TPPOH] in catena laterale.

Il derivato porfirinico è stato ottenuto per condensazione di quattro unità di pirrolo con tre unità di benzaldeide ed una di 4-idrossi-benzaldeide (**Figura 6**).



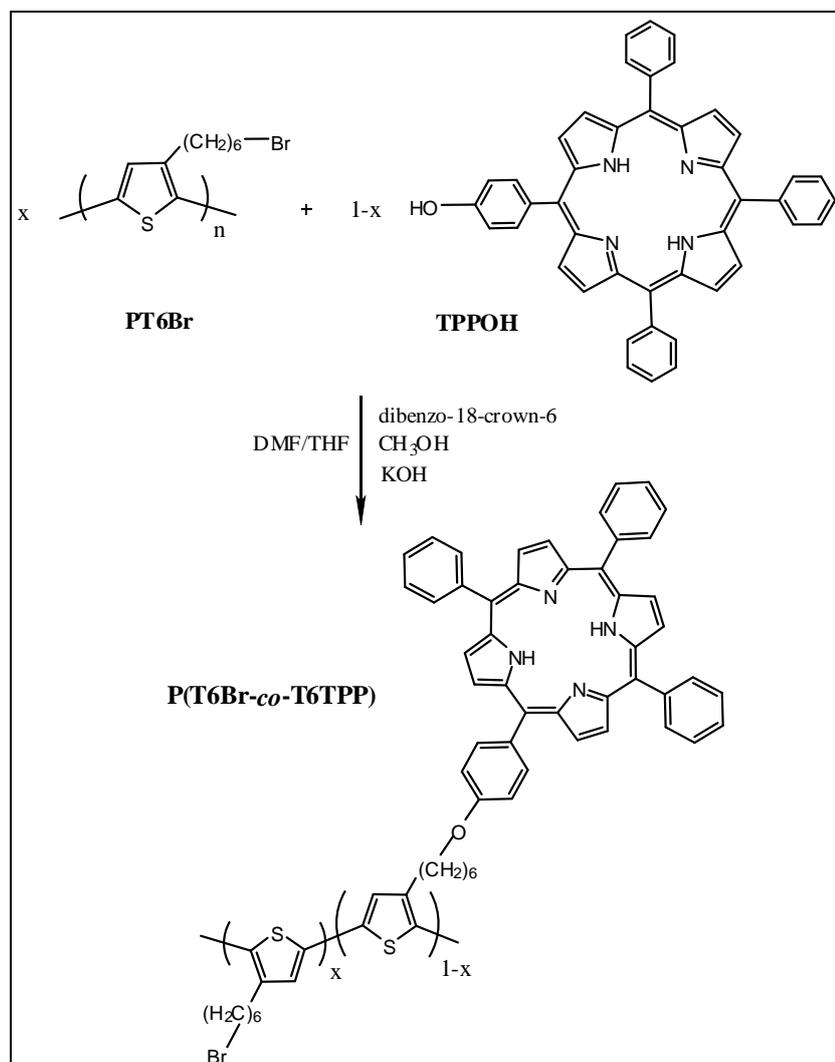
**Figura 6.** Sintesi di TPPOH.

Il prodotto ottenuto deve essere separato dai possibili sottoprodotti della reazione, ovvero la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (**TPP**) ed il derivato ossidrilico disostituito (**TPPOH<sub>2</sub>**) (**Figura 7**). La presenza dei sottoprodotti va ad abbassare notevolmente la resa, che risulta essere del 2,5%.



**Figura 7.** Sottoprodotti dalla reazione per l'ottenimento di TPPOH.

La funzionalizzazione di T6Br è stata eseguita facendo reagire, in un unico passaggio (**Figura 8**), il polimero regioregolare con diverse percentuali di TPPOH che hanno portato ai tre copolimeri, P(T6Br-co-T6TPP)95/5 contenente il 5% in moli di TPPOH, P(T6Br-co-T6TPP)90/10 contenente il 10% in moli di TPPOH e P(T6Br-co-T6TPP)85/15 contenente il 15% in moli di TPPOH.



**Figura 8.** Schema generale per la sintesi di P(T6Br-co-T6TPP).

Il processo di eterificazione è stato effettuato sciogliendo il derivato porfirinico in DMF anidra e aggiungendo una soluzione di KOH, metanolo ed etere corona, in grado di provocare la deprotonazione della porfirina. Dopo la formazione dello ione fenossido (ciò si verifica visivamente con il viraggio del colore della soluzione al verde), si passa al coupling con PT6Br. Tramite l'eterificazione di Williamson<sup>[4]</sup> lo ione fenossido reagisce con l'alogeno alchilico primario presente in catena laterale del polimero regioregolare.

Questa reazione, di tipo S<sub>N</sub>2, porta alla formazione del legame etereo tra il carbonio e l'ossigeno ed all'eliminazione del bromo.

Le rese e le caratteristiche regiostrutturali e ponderali dei polimeri ottenuti sono riportate in **Tabella 1**. I pesi molecolari (M<sub>n</sub>) sono stati determinati mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF, utilizzando come standard campioni di polistirene monodisperso.

Il peso molecolare ottenuto per PT6Br regioregolare risulta inferiore a quello dello stesso polimero non regioregolare ottenuto in precedenza <sup>[1]</sup> (37900), a conferma del fatto che la polimerizzazione GRIM limita l'accrescimento delle macromolecole, a differenza di quanto accade con altri metodi di polimerizzazione (ad esempio polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub>).

Il PM della frazione solubile dei copolimeri risulta leggermente inferiore a quello del polimero di partenza a causa del maggiore ingombro del sostituito porfirinico, che causa insolubilità delle macromolecole con PM più elevato. Di conseguenza la lunghezza media delle catene (DP<sub>n</sub>) di P(T6Br-co-T6TPP) risulta inferiore a quella di PT6Br.

La polidispersità (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) si attesta su valori piuttosto bassi a confermare una buona riuscita del procedimento di frazionamento.

**Tabella 1.** Caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti.

	PT6Br	P(T6Br-co-T6TPP) 95/5	P(T6Br-co-T6TPP) 90/10	P(T6Br-co-T6TPP) 85/15
<b>Resa %<sup>a</sup></b>	57 <sup>a</sup>	78 <sup>b</sup>	81 <sup>b</sup>	81 <sup>b</sup>
<b>M<sub>n</sub><sup>c</sup></b>	20100	13300	16100	16000
<b>M<sub>w</sub><sup>d</sup>/M<sub>n</sub></b>	1.4	1.4	1.2	1.2
<b>DP<sub>n</sub><sup>e</sup></b>	82	49	53	49
<b>% HT<sup>f</sup></b>	91	87	86	78

<sup>a</sup> Calcolata come: (peso di polimero)/(peso del monomero)

<sup>b</sup> Rese di post-funionalizzazione

<sup>c</sup> Peso molecolare medio numerale determinato tramite cromatografia a permeazione di gel (GPC)

<sup>d</sup> Peso molecolare medio ponderale, determinato tramite GPC

<sup>e</sup> Grado di polimerizzazione medio numerale: (M<sub>n</sub>)/(peso dell'unità ripetitiva)

<sup>f</sup> Determinato tramite <sup>1</sup>H-NMR

Per quanto riguarda la regioregolarità, si può osservare che la percentuale di concatenamenti testa-coda (% HT) determinata tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR,

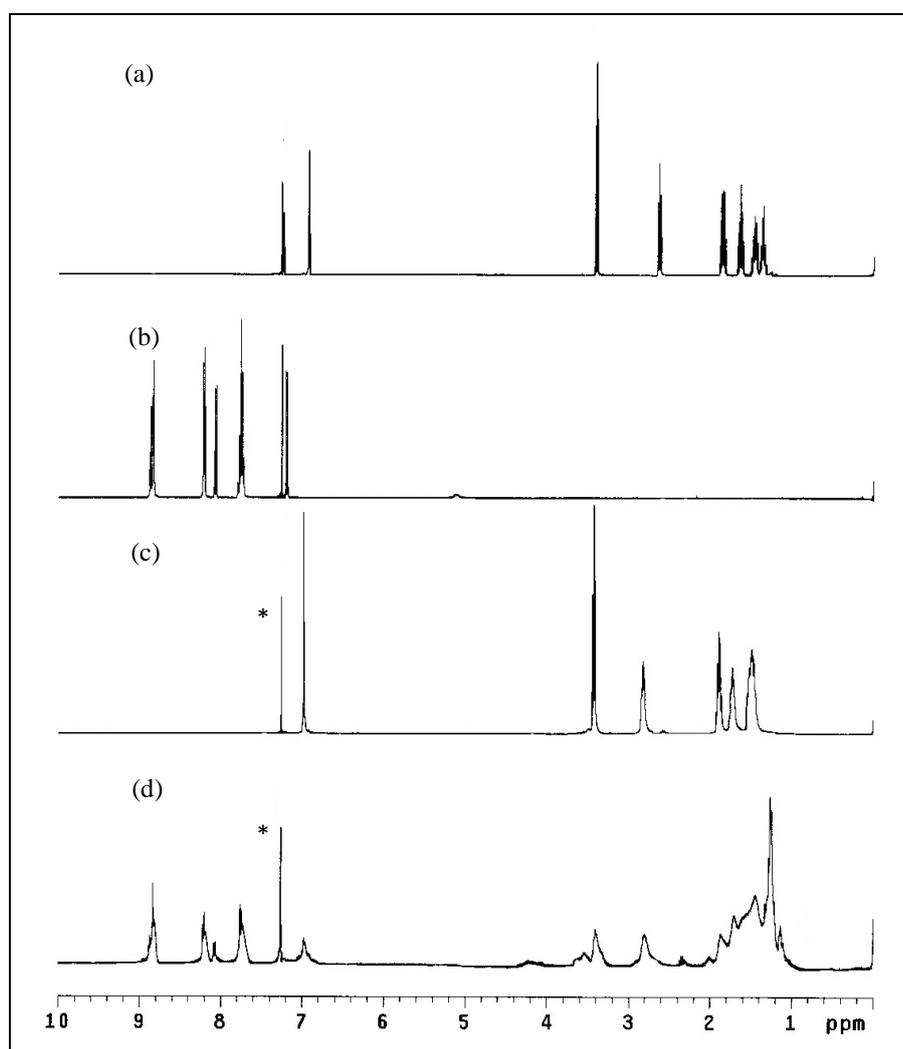
esaminata successivamente, si è rivelata in accordo con i valori ottenuti per i politiofeni alchil-sostituiti polimerizzati con metodi regioregolari. Per quanto riguarda i copolimeri P(T6Br-*co*-T6TPP), la percentuale di concatenamenti HT risulta inferiore in quanto, essendo le catene macromolecolari più corte, risulta maggiormente significativo l'apporto dei terminali di catena accoppiati testa-testa, presenti nella polimerizzazione di tipo GRIM.

## 4. Caratterizzazione di monomeri e polimeri

### 4.1 Spettroscopia $^1\text{H-NMR}$

Mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  è stato possibile confermare le strutture dei prodotti ottenuti, determinare la regioregolarità dei polimeri e valutare la composizione percentuale dei copolimeri.

In **Figura 9** sono riportati gli spettri di T6Br, TPPOH, PT6Br e P(T6Br-*co*-T6TPP)85/15 in  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 9.** Spettri  $^1\text{H-NMR}$  di (a) T6Br, (b) TPPOH, (c) PT6Br, (d) P(T6Br-*co*-T6TPP).  
I segnali indicati con asterisco (\*) sono relativi a  $\text{CDCl}_3$ .

Analizzando gli spettri, si osservano i segnali in accordo con la struttura prevista:

- Spettro di T6Br: nella zona di risonanza dei protoni aromatici sono visibili a 6.93 ppm e 7.24 ppm i multipletti relativi rispettivamente agli idrogeni in 2, 4 e in 5 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 3.40 ppm (t,  $CH_2$ -Br), a 2.64 ppm (t,  $CH_2$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico) e nell'intervallo 1.86-1.36 ppm (multipletto relativo agli altri  $CH_2$  della catena alifatica).
- Spettro di TPPOH: nella zona dei protoni aromatici si osservano i picchi relativi agli idrogeni del pirrolo a 8.83 ppm, quelli in *orto* ai fenili monosostituiti a 8.21 ppm, quelli in *meta* al gruppo fenossi a 8.09 ppm, quelli in *meta* e *para* ai fenili monosostituiti nell'intervallo tra 7.80-7.73 ppm e quelli in *orto* al gruppo fenossi a 7.20 ppm; a 5.11 ppm si osserva il segnale relativo all'idrogeno dell'ossidrile (s, *OH*).
- Spettro di PT6Br: confrontando lo spettro del monomero T6Br con quello del polimero regioregolare, la differenza più significativa riguarda i segnali relativi ai protoni dell'anello tiofenico, ovvero la parte aromatica dello spettro. La scomparsa dei segnali attribuiti agli H in posizione 5 conferma l'avvenuta polimerizzazione nelle posizioni  $\alpha$  dell'anello e l'ottenimento di un polimero ad elevato peso molecolare, come confermato dalla GPC. Una seconda differenza riguarda lo sdoppiamento nello spettro del polimero del segnale relativo ai protoni metilenici in  $\alpha$  all'anello tiofenico. Questo sdoppiamento è dovuto alle diverse possibilità di concatenamento delle unità tiofeniche lungo la catena. Le possibili sequenze configurazionali dimere (diadi) sono tre: la diade relativa all'accoppiamento testa-coda (HT) che dà origine ad un segnale (solitamente il più intenso), mentre le diadi relative agli accoppiamenti irregolari testa-testa (HH) e coda-coda (TT) danno origine ad un altro segnale di minore intensità<sup>[5, 6]</sup>. Nel caso di un polimero regioregolare, il segnale relativo agli accoppiamenti irregolari dovrebbe essere minimizzato in quanto la sintesi regioregolare porta prevalentemente alla formazione di concatenamenti HT, come si può osservare dalla **Figura 9** nella quale la diade HT dà origine al segnale molto intenso a 2.83 ppm, mentre le diadi HH, TT danno origine ad un segnale a 2.59 ppm. Il rapporto tra le aree dei due picchi permette di ricavare la percentuale di difetti presenti sulla catena e quindi di determinare il grado di regioregolarità della catena

polimerica. Questo valore, ricavato per PT6Br, è riportato in **Tabella 1** e, come previsto, conferma l'elevata regolarità di concatenamento del polimero ottenuto.

- Per quanto riguarda i copolimeri (in figura è riportato lo spettro di P(T6Br-co-T6TPP)85/15, rappresentativo anche degli altri due copolimeri) si può osservare la presenza dei segnali aromatici relativi al gruppo porfirinico, la scomparsa del segnale relativo ai protoni dell'ossidrile a 5.11 ppm e la comparsa del segnale a 4.23 ppm relativo ai protoni metilenici in posizione  $\alpha$  del gruppo fenossi legato alla porfirina, tutto ciò a conferma della avvenuta reazione di post funzionalizzazione. E' possibile inoltre verificare la resa della reazione di post funzionalizzazione ovvero la percentuale di unità ripetitive contenenti porfirina effettivamente presenti nel copolimero mettendo in relazione i protoni metilenici in posizione  $\alpha$  al gruppo fenossi legato alla porfirina rispetto a quelli in posizione  $\alpha$  al tiofene presenti in entrambe le unità del copolimero. Per tutti e tre i copolimeri la composizione finale (% in moli) riflette esattamente la composizione dell'alimentazione.

## 4.2 Spettroscopia FT-IR

I prodotti sintetizzati sono stati analizzati mediante spettroscopia FT-IR, su disco di KBr. Gli assorbimenti caratteristici delle sostanze esaminate sono riportati in **Tabella 2**.

Nello spettro del monomero T6Br si osservano due bande a  $3102\text{ cm}^{-1}$  e  $3046\text{ cm}^{-1}$  attribuibili rispettivamente allo stretching dei legami C-H in  $\alpha$  all'anello tiofenico e dei legami C-H in  $\beta$ . Sono inoltre presenti due bande molto intense a  $773$  e  $648\text{ cm}^{-1}$  caratteristiche del bending fuori dal piano dei legami C-H di un tiofene monosostituito.

Analizzando gli spettri di PT6Br, P(T6Br-co-T6TPP)95/5, P(T6Br-co-T6TPP)90/10 e P(T6Br-co-T6TPP)85/15 si nota innanzitutto la scomparsa della banda a  $3102\text{ cm}^{-1}$ , mentre si osservano chiaramente i segnali dello stretching  $\beta$  CH, che cadono rispettivamente a  $3052$ ,  $3058$ ,  $3055$ , e  $3059\text{ cm}^{-1}$ : ciò dimostra che, come atteso, la polimerizzazione ha avuto luogo solo nelle posizioni  $\alpha$  del monomero e sono assenti  $\beta$  coupling. L'avvenuta polimerizzazione è confermata anche dalla comparsa di bande di assorbimento a  $826$ ,  $815$ ,  $816$ ,  $818\text{ cm}^{-1}$ , assegnabili al bending fuori dal piano del C-H di tiofene 2,3,5 trisostituiti <sup>[7, 8]</sup>.

Sia nello spettro del monomero che in quelli dei polimeri tra  $2931$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  troviamo gli stretching antisimmetrico e simmetrico dei  $\text{CH}_2$  del sostituente sull'anello.

**Tabella 2.** Principali assorbimenti IR del monomero e dei polimeri (cm<sup>-1</sup>).

	T6Br	PT6Br	P(T6Br-co-T6TPP) 95/5	P(T6Br-co-T6TPP) 90/10	P(T6Br-co-T6TPP) 85/15
$\nu$ N-H porfirina	---	---	3319	3318	3308
$\nu$ C-H in $\alpha$ tiofene	3102	---	---	---	---
$\nu$ C-H in $\beta$ tiofene	3046	3052	3058	3055	3059
$\nu$ C-H arom. porfirina	---	---	3011	3023	3017
$\nu$ CH <sub>2</sub> antisimm.	2931	2926	2919	2929	2924
$\nu$ CH <sub>2</sub> simmetrico	2855	2853	2851	2854	2853
$\nu$ C=C antisimm.	1536	1510	1598	1598	1604
$\nu$ C=C simmetrico	1460	1456	1463	1462	1462
$\nu$ C-O antisimm.	---	---	1261	1260	1260
$\nu$ C-O simmetrico	---	---	1175	1171	1172
$\gamma$ C-H tiofene 2, 3, 5 trisostituito	---	826	815	816	818
$\gamma$ C-H tiofene monosost.	773, 684	---	---	---	---
$\gamma$ C-H sistema porfirinico	---	---	801, 702	801, 701	800,700
$\nu$ C-Br	634, 559	643, 562	637, 558	645,559	647,560

Infine, negli spettri dei copolimeri, contenenti il derivato della porfirina, risultano molto evidenti le bande a 3319, 3318 e 3308 cm<sup>-1</sup> dovute alla presenza del legame N-H degli anelli pirrolici, le bande a circa 1260 cm<sup>-1</sup> relative allo stretching antisimmetrico

e a circa  $1170\text{ cm}^{-1}$  relative a quello simmetrico del legame C-O-C e le bande tra  $700$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  imputabili alla deformazione dei C-H del sistema porfirinico. Queste bande sono indice del fatto che il processo di post funzionalizzazione per la formazione dei copolimeri ha fornito i prodotti desiderati. Sono inoltre presenti, in tutti i prodotti, gli stretching del legame C-Br.

### 4.3 Analisi termiche TGA e DSC

La caratterizzazione termica del polimero PT6Br e dei copolimeri P(T6Br-co-T6TPP) è stata effettuata mediante analisi termogravimetrica (TGA) attraverso la determinazione della temperatura di decomposizione ( $T_d$ ) e mediante analisi DSC attraverso la determinazione della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 3**.

**Tabella 3.** Temperature di decomposizione ( $T_d$ ), di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di fusione ( $T_f$ ) e di cristallizzazione ( $T_c$ ) dei polimeri sintetizzati.

	PT6Br	P(T6Br-co-T6TPP) 95/5	P(T6Br-co-T6TPP) 90/10	P(T6Br-co-T6TPP) 85/15
$T_d$ [°C]	330	329	318	319
$T_g$ [°C]	55	46	47	66
$T_f$ [°C]	155	-	-	-
$T_c$ [°C]	110	-	-	-

Le curve termogravimetriche (**Figura 10**) sono state ottenute riscaldando i campioni in azoto fra  $20$  e  $900\text{ °C}$  alla velocità di riscaldamento di  $20\text{ °C/min}$ .

Il polimero PT6Br mostra resistenza al calore fino a  $330\text{ °C}$ , temperatura alla quale inizia a decomporsi. Come si può notare osservando il termogramma, la perdita di peso avviene in tre momenti, poiché prima della degradazione della catena polimerica ha luogo la decomposizione della catena laterale. La prima perdita di peso potrebbe corrispondere alla perdita di HBr, oppure al distacco della parte terminale della catena laterale ( $-\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), con formazione di un sistema stabile per poco, fino a  $450\text{ °C}$ , temperatura alla quale si ha perdita totale della catena laterale. Nell'ultimo intervallo da circa  $500\text{ °C}$  a  $900\text{ °C}$  si ha la decomposizione graduale dello scheletro politiofenico. Un andamento simile, con perdita graduale della catena laterale, viene

riscontrato per i copolimeri, P(T6Br-co-T6TPP)95/5 P(T6Br-co-T6TPP)90/10, P(T6Br-co-T6TPP)85/15 i quali mostrano una resistenza al calore che tende a diminuire rispetto al polimero bromurato all'aumentare del grado di sostituzione col sistema porfirinico delle strutture esaminate.

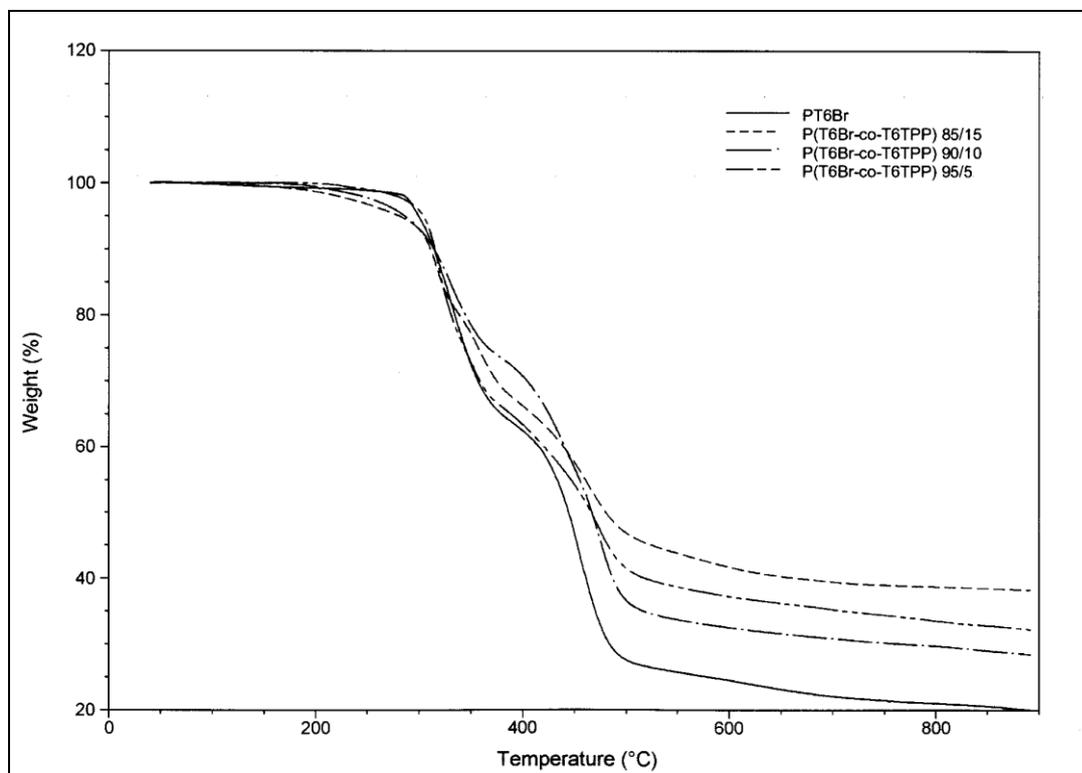
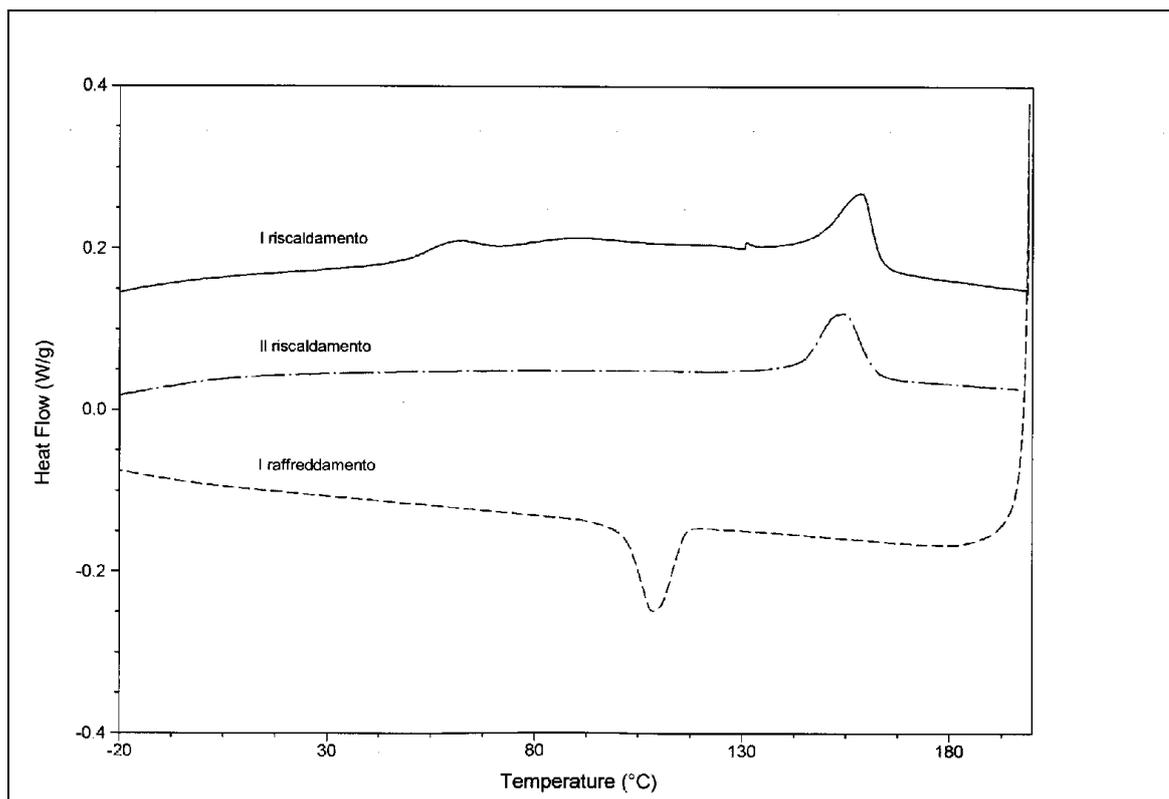


Figura 10. Termogramma dei polimeri sintetizzati.

Le misure DSC, effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra -50 e 200°C alla velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min in azoto, mostrano una transizione termica del secondo ordine attribuibile ad una transizione vetrosa per PT6Br, P(T6Br-co-T6TPP)95/5, P(T6Br-co-T6TPP)90/10, P(T6Br-co-T6TPP)85/15 come riportato in **Tabella 3**.

Il valore più elevato riscontrato per P(T6Br-co-T6TPP)85/15 rispetto agli altri copolimeri può essere attribuito alla presenza di interazioni tra gli anelli porfirinici in catena laterale che riducono la mobilità della macromolecola.



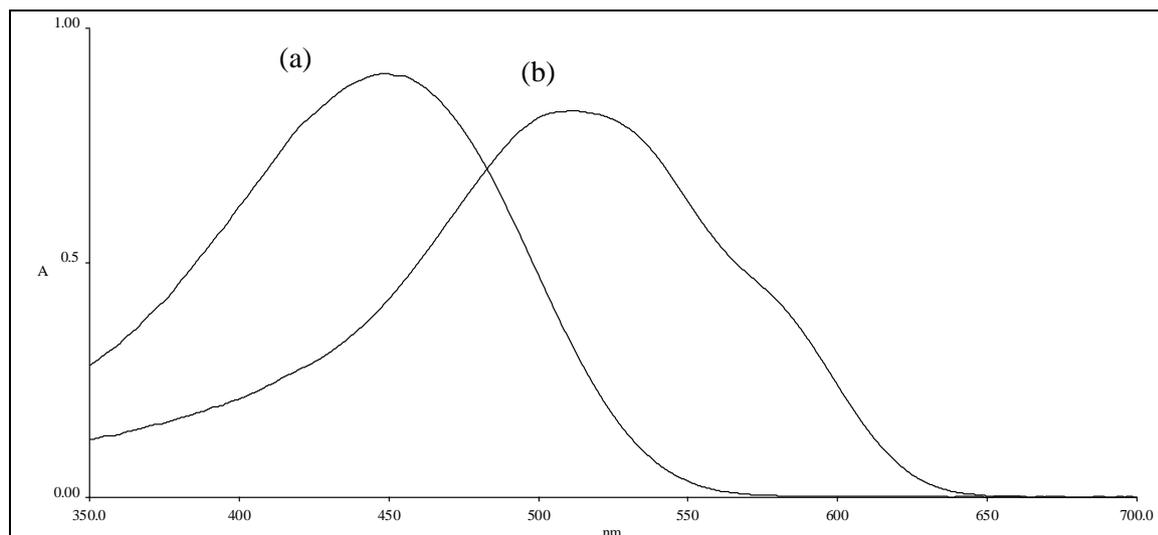
**Figura 11.** Curve DSC di PT6Br.

Per PT6Br si osserva inoltre un picco endotermico di fusione cristallina a 155 °C e uno esotermico di cristallizzazione a 110 °C. Questi dati sono in accordo con la struttura maggiormente ordinata del polimero regioregolare il quale ha la capacità di fondere e di riorganizzarsi nuovamente in strutture dotate di maggiore ordine e cristallinità.

Non si è osservato invece alcun picco di fusione per i copolimeri in accordo con la presenza di sistemi porfirinici in catena laterale che limitano l'organizzazione delle catene stesse in strutture solo parzialmente cristalline, con un ordine a corto raggio.

#### 4.4 Caratterizzazione UV-Vis

Attraverso la caratterizzazione spettroscopica UV-Vis sono state studiate, in soluzione di cloroformio nella zona spettrale 350-700 nm, le proprietà solvatochromiche del polimero PT6Br e dei copolimeri P(T6Br-co-PT6TPP), esaminandone il comportamento in miscela solvente/non solvente. Nelle **Figure 12** e **13** sono riportati gli spettri che illustrano l'effetto solvatochromico rispettivamente sul polimero PT6Br e sul copolimero P(T6Br-co-T6TPP)85/15 impiegando CHCl<sub>3</sub> come solvente e CH<sub>3</sub>OH come non solvente.



**Figura 12.** Spettri UV-Vis di PT6Br in  $\text{CHCl}_3$  (a) e in miscela di  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  1:2 (b).

Il polimero PT6Br (**Figura 12**) in  $\text{CHCl}_3$  presenta una larga banda di assorbimento dovuta alla transizione  $\pi-\pi^*$  tipica dei sistemi tiofenici coniugati. L'aggiunta di metanolo determina lo shift batocromico del massimo di assorbimento da una lunghezza d'onda tipica di un sistema polimerico ad elevata solvatazione e a basso ordine (447 nm) a quella corrispondente ad un conformero meno solvatato, più coplanare e quindi con una più estesa coniugazione (511 nm).

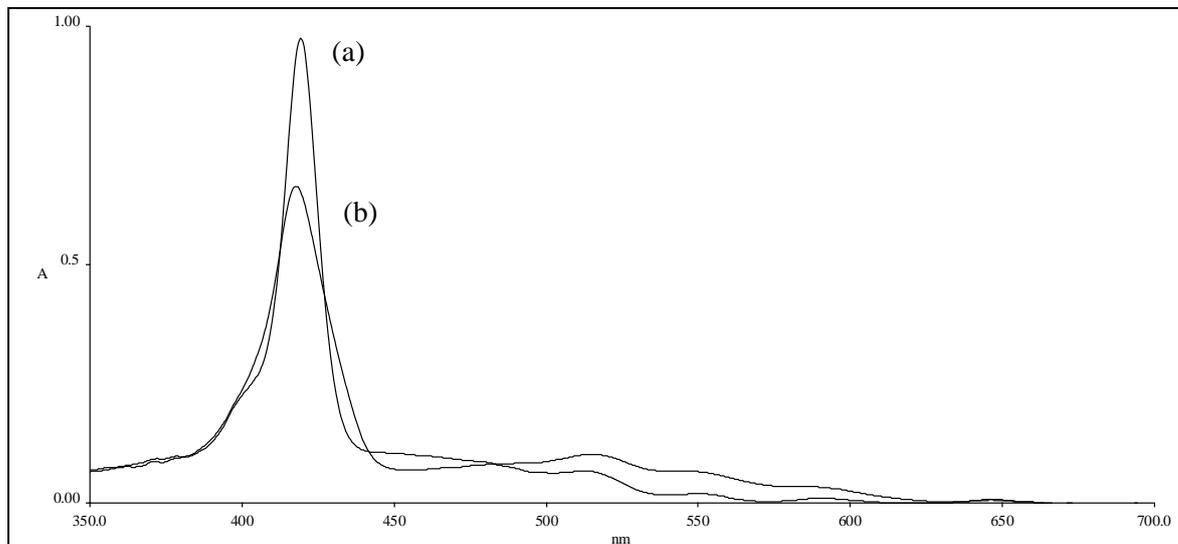
Si evidenzia la comparsa, nello spettro, di strutturazione ovvero di una spalla a ~ 550 nm che può essere attribuita a transizioni elettroniche associate a vibrazioni di stretching dei doppi legami C=C degli anelli tiofenici (bande vibroniche). La comparsa di questa banda è generalmente correlata alla presenza, in soluzione, di stati di ordine ben definiti cioè di cromofori con un ristretto intervallo di lunghezza media di coniugazione.

L'*energy gap* tra gli orbitali HOMO e LUMO diminuisce con l'aumentare dell'estensione della coniugazione e in questo caso tende a diminuire per la presenza di non solvente. Ciò è dovuto al fatto che le molecole di non solvente desolvatano lo scheletro polimerico rendendo le macromolecole libere di riassetarsi conformazionalmente per raggiungere stati a minor energia interna.

Il copolimero P(T6Br-co-T6TPP)85/15 (**Figura 13**), rappresentativo di tutti i copolimeri preparati, mostra in cloroformio una *Soret Band* centrata a 418 nm e quattro bande *Q* rispettivamente a 515, 555, 590 e 646 nm.

L'aggiunta di metanolo alla soluzione in  $\text{CHCl}_3$  comporta variazioni nello spettro di assorbimento evidenziate dalla diminuzione dell'intensità della banda a 418 nm che

diminuisce mentre si allarga l'ampiezza dell'assorbimento, fatto attribuibile alla presenza di strutture polimeriche dotate di un più alto grado di coniugazione.



**Figura 13.** Spettri UV-Vis di P(T6Br-co-T6TPP)85/15 in  $\text{CHCl}_3$  (a) e in miscela di  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  1:2 (b).

Le bande *Q* non risultano molto pronunciate a causa del basso contenuto di porfirina (5, 10, 15 % molare) rispetto alle unità alchil-tiofeniche, ciononostante in soluzione di cattivo solvente mostrano una leggera intensificazione. La presenza di queste bande favorisce l'assorbimento della luce solare in quanto il loro massimo di assorbimento cade nel range di massima intensità di emissione dello spettro della radiazione solare [9].

## 5. Ottimizzazione di un dispositivo fotovoltaico

La caratterizzazione dei dispositivi fotovoltaici contenenti i copolimeri sintetizzati è stata effettuata con lo scopo di identificare la composizione in grado di fornire le performances migliori.

Lo studio si è articolato in più fasi:

- Valutazione preliminare delle prestazioni delle celle preparate con i copolimeri P(T6Br-co-T6TPP)95/5, P(T6Br-co-T6TPP)90/10 e P(T6Br-co-T6TPP)85/15 per l'identificazione della miscela fotoattiva maggiormente performante.
- Test di determinazione dei tempi di annealing ottimali per la cella preparata con la blend che ha fornito i risultati migliori.
- Ottimizzazione della concentrazione e della composizione della blend e relativi test di efficienza.

Per tutte le prove effettuate sono stati misurati i seguenti parametri: *I<sub>sc</sub>*, *V<sub>oc</sub>*, efficienza e *Fill Factor*.

La prima prova è stata effettuata testando le celle solari preparate con i tre copolimeri sintetizzati + PCBM (1:1 m/m, 0.015 M) e trattate termicamente per 15 minuti (tempo standard). L'area attiva del dispositivo, considerando solo la superficie ricoperta di alluminio, è stata calcolata in 1 cm<sup>2</sup>. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 4**.

**Tabella 4.** Parametri caratteristici delle celle preparate con i copolimeri sintetizzati.

Blend	Tempo annealing (min)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	Efficienza (%)	FF (%)
P(T6Br-co-T6TPP)95/5 + PCBM	15	0.150	0.33	0.0117	23.38
P(T6Br-co-T6TPP)90/10 + PCBM	15	0.293	0.50	0.0279	19.08
P(T6Br-co-T6TPP)85/15 + PCBM	15	0.884	0.57	0.137	27.15

Dalla tabella è possibile notare come il copolimero P(T6Br-co-T6TPP)85/15, che mostra un'efficienza più elevata, presenti una maggiore quantità di porfirina legata

covalentemente in catena laterale. Essa è in grado di migliorare il trasporto delle lacune verso il PEDOT:PSS.

L'efficienza di questa cella, ottenute con blend di copolimero regioregolare, è maggiore rispetto a quella ottenuta con miscele fotoattive preparate con polimeri non regioregolari <sup>[1]</sup> in quanto la regioregolarità agisce favorevolmente sul trasporto di carica elettrica.

Successivamente sono state esaminate celle preparate con la blend composta da P(T6Br-co-T6TPP)85/15 e PCBM, dopo trattamento termico a tempi diversi. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 5**.

**Tabella 5.** Parametri delle celle preparate con P(T6Br-co-T6TPP)85/15 + PCBM a diversi tempi di annealing termico.

Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
0	0.346	0.29	0.027	26.73
15	0.637	0.33	0.061	28.72
30	0.615	0.47	0.067	27.07
45	0.729	0.50	0.115	31.50
60	0.430	0.50	0.059	27.71

Come si può osservare, i risultati migliori sono quelli ottenuti a tempi di annealing intermedi ovvero 15, 30, 45 minuti. Questo risultato è in accordo con il fatto che, senza trattamento termico, le strutture macromolecolari non sono in grado di organizzarsi in maniera più ordinata e quindi di migliorare la morfologia della blend stessa.

Studi svolti <sup>[10]</sup> hanno dimostrato che films di blend fotoattiva sottoposti a trattamento termico risultano più omogenei, levigati e presentano fasi ordinate con forti interazioni intercatena. Per questi motivi, sono in grado di trasportare meglio la carica elettrica che altrimenti rimarrebbe intrappolata all'interno di difetti nella struttura.

Nel caso di trattamenti termici troppo prolungati, come per esempio 60 minuti, si osserva sia un calo della corrente di cortocircuito che della tensione di circuito aperto, dovuti probabilmente alla degradazione dei contatti a causa dell'eccesso di solvente o di acqua inevitabilmente presenti quando si tratta di dispositivi preparati in laboratorio <sup>[11]</sup>.

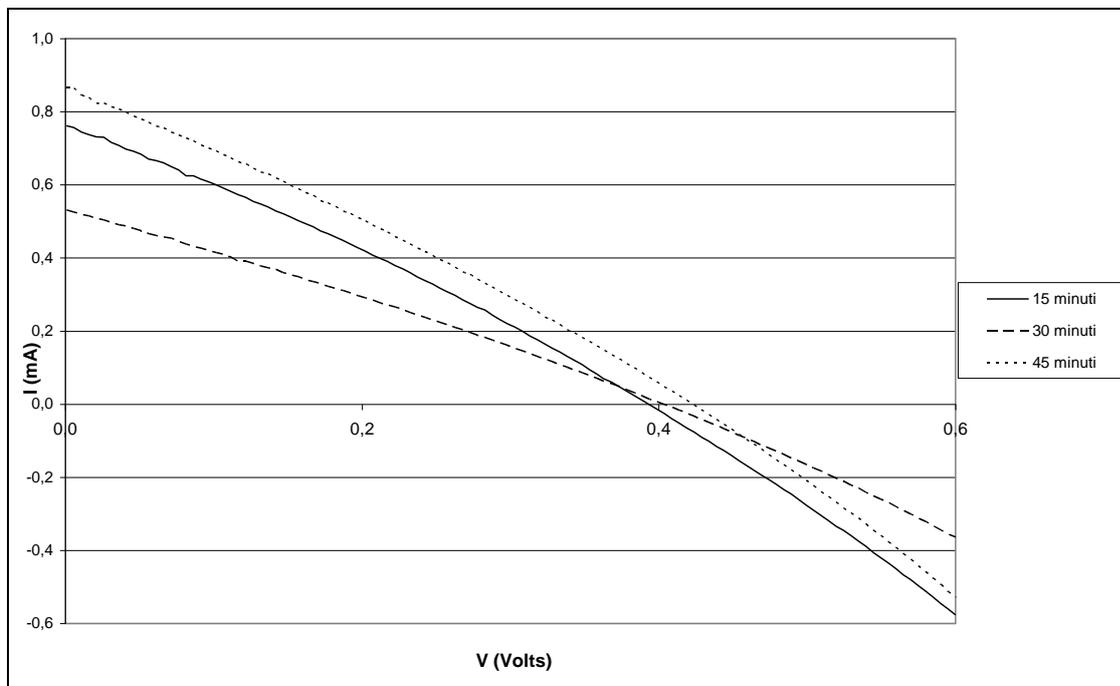
Infine, il comportamento di P(T6Br-co-T6TPP)85/15 è stato esaminato preparando una blend addizionata di un agente filmante, eseguendo l'annealing per i tempi stabiliti nella prova precedente. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 6**.

**Tabella 6.** Parametri delle celle contenente P(T6Br-co-T6TPP)85/15 + PCBM + agente filmante a diversi tempi di annealing termico.

Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
15	0.765	0.47	0.0993	27.38
30	0.639	0.40	0.0702	27.55
45	0.865	0.44	0.102	28.23

L'agente filmante viene inserito con lo scopo di favorire la formazione di un film più omogeneo ma ha lo svantaggio di ridurre l'efficienza del dispositivo. Come si osserva dalla **Tabella 6**, il risultato migliore riguarda la cella sottoposta a trattamento termico di 45 minuti; l'efficienza del dispositivo però risulta leggermente inferiore rispetto a quella preparata senza agente filmante (vedere **Tabella 5**).

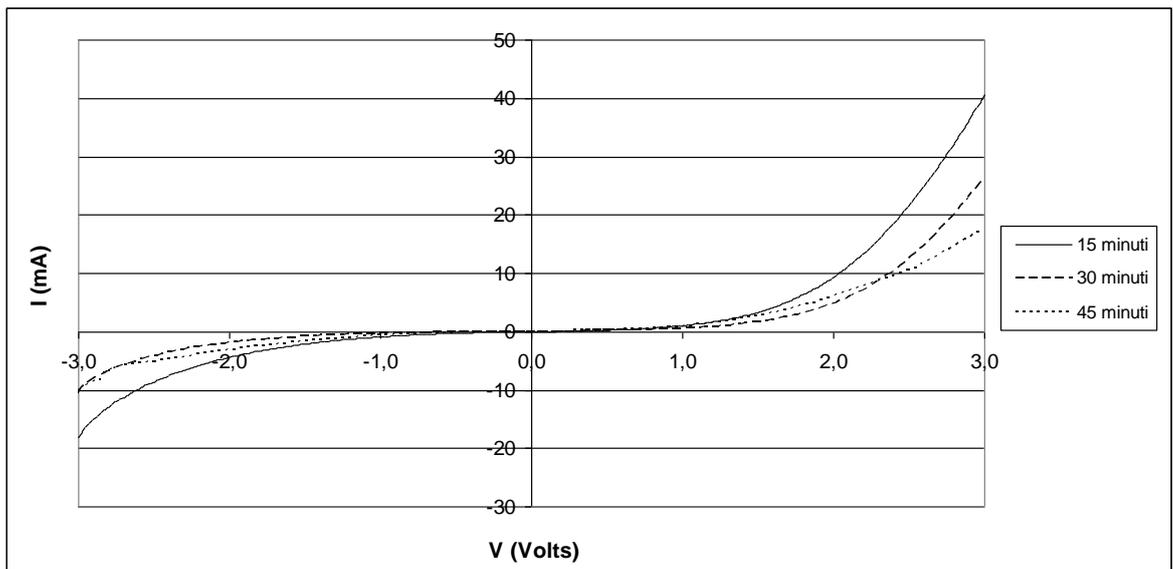
Di seguito vengono riportati i grafici corrente-tensione al buio e sotto esposizione al Solar Simulator relativi all'ultima prova effettuata.



**Figura 14.** Curva corrente-tensione sotto esposizione al Solar Simulator AM 1.5G.

Il comportamento del dispositivo all'esposizione luminosa AM 1,5G (intensità di 100mW/cm<sup>2</sup>) con Solar Simulator (**Figura 14**) mette in evidenza che la maggiore intensità di corrente di corto circuito ( $I_{sc}$ ) è quella della cella sottoposta a trattamento termico di 45 minuti ed è pari a 0,86 mA che corrispondono a 0,86 mA/cm<sup>2</sup>.

Analizzando al buio i dispositivi preparati, si ha un andamento della curva corrente-tensione (**Figura 15**) tipico di un diodo non ideale, che presenta conduzione sia a voltaggio diretto che inverso. Dal grafico è possibile notare come si inneschi l'effetto cascata quando vengono applicate delle differenze di potenziale superiori a 1 V.



**Figura 15.** Curva corrente-tensione al buio.

## 6. Conclusioni

- Sono stati sintetizzati e caratterizzati i derivati di partenza per la preparazione dei copolimeri oggetto di studio: il monomero  $\omega$ -bromoalchiltiofenico **T6Br** e la monoidrossitetrafenilporfirina **TPPOH**.
- A partire da T6Br, è stato sintetizzato attraverso un metodo di sintesi regioregolare il polimero **PT6Br** utilizzato per ottenere tre copolimeri porfirinici **P(T6Br-co-T6TPP)**, anch'essi con elevata regolarità di concatenamento, attraverso un meccanismo di post-funzionalizzazione con TPPOH in diverse percentuali.
- L'analisi strutturale ha confermato per il monomero e i polimeri la struttura prevista. I polimeri ottenuti presentano elevata percentuale di concatenamenti testa-coda, buoni pesi molecolari e bassa polidispersità come confermato dall'analisi GPC.
- L'analisi termica mostra picchi di fusione cristallina per PT6Br in accordo con la struttura ordinata dovuta alla regioregolarità, mentre i copolimeri presentano carattere amorfo a causa della presenza di sistemi porfirinici in catena laterale che limitano l'organizzazione delle catene macromolecolari.
- Le indagini spettroscopiche UV-Vis evidenziano per PT6Br la presenza di un effetto solvatocromico attribuibile alla formazione di aggregati dotati di una maggiore estensione di coniugazione, rispetto allo stato completamente solvatato presente in soluzione di buon solvente. Infatti, per aggiunta di un cattivo solvente (metanolo) alla soluzione in cloroformio, si nota un evidente spostamento batocromico del massimo di assorbimento relativo alla transizione elettronica  $\pi-\pi^*$ . L'aggiunta di metanolo alla soluzione cloroformica dei copolimeri causa variazione nello spettro evidenziata dalla diminuzione di intensità della Soret band e dal suo allargamento, dovuto alla presenza di strutture più coniugate.
- Sono state effettuate prove di preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici impiegando i copolimeri P(T6Br-co-T6TPP) a varia composizione per valutare il loro utilizzo come materiali per celle solari organiche. Si è

esaminata la differenza di proprietà tra le celle preparate con con diversa percentuale di porfirina legata e con differenti tempi di annealing. Si è anche verificato l'effetto di un agente filmante inserito nella blend.

Come atteso, la regioregolarità dei derivati polimerici migliora l'efficienza dei dispositivi.

I risultati sono incoraggianti, anche se appare evidente che i dispositivi fotovoltaici in esame richiedono una ulteriore ottimizzazione della metodica di preparazione della cella.

## BIBLIOGRAFIA RISULTATI E DISCUSSIONE

1. M. Liberatori, Polialchiltiofeni contenenti derivati porfirinici per applicazioni in celle solari polimeriche, Tesi di Laurea Magistrale, Anno Accademico 2010/2011.
2. M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, Phosphine-Nikel Complex Catalyzed Cross-coupling of Grignard Reagents with Aryl and Alkenyl Halide: 1,2-dibutylbenzene, *Organic Syntheses*, 1988, *Coll. Vol.* **6**, 407.
3. M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, Experimental Evidence for the Quasi-“Living” Nature of the Grignard Metathesis Method for the Synthesis of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes), *Macromolecules*, 2005, **38**, 8649.
4. M. Schaferling, P. Bauerle, Porphyrin-functionalized oligo- and polythiophenes, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1132.
5. P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, Ester-functionalized poly(3-alkylthienylene)s: substituent effects on the polymerization with FeCl<sub>3</sub>, *Synth. Met.*, 1995, **75**, 141.
6. M. Sato, H. Morii, Nuclear magnetic resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene), *Macromolecules*, 1991, **24**, 1196-1200.
7. T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 233.
8. S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, Novel organosynthetic routes to polythiophene and its derivatives, *Synth. Met.*, 1988, **26**, 267.
9. N. Xiang, Y. Liu, W. Zhou, H. Huang, X. Guo, Z. Tan, B. Zhao, P. Shen, S. Tan, Synthesis and characterization of porphyrin-terthiophene and oligothiophene  $\pi$ -conjugated copolymers for polymer solar cells, *European Polymer Journal*, 2010, **46**, 1084.
10. X. Huang, C. Zhu, S. Zhang, W. Li, Y. Guo, X. Zhan, Y. Liu, Z. Bo, Porphyrin-Dithienothiophene  $\pi$ -Conjugated Copolymers: Synthesis and Their Applications in Field-Effect Transistors and Solar Cells, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6895.
11. S. Rait, S. Kashyap, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur, S. K. Sengupta, J. Kumar, Improving power conversion efficiency in polythiophene/fullerene-based bulk heterojunction solar cells, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 2007, **91**, 757.



## **PARTE SPERIMENTALE**



## 1. Caratterizzazione dei prodotti

- Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  sono stati registrati a temperatura ambiente con spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ . I chemical shifts ( $\delta$ ) sono stati riportati in ppm utilizzando come riferimento interno il tetrametilsilano (TMS).
- Gli spettri IR sono stati registrati tramite spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One, supportando i prodotti disciolti in cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ) su dischi di bromuro di potassio (KBr).
- Gli spettri UV-Vis dei polimeri e dei copolimeri sono stati registrati con spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19, nella regione 350-700 nm, in soluzioni di  $\text{CHCl}_3$  circa  $10^{-6}$  M e in miscele con diversi rapporti  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ , impiegando celle di quarzo di 1 cm.
- La cromatografia per permeazione su gel (GPC) è stata utilizzata per determinare i pesi molecolari dei prodotti polimerici e dei copolimeri, disciolti in soluzione di THF utilizzando una pompa HPLC Lab Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, colonne Phenomenex Phenogel Mixed 5  $\mu$  MXM e MXL ed un rivelatore UV-Vis Linear Instrument UVIS-200, operante a 254 nm. La curva di calibrazione è stata ottenuta utilizzando campioni di polistirene standard monodispersi.
- L'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) è stata realizzata utilizzando un calorimetro TA Instrument Q2000, tramite un programma di temperatura diviso in due riscaldamenti e due raffreddamenti consecutivi di 10  $^\circ\text{C}$  /minuto in azoto.
- L'analisi termogravimetrica è stata realizzata con termobilancia TA Instrument Q50, con riscaldamento a 20  $^\circ\text{C}$ /minuto in azoto.

- Il punto di fusione è stato determinato attraverso l'utilizzo di apparato Electrothermal.
- La deposizione del catodo di alluminio è stata fatta con l'ausilio di apparecchiatura per spin coating Edward Coating System E306A, raggiungendo pressioni di  $10^{-6}$  millibar.
- Il multimetro Keithley 2400 è stato utilizzato per valutare le performances delle celle realizzate.

## 2. Solventi e reagenti utilizzati

### **Tetraidrofurano (THF)**

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato lasciato alcune ore in una beuta con idrossido di potassio (KOH), anidrificato con  $\text{Na}^{(0)}$  per alcune ore sotto agitazione in atmosfera inerte e se ne è verificata l'anidricità con benzofenone, data dalla comparsa di colorazione blu. E' stato distillato in atmosfera di azoto e conservato anidro.

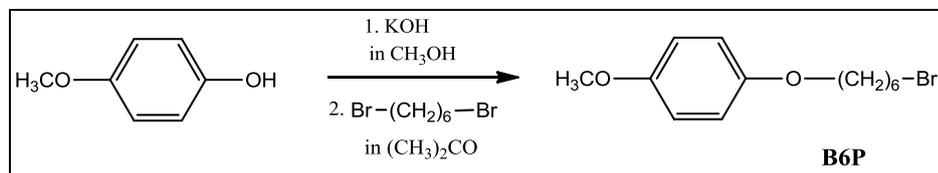
### **Etere etilico**

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato anidrificato con  $\text{Na}^{(0)}$  per alcune ore sotto agitazione in atmosfera inerte e se ne è verificata l'anidricità con benzofenone, data dalla comparsa di colorazione blu. E' stato distillato in atmosfera di azoto e conservato anidro.

I solventi ed i reagenti impiegati sono prodotti commerciali, utilizzati senza ulteriori purificazioni.

### 3. Preparazione del monomero 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] <sup>[1]</sup>

#### 3.1 Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano [B6P]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
<i>p</i> -metossi fenolo	0,3998	124	49,64 g
1,6 dibromoesano	0,8197	244	126 ml
CH <sub>3</sub> OH	\\	\\	80 ml
KOH	0,5761	56	32,32 g
Acetone	\\	\\	160 ml

In una beuta si prepara una soluzione di *p*-metossifenolo e di KOH in CH<sub>3</sub>OH, che viene addizionata, goccia a goccia, in 90 minuti, a 1,6-dibromoesano (B6B) in acetone. Al termine dello sgocciolamento si porta a riflusso per un'ora.

Si riporta la soluzione a temperatura ambiente e si filtra su buckner il solido precipitato, lavando con acetone.

Si recupera la soluzione madre che è portata a secco a pressione ridotta. Si riprende con 1000 ml di etere etilico, si filtra su filtro a pieghe e si tratta la soluzione con NaOH al 2% e con H<sub>2</sub>O distillata fino a neutralità.

Si anidrifica con MgSO<sub>4</sub>, si filtra su filtro a pieghe e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo di reazione ottenuto viene distillato al Claisen (riempimento colonna con anelli Rashing 8 mm), P = 0,5 bar, T = 72°-74° C per eliminare il B6B residuo. Si cristallizza il residuo solido ripreso in etere di petrolio, previo trattamento con SiO<sub>2</sub> all'ebollizione.

Si verifica la presenza del prodotto desiderato tramite analisi TLC in SiO<sub>2</sub>/n-eptano:etere etilico in rapporto 9:1.

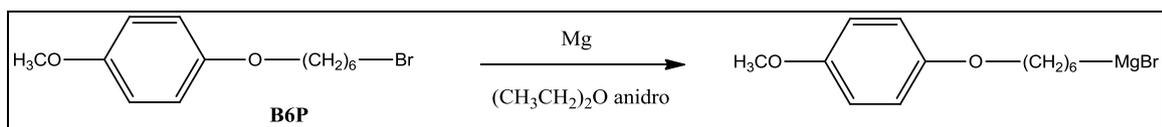
Si ottengono 68,91 g (0,2399 mol) di B6P puro, con una resa del 60 %.

- M.P.: 56,9 °C – 57,5 °C

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 6,83 (s, 4H anello aromatico); 3,91 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello tiofenico); 3,77 (s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ); 3,42 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ); 1,89-1,50 (m, 8H).

### 3.2 Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]

#### Primo step: preparazione del reattivo di Grignard

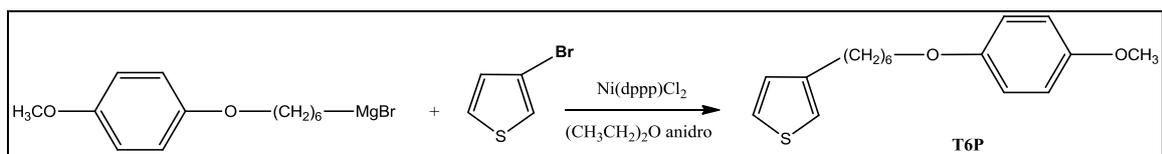


Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
B6P	0,0696	288	20,0 g
Mg metallico	0,0720	24	1,75 g
$\text{Et}_2\text{O}$ anidro	\\	\\	150 ml

In un pallone a tre colli si pongono B6P e magnesio metallico, dopo una serie di cicli di vuoto-azoto, successivamente, si fa sgocciolare per 15 minuti, sotto agitazione ed in atmosfera di azoto, etere etilico anidro. Si lascia a riflusso per 5 ore.

Si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si trasferisce la soluzione eterea del reattivo di Grignard preparato tramite canula nell'imbutto sgocciolatore di un secondo reattore.

#### Secondo step: reazione di coupling



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
3-bromotiofene	0,059	163	5,7 ml
$\text{Ni(dppp)Cl}_2$	$1,044 \times 10^{-4}$	542,1	0,0566 g

Si fa sgocciolare lentamente il reattivo di Grignard in un pallone a tre colli contenente 3-bromotiofene e il catalizzatore  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ , verificando che la temperatura si mantenga sempre inferiore a  $-10^\circ\text{C}$ .

Si porta a riflusso e si lascia reagire per 16 ore in atmosfera inerte e sotto agitazione.

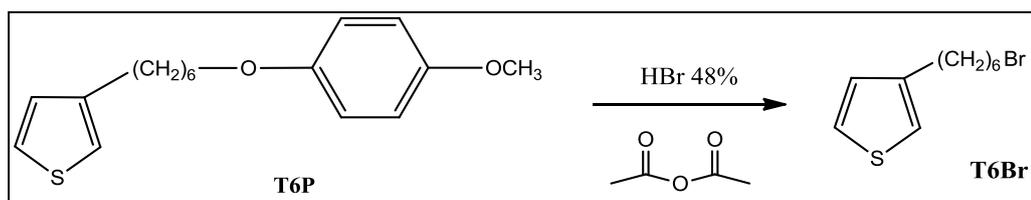
Si lascia raffreddare a temperatura ambiente, si versa la miscela di reazione in 300 ml di HCl al 2%, si lascia in agitazione per 20 minuti e successivamente si estrae la fase acquosa con etere etilico. La fase organica viene poi lavata con H<sub>2</sub>O distillata, anidrificata con MgSO<sub>4</sub> e portata a secco a pressione ridotta.

Si cristallizza il solido da etere di petrolio previo trattamento con SiO<sub>2</sub> all'ebollizione, si verifica la presenza del prodotto desiderato tramite analisi TLC in SiO<sub>2</sub>/n-eptano:etere etilico in rapporto 9:1.

Si ottengono 9,12 g di T6P puro, con una resa del 52%.

- M.P.: 47,1 – 48,0 °C
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7,23 (m, 1H anello tiofenico); 6,93 (m, 2H anello tiofenico); 6,82 (s, 4H anello aromatico); 3,90 (t, 2H, CH<sub>2</sub> in α CH<sub>2</sub>-O); 3,77 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 2,64 (t, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1,76-1,41 (m, 8H).

### 3.3 Sintesi di 3-(6-bromoetil)tiofene [T6Br]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6P	0,03075	290	8,93 g
HBr 48%	//	//	21 ml
Anidride acetica	0.053	102	29 ml

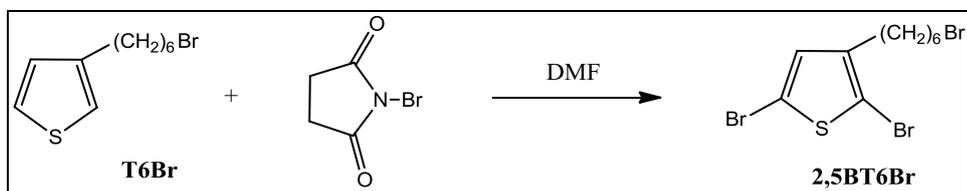
In una beuta da 100 ml contenente HBr al 48% si sgocciola lentamente anidride acetica, raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio.

Successivamente si versa la soluzione in un pallone contenente T6P e si scalda a 90 °C per 24 ore. Raffreddata la soluzione a temperatura ambiente, si aggiungono 140 ml di H<sub>2</sub>O distillata e ghiaccio e si va ad estrarre con etere di petrolio. La fase organica viene successivamente lavata con 150 ml di soluzione satura di NaHCO<sub>3</sub> e con H<sub>2</sub>O distillata, fino a neutralità. Si anidrifca con MgSO<sub>4</sub>, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

La purificazione avviene tramite colonna cromatografica ( $\text{SiO}_2$ , n-eptano), ottenendo 6,30 g di T6Br puro, con una resa pari al 83 %.

- $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm dal TMS) 7,24 (m, 1H anello tiofenico); 6,93 (m, 2H anello tiofenico); 3,40 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ); 2,64 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello tiofenico); 1,86-1,36 (m, 8H).
- FT-IR (disco KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3102, 3046, 2931, 2855, 1536, 1460, 773, 684, 634, 559.

#### 4. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-(6-bromoetil)tiofene [2,5BT6Br] <sup>[2]</sup>



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6Br	$14,23 \times 10^{-3}$	247	3,52 g
NBS (I agg.)	$14,23 \times 10^{-3}$	178	2,53 g
DMF (I agg.)	\	\	14,23 ml
NBS (II agg.)	$21,29 \times 10^{-3}$	178	3,79 g
DMF (II agg.)	\	\	21,34 ml

Si solubilizza T6Br in N,N-dimetilformammide (DMF) e si aggiunge goccia a goccia N-bromosuccinimide (NBS), precedentemente disciolta in DMF. Si lascia reagire per 6 ore a temperatura ambiente, al buio ed in atmosfera inerte.

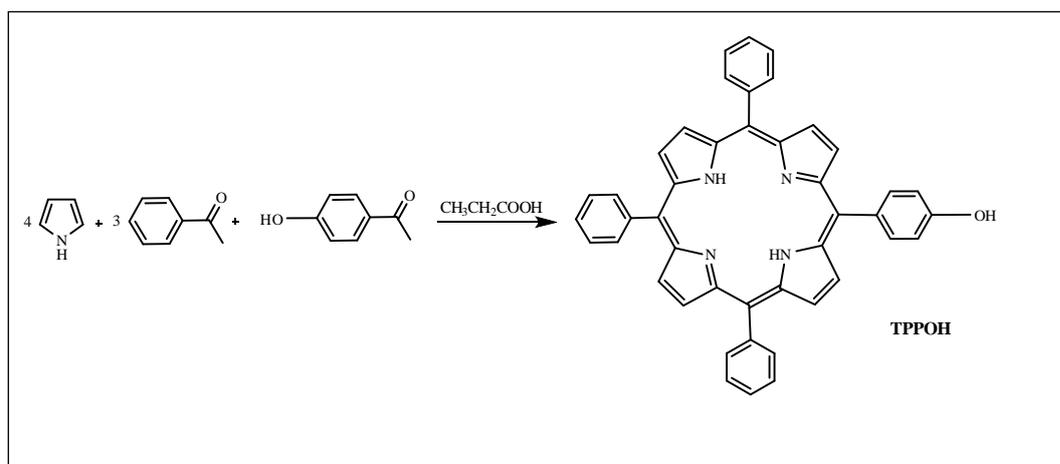
Successivamente si sgocciola una seconda soluzione di NBS disciolta in DMF. Si lascia reagire per ulteriori 24 ore, nelle medesime condizioni di reazione dello stadio precedente.

La miscela di reazione viene addizionata di 450 ml di soluzione di NaCl semi satura, ed estratta con etere di petrolio. La fase eterea viene lavata con acqua distillata fino a neutralità. Si anidrifica con  $\text{MgSO}_4$ , si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta. Si ottengono 5,55 g di 2,5BT6Br grezzo, con una resa del 96%.

Il prodotto ottenuto viene poi purificato tramite colonna cromatografica ( $\text{SiO}_2$ , n-eptano) ottenendo 4,28 g ( $10,56 \times 10^{-3}$  mol) di prodotto puro, con una resa del 74%.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 6,78 (s, 1H anello tiofenico); 3,41 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ); 2,52 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello tiofenico); 1,86-1,35 (m, 8H).

## 5. Sintesi di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina [TPPOH] [3]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Acido propionico	\ \	74	500 ml
Pirrolo	0,385	67	26,7 ml
Benzaldeide	0,289	106	29,4 ml
4-Idrossibenzaldeide	0,096	122	11,7 g

In un pallone a tre colli dotato di refrigerante ed imbuto sgocciolatore, sotto atmosfera di azoto e sotto agitazione, si introduce acido propionico. Si aumenta la temperatura fino a 120 °C, si aggiungono 4-idrossibenzaldeide, benzaldeide ed infine goccia a goccia il pirrolo. La miscela di reazione viene quindi portata a riflusso e lasciata reagire per 2 ore.

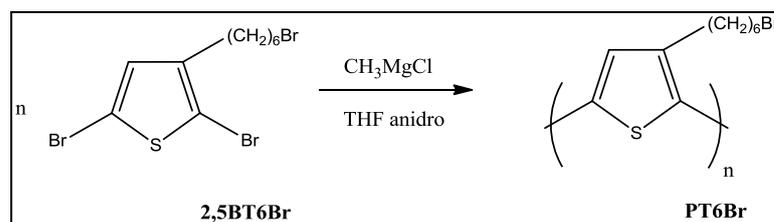
Successivamente viene raffreddata e lasciata a temperatura ambiente per una notte.

I cristalli viola ottenuti vengono filtrati su buckner e lavati con etanolo freddo. Le acque di filtrazione vengono concentrate al rotavapor, raffreddate in bagno di ghiaccio e nuovamente filtrate.

Il prodotto solido ottenuto è purificato mediante cromatografia su  $\text{SiO}_2$  (eluente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) per dare 1.5 g di TPPOH (resa 2,5%).

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 8,83 (m, 8H, idrogeni pirrolidinici); 8,21 (m, 6H, aromatici in orto dei fenili monosostituiti); 8,09 (d, 2H, aromatici in meta al gruppo ossidrilico); 7,80-7,73 (m, 9H, aromatici in meta e para dei fenili monosostituiti); 7,20 (d, 2H, aromatici in orto al gruppo ossidrilico); 5,11 (s, 1H, OH).
- FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3507, 3317, 3053, 1612, 1473, 799, 680.

## 6. Sintesi di poli[3-(6-bromoesil)tiofene] [PT6Br] [2]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2,5BT6Br	$4,94 \times 10^{-3}$	405,12	2,00 g
THF anidro	\	\	40 ml
CH <sub>3</sub> MgCl 3M	$4,94 \times 10^{-3}$	74,7	1,64 ml
Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	$0,0256 \times 10^{-3}$	542,07	13,87 mg

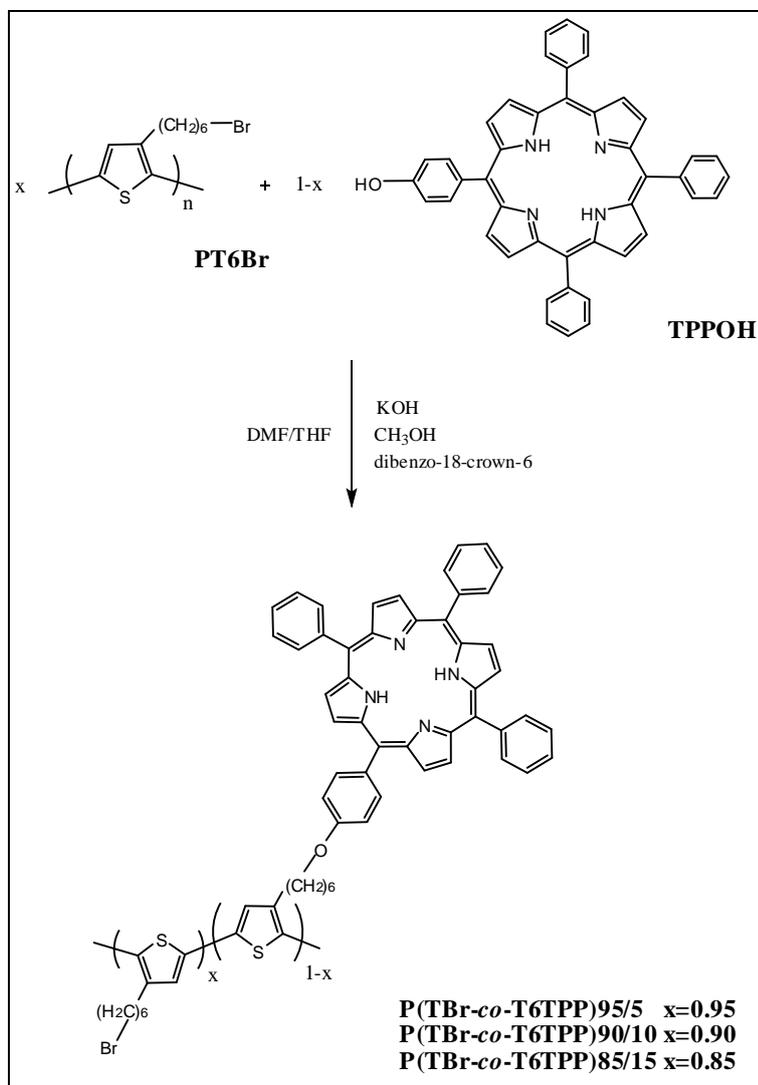
Alla soluzione di 2,5BT6Br in THF anidro si aggiunge una soluzione 3M di CH<sub>3</sub>MgCl in THF. Si fa reagire per 2 ore a riflusso in atmosfera inerte.

Dopo le 2 ore, si aggiunge alla miscela il catalizzatore [1,3-bis-(difenilfosfino)propano]dicloro di nichel (II) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>. Quindi si lascia reagire un'altra ora, a riflusso, in atmosfera inerte. La miscela viene raffreddata a temperatura ambiente, fatta sgocciolare lentamente in 600 ml di metanolo, determinando la precipitazione del prodotto poli[3-(6-bromoesil)tiofene] [PT6Br]. Il solido viene separato per filtrazione su buchner, nuovamente filtrato su setto di vetro a porosità 3 e membrana di teflon, lavando con metanolo per eliminare i sali ed eventuali frazioni non reagite.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo 0,69 g, con una resa del 57% di PT6Br.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 6,98 (s, 1H anello tiofenico); 3,43 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br); 2,83-2,59 (m, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1,90-1,50 (m, 8H).
- FT-IR (disco KBr, cm<sup>-1</sup>): 3052, 2926, 2853, 1510, 1456, 826, 643, 562.

**7. Sintesi dei copolimeri poli[3-(6-bromoetil)tiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] [P(T6Br-co-T6TPP)]**



Schema preparativo P(T6Br-co-T6TPP)95/5

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
PT6Br	$8,16 \times 10^{-45}$	245	0,200 g
DMF	\	\	3 ml
THF	\	\	5,3 ml
TPPOH	$4,08 \times 10^{-5}$	630	0,026 g
DMF	\	\	0,874 ml
MeOH	\	\	0,180 ml
KOH	\	\	2,90 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	una punta di spatola

Schema preparativo P(T6Br-co-T6TPP)90/10

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
PT6Br	$4,08 \times 10^{-5}$	245	0,100 g
DMF	\	\	2 ml
THF	\	\	3 ml
TPPOH	$4,08 \times 10^{-5}$	630	0,026 g
DMF	\	\	0,874 ml
MeOH	\	\	0,175 ml
KOH	\	\	2,62 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	una punta di spatola

Schema preparativo P(T6Br-co-T6TPP)85/15

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
PT6Br	$8,16 \times 10^{-4}$	245	0,204 g
DMF	\	\	5 ml
THF	\	\	4 ml
TPPOH	$1,44 \times 10^{-4}$	630	0,0915 g
DMF	\	\	3,09 ml
MeOH	\	\	0,62 ml
KOH	\	\	9,5 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	una punta di spatola

Si scioglie TPPOH in DMF anidra, e la si pone in un pallone a tre colli, in atmosfera inerte, sotto agitazione. Si aggiunge una soluzione preparata addizionando KOH ed una punta di spatola di etere corona a metanolo, sempre mantenendo l'agitazione.

Dopo che il colore della soluzione è virato al verde, si aggiunge il polimero PT6Br regioregolare disciolto in DMF e THF, entrambi anidri. La miscela è lasciata reagire a refluxo, in atmosfera inerte per 15 ore a 80 °C, in agitazione.

Al termine, si aggiungono 60 ml di acqua distillata mantenendo l'agitazione e si riporta a temperatura ambiente. Si eseguono 3 lavaggi con 50 ml di CHCl<sub>3</sub>, si anidrifca la soluzione organica con MgSO<sub>4</sub>, si filtra e si rimuove il solvente a pressione ridotta.

Si verifica la presenza di un residuo insolubile, mediante estrazione al soxhlet con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si recupera il prodotto evaporando il solvente a pressione ridotta.

Si ottengono 0,083 g, 0,090 g e 0,150 g dei corrispondenti copolimeri.

#### P(T6Br-co-T6TPP)95/5

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 8,85 (m, 8H, idrogeni pirrolidinici di TPP); 8,22 (m, 6H, aromatici in orto ai fenili monosostituiti); 8,06 (d, 2H, aromatici in meta al fenile di sostituito); 7,76 (m, 9H, aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,24 (d, 2H, aromatici in orto al fenile disostituito); 6,98 (d, 2H, CH<sub>2</sub> β anello tiofenenico); 4,16 (t, 2H, CH<sub>2</sub> α O-fenossi); 3,62-3,41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Br); 2,79 (t, 4H, CH<sub>2</sub> α anello tiofenenico); 2,00-1,11 (m, 16H).
- FT-IR (disco KBr, cm<sup>-1</sup>): 3319, 3058, 3011, 2919, 2851, 1598, 1463, 1261, 1175, 815, 801, 702, 637, 558.

#### P(T6Br-co-T6TPP)90/10

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 8,85(m, 8H, idrogeni pirrolidinici TPP); 8,21 (m, 6H, aromatici in orto ai fenili monosostituiti); 8,07 (d, 2H, aromatici in meta al fenile disostituito); 7,75(m, 9H, aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,26 (d, 2H, aromatici in orto al fenile disostituito); 6,97 (d, 2H, CH<sub>2</sub> β anello tiofenenico); 4,21 (t, 2H, CH<sub>2</sub> α O-fenossi); 3,63-3,42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-Br); 2,81-2,55 (t, 4H, CH<sub>2</sub> α anello tiofenenico); 2,00-1,46 (m, 16H).
- FT-IR (disco KBr, cm<sup>-1</sup>): 3318, 3055, 3023, 2929, 2854, 1598, 1462, 1260, 1171, 816, 801, 701, 645, 559.

P(T6Br-co-T6TPP)85/15

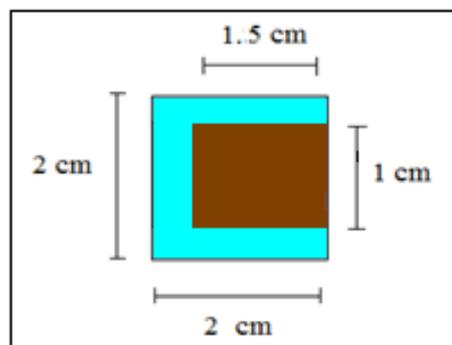
- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 8,82 (m, 8H, idrogeni pirrolidinici di TPP); 8,20 (m, 6H, aromatici in orto ai fenili monosostituiti); 8,08 (d, 2H, aromatici in meta al tiofene disostituito); 7,74 (m, 9H, aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,22 (d, 2H, aromatici in orto al fenile disostituito); 6,98 (d, 2H,  $\text{CH}_2$   $\beta$  anello tiofenenico); 4,23 (t, 2H,  $\text{CH}_2$   $\alpha$  O-fenossi); 3,63-3,42 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -Br); 2,79 (t, 4H,  $\text{CH}_2$   $\alpha$  anello tiofenico); 2,31-1,14 (m, 16H).
- FT-IR (disco KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3308, 3059, 3017, 2924, 2853, 1604, 1462, 1260, 1172, 818, 800, 700, 647, 560.

## 8. Realizzazione delle celle fotovoltaiche polimeriche

### 8.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale.

L'anodo, che permette il drenaggio delle cariche positive, è costituito da un sottile film di ITO, caratterizzato da una bassa resistenza (circa  $20\Omega$ ) ed un'elevata trasparenza ( $>90\%$  a 50 nm).

Utilizzando vetrini di dimensioni di 2 x 2 cm su cui è depositato uno strato uniforme di ITO nell'intera superficie, si protegge, tramite l'uso di scotch, un'area di 1,5 x 1 cm (**Figura 1**), e si tratta con una soluzione di HCl 10% a  $60^\circ\text{C}$  per 15 minuti (etching), che permette di rimuovere l'ITO in eccesso. I vetrini vengono poi sottoposti a bagno in ultrasuoni, in acetone, per 15 minuti, fornendo un trattamento fisico in grado di omogenizzare la struttura della superficie.



**Figura 1.** Schema di una cella pronta per l'etching. La zona marrone rappresenta l'area di ITO da non trattare.

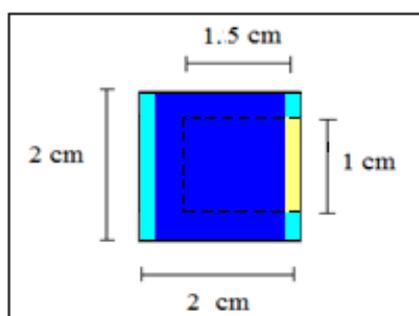
Si sottopongono poi i vetrini ad un trattamento basico ossidante (RCA), attraverso il quale si effettua un'accurata pulizia e si attiva lo strato superficiale dell'ossido di indio e stagno. Li si immerge in una soluzione costituita da 20 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata e 1 ml di  $\text{NH}_3$  33%, si riscalda a bagnomaria fino a  $60^\circ\text{C}$ , ed a questo punto si aggiungono 4 ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$  37% e si lascia reagire per 20 minuti. I vetrini vengono poi sciacquati con  $\text{H}_2\text{O}$  e alcol isopropilico, ed asciugati in flusso d'azoto.

Questi trattamenti aggressivi diminuiscono la resistenza dell'ITO di circa  $3\Omega$ .

## 8.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS

La soluzione commerciale di PEDOT:PSS prevede la diluizione 1:1 con alcol isopropilico. Dopo 15 minuti al sonicatore, per favorire la completa miscelazione, si procede con la filtrazione sottovuoto tramite filtro Gooch 2.

Il PEDOT:PSS viene steso sulla cella tramite l'ausilio del Doctor Blade, dispositivo che permette di realizzare strati nanometrici di polimero. E' costituito da una lama regolabile tramite due manopole, che permettono di calibrare la distanza della lama dal vetrino. Una volta steso il film (**Figura 2**), il solvente viene lasciato asciugare in flusso di azoto, e poi si procede con un primo trattamento termico sottovuoto in pistola termica a 120° C per 2 ore.



**Figura 2.** Schema di una cella dopo deposizione dello strato di PEDOT:PSS, colorato in blu.

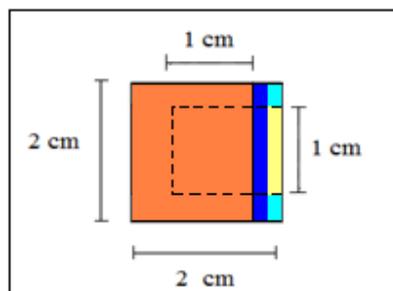
## 8.3 Realizzazione dello strato fotoattivo

Lo strato fotoattivo, o blend, è costituito dal polimero donatore, nel nostro caso poliesiltofene regioregolare eterificato con diverse percentuali di porfirina (15%, 10%, 5%), e dal polimero accettore PCBM [(6,6)-fenil-C61-acido butirrico metilestere].

Dapprima sono state preparate tre diverse soluzioni di blend utilizzando per ciascuna di esse uno dei tre copolimeri sintetizzati, con lo scopo di trovare la composizione dello strato fotoattivo in grado di fornire le performance migliori. Le soluzioni sono state preparate sciogliendo 5 mg di copolimero e 5 mg di PCBM in 1 ml di clorobenzene.

Le soluzioni, trattate fisicamente al sonicatore per 15 minuti e filtrate mediante siringa di vetro su filtro di teflon ( $\varnothing$  0,2 $\mu$ m), sono state depositate sul vetrino per coating ed asciugate in flusso di azoto (**Figura 3**). E' stato eseguito un trattamento termico a 150° C sotto vuoto in pistola termica per 15 minuti, per consentire il conseguimento di un migliore ordine strutturale alla blend. Dopo avere realizzato il catodo di alluminio

(vedere paragrafo successivo) ed avere testato le celle così preparate, è stata individuata lo strato fotoattivo in grado di fornire le prestazioni migliori.



**Figura 3.** Schema di una cella dopo deposizione della blend polimerica, colorata in arancione.

Si procede quindi con lo studio di questa blend contenente il copolimero [P(T6Br-co-T6TPP)85/15]: è stato nuovamente preparato lo strato fotoattivo con 5 mg di copolimero e 5 mg di PCBM in 1 ml di clorobenzene e, dopo trattamento fisico e deposizione sul vetrino, è stato eseguito il trattamento termico a diversi tempi (0, 15, 30, 45, 60 minuti). In questo caso, dopo aver depositato lo strato di alluminio ed aver testato le celle, sono stati individuati i tempi di annealing termico che permettono di migliorare le prestazioni delle celle. Si è quindi proceduto con la preparazione di una blend a più elevata concentrazione di polimero, introducendo anche un agente filmante in grado di migliorare l'adesione dello strato fotoattivo stesso al substrato. Sono stati sciolti 10 mg di copolimero e 8 mg di PCBM in una soluzione 0,0015 M di polimetilmetacrilato (PMMA), come agente filmante, in clorobenzene.

La soluzione, trattata fisicamente al sonicatore e depositata sul vetrino per coating, è stata sottoposta a trattamento termico per tempi di 15, 30 e 45 minuti, ovvero i tempi di annealing che nelle prove precedenti avevano permesso di ottenere le performances migliori.

#### **8.4 Realizzazione del catodo di alluminio**

Il catodo è costituito da un sottilissimo strato di alluminio, depositato tramite uno strumento che permette di ottenere strati di un centinaio di nm di spessore, attraverso l'evaporazione di una piccola quantità di Al depositata su un crogiolo di tungsteno (collegato ad una corrente intensa), a pressioni molto spinte dell'ordine di  $10^{-6} - 10^{-7}$  mbar.

Si protegge la parte delle celle su cui non si vuole depositare il catodo mediante la realizzazione di una mascherina di carta stagnola sagomata con rettangoli di 1 x 1,5 cm, e poi li si inserisce all'interno dell'evaporatore quindi, seguendo le procedure standard, si fa evaporare l'alluminio. Prima di rimuovere i vetrini dallo strumento si attendono circa 15 minuti per garantire il ripristino della pressione ambiente.

I vetrini così realizzati possono essere subito misurati e vengono conservati in atmosfera inerte.

## BIBLIOGRAFIA PARTE SPERIMENTALE

1. P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid, Facile Synthesis of 3-( $\omega$ -Haloalkyl)thiophenes as Key Building Blocks for Functionalized Thiophenes and Polythiophenes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 419.
2. L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough, A Simple Method to Generate Side-Chain Derivatives of Regioregular Polythiophene via the GRIM Metathesis and Post-Polymerization Functionalization, *Macromolecules*, 2003, **36**, 61.
3. J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, Synthesis of Tetraphenylporphyrins Under Very Mild Conditions, *Tetrahedron Letters*, 1986, **27**, 4969.