

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica  
Industriale

Sintesi e caratterizzazione di nuovi  
politiofeni double-cable per applicazioni  
fotovoltaiche

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Federico Luppi

**RELATORE**

Dott. Massimiliano Lanzi

**CORRELATORE**

Dott. Francesco P. Di Nicola

Sessione II

---

Anno Accademico 2012-2013

---



---

**INDICE**

<b>CAPITOLO 1</b>	<b>1</b>
<b>1.1 POLIMERI CONDUTTORI</b>	<b>1</b>
<b>1.2 POLITIOFENE E POLIALCHILTIOFENI (P3ATs)</b>	<b>4</b>
1.2.1 Poli(3-alchiltiofeni): isomeria strutturale	5
<b>1.3 POLI(3-ALCHILTIOFENI): PRINCIPALI METODI DI SINTESI</b>	<b>7</b>
1.3.1 Sintesi elettrochimica	7
1.3.2 Sintesi chimiche non regiospecifiche	9
1.3.2.1 Sintesi dealogenativa	9
1.3.2.2 Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico	9
1.3.3 Sintesi chimiche regiospecifiche	11
<b>1.4 APPLICAZIONI DEI P3ATs</b>	<b>13</b>
1.4.1 Celle solari bulk heterojunction	13
1.4.2 Diodi polimerici ad emissione di luce (pLEDs).	14
1.4.3 Altre applicazioni	15
<b>1.5 FUNZIONALIZZAZIONE DEI PATs CON FULLERENE C<sub>60</sub></b>	<b>16</b>
1.5.1 Caratteristiche del fullerene	16
1.5.1.1 Produzione dei fullereni	16
1.5.1.2 Reattività chimica	17
<b>CAPITOLO 2</b>	<b>19</b>
<b>2.1 PREMESSA</b>	<b>19</b>
<b>2.2 SCOPO DELLA TESI</b>	<b>19</b>
<b>2.3 SINTESI</b>	<b>20</b>
2.3.1 Sintesi della molecola modello 1-fullerenilesano (HexF)	20
2.3.1 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene	20
2.3.2 Sintesi del monomero 3-(6-fullerenilesil)tiofene (T6F)	23
2.3.3 Sintesi del copolimero poli[3-(6-fullerenilesil)tiofene-co-3-esiltiofene] (COP)	23

---

<b>2.3 CARATTERIZZAZIONE NMR</b>	<b>24</b>
<b>2.4 CARATTERIZZAZIONE FT-IR</b>	<b>27</b>
<b>2.5 CARATTERIZZAZIONE UV-VIS</b>	<b>29</b>
<b>2.6 CARATTERIZZAZIONE TERMICA: DSC</b>	<b>29</b>
<b>2.7 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE</b>	<b>30</b>
2.7.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	30
2.7.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS	31
2.7.3 Realizzazione dello strato fotoattivo	31
2.7.4 Realizzazione del catodo di alluminio	31
<b>2.8 MISURA DELL'EFFICIENZA DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO</b>	<b>32</b>
<b>2.8 CONCLUSIONI</b>	<b>34</b>
<b>CAPITOLO 3</b>	<b>35</b>
<b>3.1 SINTESI DELLA MOLECOLA MODELLO 1-FULLERENILESANO (HexF)</b>	<b>35</b>
<b>3.2 SINTESI DEL 3-[6-(p-METOSSIFENOSI)ESIL]TIOFENE (T6P)</b>	<b>36</b>
<b>3.3 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE (T6Br)</b>	<b>37</b>
<b>3.4 SINTESI DEL 3-(6-FULLERENILESIL)TIOFENE (T6F)</b>	<b>37</b>
<b>3.5 SINTESI DEL Poli[3-(6-FULLERENIL)TIOFENE-co-3-ESILTIOFENE] (COP) MEDIANTE POLIMERIZZAZIONE OSSIDATIVA</b>	<b>38</b>
<b>3.6 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA</b>	<b>39</b>
3.6.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	39
3.6.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS	39
3.6.3 Realizzazione dello strato fotoattivo	40
3.6.4 Realizzazione del catodo di alluminio	40
<b>Strumentazione utilizzata</b>	<b>41</b>
<b>Bibliografie</b>	<b>42</b>

---

# CAPITOLO 1

## - Introduzione -

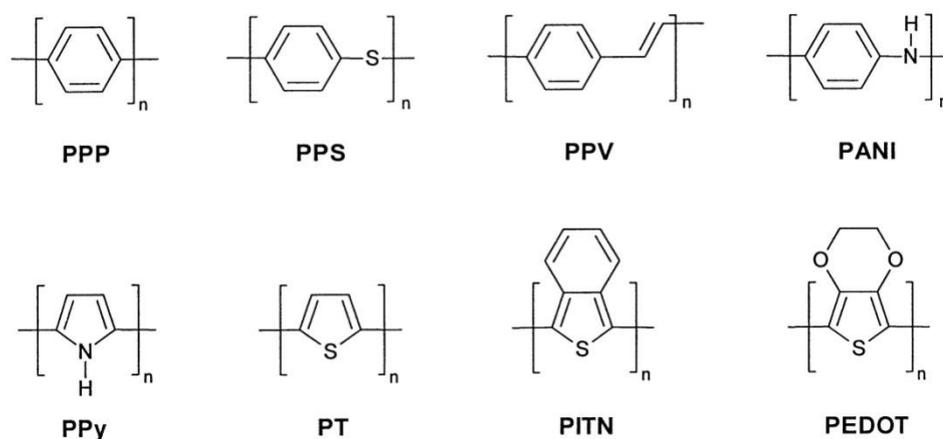
### ***1.1 POLIMERI CONDUTTORI***

---

Gli studi sui polimeri come possibili materiali conduttori di elettricità iniziarono ad avere particolare interesse quando, nel 1977, i professori Heeger, McDiarmid e Shirakawa scoprirono nel poliacetilene, opportunamente trattato, peculiari caratteristiche di conducibilità [1]. Studi successivi hanno reso il settore dei polimeri conduttori un'importante realtà commerciale specialmente in ambito tecnologico, grazie alle particolari caratteristiche e proprietà di questi nuovi materiali.

I polimeri conduttori sono essenzialmente materiali plastici in grado di condurre la corrente elettrica. In particolare, negli Intrinsically Conductive Polymers (ICPs) tale proprietà deriva dalla presenza di un sistema di doppi legami  $\pi$  coniugati lungo il backbone della macromolecola, che generano una delocalizzazione elettronica, essenziale per la conducibilità del materiale. La conducibilità elettrica raggiunta in questi polimeri garantisce loro proprietà sia di semiconduttori, nel caso siano allo stato neutro, sia di conduttori (simil-metalli) nel caso siano allo stato drogato. Gli ICPs hanno quindi il vantaggio di poter combinare l'alta conduttività, normalmente riservata ai metalli, con le proprietà meccaniche intrinseche dei polimeri, specie la leggerezza, la flessibilità, la filmabilità e la processabilità.

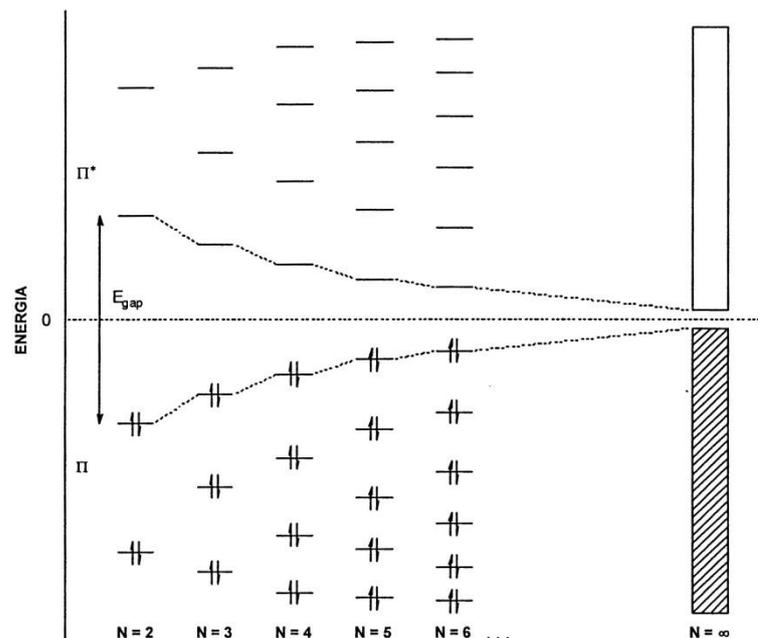
Principali esempi di ICPs sono il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilensolfuro (PPS), il poliparafenilenvinilene (PPV), la polianilina (PANI), il politiofene (PT), il polipirrolo (PPy), il poliisotianafene (PITN) ed il polietilendiossiofene (PEDOT). Le relative strutture sono riportate nella figura 1.



**Figura 1.** Struttura dei principali ICPs.

Il fenomeno della conducibilità elettrica nei polimeri può essere spiegato tramite il “modello a bande” sviluppato per i semiconduttori inorganici. La principale caratteristica dei polimeri conduttori, come citato in precedenza, è la presenza di un sistema di doppi legami coniugati che determina la formazione di orbitali  $\pi$  delocalizzati lungo la catena delle macromolecole. Gli orbitali molecolari  $\pi$ , risultanti dall’interazione tra gli orbitali  $p_z$  di atomi di carbonio adiacenti, generano due bande, una di “valenza” ed una di “conduzione”: quella di valenza è costituita dagli orbitali  $\pi$  (di legame) mentre quella di conduzione dagli orbitali  $\pi^*$  (di antilegame). L’ampiezza del gap energetico  $E_{\text{gap}}(\pi)$  che si origina, tende asintoticamente ad un valore limite e determina le proprietà elettriche intrinseche del materiale; in particolare il valore tipico di tale gap energetico è compreso, per i polimeri conduttori, tra 1 e 4 eV.

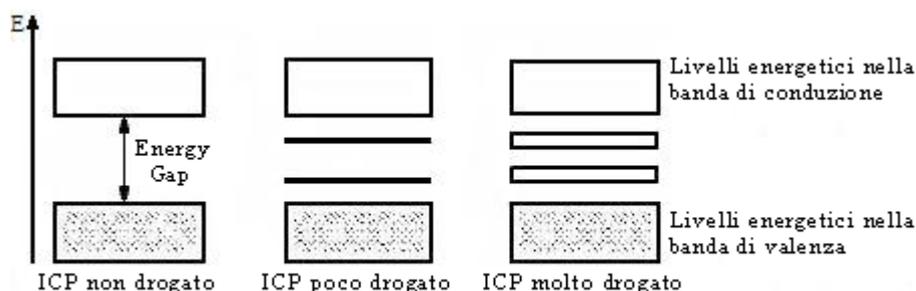
Nella figura 2 è schematizzata la formazione delle bande di valenza e di conduzione attraverso l’evoluzione dei livelli elettronici all’aumentare del numero di doppi legami coniugati. In pratica, per un numero di doppi legami coniugati molto elevato ( $N=\infty$ ) si creano degli insiemi di livelli quasi isoenergetici tra loro che costituiscono, appunto, le bande.



**Figura 2.** Schematizzazione del "modello a bande".

Per ottenere alti valori di conducibilità il polimero deve essere drogato mediante trasferimento di carica con opportune specie chimiche. Nel caso in cui il polimero venga addizionato con sostanze elettron-accettrici, come ad esempio acidi di Lewis quali  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , si parla di drogaggio "p" (positivo): il polimero tende a cedere elettroni generando cariche positive lungo la macromolecola. Si originano in questo modo bipolaroni dicationici promotori di ulteriore delocalizzazione e si assiste alla formazione di livelli energetici che si collocano tra la banda di valenza e quella di conduzione (cioè nella zona dell'energy gap). Questi stati sono i veri responsabili della conducibilità nei polimeri coniugati.

Invece, nel caso in cui il polimero venga addizionato con sostanze elettron-donatrici, come ad esempio metalli alcalini in fase vapore e ammoniaca liquida, si parla di drogaggio "n" (negativo), caratterizzato dalla formazione di sistemi bipolaronici dianionici.



**Figura 3.** Schematizzazione della formazione di livelli elettronici negli ICPs a seconda dell'entità del drogaggio.

Nel caso di un comune polimero non conduttore le transizioni elettroniche possibili sono solo di tipo  $\sigma$  e il conseguente gap energetico tra i livelli di legame ed antilegame,  $E_{\text{gap}}(\sigma)$ , risulta talmente elevato da impedire la conducibilità elettrica nel materiale.

## 1.2 POLITIOFENE E POLIALCHILTIOFENI (P3ATs)

Il politiofene (PT) è uno dei polimeri intrinsecamente conduttori maggiormente studiati ed analizzati a causa delle sue particolari proprietà, in particolare l'alta conducibilità raggiungibile (10-100 S/cm) e l'elevata stabilità dovuta all'alto potenziale redox. Tale polimero allo stato neutro risulta infatti stabile all'aria fino a 350°C e fino a 900°C in atmosfera inerte. Tuttavia, non risulta un materiale particolarmente adatto ad essere processato e formato a causa della sua insolubilità nei comuni solventi organici e della temperatura di degradazione che precede quella di fusione. Sembrerebbe preferibile, quindi, utilizzare differenti ICPs per scopi industriali; tuttavia alcuni recenti studi hanno mostrato l'esistenza di accorgimenti atti a sopperire alla scarsa lavorabilità del politiofene. In particolare, si è scoperto che attraverso l'aggiunta di determinati sostituenti in posizione 3 dell'anello tiofenico, il polimero che si ottiene risulta solubile, filmabile e fusibile rendendolo quindi lavorabile e caratterizzabile.

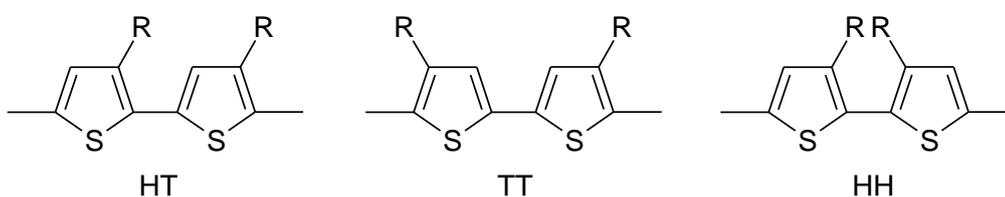
Nel caso in cui il sostituente sia una catena alchilica, si ottiene un poli(3-alchiltiofene), indicato come P3AT; la catena laterale funge da plastificante interno, ovvero diminuisce l'impaccamento allo stato solido dovuto al  $\pi$ -stacking degli anelli aromatici, rendendo così il polimero solubile e ben filmabile. In questo modo, però, si riduce la coplanarità degli

anelli aromatici a causa dell'ingombro sterico introdotto dalla catena alchilica stessa; ciò influisce negativamente sulla delocalizzazione di carica lungo le catene polimeriche e sulla relativa conducibilità finale. Risulta quindi di notevole importanza la lunghezza del sostituente alchilico in termini di numeri di atomi di carbonio: una catena oligometilenica troppo ridotta non darebbe un adeguato effetto plastificante, mentre una eccessivamente estesa limiterebbe nuovamente la solubilità del polimero, a causa delle interazioni che andrebbero ad instaurarsi tra le catene alchiliche delle diverse macromolecole presenti, influenzando negativamente anche la delocalizzazione elettronica.

Diversi studi hanno dimostrato che una lunghezza della catena alchilica pari a 4-6 atomi di carbonio garantisce la solubilità del polimero finale, senza disturbare troppo la planarità dello scheletro politiofenico.

### 1.2.1 Poli(3-alciltiofeni): isomeria strutturale

Nel caso di un polialciltiofene, l'introduzione di un sostituente nella posizione 3 dell'anello tiofenico comporta la perdita di simmetria nell'unità monomerica, dando origine nel polimero a una regioisomeria strutturale in base al tipo di concatenamento tra le due unità ripetenti adiacenti. Le tre differenti possibili diadi, ovvero testa-coda HT (2-5'), coda coda TT (5-5') e testa-testa HH (2-2') sono riportate nella figura 4, considerando i due anelli tiofenici sostituiti rispettivamente nelle posizioni 3 e 3'.

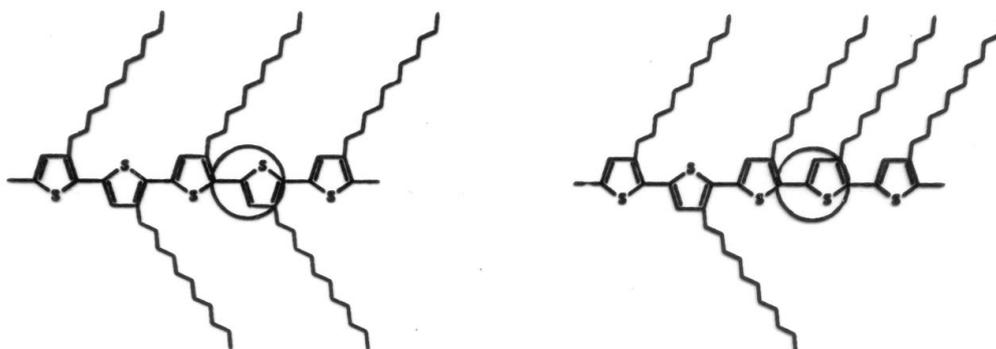


**Figura 4.** Diadi tipiche in un poli(3-alciltiofene).

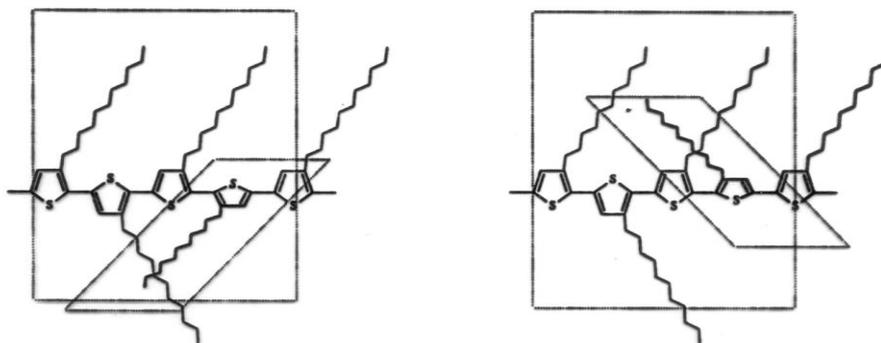
L'isomeria strutturale determina essenzialmente problemi legati all'estensione della coniugazione media nella catena polimerica, in quanto da essa derivano le proprietà elettroniche e le performances del P3AT. Infatti, come è verificabile nella figura 4, un concatenamento TT o HH comporta deviazioni dalla co-planarità tra due unità monomeriche adiacenti a causa dell'ingombro sterico indotto dalle catene alchiliche

lateralì. Tale situazione implica una minor estensione della coniugazione media lungo la catena e, di conseguenza, una peggiore delocalizzazione elettronica. Viceversa, un concatenamento prevalente di tipo HT (P3ATs regioregolari) permette di evitare il precedente problema in quanto le catene laterali subiscono minori repulsioni e facilitano il mantenimento della co-planarità tra le unità ripetenti. Questo comporta una maggior delocalizzazione degli elettroni lungo le catene polimeriche con conseguenti migliori proprietà elettroniche finali.

Il discorso fatto per le diadi, è valido anche per le triadi che si vengono a formare nel polimero. In questo caso il tipo di concatenamento più favorevole per la planarità è quello HT-HT riportato nella figura 5, mentre il concatenamento HH-TT è quello che determina la maggiore repulsione sterica tra le catene; esso è riportato nella figura 6.



**Figura 5.** Concatenamento HT-HT: libera rotazione dei legami C-C, possibilità di conformazione planare.



**Figura 6.** Concatenamento HH-TT: repulsioni steriche tra le catene laterali (anche non contigue), libera rotazione impedita.

La percentuale di concatenamenti HT è considerata come indice della regioregolarità del polimero ed è direttamente riscontrabile e quantificabile dal suo spettro  $^1\text{H-NMR}$ .

### ***1.3 POLI(3-ALCHILTIOFENI): PRINCIPALI METODI DI SINTESI***

---

Le principali metodologie di sintesi attuabili e conosciute del politiofene e dei relativi derivati come i P3ATs, mirano ad ottenere un polimero in cui gli anelli tiofenici siano legati tra loro tramite le posizioni  $\alpha$ , in modo da garantire la delocalizzazione elettronica lungo le macromolecole presenti.

I metodi di sintesi dei poli(3-alkil)tiofeni sono classificabili in modo molto generale sulla base della loro tipologia, ovvero chimica o elettrochimica. A sua volta, la sintesi chimica può essere effettuata sia attraverso una polimerizzazione di tipo ossidativo, sia attraverso particolari procedure di sintesi come quelle utilizzate per l'ottenimento di P3ATs regioregolari, che coinvolgono la policondensazione catalizzata da complessi di metalli di transizione di derivati tiofenici organometallici.

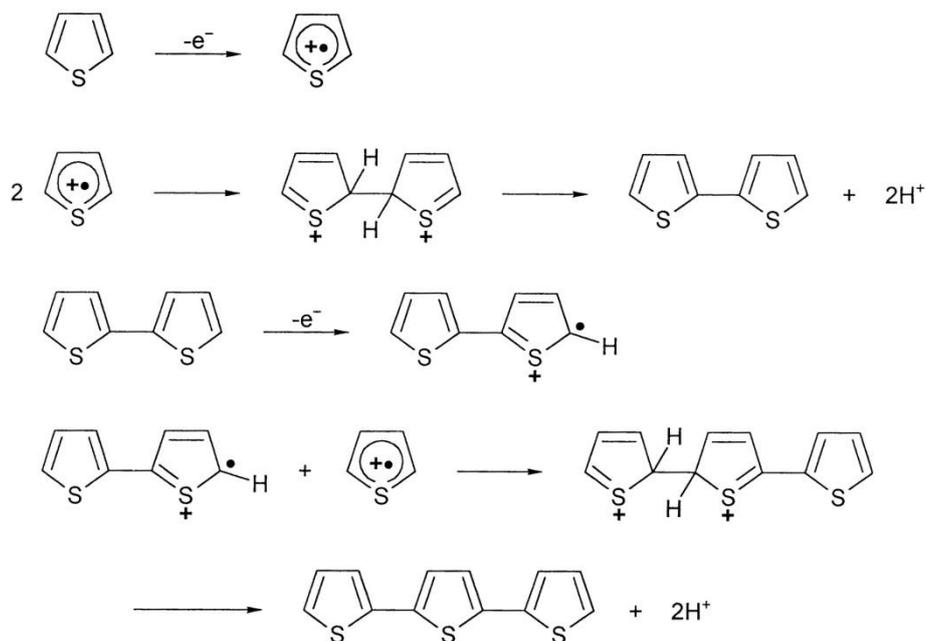
#### ***1.3.1 Sintesi elettrochimica***

Questa tipologia di sintesi, generalmente adottata per la preparazione del politiofene non sostituito, può essere anche utilizzata per polimerizzare monomeri tiofenici sostituiti ma richiede di analizzare preliminarmente il comportamento del monomero tramite voltammetria ciclica al fine di determinarne il corretto potenziale di ossidazione.

È possibile effettuare una polimerizzazione sia catodica che anodica, sebbene la prima non sia particolarmente indicata in quanto il polimero finale si presenta allo stato neutro passivando così l'elettrodo, con conseguente formazione di film di spessore mai superiore ai 100 nm.

Al contrario, la polimerizzazione anodica risulta maggiormente versatile in quanto il polimero viene prodotto allo stato drogato e lo spessore del film è agevolmente controllabile. Il meccanismo della reazione inizia con l'ossidazione del monomero a radical-catione con conseguente formazione di specie cariche sulla superficie dell'elettrodo (anodo), in prossimità del quale si mantiene un'alta concentrazione di

radicali. Questo particolare è dovuto al fatto che la reazione di trasferimento elettronico è più veloce della diffusione del monomero dalla soluzione. A seguito del coupling tra due radicali si forma un diidro-dimero dicationico che, riaromatizzando, evolve a dimero neutro con perdita di due protoni. Questo step costituisce la driving-force del processo che si sviluppa come mostrato nella figura 7 e termina quando l'oligomero, risultando insolubile, precipita sulla superficie dell'elettrodo.



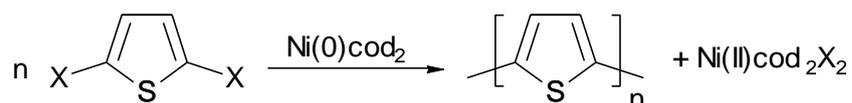
**Figura 7.** Elettropolimerizzazione del tiofene.

In conclusione la polimerizzazione elettrochimica dei P3ATs risulta particolarmente interessante per la possibilità di ricoprire materiali conduttori, che fungono da elettrodo, con uno strato di polimero di spessore controllato. Questa procedura presenta tuttavia alcuni svantaggi, come ad esempio l'impossibilità di essere utilizzata per produzioni in massa del materiale, a causa dell'irrisoria quantità di polimero sintetizzabile, i minori pesi molecolari e la minore regioregolarità ottenibile rispetto alla sintesi per via chimica.

E' inoltre indispensabile rispettare alcuni vincoli, come l'impiego di particolari elettrodi e l'uso di solventi esclusivamente anidri, aprotici, con alta costante dielettrica e stabili ai potenziali impiegati (es. propilene carbonato, acetonitrile, benzonitrile, nitrometano).

### 1.3.2 Sintesi chimiche non regiospecifiche

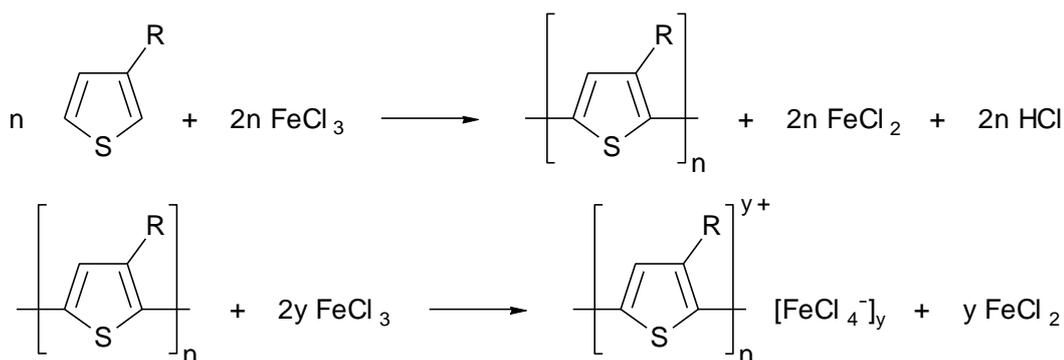
#### 1.3.2.1 Sintesi dealogenativa



**Figura 8.** Schema della sintesi dealogenativa.

E' una policondensazione che utilizza complessi di Ni(0), quali il complesso con il cicloottadiene, come agenti dealogenanti. Partendo da 2,5 dialogeno- (generalmente dibromo-) tiofeni permette di ottenere facilmente polimeri con buona resa e soddisfacenti pesi molecolari. Nel caso si parta da 3-alchiltiofeni, il polimero che si ottiene è regiorandom. In questo modo, Miyazaki [2] ottenne politiofeni solubili contenenti catene esiliche, ottiliche e dodeciliche.

#### 1.3.2.2 Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico

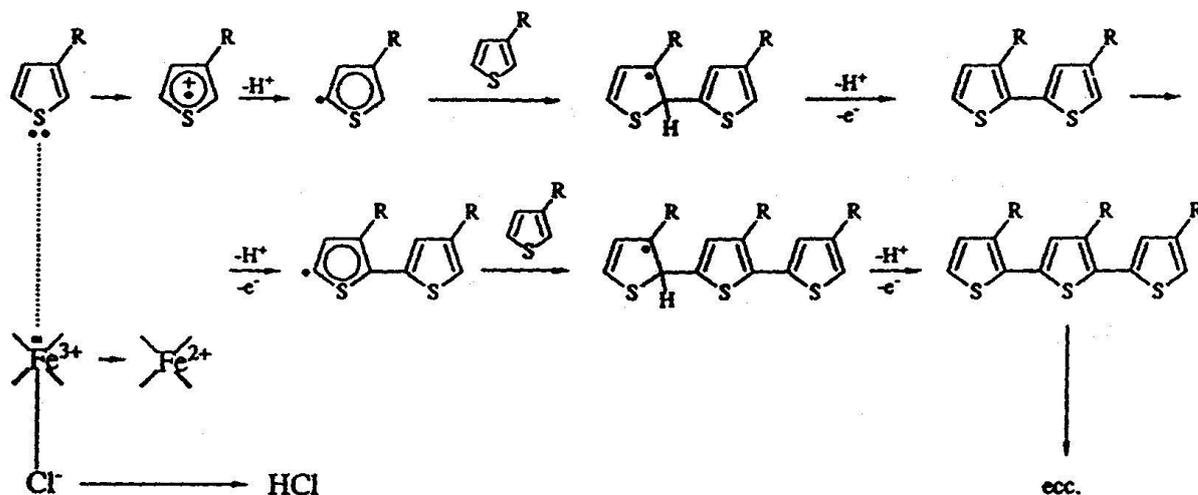


$$0 < y < 1 ; \text{generalmente } y \cong 0.33$$

**Figura 9.** Schema della sintesi ossidativa con FeCl<sub>3</sub>.

Questa reazione, molto semplice e largamente utilizzata, necessita però di particolari condizioni operative. In pratica:

- si impiega  $\text{FeCl}_3$  in mezzi di reazione anidri e in cui l'ossidante sia insolubile (es.  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , ecc.), in modo da mantenere attive le sue lacune di coordinazione che gli conferiscono il carattere di acido di Lewis;
- si utilizza un forte eccesso di ossidante (4 volte le moli del monomero) in quanto esso viene consumato per dare il polimero ossidato e per ottenere  $\text{HFeCl}_4$  per reazione con l' $\text{HCl}$  che si svolge durante la reazione;
- si lavora in atmosfera inerte in quanto l'ossigeno dell'aria potrebbe interferire col meccanismo radical-cationico della polimerizzazione. In pratica, si gorgoglia nel reattore un vigoroso flusso di azoto (o argon) che, allo stesso tempo, allontana l' $\text{HCl}$  che potrebbe degradare il prodotto voluto.



**Figura 10.** Meccanismo della polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ .

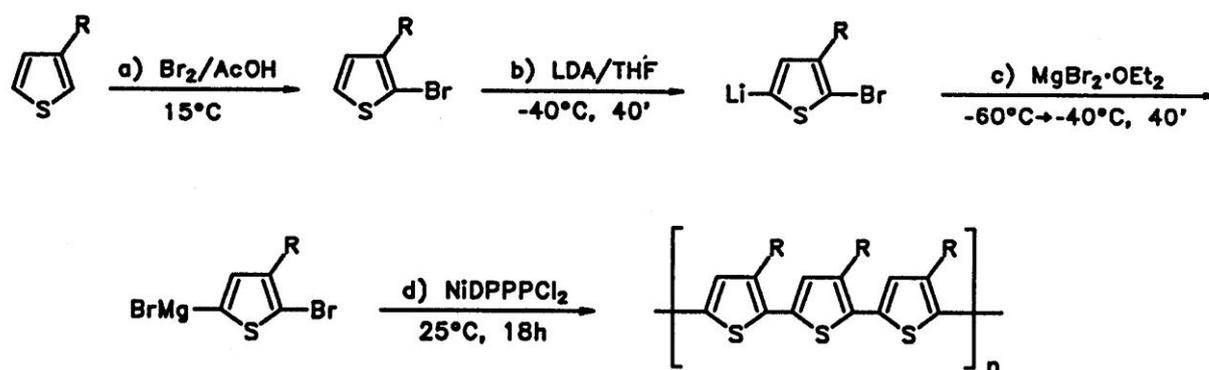
Questo tipo di polimerizzazione chimica presenta comunque innegabili vantaggi:

- fornisce il polimero direttamente nella sua forma maggiormente elettroconduttrice (ossidata);

- garantisce buone rese e pesi molecolari molto elevati;
- è una sintesi regioselettiva: la regioregolarità del polimero finale è sempre attorno al 75%, nel caso dei comuni poli(3-alciltiofeni) [3];
- è di elevata semplicità, applicabilità e bassi costi, caratteristiche che rendono questo metodo di polimerizzazione il più adatto per uso industriale su vasta scala;
- il reagente di partenza (ossidante) è economico e non tossico.

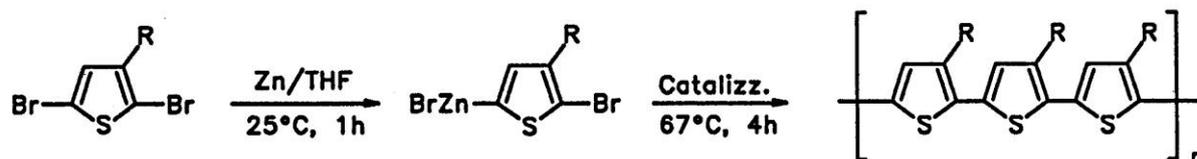
### ***1.3.3 Sintesi chimiche regiospecifiche***

Attraverso derivati organometallici di 3-alciltiofeni e con accoppiamenti catalizzati da complessi di Ni o Pd, si ottengono politiofeni sostituiti altamente regioregolari (quasi 100% HT). Le sintesi più utilizzate per questo scopo sono quella di McCullough [4], che prevede la bromurazione selettiva del 3-alciltiofene nella posizione 2, la successiva metallazione in 5 e il coupling con un catalizzatore a base di Ni(II) (nella figura 11) e quella di Rieke-Chen [5], che parte invece dal 2,5-dibromoderivato tiofenico e contempla la successiva reazione con zinco attivato ed il coupling finale catalizzato da un complesso di nickel o palladio come riportato nella figura 12.



R	% HT/HT
<i>n</i> -butile	93
<i>n</i> -esile	98
<i>n</i> -ottile	97
<i>n</i> -dodecile	95

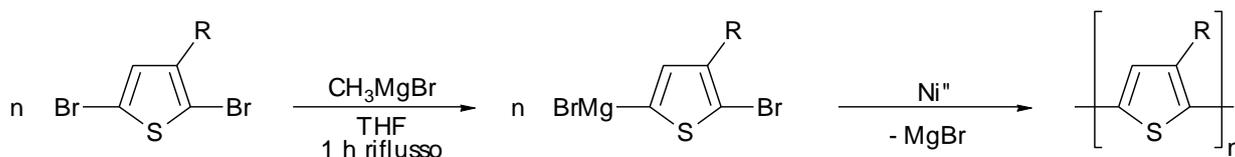
**Figura 11.** Schema di sintesi regiospecifica con metodo di McCullough.



R = <i>n</i> -esile	Catalizzatore	% HT/HT
	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	90
	NiDPPECl <sub>2</sub>	90
	PdDPPECl <sub>2</sub>	70

**Figura 12.** Schema di sintesi regio specifica con metodo di Rieke-Chen.

Una variante della sintesi di McCullough sviluppata recentemente [6] prevede lo scambio del Mg in 5 all'anello tiofenico con metilmagnesiobromuro (metatesi del reattivo di Grignard) con formazione di un intermedio strategicamente derivatizzato in un'unica posizione dell'anello aromatico (figura 13):



**Figura 13.** Schema di polimerizzazione regiospecifica con metilmagnesiobromuro.

L'innegabile vantaggio di questa sintesi è che non deve essere condotta a basse temperature.

Le proprietà elettriche, ottiche, la cristallinità, ecc. di questi materiali sono ovviamente superiori a quelle dei polimeri ottenuti con i metodi precedenti e ne giustificano la maggiore complessità di sintesi e quindi il maggior costo a livello commerciale.

#### 1.4 APPLICAZIONI DEI P3ATs

I poli(3-alciltiofeni) e, in particolare, il più studiato ed utilizzato di essi, il poli(3-esiltiofene) (P3HT), possono essere utilizzati allo stato neutro (non drogato) in diversi campi di applicazione in cui vengano richieste caratteristiche semi-conduttrici, come, ad esempio, in optoelettronica o nel fotovoltaico. Allo stato ossidato (drogato) vengono invece utilizzati per la fabbricazione di batterie ricaricabili ad alta densità di carica e con un numero molto alto di cicli di carica-scarica.

##### 1.4.1 Celle solari bulk heterojunction

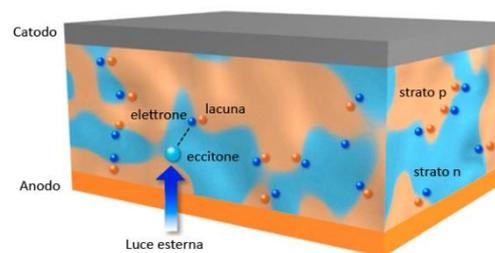
Negli ultimi anni, lo studio delle celle fotovoltaiche organiche ha avuto un notevole sviluppo. Ciò è dovuto soprattutto alla possibilità di ottenere, con metodi semplici ed economici, delle celle fotovoltaiche dalle caratteristiche interessanti, come ad esempio la leggerezza e la flessibilità.

In questo contesto vengono ampiamente utilizzati i P3ATs e, in particolare, il P3HT poiché possiede un valore di bandgap adeguato alla costruzione di dispositivi fotovoltaici. In pratica, un dispositivo fotovoltaico a base organica funziona perché la radiazione solare viene assorbita da un polimero, nel quale si genera una coppia elettrone-lacuna. Grazie alle

proprietà semi-conduttrici del polimero, essi vengono trasportati lungo la macromolecola fino agli elettrodi (solitamente ITO e Al), andando a generare corrente elettrica. Il trasporto delle cariche elettriche è un punto critico per l'ottimizzazione dei dispositivi. Per aumentare il cammino medio delle cariche vengono comunemente impiegati dei trasportatori di carica: le buche positive vengono attratte da uno strato di PEDOT:PSS, poli(etilendiossiofene)-co-poli(stirene solfonato), mentre gli elettroni vengono attirati dal PCBM (fenil-C61-acido-butirrico-metil-estere). In questo modo, si facilita il cammino che le cariche devono compiere per essere raccolte dagli elettrodi e si aumenta l'efficienza di conversione del dispositivo stesso.

La struttura di questi dispositivi viene chiamata bulk heterojunction (BHJ), poiché si tratta di un dispositivo in cui la giunzione p-n avviene non all'interfaccia bensì in bulk, ovvero all'interno dello strato foto attivo. In pratica, questo vuol dire che il polimero foto attivo non viene depositato da solo ma viene prima miscelato con il PCBM e quindi la soluzione contenente entrambi i componenti viene deposta sul supporto. In questo modo si viene appunto a costituire una giunzione p-n all'interno del film ottenuto.

Una schematizzazione degli strati che compongono il dispositivo e della giunzione p-n in massa è riportata nella figura 14.



**Figura 14.** Schema di una cella polimerica con architettura BHJ.

#### ***1.4.2 Diodi polimerici ad emissione di luce (pLEDs).***

I P3ATs sono capaci di generare corrente elettrica quando vengono esposti alla luce solare, come descritto nel paragrafo precedente; è possibile anche invertire il processo, infatti fornendo una tensione elettrica i P3ATs sono capaci di emettere luce.

A tale scopo vengono costruiti dei dispositivi detti pLED (polymer Light Emitting Diodes), che presentano una struttura del tutto simile a quella della cella fotovoltaica riportata in precedenza, con la differenza che i due elettrodi sono collegati con polarità analoga a quella del generatore di tensione. Il principio di funzionamento è del tutto simile ma funziona in maniera inversa: applicando una differenza di potenziale al dispositivo, il catodo inietta elettroni e l'anodo buche positive che, transitando lungo il polimero conduttore, si ricongiungono e generano fotoni, emettendo quindi luce.

La tensione necessaria a innescare il processo è generalmente molto bassa, compresa di solito tra 1.5 e 5 V; a tensioni più alte si rischia di bruciare il dispositivo. Inoltre esso non è molto resistente all'azione ossidante dell'aria, in quanto la tensione applicata tende a rendere il polimero più suscettibile all'ossidazione. Per poter essere duraturi nel tempo, infatti, questi dispositivi hanno bisogno di essere incapsulati all'interno di una struttura protettiva sia nei confronti dell'aria che dell'umidità.

### ***1.4.3 Altre applicazioni***

I PATs vengono anche impiegati per la costruzione di batterie ricaricabili, conosciute col nome di batterie litio-polimeriche. Queste, a differenza delle vecchie batterie agli ioni di litio, non contengono solventi organici, ma l'elettrolita costituito da un sale di litio viene supportato su un polimero solido. L'assenza di solvente comporta la non infiammabilità della batteria in caso di danneggiamento, inoltre il peso è notevolmente ridotto. Dal punto di vista applicativo sono di notevole interesse in quanto il supporto polimerico consente di poter sagomare la forma della batteria a piacimento per ogni tipo di applicazione.

Dal punto di vista chimico la struttura di una batteria è composta da diversi strati: anodo (Li o Li-C)/polimero conduttivo-separatore elettrolitico/catodo (LiCoO<sub>2</sub> o LiMnO<sub>4</sub>). Le reazioni che avvengono sono l'ossidazione del Li al catodo, il trasporto dello ione Li<sup>+</sup> nello strato polimerico, e all'anodo la riduzione del Li<sup>+</sup> con un elettrone.

## ***1.5 FUNZIONALIZZAZIONE DEI P3ATs CON FULLERENE C<sub>60</sub>***

---

Il controllo della morfologia dello strato attivo delle celle fotovoltaiche è molto importante ai fini dell'efficienza di conversione energetica, in quanto occorre massimizzare la superficie di giunzione p-n.

Oltre ad un approccio fisico (termico), possono essere utilizzati anche alcuni metodi chimici per controllare la morfologia all'interno dello strato fotoattivo, allo scopo di minimizzare la separazione donatore-accettore. Uno di questi metodi consiste nel sintetizzare una macromolecola coniugata di tipo p avente una molecola di fullerene direttamente legata.

Questo metodo è particolarmente interessante e chimicamente elegante dal momento che un unico materiale polimerico possiederebbe la capacità di trasportare sia gli elettroni sia le buche (double-cable polymer). Ciò quindi porterebbe ad un veloce trasporto inter- e intra- catena di buche positive e anche a un più rapido spostamento degli elettroni lungo i fullereni. Inoltre l'area interfacciale tra donatore e accettore verrebbe massimizzata e sarebbero evitati i fenomeni di segregazione.

In questo lavoro, viene sintetizzato un nuovo monomero contenente il fullerene in catena laterale, utilizzando un reattivo di Grignard; questo metodo di sintesi consente di utilizzare come materiale di partenza il fullerene tal quale, molto meno costoso dei suoi derivati, come ad esempio il PCBM. Inoltre la reazione di Grignard prevede pochi passaggi piuttosto semplici, rendendo la preparazione del monomero particolarmente interessante.

Il monomero ottenuto è stato quindi polimerizzato con la procedura di sintesi ossidativa, insieme al 3-esiltiofene (3HT), che ha la funzione di aiutare la solubilizzazione del polimero finale.

### ***1.5.1 Caratteristiche del fullerene***

#### ***1.5.1.1 Produzione dei fullereni***

Un metodo tradizionalmente impiegato per produrre i fullereni consiste nella creazione di un arco elettrico, a circa 5300 K, con una corrente elevata e a bassa tensione, utilizzando

elettrodi in grafite in atmosfera inerte (argon) a bassa pressione. Dall'arco il carbonio si raffredda in un residuo fuliginoso, da cui possono essere isolati, in bassa percentuale, i fullereni. Tale sistema è molto costoso, data l'elevata energia che va utilizzata, la bassissima resa in fullereni rispetto al carbonio amorfo, la elevata quantità di solventi organici necessari per isolare i fullereni, e per la necessità di impiegare grafite ad elevata purezza e ad alta conducibilità elettrica. Inoltre gli apparecchi produttivi non sono facilmente "scalabili", in quanto aumentando la dimensione degli elettrodi la resa proporzionale diminuisce.

Recentemente, si è realizzato un sistema molto promettente e molto più economico che utilizza pressioni e atmosfere analoghe, ma come fonte energetica impiega la luce solare concentrata a temperature leggermente inferiori all'arco (circa 3.700 K), su comuni cilindri di grafite. In questo caso l'impianto è risultato maggiormente scalabile e la resa in fullereni superiore; si ha inoltre un minore uso di solventi e nessun consumo energetico di potenza in quanto si utilizza solamente energia elettrica a bassa potenza per i sistemi di controllo. In questo caso, inoltre, la grafite non deve essere conduttrice o di qualità particolare ed è quindi molto meno costosa. L'unica prescrizione di rilievo è l'utilizzo di sistemi di collimazione della luce particolarmente efficaci, che peraltro già esistono in commercio.

#### *1.5.1.2 Reattività chimica*

Il fullerene non è molto reattivo, data la stabilità dei suoi legami simili a quelli della grafite ed è inoltre scarsamente solubile nella maggioranza dei solventi. I ricercatori ne hanno potuto aumentare la reattività fissando dei gruppi attivi alla sua superficie.

La reazione caratteristica dei fullereni è l'addizione nucleofila nel doppio legame 6,6, che ne riduce l'ampiezza dell'angolo di legame, modificando il carbonio ibridizzato  $sp^2$  in un carbonio  $sp^3$ . Il cambio di ibridazione permette al fullerene sferico di diventare ancor più stabile.



## CAPITOLO 2

### *- Analisi e discussione dei risultati -*

#### **2.1 PREMESSA**

---

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, le celle fotovoltaiche basate su polimeri elettroconduttori sono di notevole interesse e numerosi sforzi sono stati compiuti al fine di migliorarne le prestazioni. In questi dispositivi all'avanguardia viene utilizzata una giunzione p-n bulk invece che interfacciale, per avere la massima superficie di giunzione disponibile. Un punto critico della giunzione bulk è costituito dalla differente solubilità nei solventi organici delle due componenti che, una volta evaporato il solvente, possono dare segregazione. Un esempio è la giunzione bulk in cui il PCBM, molecola elettronaccettrice (e elettroconduttrice) segrega dal poli(3-esiltiofene), lo strato fotoattivo del polimero coniugato (trasportatore di lacune) riducendo l'efficienza del trasporto di carica verso gli elettrodi. Una soluzione al problema si ha proprio nei polimeri double-cable, la cui sintesi e caratterizzazione verrà trattata nella presente tesi. In essi, le catene laterali vengono funzionalizzate con molecole elettronaccettrici e, pur mantenendo la proprietà della catena principale del polimero di condurre le lacune; si ottengono sia una migliore omogeneizzazione dei domini elettro-accettori e donatori che la massima superficie di giunzione p-n. I polimeri double cable presentano a loro volta problemi di solubilizzazione e filmabilità, perciò si è deciso di aggirare l'ostacolo copolimerizzando il monomero "double cable" con un altro monomero con funzione di plastificante interno, per poter produrre film con buone qualità morfologiche, al costo di possibili perdite nell'efficienza energetica.

#### **2.2 SCOPO DELLA TESI**

---

Studi preliminari condotti nel dal gruppo di ricerca dove ho svolto il mio lavoro di tesi, avevano dimostrato che la blend del polimero poli(3-esiltiofene) non regioregolare e fullerene poteva essere usata 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-esiltiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] [P(T6H-co-T6F)] non regioregolare, al fine di valutare se la funzionalizzazione diretta della catena laterale alchilica con il fullerene fosse in grado di migliorare l'efficienza della cella fotovoltaica. Il campione ottenuto è stato caratterizzato mediante tecniche spettroscopiche (NMR, FT-IR) e ne sono state determinate le proprietà termiche (DSC).

Sono state testate celle fotovoltaiche costruite con il polimero sintetizzato come strato fotoattivo. Le prestazioni delle celle fotovoltaiche realizzate utilizzando il copolimero prodotto sono state misurate tramite un multimetro Keithley ed un Solar Simulator, che permette di riprodurre l'intero spettro della radiazione solare.

## 2.3 SINTESI

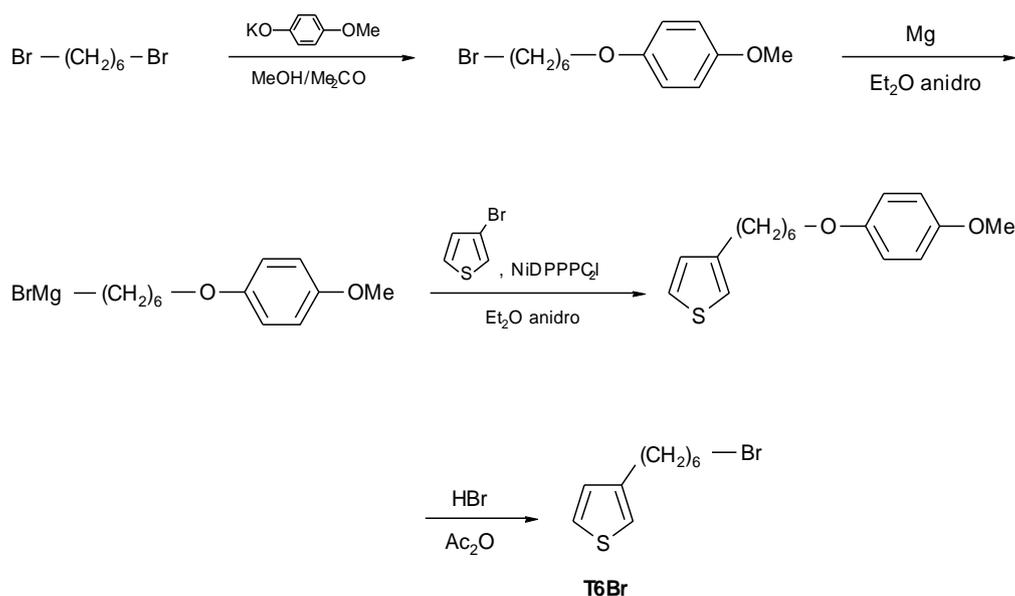
---

### 2.3.1 Sintesi della molecola modello 1-fullerenilesano (*HexF*)

Per verificare la possibilità di addizione nucleofila del nostro monomero al fullerene, si è deciso di testare la reazione su una molecola meno costosa e disponibile commercialmente. In pratica, si fa reagire l'1-bromoesano con Mg metallico in THF anidro per 5 ore a refluxo; successivamente si sgocciola il reagente di Grignard ottenuto nella soluzione di fullerene in toluene, addizionato di DMF per aumentarne la polarità e far solubilizzare meglio il Grignard, e si lascia reagire per 30 minuti. Si spegne il Grignard con una soluzione di ammonio cloruro e si effettuano lavaggi con HCl, poi si anidrifca, si filtra e si fa evaporare il solvente. Si ottiene una polvere marrone scuro che viene poi caratterizzata tramite analisi NMR e IR per verificare l'avvenuta funzionalizzazione.

### 2.3.1 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene (*T6Br*)

Il monomero di partenza per ottenere i prodotti polimerici di interesse è il 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br), la cui sintesi è riportata in figura 15.



**Figura 15** Schema di sintesi del 3-(6-bromoetil)tiofene.

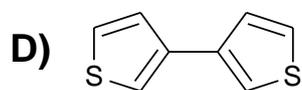
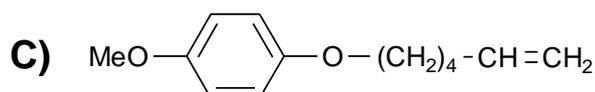
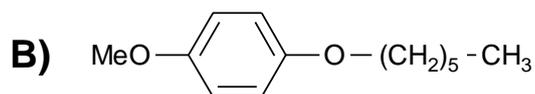
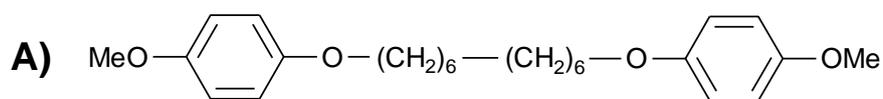
La presenza di bromo sulla catena alchilica laterale consente di ottenere un reattivo di Grignard in grado di reagire con il fullerene  $C_{60}$ , come visto in precedenza.

La sintesi del monomero parte dall' 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P) ottenuto da sintesi precedenti. La protezione da parte del fenato è necessaria per realizzare sia la formazione del reattivo di Grignard, che la reazione di coupling con il 3-bromotiofene per dare l'intermedio 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6P) mantenendo, allo stesso tempo, la possibilità di ripristinare l'alogeno al termine della catena alchilica laterale tramite una successiva reazione di deprotezione.

Il primo step è quindi la sintesi del reattivo di Grignard: si fa reagire il B6P con il Mg metallico in etere anidro a refluxo per 5 ore e poi si fa sgocciolare il reagente in 30 minuti, in una soluzione di 3-bromotiofene mantenuto a bassa temperatura. Dopo lo sgocciolamento, la miscela di reazione viene lasciata reagire, a refluxo, per una notte.

Entrambe le reazioni di sintesi degli intermedi avvengono in condizioni blande utilizzando etere etilico anidro come solvente. La reazione di coupling viene catalizzata dall'[1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro  $[Ni(dppp)Cl_2]$  in etere anidro; questo catalizzatore si è rivelato essere uno dei più efficaci nelle reazioni di coupling eterolitico.

Nonostante ciò, possono comunque formarsi alcuni sottoprodotti, di cui i principali sono quelli riportati di seguito, che richiedono una purificazione accurata del prodotto finale.



Questi sottoprodotti si generano per reazione del reattivo di Grignard con l'intermedio (B6P), per dare origine al dimero (A), oppure dal reattivo che subisce riduzione ad alcano da parte dell'acqua durante lo spegnimento finale della reazione (B), o dalla reazione di deidroalogenazione del B6P (C) e dal coupling del 3-bromotiofene con se stesso (D).

La fase successiva porta alla formazione del monomero 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] attraverso la deprotezione di T6P con acido bromidrico in anidride acetica e l'introduzione, nuovamente, dell'atomo di bromo al termine della catena laterale. Questo passaggio è effettuato in condizioni di reazione più drastiche rispetto alle precedenti (temperatura di 90°C per 24 ore) attraverso l'utilizzo di acido bromidrico. E' inoltre necessario l'uso di anidride acetica per eliminare l'acqua presente nell'acido bromidrico, che potrebbe competere con il bromo per la reazione di sostituzione sulla catena alchilica.

### 2.3.2 Sintesi del monomero 3-(6-fullerenilesil)tiofene (T6F)

Si è deciso di funzionalizzare il fullerene con il reattivo di Grignard T6MgBr mediante una reazione di addizione nucleofila. Si fa reagire in THF anidro il T6Br con Mg metallico a refluxo per 5 ore. Raffreddata la soluzione a temperatura ambiente, si sgocciola il reattivo nella soluzione di fullerene in toluene addizionato di DMF. La reazione di addizione nucleofila del reattivo di Grignard al fullerene viene lasciata reagire per 30 minuti a temperatura ambiente sotto vigorosa agitazione.

Si spegne la reazione idrolizzando il reattivo non reagito con una soluzione di NH<sub>4</sub>Cl, quindi si lava la fase organica con una soluzione satura di NaCl in acqua. La fase organica viene anidrificata, parzialmente concentrata e il T6F viene recuperato per precipitazione frazionata con n-pentano.

Al termine della procedura si ottiene una quantità di 3-(6-fullerenilesil)tiofene pari ad una resa dell'80%.

### 2.3.3 Sintesi del copolimero poli[3-esiltiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] (COP)

Per ottenere un polimero maggiormente filmabile si è scelto di copolimerizzare il monomero T6F con il 3-esiltiofene mediante polimerizzazione ossidativa. Il T6F è stato quindi diluito in cloroformio e sgocciolato in una soluzione di FeCl<sub>3</sub> in cloroformio e lasciato reagire per 20 minuti. La miscela di reazione viene diluita con THF per fare rigonfiare il polimero e migliorare la sua decomplessazione eseguita mediante lavaggio della fase organica con MeOH acidificato con HCl. La soluzione organica risultante, di color rosso mattone viene filtrata su setto poroso, anidrificata e il solvente evaporato a pressione ridotta. Il polimero solido ha una colorazione grigio-nero. La sintesi produce una resa del 37%. Il peso molecolare del copolimero è stato determinato tramite GPC ed è risultato essere: Mn=95.000, PDI=1.8.

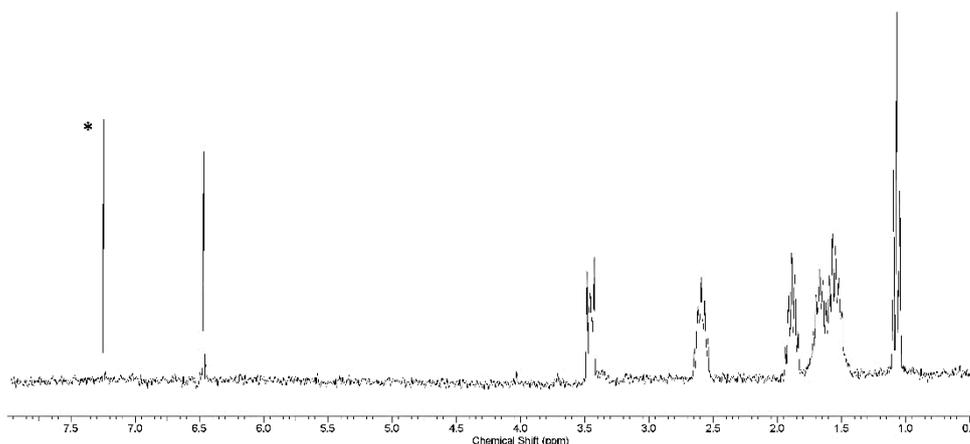
Il copolimero, grazie alla presenza nella sua struttura del comonomero plastificante, risulta ben solubile nei comuni solventi organici da cui è possibile ottenere facilmente dei film omogenei di colore rosso scuro.

### 2.3 CARATTERIZZAZIONE NMR

---

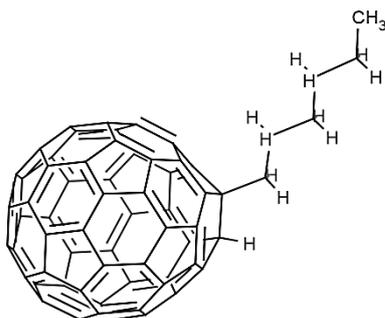
I prodotti sintetizzati sono stati caratterizzati tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  per determinare sia la riuscita della sintesi che la purezza degli stessi.

Nella figura 16 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  della molecola modello, 1-fullerenilesano.

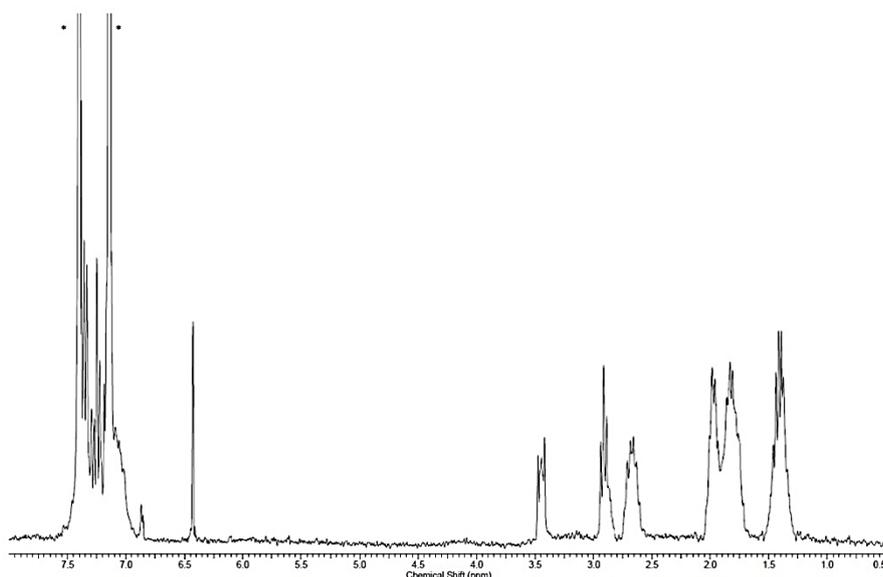


**Figura 16.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del 1-fullerenilesano.

Lo spettro è stato registrato in  $\text{CDCl}_3$  (segnale contrassegnato con un asterisco \*). A 1.05 ppm è visibile un tripletto ascrivibile al  $-\text{CH}_3$  terminale della catena alchilica; i quintupletti tra 1.40 e 1.92 ppm sono attribuibili ai  $-\text{CH}_2-$  interni della catena alchilica, mentre il quintupletto a 2.60 ai protoni del  $-\text{CH}_2-$  in  $\beta$  al fullerene. Il segnale a 3.50 ppm è il multipletto relativo al  $-\text{CH}_2-$  direttamente legato al fullerene, esso non è un tripletto per via della stabilità conformazionale della catena alchilica sul fullerene: il  $-\text{CH}_2-$  è libero di ruotare, ma rimane per la maggior parte del tempo in una determinata conformazione. Si ottengono così due idrogeni chimicamente uguali, ma magneticamente diversi, i cui accoppiamenti possono essere descritti con un sistema  $\text{AA}'\text{BB}'$ . Infine, a 6.48 ppm, è presente il singoletto dovuto all'idrogeno direttamente legato al fullerene, in alfa rispetto al C direttamente legato alla catena alchilica. L'analisi conferma la struttura attesa, riportata di seguito.



Nella figura 17 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del monomero T6F.



**Figura 17.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del monomero T6F.

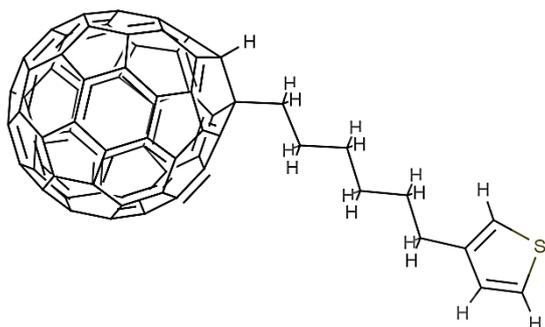
In questo caso, lo spettro è stato registrato in *o*-diclorobenzene- $\text{d}_4$ , i cui segnali sono contrassegnati nello spettro con un asterisco (\*). Grazie allo studio della molecola modello, è stato possibile capire che anche in questo caso la reazione è avvenuta con successo.

In particolare, è ben riconoscibile il segnale a 6.48 ppm relativo all'idrogeno direttamente legato al fullerene. A 3.50 ppm si osserva il segnale relativo al  $-\text{CH}_2-$  in alfa al fullerene, che come nella molecola modello, appare con una molteplicità tipica di un sistema  $\text{AA}'\text{BB}'$ ; a 2.85 ppm si osserva il segnale dei protoni del  $-\text{CH}_2-$  in alfa al tiofene, mentre a 2.60 ppm è presente il segnale dei protoni del gruppo metilenico in beta al fullerene.

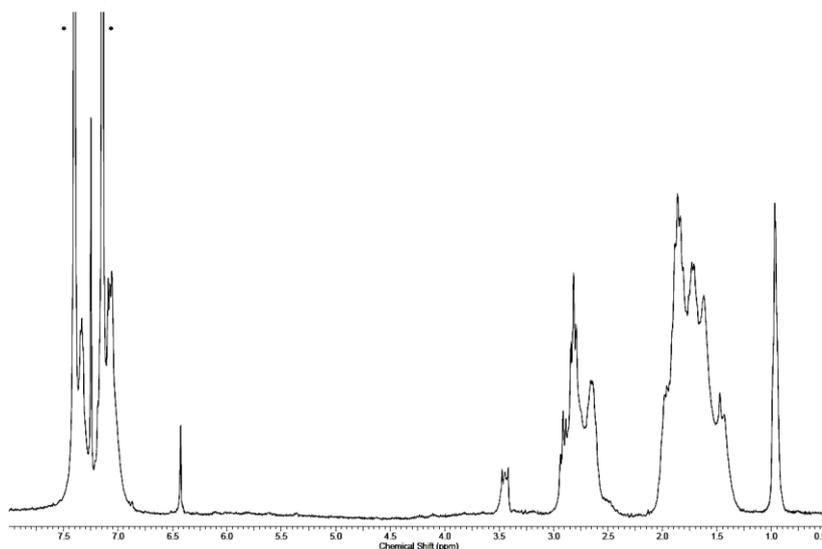
Infine gli ultimi tre segnali (quintetti) compresi tra 1.25 e 2.00 sono relativi ai gruppi metilenici centrali della catena alchilica.

Nella zona aromatica è riconoscibile il segnale a 6.90 ppm relativo ai due idrogeni in 2 e 5 nell'anello aromatico. Il segnale del protone tiofenico in 5 resta irrisolto tra i due picchi del solvente.

La struttura risulta essere quella attesa, come riportato di seguito.



Nella figura 18 è riportato lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del copolimero COP.



**Figura 18.** Spettro <sup>1</sup>H-NMR del copolimero COP.

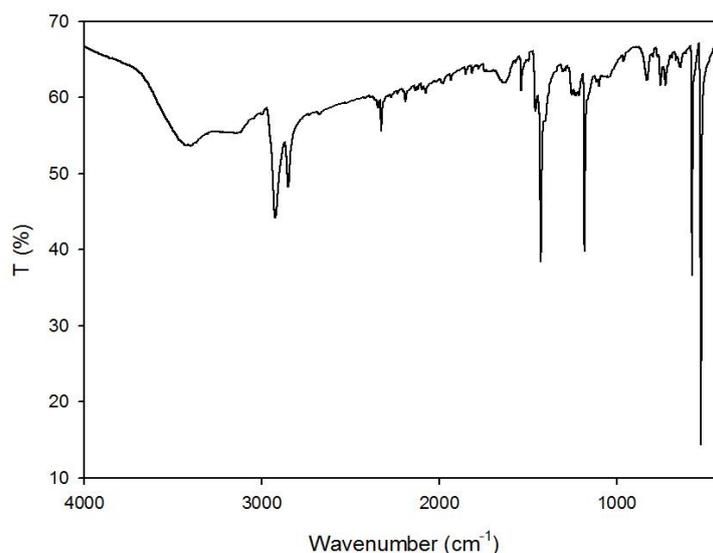
Nello spettro del copolimero, sono visibili i segnali di entrambi i monomeri. Tuttavia, la maggior parte di essi risulta sovrapposta in quanto le strutture sono piuttosto simili. Si notano dei picchi univocamente attribuibili, come ad esempio quello a 0.95 ppm, che è ascrivibile al gruppo  $-CH_3$  terminale della catena alchilica del monomero T6H, mentre il segnale a 3.45 ppm è attribuibile al  $-CH_2-$  direttamente legato al fullerene. Tutti i segnali compresi tra 1.25 e 2.00 appartengono ai gruppi metilenici centrali delle catene alchiliche dei due monomeri. Il multipletto nell'intervallo compreso tra 3.00 e 2.55 ppm è attribuibile ai segnali dei protoni metilenici in  $\alpha$  al tiofene appartenenti a diadi HT e HH-TT assieme a quelli dei protoni metilenici in  $\beta$  al fullerene. La sovrapposizione di questi segnali non consente di determinare la regioregolarità del copolimero sintetizzato.

A 6.40 ppm si riscontra il segnale del protone direttamente attaccato al fullerene; infine nella zona aromatica risulta presente il segnale del protone dell'anello tiofenico (7.00 ppm).

Tramite il rapporto degli integrali dei segnali a 3.45 e 0.95 ppm è possibile risalire alla composizione del copolimero, che risulta essere T6F:T6H in rapporto molare 20:80.

## 2.4 CARATTERIZZAZIONE FT-IR

In figura 19 è riportato, come esempio, lo spettro IR di COP in film su pasticca di KBr.



**Figura 19.** Spettro FT-IR del copolimero COP.

Nella Tabella 1 sono riportati le principali bande di assorbimento del monomero T6F e del copolimero COP, ottenuto copolimerizzando il T6F con il 3-esiltiofene.

**Tabella 1.** Principali bande di assorbimento IR del T6F e del COP.

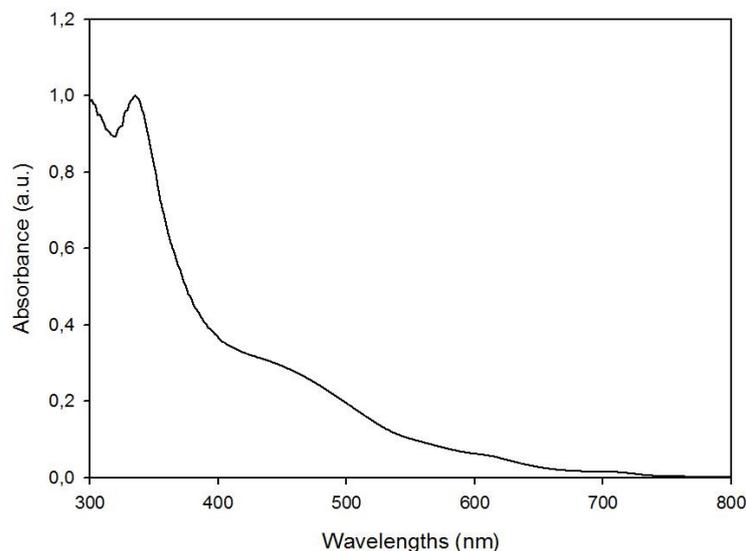
<i>HexF</i>	<i>T6F</i>	<i>COP</i>	<i>Assegnazione</i>
-	3101	-	$\nu_s$ C-H $\alpha$ -tiofene
-	3051	3049	$\nu_s$ C-H $\beta$ -tiofene
2952	-	2954	$\nu_{as}$ -CH <sub>3</sub>
2921	2924	2923	$\nu_{as}$ -CH <sub>2</sub> -
2850	2851	2851	$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -
-	1512	1538	$\nu_{as}$ C=C tiofene
-	1461	1460	$\nu_s$ C=C tiofene
1428	1427	1428	fullerene
1384	-	1377	deformazione del metile
1182	1173	1173	fullerene
-	-	829	$\gamma$ C-H 2,3,5-tiofene trisostituito
-	766, 671	-	$\gamma$ C-H tiofene 3-sostituito
577, 526	576, 526	576, 526	fullerene

L'analisi IR del monomero e del copolimero evidenziano l'ottenimento delle strutture attese. Sono infatti presenti gli assorbimenti caratteristici dei sistemi alchiltiofenici e quelli relativi al sistema fullerenico a circa 1426, 1179, 574 e 525 cm<sup>-1</sup>. Passando dal monomero al polimero, si osserva la scomparsa della banda a 3101 cm<sup>-1</sup> mentre quella a circa 3050 cm<sup>-1</sup> resta evidente; inoltre, le bande a 766 e 671 cm<sup>-1</sup> sono sostituite da quelle a 829 cm<sup>-1</sup>. Queste osservazioni confermano l'avvenuta polimerizzazione e indicano che essa è avvenuta tramite le posizioni  $\alpha$  degli anelli tiofenici (assenza di  $\alpha$ - $\beta$  e  $\beta$ - $\beta$  couplings), a tutto vantaggio della regolarità strutturale e della delocalizzazione elettronica di COP.

## 2.5 CARATTERIZZAZIONE UV-VIS

---

Lo spettro UV-Vis di un film sottile di COP su vetrino di quarzo, ottenuto per drop-casting da una soluzione in cloroformio, è riportato nella figura 20.



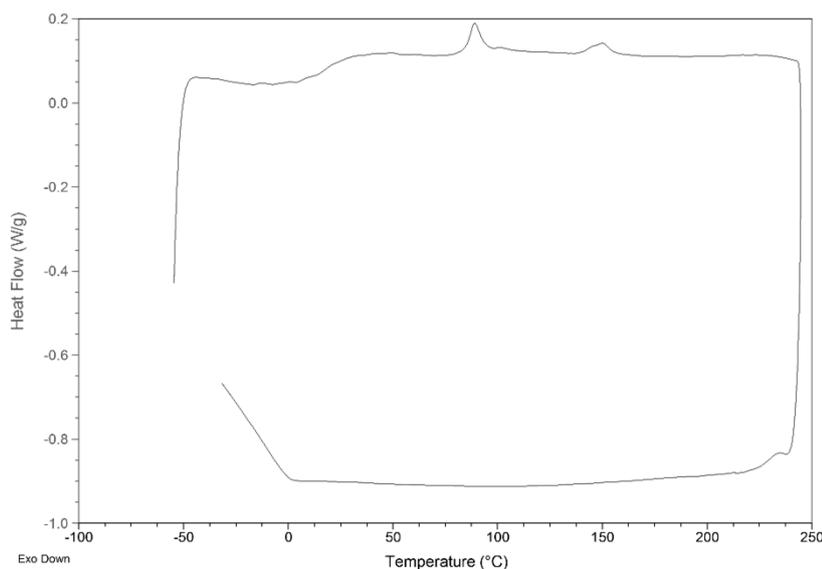
**Figura 20.** Spettro UV-Vis di un film di COP su vetrino di quarzo.

L'assorbimento a 336 nm è attribuibile al fullerene [7, 8] in catena laterale, che risulta essere un sistema cromoforico particolarmente efficiente, data l'intensa assorbanza. La spalla a 450 nm è da imputarsi al sistema politiofenico mentre la presenza di una ulteriore spalla, seppure di debole intensità, a 600 nm indica la formazione di stati ordinati nel film dovuti al  $\pi$ -stacking tra gli anelli tiofenici [9].

## 2.6 CARATTERIZZAZIONE TERMICA: DSC

---

Il copolimero è stato caratterizzato anche tramite analisi termica a scansione differenziale (DSC) per verificare quali fossero le temperature di transizione. Il termogramma relativo a COP è riportato nella figura 21.



**Figura 21.** Termogramma DSC del copolimero COP.

L'analisi mostra la presenza di tre temperature di transizione: la prima è a circa 29°C e corrisponde ad una transizione del secondo ordine, evidenziando la presenza di una temperatura di transizione vetrosa della catena macromolecolare. La seconda transizione, a 95°C, è del primo ordine e rappresenta la fusione dei domini cristallini creati dalle catene laterali del polimero. L'ultima transizione, a 155°C, è anch'essa del prim'ordine ed è attribuibile alla fusione dei domini cristallini determinati dal  $\pi$ -stacking delle catene principali, politiofeniche, la cui formazione era stata evidenziata anche dall'analisi UV-Vis.

## ***2.7 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE***

---

### **2.7.1 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 ed un'elevata trasparenza. Utilizzando vetrini di dimensioni di 2 x 2 cm con i bordi protetti da nastro adesivo, si esegue un lavaggio con acido che permette di rimuovere l'ITO in eccesso. I vetrini subiscono un successivo

trattamento fisico (lavaggio ad ultrasuoni) in grado di omogenizzare la struttura della superficie.

Si sottopongono poi i vetri 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. I vetri vengono poi sciacquati con H<sub>2</sub>O e alcol isopropilico ed asciugati in flusso d'azoto. Questo trattamento diminuisce la resistenza dell'ITO

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

Il PEDOT:PSS, che migliora la separazione delle cariche positive dallo strato fotoattivo, viene steso sulla cella tramite l'ausilio del DoctorBlade, dispositivo che permette di realizzare strati micrometrici di polimero. Una volta steso il film, il solvente viene lasciato asciugare e viene eseguito un primo trattamento con pistola termica.

### **2.7.3 Realizzazione dello strato fotoattivo**

Lo strato fotoattivo è costituito dal polimero donatore, nel nostro caso dal poli[3-esiltiofene-co-3(6-fullerenilesil)tiofene]: un polimero double cable che contiene la specie elettrone-accettore direttamente in catena laterale. La soluzione di polimero viene stesa utilizzando il DoctorBlade e poi si esegue un trattamento termico sotto vuoto in pistola termica, per consentire il conseguimento di un migliore ordine strutturale del film.

### **2.7.4 Realizzazione del catodo di alluminio**

Il catodo che funge da collettore delle cariche negative, è costituito da un sottilissimo strato di alluminio, depositato tramite un evaporatore che permette di ottenere strati di un centinaio di nm di spessore, attraverso l'evaporazione di una piccola quantità di Al, sotto vuoto piuttosto spinto ( $10^{-7}$  mbar).

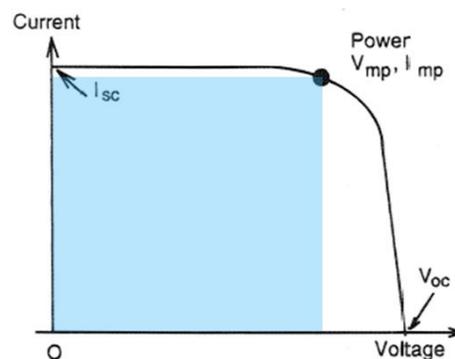
## 2.8 MISURA DELL'EFFICIENZA DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO

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

- Voltaggio di circuito aperto ( $V_{oc}$ ): permette di misurare la dissociazione, il trasporto e la raccolta di carica, attraverso una stima del potenziale applicato a temperatura ambiente. Il  $V_{oc}$  indica il voltaggio presente nella cella quando essa è percorsa da una corrente nulla, ovvero è unicamente la differenza energetica che si riscontra tra il materiale donatore e quello accettore.
- Corrente di corto circuito ( $I_{sc}$ ): è espressa come la corrente erogata dalla cella quando la resistenza di carico è nulla durante il processo di illuminazione solare.
- Fattore di riempimento (FF): tiene in considerazione la non idealità del dispositivo. Viene calcolato attraverso la formula

$$FF = \frac{I_m * V_m}{V_{oc} * I_{sc}}$$

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 in figura 22.



**Figura 22.** Curva I/V tipica di una cella fotovoltaica.

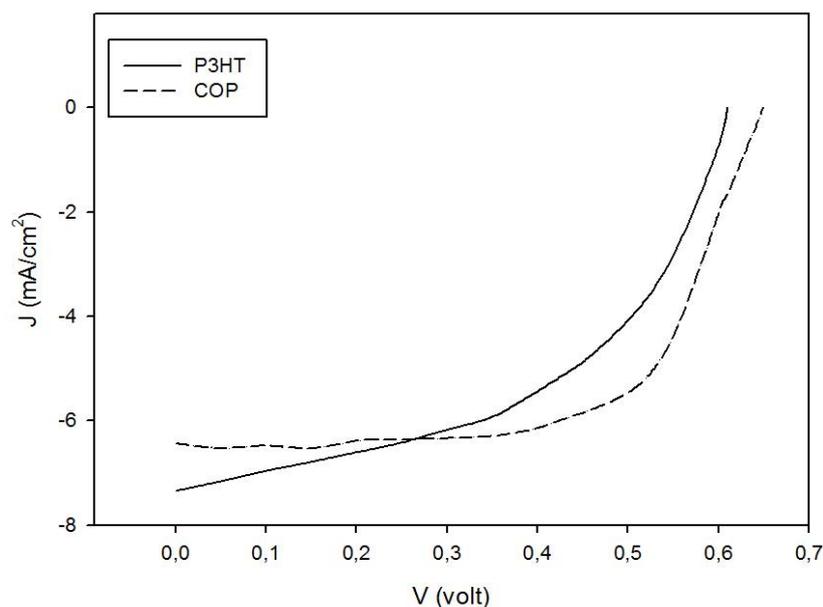
- Per poter massimizzare il FF, si può ottimizzare la morfologia dello strato attivo, in modo da promuovere la separazione di carica e favorire il trasporto di carica generata.

- 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

$$\eta = \frac{(V_{oc} * I_{sc} * FF)}{P_s}$$

dove  $P_s$  è la potenza della luce incidente (generalmente  $100 \text{ mW/cm}^2$ ).

Nella figura 23 è riportata la curva J/V per il dispositivo fotovoltaico preparato con il copolimero COP. Nel grafico è riportata anche la curva relativa alla cella di confronto, che è stata preparata nelle medesime condizioni di quella con il copolimero ma utilizzando un campione di P3HT avente caratteristiche simili a quelle del copolimero ( $M_n = 82000$ ,  $PDI = 1.6$ ,  $\%HT = 75\%$ ). Il P3HT è stato depositato in blend con il PCBM (1:1 m/m) mentre COP non è stato addizionato di alcun elettrone accettore. Entrambi i film sono stati depositi da clorobenzene tramite il DoctorBlade su vetrino di ITO. Lo spessore dello strato attivo, misurato via AFM, era di circa  $100 \text{ nm}$ . Dopo la deposizione dello strato attivo, entrambe le celle sono state sottoposte ad un trattamento di annealing termico per 30 minuti, sotto vuoto a  $135^\circ\text{C}$ .



**Figura 23.** Curva J/V dei dispositivi fotovoltaici testati.

Nella Tabella 2 sono riportati i parametri elettrici delle celle preparate.

**Tabella 2.** Risultati ottenuti dalle celle fotovoltaiche testate.

Polimero	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	PCE (%)
<b>P3HT</b>	7.34	0.58	52.0	2.21
<b>COP</b>	6.31	0.63	55.1	2.19

I risultati ottenuti con il copolimero COP sono estremamente incoraggianti, tenendo anche conto del fatto che il contenuto in fullerene è solamente del 20% in massa (rispetto alla componente polimerica), ben lontano dalla composizione considerata ottimale per questo tipo di dispositivi (50% in massa).

## 2.8 CONCLUSIONI

---

In questo lavoro di tesi si sono ottenuti risultati importanti verso l'ottimizzazione e la produzione di celle fotovoltaiche polimeriche con architettura BHJ.

Il primo obiettivo che ci era posti contemplava la sintesi di una molecola modello che potesse confermare la fattibilità della funzionalizzazione diretta di un 3-alciltiofene con il fullerene. Verificato l'ottenimento del modello, la sintesi è stata modificata sostituendo il couplando con il 3-(6-bromoetil)tiofene, ottenendo in questo modo, il monomero 3-(6-fullereniletil)tiofene. Tale monomero è stato copolimerizzato per via ossidativa con il 3-esiltiofene, ottenendo un copolimero solubile e filmabile che ha fornito una efficienza fotovoltaica, inserito in una cella con architettura BHJ, del 2.19%, valore confrontabile con quello della cella di riferimento.

I risultati ottenuti sono particolarmente incoraggianti, dimostrando come sia possibile ottenere un polimero foto attivo utilizzabile direttamente, senza ricorrere alla preparazione di blend polimero/fullerene, nanotubi di carbonio o PCBM, evitando in questo modo i problemi connessi con la segregazione e la disomogeneità del film finale.

## CAPITOLO 3

### - Parte sperimentale -

#### 3.1 SINTESI DELLA MOLECOLA MODELLO 1-FULLERENILESANO (HexF)

---

In un pallone a 3 colli da 50 mL munito di refrigerante e sotto atmosfera inerte di Ar, si pongono 0.56 g (23 mmol) di Mg e un imbuto sgocciolatore contenente una soluzione di 3.5 g (21 mmol) di bromoesano in 25 mL di THF anidro.

Si sgocciola la soluzione sotto vigorosa agitazione e, terminata l'aggiunta, si porta la miscela a riflusso per 5 ore.

In un altro pallone da 250 mL si mette sotto agitazione una soluzione costituita da 0.15g (0.21 mmol) di C<sub>60</sub> in 150 mL di toluene e 0.45 mL di DMF in atmosfera inerte.

Si esegue il travaso di 0.7 mL (0.6 mmol) di C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>MgBr nel pallone contenente la soluzione di fullerene e si lascia reagire 30 minuti a temperatura ambiente.

Si spegne la reazione con NH<sub>4</sub>Cl (100mg in 1 mL di H<sub>2</sub>O).

La miscela di reazione viene quindi lavata con una soluzione di HCl 1M (2x100 mL) in imbuto separatore e poi con H<sub>2</sub>O fino a neutralità.

Si anidrifica la fase organica con Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Si ottengono 0.129 g di 1-fullerenilesano, sotto forma di polvere marrone scuro con resa pari al 77%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ 6.48 (s, 1H); 3.50 (m, 2H); 2.60 (q, 2H); 1.92-1.40 (bm, 6H), 1.05 (t, 3H).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>) 2952, 2921, 2850, 1428, 1384, 1182, 577, 526.

### 3.2 SINTESI DEL 3-[6-(p-METOSSIFENOSSI)ESIL]TIOFENE (T6P)

---

#### *Preparazione del reattivo di Grignard*

In un pallone a tre colli da 250 mL si pongono 20 g di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano [B6P] (0.696 mol) e 1.75g di Mg (72 mmol), dopo una serie di cicli vuoto-azoto. Successivamente, si fanno sgocciolare per 15 minuti 150 mL di etere etilico anidro, sotto agitazione ed in atmosfera di Ar. Si lascia a riflusso per 5 ore.

#### *Reazione di coupling*

In un secondo pallone a 3 colli da 250 mL si prepara una soluzione di 5.7 mL (59 mmol) di 3-bromotiofene e 56.6 mg (10.3 mmol) di catalizzatore Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> in 10 mL di etere etilico anidro, verificando che la temperatura si mantenga sempre inferiore a -10°C, utilizzando un criostato a circolazione di liquido.

Si lascia raffreddare il primo pallone a temperatura ambiente e si fa sgocciolare lentamente il reattivo di Grignard nel secondo pallone. 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%, mantenendo l'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, dopo aver eliminato il solvente a pressione ridotta, si ottengono 17.2 g di prodotto grezzo. Esso viene ricristallizzato con etere di petrolio (2 x 150 mL) ottenendo 9.04 g di T6P puro con una resa effettiva del 52%. Si verifica la presenza del prodotto desiderato tramite analisi TLC su SiO<sub>2</sub> utilizzando come eluente n-eptano:etere etilico in rapporto 9:1. P.f. (41.6-42.2 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.25 (dd, 1H); 6.95 (m, 2H); 6.82 (s, 4H); 3.90 (t, 2H); 3.77 (s, 3H); 2.65 (t, 2H); 1.85-1.30 (m, 8H).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>): 3103 (ν C-H in α al tiofene), 3070 (ν C-H in β al tiofene), 3060, 3046 (ν C-H anello benzenico), 2996 (ν<sub>as</sub> C-H metile), 2934 (ν<sub>as</sub> C-H metileni), 2856 (ν<sub>s</sub> C-H metile), 2833 (ν<sub>s</sub> C-H metileni), 1591 (deformazione fenile sul piano), 1508 (ν<sub>as</sub> C=C tiofene), 1465 (ν<sub>s</sub> C=C tiofene), 1390 (deformazione metile), 1180 (ν<sub>as</sub> C-O-C), 1039 (ν<sub>s</sub> C-O-C), 824 (γ C-H benzene), 774 (γ C-H tiofene 3-sostituito).

### 3.3 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE (T6Br)

---

In una beuta da 100 mL contenente 21 mL di HBr al 48% si sgocciolano lentamente 29 mL (0.053 mol) di anidride acetica, raffreddando in bagno di acqua e ghiaccio.

Successivamente si versa la soluzione in un pallone contenente 8.93 g (30.7 mmol) di 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 estrae 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 anidrifica con MgSO<sub>4</sub>, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo di reazione pesa 6.5 g e la purificazione avviene tramite colonna cromatografica (n-eptano/etere etilico 9:1), ottenendo 3.96 g di T6Br puro, con una resa totale pari al 52%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.22 (dd, 1H); 6.90 (m, 2H); 3.40 (t, 2H); 2.62 (t, 2H); 1.98-1.25 (m, 8H).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>): 3104 (ν C-H in α al tiofene), 3068 (ν C-H in β al tiofene), 2930 (ν<sub>as</sub> C-H metileni), 2854 (ν<sub>s</sub> C-H metileni), 1505 (ν<sub>as</sub> C=C tiofene), 1461 (ν<sub>s</sub> C=C), 775 (γ C-H tiofene 3-sostituito), 645, 560 (ν C-Br).

### 3.4 SINTESI DEL 3-(6-FULLERENILESIL)TIOFENE (T6F)

---

In un pallone a 3 colli da 50 mL munito di refrigerante e sotto atmosfera inerte di Ar, si pongono 141 mg (5.8 mmol) di Mg e un imbuto sgocciolatore contenente una soluzione di 1.24 g (5.07 mmol) di T6Br in 6 mL di THF anidro.

Si sgocciola la soluzione e terminata l'aggiunta si porta la miscela a riflusso per 5 ore.

In un altro pallone da 500 mL si mette sotto agitazione una soluzione di 1.216 g (1.69 mmol) di C<sub>60</sub> in 400 mL di toluene e si aggiungono 2.3 mL (33.8 mmol) di DMF sotto atmosfera inerte.

Si esegue il travaso del T6MgBr [0.85M] nel pallone da 500 mL e si lascia reagire 30 minuti. Si spegne la reazione con NH<sub>4</sub>Cl (100 mg) in 1 mL di H<sub>2</sub>O. Si tratta la miscela di

reazione con una soluzione di NaCl mezza satura (2x150 mL) in imbuto separatore e poi si porta a piccolo volume la fase organica. Si fraziona con pentano e si filtra su Teflon (0.45  $\mu\text{m}$ ).

Si ottengono 1.20 g di T6F con resa pari all'80%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DCB-  $\text{d}_4$ , ppm):  $\delta$  7.2 (?) (1H), 6.90 (m, 2H); 6.48 (s, 1H); 3.50 (m, 2H); 2.85 (m, 2H); 2.60 (m, 2H); 2.00-1.25 (bm, 6H).

**FT-IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3101, 3051, 2924, 2851, 1512, 1461, 1427, 1173, 766, 671, 576, 526.

### ***3.5 SINTESI DEL POLI[3-ESILTIOFENE-co-3-(6-FULLERENIL)TIOFENE] (COP) MEDIANTE POLIMERIZZAZIONE OSSIDATIVA***

---

In un pallone a 3 colli vengono posti 1.45 g (8.96 mmol) di  $\text{FeCl}_3$  in 19 mL di  $\text{CHCl}_3$ . La sospensione viene mantenuta sotto vigorosa agitazione e gorgogliamento di gas inerte (Ar), quindi si aggiunge in 20 minuti una soluzione di 0.99 g di T6F (1.12 mmol) e di 0.19 g di T6H (1.12 mmol) in 20.5 di  $\text{CHCl}_3$ .

La sospensione viene lasciata reagire a temperatura ambiente per 40 minuti.

La miscela di reazione viene quindi diluita con 25 mL di THF. Questa soluzione viene poi versata in una beuta contenente 500 mL di soluzione al 5% di MeOH.

Il precipitato viene filtrato su filtro di teflon (diametro pori 0.45  $\mu\text{m}$ ).

Il polimero così ottenuto viene ridisciolti in  $\text{CHCl}_3$  e viene lavato con HCl (2%) fino a quando il saggio per il Fe(II) risulta negativo; infine si lava con acqua fino a neutralità. La fase organica viene anidrificata e il solvente evaporato a pressione ridotta.

Si ottengono 0.26 g di copolimero (COP) con resa pari al 37%

**$^1\text{H-NMR}$**  (DCB- $\text{d}_4$ , ppm):  $\delta$  7.00 (m), 6.40 (s); 3.45 (m); 3.00-2.55 (bm); 2.00-1.25 (bm), 0.95 (t).

**FT-IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3049, 2954, 2923, 2851, 1538, 1460, 1428, 1377, 1173, 829, 576, 526.

### **3.6 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA**

---

#### **3.6.1 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 di spessore). 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, 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 di ultrasuoni, in acetone, per 15 minuti, fornendo un trattamento fisico in grado di omogenizzare la struttura della superficie.

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  $3\Omega$ .

#### **3.6.2 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 DoctorBlade. E' costituito da una lama regolabile tramite due manopole, che permettono di calibrare la distanza della lama dal vetrino. Una volta steso il film, il solvente viene lasciato asciugare in flusso di azoto, e poi si procede con un primo trattamento termico sottovuoto in pistola termica a  $120^\circ\text{C}$  per 2 ore.

### ***3.6.3 Realizzazione dello strato fotoattivo***

Lo strato fotoattivo è costituito dal polimero donatore, nel nostro caso il poli[3-esiltiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene]. E' stata preparata una soluzione in diclorobenzene con il copolimero sintetizzato (10mg/mL) filmata poi con il DoctorBlade. 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 del film.

### ***3.6.4 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), sotto un vuoto molto spinto dell'ordine di  $10^{-6}$  –  $10^{-7}$  mbar. Si protegge la parte delle celle su cui non si vuole depositare il catodo mediante realizzazione di una mascherina di carta 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 vetri dallo strumento si attendono circa 15 minuti per garantire il ripristino della pressione ambiente. I vetri così realizzati possono essere subito misurati e vengono conservati in atmosfera inerte.

**STRUMENTAZIONE UTILIZZATA**

- Spettrofotometro FT-IR: Perkin Elmer Spectrum One
- Spettrofotometro UV-Vis-Nir: Perkin Elmer Lambda 19
- Analisi DSC: TA Instruments DSC 2920
- Analisi GPC: PL Laboratories, con colonna Phenogelmixed bed MXM o MXL; eluente THF (1 ml/min); detector: UV-Vis. Calibrazione con standard di polistirene.
- NMR: Varian Mercury Plus, 400 MHz

**Bibliografia**

---

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1977), 578-580.
- [2] Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Synth. Met.*, 64, (1994), 69
- [3] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1, (1986), 635.
- [4] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 58 (1993) 904-912.
- [5] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10087-10088.
- [6] R. S. Lowe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules*, 34 (2001) 4324-4333.
- [7] B. W. Bondouris, F. Molins, D. A. Blank, C. D. Frisble, M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, 42 (2009) 4118-26.
- [8] R. Cugola, U. Giovanella, P. Di Gianvincenzo, F. Bertini, M. Catellani, S. Luzzati, *Thin Solid Films*, 511-512 (2006) 489-93
- [9] M. Lanzi, L. Paganin, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3987-3996