

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  
idrosolubili per applicazioni fotovoltaiche

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Gessica Baccolini

**RELATORE**

**Prof.** Massimiliano Lanzi

**CORRELATORE**

**Dott.** Francesco P. Di Nicola

Sessione II

---

Anno Accademico 2014-2015

---



# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>1. POLIMERI CONDUTTORI <math>\pi</math>-CONIUGATI</b> .....	1
1.1 Proprietà elettriche .....	2
1.2 Drogaggio .....	3
<b>2. POLITIOFENI</b> .....	5
2.1 Solvatocromismo e termocromismo .....	6
2.2 Metodi di sintesi .....	8
2.2.1 <i>Sintesi non regiospecifiche</i> .....	8
Sintesi elettrochimica .....	8
Polimerizzazione ossidativa con tricloruro ferrico (FeCl <sub>3</sub> ) .....	9
Sintesi dealogenativa .....	10
2.2.2 <i>Sintesi regiospecifiche</i> .....	10
Metodo di McCullough .....	10
Metodo di Rieke-Chen .....	11
Metodo GRIM .....	11
<b>3. PRINCIPALI APPLICAZIONI</b> .....	12
3.1 Effetto fotovoltaico .....	12
3.2 Celle fotovoltaiche organiche .....	13
3.2.1 <i>Morfologie delle celle solari organiche</i> .....	14
Single Layer OPV .....	14
Bilayer OPV .....	14
Bulk heterojunction .....	15
Multijunction .....	15
3.3 Altre applicazioni .....	16
3.3.1 <i>Batterie ricaricabili ad alta potenza</i> .....	16
3.3.2 <i>Dispositivi elettronici</i> .....	17
Dispositivi OLEDs .....	17
Transistor polimerico ad effetto di campo PFET .....	18
<b>RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	19
<b>1. SCOPO</b> .....	19

<b>2. SINTESI</b> .....	20
2.1 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) .....	20
2.2 Sintesi del poli{3-[(6-sodio solfonato)esil]tiofene} (PT6S) .....	21
2.3 Sintesi del poli[3-(6-trimetilammonio)esil]tiofene (PT6N).....	22
<b>3. CARATTERIZZAZIONE NMR</b> .....	23
<b>4. CARATTERIZZAZIONE FT-IR</b> .....	27
<b>5. CARATTERIZZAZIONE UV-VIS</b> .....	31
<b>6. VOLTAMMETRIA CICLICA</b> .....	35
<b>7. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE</b> .....	38
7.1 Realizzazione dell'anodo .....	38
7.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS.....	38
7.3 Realizzazione dello strato fotoattivo .....	39
7.4 Realizzazione del catodo .....	39
7.5 Misura dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico.....	39
<b>8. CONCLUSIONI</b> .....	42
 <b>PARTE SPERIMENTALE</b> .....	 43
<b>1. SINTESI DI POLITIOFENI REGIOREGOLARI</b> .....	43
1.1 Sintesi del 2,5-dibromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (DBT6P) .....	43
1.2 Sintesi del poli 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (PT6P).....	44
1.3 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) .....	45
1.4 Sintesi del poli{3-[(6-sodio solfonato)esil]tiofene} (PT6S) .....	46
1.5 Sintesi del poli[3-(6-trimetilammonio)esil]tiofene (PT6N).....	46
<b>2. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE</b> .....	47
2.1 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale .....	47
2.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS.....	47
2.3 Realizzazione dello strato fotoattivo .....	48
2.4 Realizzazione del catodo di alluminio .....	48
<b>3. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA</b> .....	49
 <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	 50

# INTRODUZIONE

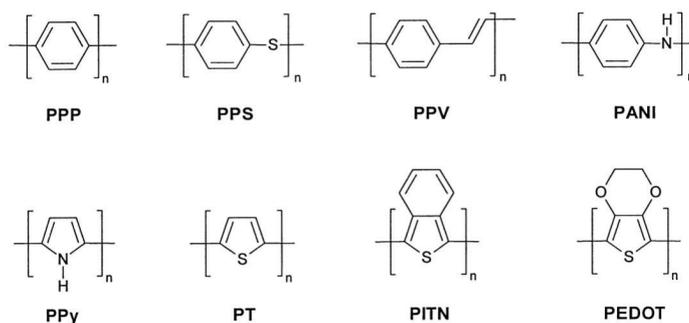
## 1. POLIMERI CONDUTTORI $\pi$ -CONIUGATI

I materiali polimerici, già noti per le loro proprietà isolanti, negli ultimi anni sono stati modificati per ottenere materiali conduttori utilizzabili in vasti campi di applicazione. La caratteristica principale di questi polimeri è la loro coniugazione, cioè l'alternanza di legami singoli e doppi sulla catena principale che genera una delocalizzazione elettronica fondamentale per la conducibilità [1].

I primi studi su questi materiali furono effettuati da Natta che, nel 1958, sintetizzò il poliacetilene (PA) con configurazione trans. Le proprietà conduttrici di questo polimero furono poi scoperte nel 1977 da Heeger, Mc Diarmid e Shirakawa che, tramite opportuno drogaggio, resero il PA elettricamente conduttivo; esponendo il materiale a vapori di alogenuri o pentafluoruro di arsenico i valori di conducibilità aumentarono notevolmente.

Tra i principali materiali policoniugati, chiamati *Intrinsically Conductive Polymers (ICPs)*, si possono trovare (Fig. 1):

- *sistemi poliaromatici*: poliparafenilene (PPP) e poliparafenilenvinilene (PPV);
- *sistemi polieteroaromatici*: poliparafenilensolfuro (PPS), polianilina (PANI), polipirrolo (PPy), politiofene (PT), polietilenediossitifene (PEDOT) e poliisotianaftene (PITN).



*Figura 1. Strutture dei principali polimeri coniugati.*

Questi polimeri sono caratterizzati da uno scheletro composto da legami  $\sigma$  ed un sistema di orbitali  $p$  ad esso ortogonali, che danno origine a legami  $\pi$  coniugati lungo tutta la catena.

I polimeri coniugati possono assumere qualsiasi conformazione, poiché presentano libera rotazione attorno ai legami C-C della catena polimerica; la conformazione più favorita risulta

però essere quella planare in quanto consente la sovrapposizione degli orbitali dei singoli anelli, aumentandone la coniugazione.

### 1.1 PROPRIETÀ ELETTRICHE

Le proprietà elettriche ed ottiche dei polimeri coniugati si possono spiegare attraverso il “modello a bande di energia” (Fig. 2). La presenza degli orbitali  $\pi$ , in un numero sufficientemente elevato, può dare luogo a bande di valenza (orbitali  $\pi$  di legame) e di conduzione (orbitali  $\pi^*$  di antilegame) praticamente continue, tipiche dei materiali conduttori.

Per ottenere valori di conducibilità sufficientemente elevati bisogna ridurre la distanza tra queste due bande (*energy gap*), per facilitare il passaggio degli elettroni eccitati alla banda di conduzione. Per i materiali isolanti l'*energy gap* è di circa 2,5 V, per i semiconduttori è inferiore a 2,5 V e praticamente nullo per i conduttori. I comuni polimeri presentano generalmente la struttura elettronica di isolanti nei quali la banda di valenza risulta completamente piena mentre quella di conduzione è vuota.

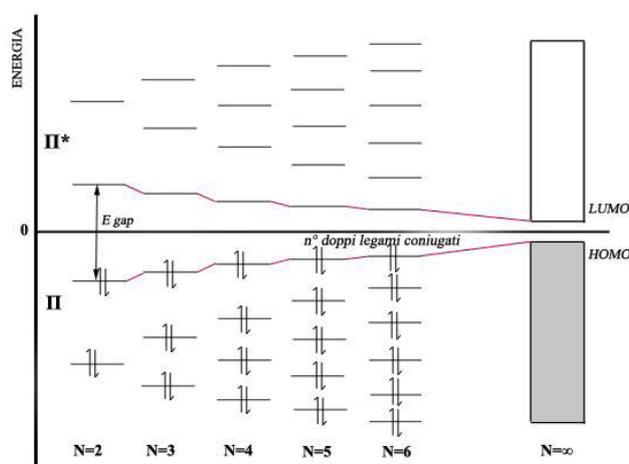


Figura 2. Modello a bande di energia.

Nei polimeri conduttori, all'aumentare della coniugazione all'interno della struttura, diminuisce l'*energy gap* tra banda di valenza e conduzione, aumentando la conducibilità del materiale.

Gli elettroni eccitati nella banda di conduzione possono ritornare allo stato fondamentale riemettendo l'energia assorbita sottoforma di energia luminosa (fluorescenza), oppure, con opportune accortezze, questa può essere trasformata in energia elettrica.

L'entità del band gap e la posizione dei livelli energetici HOMO e LUMO sono quindi le caratteristiche più importanti per determinare le proprietà ottiche ed elettriche dei polimeri coniugati.

## **1.2 DROGAGGIO**

La conducibilità dei polimeri può essere aumentata tramite tecniche di foto-eccitazione, eccitazione termica e drogaggio.

Una delle tecniche maggiormente utilizzate è il drogaggio grazie al quale, mediante processi di ossidazione o riduzione del polimero neutro, avvengono dei trasferimenti di carica con adeguate specie chimiche [2]:

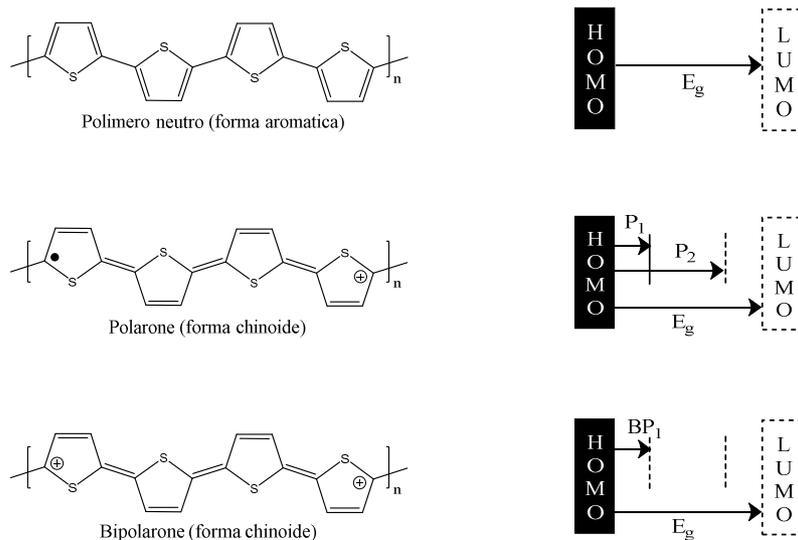
- *elettron-accettori: drogaggio di tipo p* (ossidativo)
- *elettron-donatori: drogaggio di tipo n* (riduttivo)

Durante il drogaggio p le specie elettron-accettrici sottraggono al polimero un elettrone  $\pi$ , generando un radical catione o polarone. Due radical cationi possono poi interagire tra loro originando un dicatione o bipolarone. Le principali specie elettron-accettrici sono: acidi di Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ , ecc.), acidi protonici forti e alogeni.

Durante il drogaggio n, invece, le specie elettron-donatrici donano al polimero un elettrone  $\pi$ , generando un radical-anione o polarone, che può poi originare bipolaroni. Le principali specie elettron-donatrici sono: metalli alcalini in fase gassosa (Na, K, ecc.) o ammoniaca liquida.

L'elevata conducibilità elettrica viene generata dalla mobilità delle cariche lungo la catena, dovuta alla struttura coniugata. Queste cariche sono neutralizzate con l'introduzione di controioni che stabilizzano il polimero.

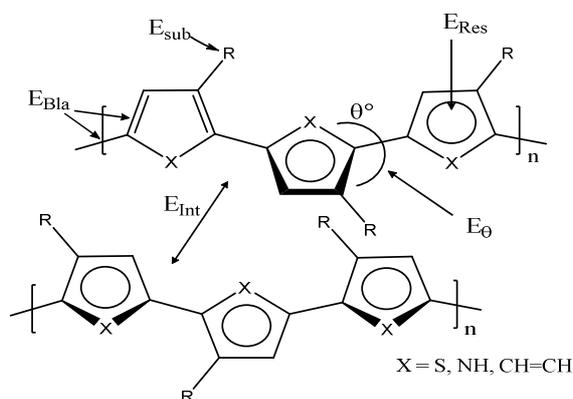
In seguito al drogaggio si crea una deformazione strutturale delocalizzata, portando a destabilizzazione dell'orbitale di legame che quindi si va a collocare all'interno dell'energy gap, aumentando la conducibilità elettrica dei polimeri coniugati (*Fig. 3*).



**Figura 3.** Drogaggio di tipo *p* del politiofene.

La conducibilità dei polimeri coniugati può essere condizionata da fattori quali [3] (Fig. 4):

- energia della lunghezza del legame alternato ( $E_{bla}$ ),
- deviazione media dalla planarità ( $E_{\theta}$ ),
- effetti elettronici induttivi e mesomerici del sostituente ( $E_{Sub}$ ),
- energia di risonanza aromatica ( $E_{Res}$ )
- interazioni intercatena ( $E_{Int}$ ).



**Figura 4.** Fattori che influenzano l'energy gap.

L'energy gap dei polimeri conduttori è proporzionale all'energia di risonanza di ogni elettrone, che è legata all'aromaticità del polimero. I polimeri policiclici aromatici possiedono forme mesomeriche energeticamente non equivalenti (aromatica e chinoide). La forma chinoide, a più alta energia, mostra un band gap più piccolo; quindi la riorganizzazione della

struttura polimerica dalla forma aromatica a quella chinoide porta ad un aumento della planarità, permettendo così il trasporto di carica intracatena, rendendo più elevata la conducibilità.

I legami singoli tra i cicli aromatici della catena polimerica, in seguito a rotazione, possono però causare un'interruzione della coplanarità del sistema.

Inoltre, la presenza di doppietti liberi di eteroatomi, di gruppi elettron-donatori e accettori abbassa l'energy gap, andando a modificare i livelli HOMO e LUMO del sistema  $\pi$ -coniugato.

## **2. POLITIOFENI**

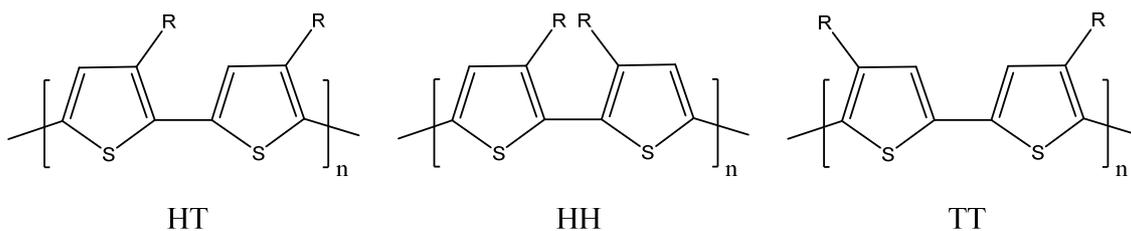
Il politiofene è un polieterociclo aromatico in cui gli anelli sono legati in posizione alfa.

Tra i polimeri coniugati, è il più studiato per le sue proprietà di elevata conducibilità (10-100 S/cm), stabilità e per l'alto potenziale redox; inoltre, la resistenza al calore ed i bassi costi di sintesi lo rendono un ottimo polimero per varie applicazioni.

Tuttavia, questo polimero, se usato tal quale, non risulta essere un materiale adatto ad essere processato, in quanto insolubile ed infusibile a causa del forte impaccamento tra le catene. La funzionalizzazione del politiofene, in particolare con l'inserimento di opportuni sostituenti in posizione 3, rende il materiale solubile e fusibile, senza compromettere la coniugazione  $\pi$  responsabile delle proprietà elettriche ed ottiche [4]. L'inserimento di catene alchiliche di diversa lunghezza porta all'ottenimento di poli[(3-alchil)tiofeni] (P3AT); queste catene fungono da plastificanti interni, e da risultati sperimentali si osserva una buona solubilità già con una catena alchilica costituita da 4 atomi di carbonio. La funzionalizzazione con queste catene permette di variare altri fattori quali la stereoregolarità, l'estensione della coniugazione, il band-gap, il solvatocromismo e la riduzione dei  $\beta$ -linkages favorendo l'accoppiamento tra le posizioni  $\alpha$  delle unità ripetitive.

L'introduzione dei sostituenti in posizione 3 genera, durante le fasi di polimerizzazione, tre differenti diadi configurazionali (*Fig. 5*):

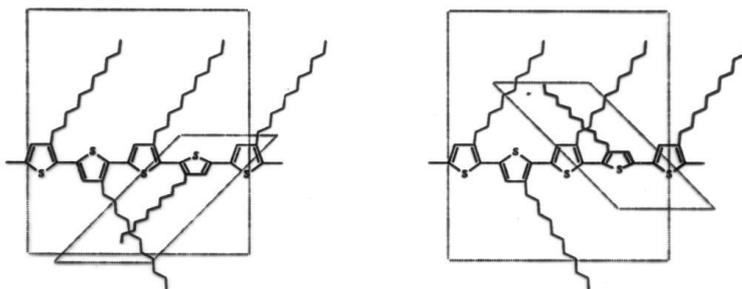
- testa-testa (HH)
- coda-coda (TT)
- testa-coda (HT)



**Figura 5.** Diadi configurazionali del poli[(3-alkil)tiofene].

I concatenamenti HH o TT comportano deviazioni dalla coplanarità del sistema, a causa dell'elevato ingombro sterico indotto dalle catene alchiliche, determinando una minor coniugazione, con conseguente diminuzione delle proprietà elettriche del polimero per la peggior delocalizzazione elettronica.

In un concatenamento HT, al contrario, le catene laterali subiscono minori repulsioni mantenendo la coplanarità, con maggior delocalizzazione degli elettroni lungo la catena polimerica. I politiofeni regio-irregolari contengono accoppiamenti HH e TT, quelli contenenti solo accoppiamenti HT sono detti regio-regolari e presentano un maggior ordine conformazionale, planarità e cristallinità. Anche per le triadi che si formano nel polimero, il concatenamento più favorevole per la planarità è quello HT-HT, che permette la libera rotazione dei legami C-C; al contrario il concatenamento HH-TT determina la maggiore repulsione sterica tra le catene (Fig. 6).



**Figura 6.** Concatenamento HH-TT, rotazione dei legami C-C impedita per le repulsioni steriche tra le catene laterali.

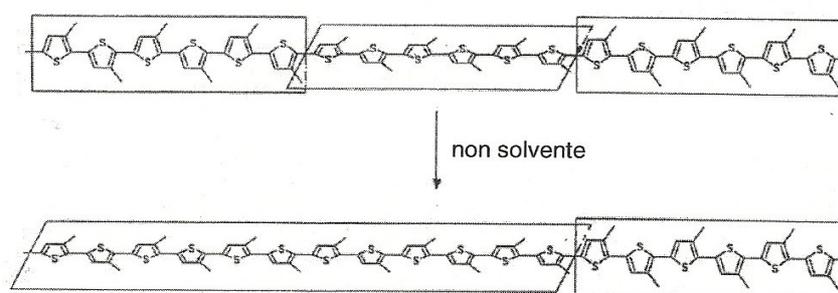
## 2.1 SOLVATOCROMISMO E TERMOCROMISMO

I poli-alkiltiofeni presentano interessanti fenomeni legati alla loro conformazione, osservabili attraverso studi di solvatocromismo e termocromismo.

Il solvatocromismo è la propensione che ha una sostanza chimica di variare la colorazione in seguito a variazioni di polarità del solvente, che portano ad una variazione dell'energia di stabilizzazione dello stato fondamentale e di quello eccitato, con cambiamento dell'energy

gap. La comparsa di strutturazione nel profilo spettrale può essere interpretata ricorrendo al principio di Franck-Condon, che considera le transizioni elettroniche di cromofori disciolti.

Il fenomeno si osserva quando ad una soluzione polimerica viene aggiunto un non-solvente che desolvata la catena polimerica facendole raggiungere conformazioni più ordinate e planari, a minore energia interna (Fig. 7). Aumentando la percentuale di non-solvente rispetto al solvente la variazione di colorazione della soluzione sarà maggiore. Tramite caratterizzazioni con spettroscopia UV-Visibile del polimero in varie miscele solvente/non solvente, si può osservare che la struttura predominante è quella disordinata quando il polimero è sciolto solo in solvente, mentre in una miscela solvente/non solvente la struttura dominante è quella coplanare ordinata.



**Figura 7.** Cambiamento della conformazione per effetto di un non-solvente.

Si parla di solvatocromismo positivo quando il solvente più polare stabilizza di più lo stato eccitato, comportando un aumento della lunghezza d'onda d'assorbimento; si definisce effetto batocromico o red-shift ed il polimero assume colorazione verde-blu. Il solvato cromismo negativo, invece, avviene quando aumentando la polarità del solvente, questo stabilizza lo stato fondamentale portando ad una diminuzione della lunghezza d'onda d'assorbimento; il polimero assume colorazione rosso-arancio e per questo viene definito effetto ipso-cromico o blue-shift.

Il termocromismo è la proprietà di una sostanza allo stato solido di cambiare colore al variare della temperatura. Aumentando la temperatura, la catena principale da planare ed ordinata diventa parzialmente ruotata e distorta, con minor coniugazione.

In seguito a modificazioni strutturali dovute all'aggiunta di non solvente o ad abbassamenti di temperatura, i politiofeni varieranno la colorazione, poiché la variazione di energia tra gli orbitali  $\pi-\pi^*$ , responsabili delle transizioni elettroniche nello spettro visibile, risulta inversamente proporzionale all'estensione della coniugazione.

## **2.2 METODI DI SINTESI**

La sintesi dei politiofeni può essere eseguita per via elettrochimica o chimica; per ottenere un polimero che presenti una delocalizzazione elettronica lungo la catena principale, gli anelli tiofenici devono essere legati tra loro in posizione  $\alpha$ . Si possono sintetizzare politiofeni partendo da monomeri mono o oligotiofenici, generalmente funzionalizzati con catene laterali flessibili per garantire la solubilità del polimero finale. Le principali vie di sintesi si possono suddividere in non regiospecifiche e regiospecifiche.

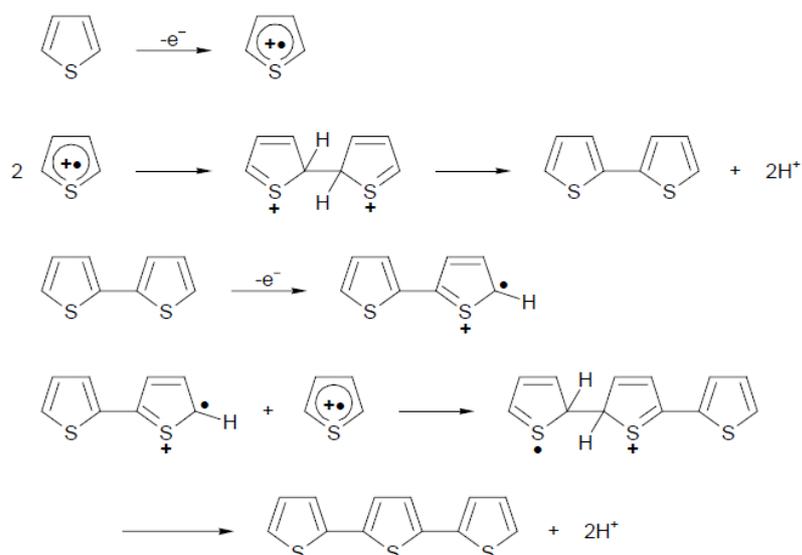
### **2.2.1 Sintesi non regiospecifiche**

#### *Sintesi elettrochimica*

La sintesi elettrochimica può essere utilizzata sia per tiofeni non sostituiti che  $\beta$ -sostituiti.

Tramite questa sintesi è possibile realizzare una polimerizzazione catodica o anodica; la prima è poco conveniente poiché si ottiene un polimero allo stato neutro che porta alla formazione di un film di spessore minimo; la seconda, più utilizzata, permette di ottenere un polimero allo stato drogato consentendo di controllarne lo spessore [5].

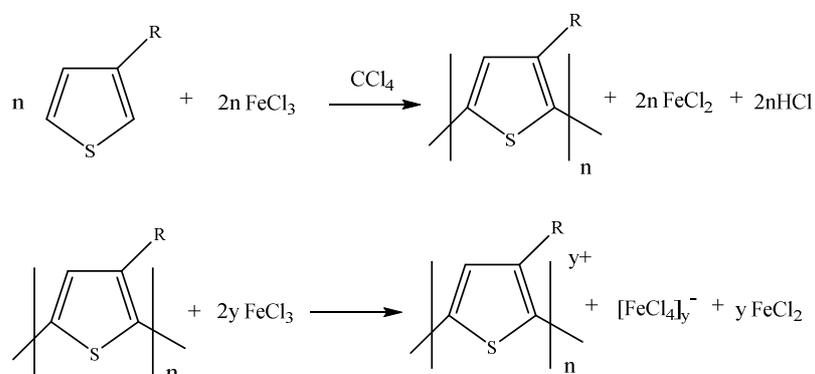
La polimerizzazione anodica prevede l'ossidazione del monomero da parte di un elettrodo polarizzato, con formazione di un radical-catione, seguita da coupling tra due radicali che porta alla formazione di un dimero dicationico; in seguito alla perdita di due protoni e riaromatizzazione esso viene convertito in dimero (*Fig. 8*). Il processo termina quando l'oligomero ottenuto precipita sulla superficie dell'elettrodo in quanto insolubile. Si ottiene quindi un polimero conduttivo drogato p depositato sull'elettrodo in forma ossidata. La sintesi elettrochimica richiede l'utilizzo di solventi anidri, aprotici, poco nucleofili, con alta costante dielettrica e stabili ai potenziali impiegati. Lo svantaggio di questo tipo di polimerizzazione è l'ottenimento di scarsa regioregolarità, basse rese e ridotti pesi molecolari.



**Figura 8.** Sintesi elettrochimica del politiofene.

### Polimerizzazione ossidativa con tricloruro ferrico ( $\text{FeCl}_3$ )

In questo tipo di polimerizzazione i tiofeni sono ossidati con  $\text{FeCl}_3$  in solventi anidri in cui l'ossidante sia insolubile ( $\text{CCl}_4$  o  $\text{CHCl}_3$ ), affinché vengano mantenute attive le lacune di coordinazione  $[\text{6}]$ , caratteristiche degli acidi di Lewis (*Fig. 9*).



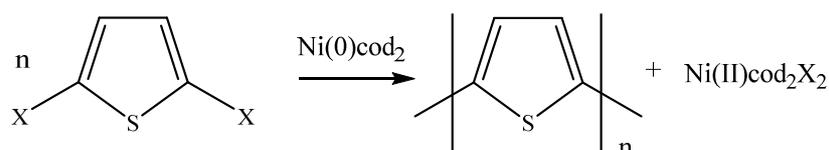
**Figura 9.** Polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ .

Si utilizza un eccesso di  $\text{FeCl}_3$  (4 volte le moli del monomero) per ottenere il polimero e consumare l' $\text{HCl}$  sviluppatosi durante la sintesi generando  $\text{HFeCl}_4$ . La reazione viene condotta in atmosfera inerte poiché l'ossigeno potrebbe interferire con il meccanismo radical-cationico che porta alla formazione del polimero.

La sintesi ossidativa fornisce il polimero nella sua forma drogata, garantendo buone rese ed elevati pesi molecolari. La regioregolarità del polimero finale è circa del 75% (concatenamento HT).

Questo metodo di polimerizzazione risulta il più adatto per un uso industriale su vasta scala, in quanto è di elevata semplicità, applicabilità ed i costi risultano bassi; inoltre il reagente ossidante è economico e non tossico.

### *Sintesi dealogenativa*



**Figura 10.** Polimerizzazione dealogenativa.

La sintesi dealogenativa [7] è una policondensazione che, come agenti dealogenanti, impiega complessi di Ni(0), per esempio con cicloottadiene (Fig. 10). Se si parte da 2,5-dialogeno tiofeni si ottengono polimeri con buona resa ed elevati pesi molecolari. Partendo da monomeri 3-alciltiofenici si ottengono polimeri regiorandom solubili.

### **2.2.2 Sintesi regiospecifiche**

I poli[(3-alcil)tiofeni] (P3AT)s possono essere sintetizzati attraverso tre tipi di polimerizzazione regiospecifica, noti come *metodo McCullough*, *metodo Rieke-Chen* e *metodo GRIM* (Grignard Metathesis Reaction). Tramite questi tipi di sintesi si possono ottenere polimeri altamente regioregolari, contenenti in maggior parte accoppiamenti di tipo HT.

#### *Metodo di McCullough*

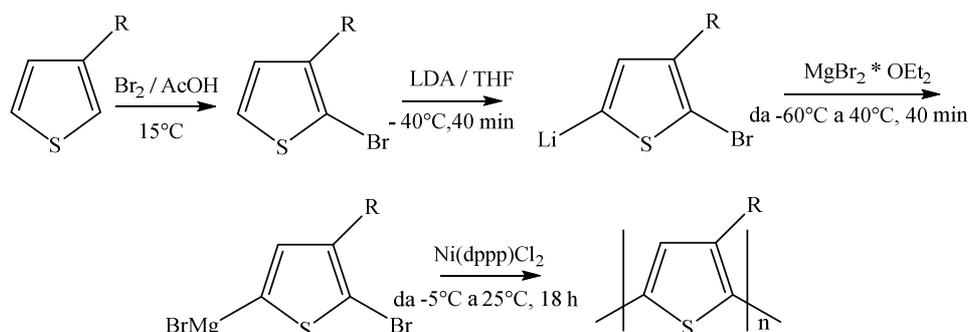
La prima sintesi di poli[(3-alcil)tiofeni] regioregolari fu effettuata nel 1993 da McCullough [8].

Si basa sulla sintesi del monomero 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene, successivamente polimerizzato in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>]; essa prevede la bromurazione

selettiva del 3-alciltiofene nella posizione 2, la successiva metallazione in 5 e il coupling con il catalizzatore a base di Ni(II) (Fig. 11).

Si ottengono polimeri in alte rese ed elevata regioregolarità HT (93-99%).

L'impiego di questa sintesi, tuttavia, è limitato, in quanto, per ottenere l'assoluta regioregolarità del polimero, si devono mantenere temperature molto basse.

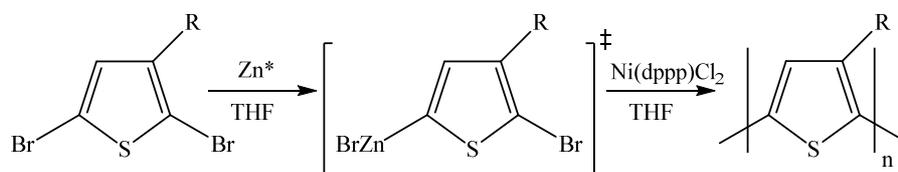


**Figura 11.** Polimerizzazione con il metodo di McCullough.

#### Metodo di Rieke-Chen

Il metodo prevede la sintesi del monomero 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene per ossidazione selettiva del 2,5-dibromo-3-alciltiofene con una forma estremamente reattiva di zinco [9]. Il monomero viene quindi polimerizzato con l'aggiunta di quantità catalitiche di un complesso di nickel o palladio (Fig. 12).

I polimeri ottenuti presentano rese e regiochimica simili a quelle del metodo McCullough. Anche in questo caso devono essere mantenute condizioni di bassa temperatura.



**Figura 12.** Polimerizzazione con il metodo di Rieke-Chen.

#### Metodo GRIM

Il metodo GRIM (GRIGNARD Metathesis), sviluppato più recentemente [10], è una variante del metodo di McCullough.

Il monomero 2,5-dibromo-3-alciltiofene viene trattato con un equivalente di un reagente di Grignard, alchilico o vinilico, dando luogo ad una reazione di scambio tra l'organometallo e il

bromo. Viene quindi aggiunto Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, in quantità catalitiche, in modo da ottenere un polimero con accoppiamenti HT superiori al 95% (Fig. 13).

Il metodo GRIM, a differenza degli altri, ha il vantaggio di non operare in condizioni di bassa temperatura, garantendo una polimerizzazione facile, veloce e conveniente.

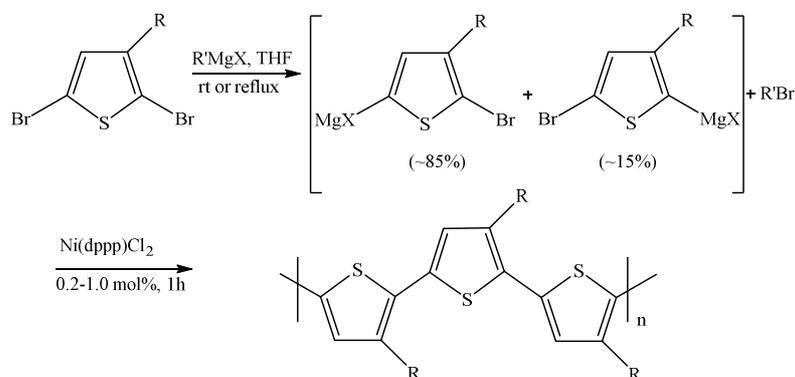


Figura 13. Polimerizzazione con il metodo GRIM.

### **3. PRINCIPALI APPLICAZIONI**

La maggior parte delle risorse energetiche utilizzate si sta gradualmente esaurendo, prima fra tutte il petrolio, per questo si stanno ricercando fonti di energia alternative e rinnovabili. L'utilizzo dell'energia solare per la generazione di elettricità, tramite conversione fotovoltaica, è una valida alternativa. I pannelli fotovoltaici sfruttano la proprietà dei semiconduttori di produrre energia elettrica se sottoposti alla radiazione luminosa. Tuttavia l'utilizzo delle celle solari al silicio comporta elevati costi di produzione, acquisto ed installazione. Si sta quindi cercando di diminuire i costi impiegando polimeri conduttori  $\pi$ -coniugati, per la realizzazione di celle solari con metodi di lavorazione più semplici ed economici.

Da molti studi effettuati, risulta che i polimeri organici conduttori sono leggeri e consentono di produrre apparecchiature flessibili, inoltre possono essere prodotti in larga scala con bassi costi.

#### **3.1 EFFETTO FOTOVOLTAICO**

Il funzionamento delle celle fotovoltaiche si basa sulla teoria dell'effetto fotovoltaico, secondo cui un fotone assorbito dal materiale genera la transizione di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando una lacuna nella banda meno energetica. Si viene quindi a creare un eccitone, vale a dire una coppia elettrone-lacuna, che deve diffondere attraverso il materiale e giungere ai due elettrodi per generare corrente. Gli elettroni si

muovono attraverso il dispositivo verso un elettrodo carico positivamente (anodo), mentre le lacune verso l'elettrodo opposto (catodo). Affinché vi sia la transizione tra le bande è necessario che l'elettrone riceva un'energia minima uguale all'energy gap del materiale.

### 3.2 CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

I semiconduttori organici presentano proprietà elettriche simili al silicio e modificabili per via chimica e risultano quindi essere una valida alternativa ai semiconduttori inorganici. Così come per le celle solari al silicio, nelle celle fotovoltaiche organiche (*Organic Photovoltaic Cells*, OPV) si creano delle giunzioni p-n che riescono a convertire la luce solare in energia elettrica. Le celle OPV permettono di fabbricare dispositivi con superfici elevate, leggere e flessibili a bassi costi; a differenza delle celle inorganiche, esse mostrano una costante dielettrica più bassa garantendo una forte interazione tra le cariche positive e negative fotogenerate. Le celle fotovoltaiche organiche utilizzano principalmente polimeri  $\pi$ -coniugati, in particolare il politiofene per le sue buone proprietà ottiche e di trasporto di carica. I risultati migliori si sono ottenuti con l'impiego dei P3ATs, specialmente con il poli[(3-esil)tiofene] (P3HT), per il suo basso valore di energy gap [11]. Quando il polimero coniugato viene colpito dai fotoni, gli elettroni passano dalla banda di valenza (stato HOMO) alla banda di conduzione (stato LUMO) creando degli eccitoni, che diffondono all'interno del polimero donatore sino ad arrivare al materiale accettore, solitamente un derivato del fullerene come ad esempio il PCBM (fenil-C61-acido-butirrico-metil-estere) (Fig. 14). L'hopping, il trasferimento di carica all'accettore, è estremamente veloce ed efficiente.

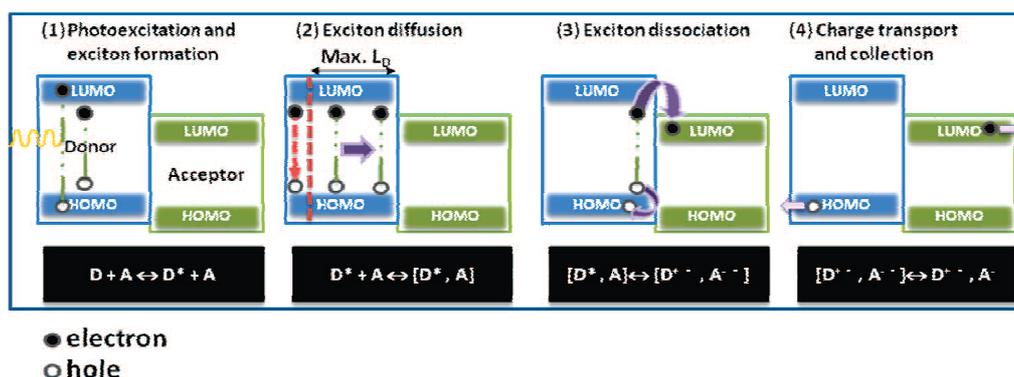


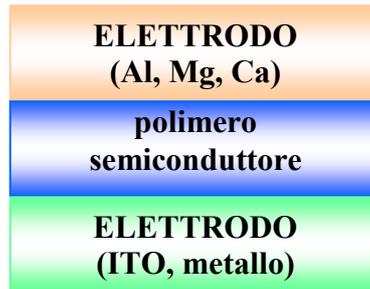
Figura 14. Meccanismo di migrazione all'interfaccia donatore/accettore.

### 3.2.1 Morfologie delle celle solari organiche

#### *Single Layer OPV*

Sono costituite da uno strato polimerico compreso tra due elettrodi, composti uno da uno strato di ITO (ossidi di indio e stagno) e l'altro da Al, Mg o Ca (*Fig. 15*).

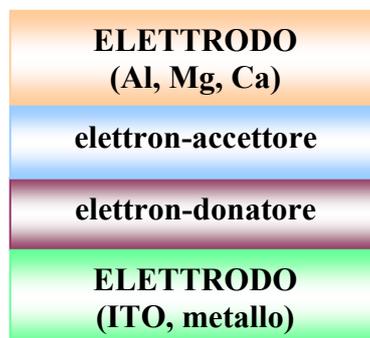
La problematica di questo dispositivo è la scarsa efficienza di separazione degli eccitoni generati, a tal punto che gli elettroni e lacune si ricombinano prima di arrivare agli elettrodi.



*Figura 15. Schema di una cella Single Layer OPV.*

#### *Bilayer OPV*

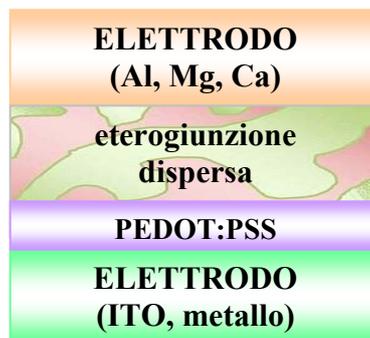
Per ovviare alla scarsa efficienza delle Single Layer OPV si sono sviluppate celle con un multistrato organico. Queste celle sono costituite da due elettrodi che racchiudono due strati organici (donatore e accettore) (*Fig. 16*). La differenza di affinità elettronica ed energia di ionizzazione tra i due strati genera all'interfaccia una forza elettrostatica che dissocia gli eccitoni. Questi dispositivi sono però limitati dalla diffusione degli eccitoni all'interfaccia tra gli strati organici, a causa del limitato spessore dello strato attivo.



*Figura 16. Schema di una cella Bilayer OPV.*

### *Bulk heterojunction*

In queste celle l'elettron-donatore e l'elettron-accettore vengono miscelati per creare una blend polimerica, per ovviare al problema della diffusione delle celle Bilayer (*Fig. 17*). La giunzione p-n tra donatore (p) ed accettore (n) non avviene all'interfaccia ma in bulk, all'interno dello strato fotoattivo. Il materiale donatore è principalmente un polimero  $\pi$ -coniugato solubile, in particolare viene utilizzato il P3HT per le ottime proprietà conduttrici. La blend polimerica viene posta tra due elettrodi (ITO e Al) e, per aumentare il cammino medio delle cariche, l'elettrodo di ITO viene rivestito con un trasportatore di cariche, PEDOT:PSS [poli(3,4-etilene-diossitiolfene):polistirene-solfonato] che attira a sé le lacune, mentre gli elettroni vengono attirati dal PCBM, miscelato al polimero fotoattivo. In queste celle viene ridotta la distanza di diffusione dell'eccitone all'interfaccia, in modo da incrementare la fotogenerazione e pertanto l'efficienza del dispositivo [<sup>12</sup>].



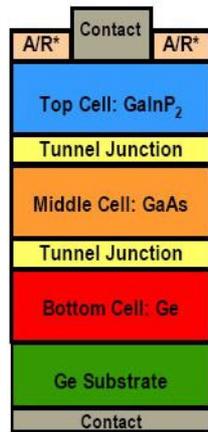
**Figura 17.** Schema di una cella Bulk heterojunction.

### *Multijunction*

L'efficienza ottenuta con le celle sopracitate risulta generalmente bassa, per la presenza di un solo materiale donatore ed un solo materiale accettore.

Si può pertanto aumentare l'efficienza preparando celle con più di una coppia di donatori e accettori, ponendo quindi più celle bulk heterojunction in serie, che dovranno assorbire lunghezze d'onda differenti (*Fig. 18*).

Al momento le celle multijunction organiche non raggiungono le efficienze di quelle inorganiche, ma presentano notevoli vantaggi in fase di produzione.



\*A/R: Anti-Reflective Coating

**Figura 18.** Schema di una cella Multijunction.

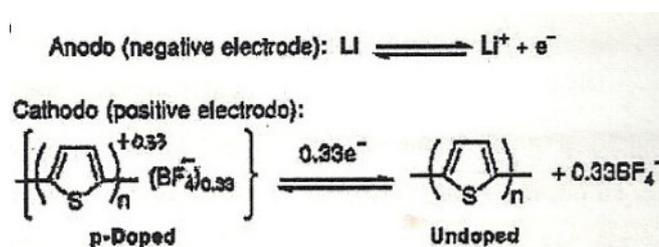
### 3.3 ALTRE APPLICAZIONI

Le applicazioni dei polimeri conduttori sono vaste grazie alle loro proprietà conduttrici unitamente alle buone proprietà meccaniche, di stabilità termica e chimica tipiche dei polimeri. La flessibilità, la leggerezza, la lavorabilità ed i bassi costi di lavorazione li rendono adeguati per vasti campi di applicazione.

#### 3.3.1 Batterie ricaricabili ad alta potenza

I polimeri conduttori vengono utilizzati maggiormente nelle batterie ricaricabili. Rispetto alle tradizionali batterie, esse possiedono una capacità elettrica superiore, maggiore leggerezza e durata. Le batterie litio-polimeriche ricaricabili non contengono solventi organici; infatti l'elettrolita, un sale di litio, viene supportato su un polimero solido.

Nelle batterie tradizionali, durante i cicli di carica e scarica agli elettrodi, i metalli sono soggetti a danneggiamento in seguito a dissoluzione e rideposizione; nelle batterie con ICPs non si hanno processi chimici che degradano il materiale, ma si ha un semplice passaggio di elettroni (Fig. 19). In fase di carica il materiale viene drogato elettro-chimicamente mentre in fase di scarica viene de-drogato comportando un tempo maggiore di vita della batteria.



**Figura19.** Schema di una batteria ricaricabile al litio-politiofene.

### 3.3.2 Dispositivi elettronici

#### Dispositivi elettrocromici

Si basano sulla proprietà degli ICPs di variare il colore in seguito a processi elettrochimici reversibili (elettrocromismo) (Fig. 20). Nei polimeri conduttori, applicando un potenziale esterno, si ha il passaggio dalla forma conduttrice (ossidata) a quella isolante con evidente variazione di colore, grazie ai due stati di ossidazione aventi energy gap diversi. Vengono utilizzati principalmente per dispositivi come sensori, display, etc.

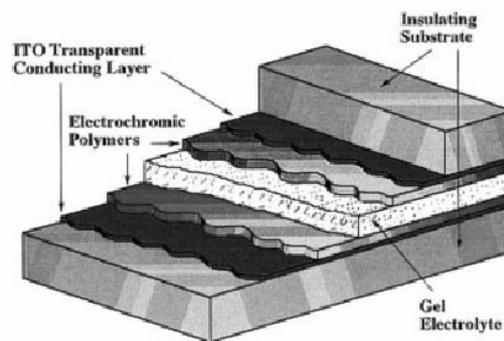


Figura 20. Schema di un dispositivo elettrocromico.

#### Dispositivi OLEDs

Gli *Organic Light Emitting Diodes*, diodi organici ad emissione di luce, sono costituiti da un polimero coniugato, in film sottile, che emette luce quando viene eccitato da un flusso di corrente, sfruttando il fenomeno dell'elettroluminescenza (Fig. 21). Applicando una differenza di potenziale al dispositivo, il catodo introduce elettroni e l'anodo lacune positive che, transitando lungo il polimero conduttore, si ricongiungono e generano fotoni, emettendo luce.

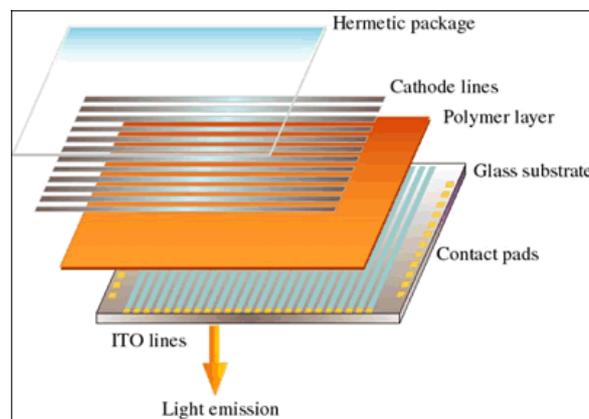
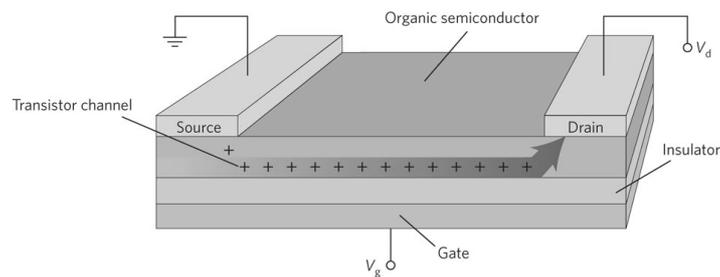


Figura 21. Struttura schematica di un OLED.

### *Transistor polimerico ad effetto di campo PFET*

I transistor ad effetto di campo sono formati da due elettrodi, uno dispensatore di elettroni (*source*) ed uno che richiama la carica (*drain*), depositati su uno strato di semiconduttore. Questi due elettrodi sono separati da un terzo elettrodo (*gate*), formato da uno strato dielettrico (Fig. 22). Applicando una differenza di potenziale tra source e drain, il FET diventa un conduttore.

Nei PFET gli elettrodi sono in polianilina (polimero conduttore), mentre il canale conduttivo tra source e drain è costituito da un poli-alchiltiofene.



**Figura 22.** Schema di PFET.

# **RISULTATI E DISCUSSIONE**

## **1. SCOPO**

Negli ultimi anni, l'utilizzo di polimeri conduttori  $\pi$ -coniugati ha avuto un notevole sviluppo nel campo del fotovoltaico, grazie alle loro buone proprietà conduttive e alle caratteristiche di leggerezza, flessibilità e bassi costi di produzione. In particolare la scelta dei materiali per queste applicazioni si è incentrata sui poli[(3-alcil)tiofeni], per le loro soddisfacenti proprietà elettriche ed ottiche. Inoltre, la funzionalizzazione del politiofene, con opportuni sostituenti in posizione 3, rende il materiale solubile e fusibile, senza compromettere la coniugazione  $\pi$ .

La produzione di polimeri conduttori per applicazioni fotovoltaiche richiede tuttavia l'ausilio di solventi organici, dagli elevati costi e ad alto impatto ambientale.

Le attività svolte durante il periodo di tesi di laurea magistrale sono quindi state incentrate sulla sintesi e caratterizzazione di polimeri conduttori per la preparazione di materiali applicabili nelle celle fotovoltaiche. Si è cercato di ottenere polimeri che presentassero buona solubilità in acqua, in modo da realizzare celle fotovoltaiche con metodi di lavorazione più semplici ed economici e, soprattutto, meno inquinanti.

In particolare, il lavoro è stato concentrato sulla sintesi e caratterizzazione di un derivato di un poli[(3-alcil)tiofene], il poli[3-(6-bromoetil)tiofene], e sulle sue successive funzionalizzazioni con solfito di sodio prima e trimetilammina poi. I polimeri ottenuti, rispettivamente dalle caratteristiche "anioniche", poli{3-[(6-sodio solfonato)etil]tiofene} (PT6S) e "cationiche", poli[3-(6-trimetilammonio)etil]tiofene (PT6N), sono stati in seguito caratterizzati mediante tecniche spettroscopiche (NMR, FT-IR e UV-VIS) e elettrochimiche (voltammetria ciclica).

Si è infine valutata l'efficienza delle celle fotovoltaiche utilizzando i nuovi polimeri sintetizzati come materiale fotoattivo.

## 2. SINTESI

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

Per l'ottenimento del prodotto desiderato, il monomero di partenza è il 2,5-dibromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (DBT6P), sintetizzato a partire dal 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6P) (Fig. 23).

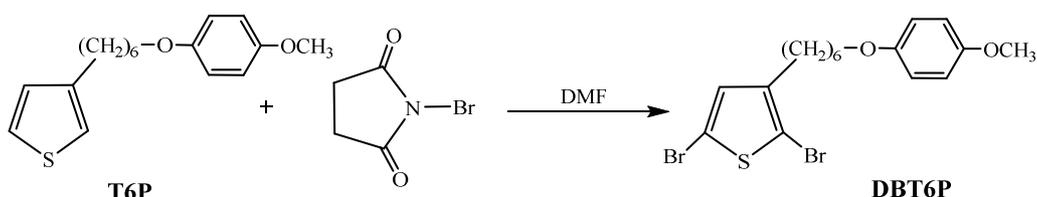


Figura 23. Schema di sintesi del DBT6P.

La reazione prevede l'attacco del bromo sull'anello tiofenico del T6P in posizione 2 e 5. Si tratta di una sostituzione elettrofila aromatica ad opera di N-bromosuccinimide (NBS) in *N,N*-dimetil-formammide (DMF); si utilizza un eccesso di NBS affinché entrambe le posizioni dell'anello tiofenico risultino sostituite con il bromo. La sintesi viene effettuata in atmosfera inerte e al buio in quanto il prodotto è fotolabile. La sostituzione delle posizioni  $\alpha$  dell'anello con l'atomo di bromo permette quindi la successiva polimerizzazione regioregolare con concatenamento HT del DBT6P fornendo il poli 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (PT6P).

La sintesi del poli 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (PT6P) viene realizzata tramite il metodo GRIM (GRIGNARD Metathesis), che prevede la formazione del reattivo di Grignard sul monomero 2,5-dibromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (DBT6P) utilizzando CH<sub>3</sub>MgBr in THF anidro e la successiva reazione di polimerizzazione in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>] (Fig. 24).

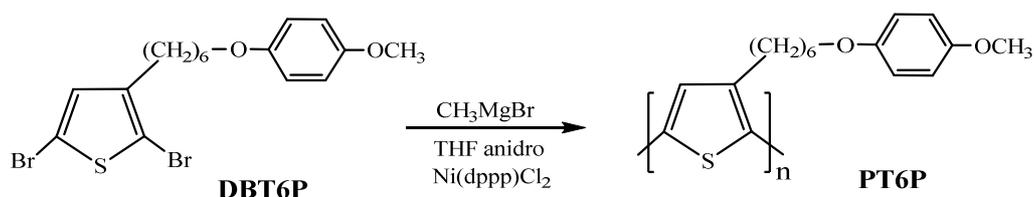
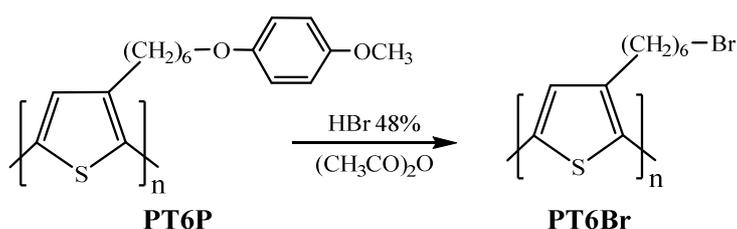


Figura 24. Schema di sintesi del PT6P.

Il monomero viene trattato con un equivalente del reagente di Grignard alchilico per dar luogo ad una reazione di scambio tra l'organometallo e il bromo; in seguito avviene il coupling tramite il catalizzatore a base di Ni(II). Al termine della reazione al polimero viene aggiunto metanolo, che svolgendo il ruolo di non solvente, permette la precipitazione del polimero, il frazionamento dagli oligomeri in soluzione e contemporaneamente spegne tutti gli organometalli ancora presenti nella miscela di reazione.

Questo tipo di polimerizzazione permette di ottenere il polimero con un'elevata regioregolarità HT.

La reazione di deprotezione del PT6P con acido bromidrico in anidride acetica, determina l'inserzione dell'atomo di bromo al termine della catena alchilica laterale (*Fig. 25*). Per permettere la sostituzione del fenato con l'atomo di bromo, la reazione viene condotta ad una temperatura di 90°C per 24 ore.



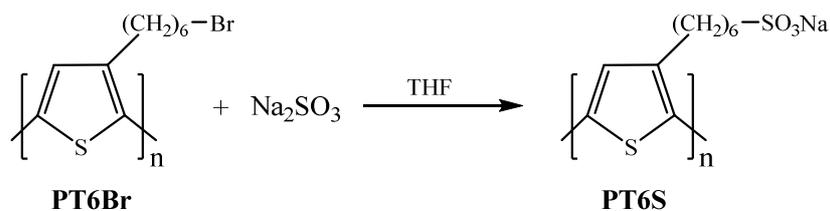
**Figura 25.** Schema di sintesi del PT6Br.

Viene utilizzata anidride acetica per rendere completamente anidro l'acido bromidrico (al 48%), poiché durante la sostituzione l'acqua potrebbe competere con il bromo.

Il prodotto d'interesse, il poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br), può quindi essere funzionalizzato con opportuni sostituenti grazie alla presenza dell'atomo di bromo in catena laterale, che risulta essere un buon gruppo uscente.

## 2.2 Sintesi del poli{3-[(6-sodio solfonato)esil]tiofene} (PT6S)

La sintesi del poli{3-[(6-sodio solfonato)esil]tiofene} (PT6S) viene eseguita tramite funzionalizzazione del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) con solfito di sodio, per ottenere un polimero dalle caratteristiche "anioniche" parzialmente solubile in acqua. L'atomo di bromo in catena laterale viene quindi sostituito con il sale sodico dell'acido solfonico (*Fig. 26*).

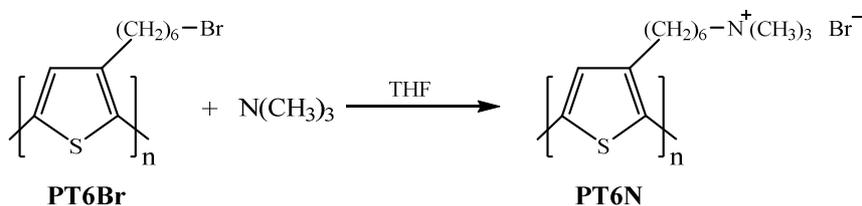


**Figura 26.** Schema di sintesi del PT6S.

A causa dell'elevato ingombro sterico della catena polimerica, la reazione viene condotta a riflusso per 72 ore in modo da permettere un'adeguata sostituzione.

### 2.3 Sintesi del poli[3-(6-trimetilammonio)esil]tiofene (PT6N)

Il poli[3-(6-trimetilammonio)esil]tiofene (PT6N) si ottiene per funzionalizzazione del poli[3-(6-bromoetil)tiofene] con trimetilammina (Fig. 27), per ottenere un polimero dalle caratteristiche "cationiche" parzialmente idrosolubile. A causa del basso punto di ebollizione della trimetilammina (3°C), la reazione deve essere condotta a -78°C per 2 ore. Il tempo di reazione è più breve del caso precedente in quanto l'ammina terziaria risulta essere molto più reattiva del solfito di sodio e la sostituzione con l'atomo di bromo in catena laterale avviene più velocemente.



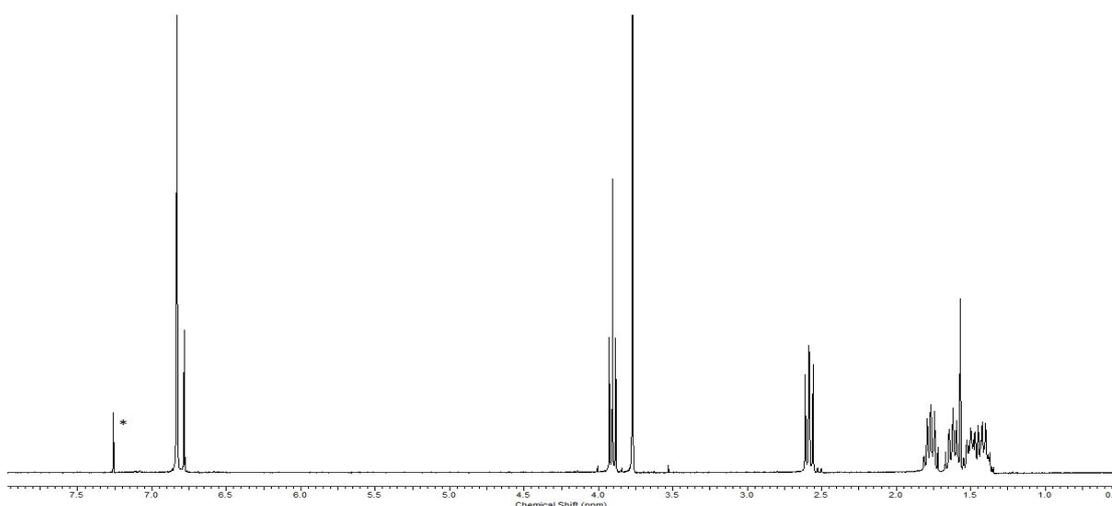
**Figura 27.** Schema di sintesi del PT6N.

### **3. CARATTERIZZAZIONE NMR**

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

Osservando lo spettro del monomero di partenza, 2,5-dibromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (DBT6P) (*Fig. 28*), si possono notare i segnali in accordo con la struttura prevista. Nella zona dei protoni aromatici a 6.85 ppm, si osserva il singoletto relativo ai quattro idrogeni dell'anello aromatico del fenato; questo segnale appare come singoletto in quanto il sostituente fenilico presenta un piano di simmetria e gli idrogeni risultano quindi equivalenti. Nella stessa zona, a 6.80 ppm si identifica il singoletto dell'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, unico idrogeno presente sull'anello in quanto le posizioni 2 e 5 sono state sostituite dall'atomo di bromo.

Nella zona dei protoni alifatici si nota il tripletto del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  al gruppo p-metossifenossilico (3.91 ppm); il singoletto relativo ai protoni del gruppo metossilico  $-\text{O}-\text{CH}_3$  (3.76 ppm); il tripletto del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico (2.55 ppm) ed i multipletti (8H) attribuibili ai protoni centrali della catena alchilica laterale (1.80-1.36 ppm).

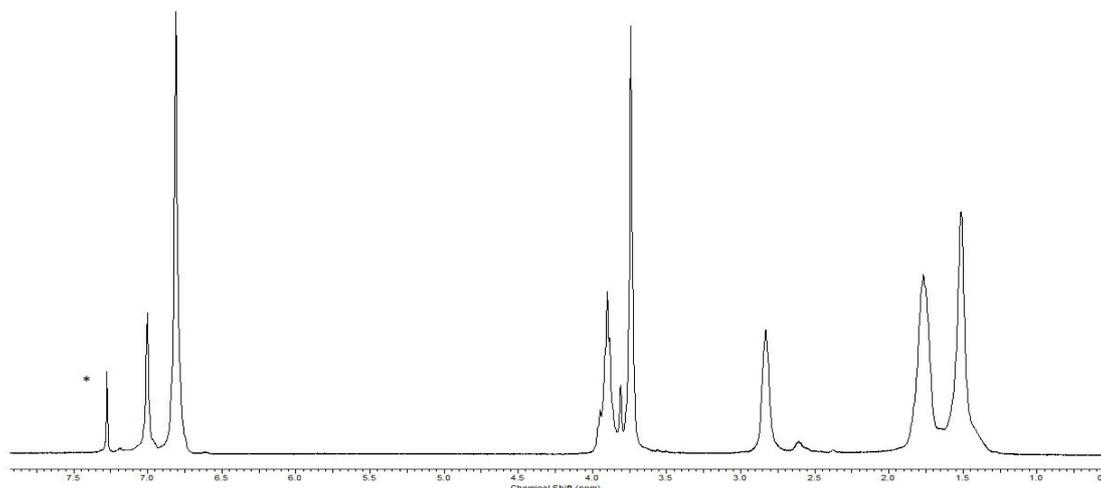


**Figura 28.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del monomero DBT6P.

Lo spettro del poli 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (PT6P) (*Fig. 29*) risulta essere simile a quello descritto precedentemente per il monomero DBT6P. In particolare, nella zona aromatica si identifica a 7.01 ppm il singoletto dell'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, unico idrogeno presente sull'anello, indice dell'avvenuta polimerizzazione in posizione 2 e 5; mentre a 6.80 ppm è evidente il segnale dei protoni fenilici.

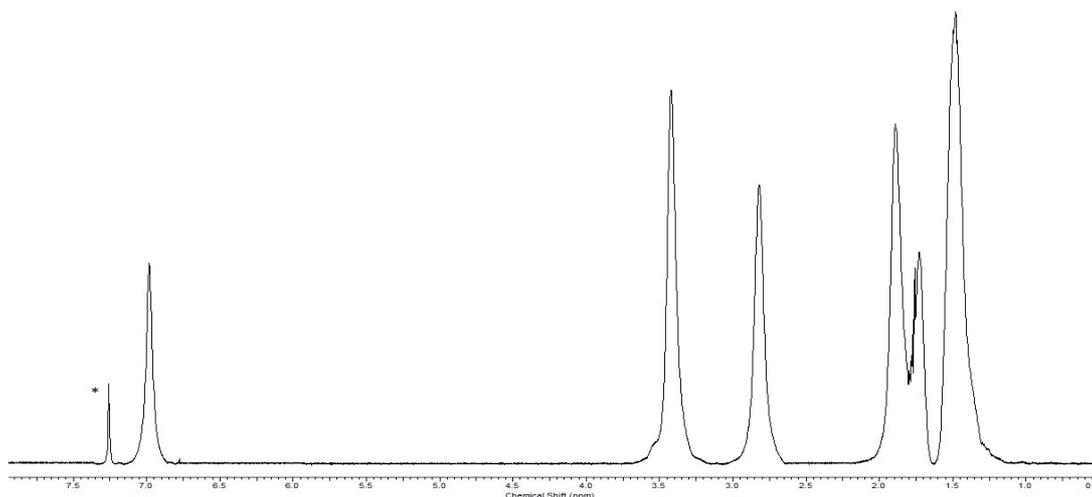
Dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PT6P è inoltre possibile ricavare il grado di regioregolarità (percentuale concatenamento testa-coda HT) della catena polimerica. I segnali a 2.83 ppm e

2.55 ppm, relativi al  $-CH_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico, sono rappresentativi delle diverse possibilità di concatenamento delle unità tiofeniche lungo la catena, riferendosi rispettivamente alle diadi HT e HH/TT. Il rapporto tra le aree dei due segnali fornisce, per il concatenamento HT, una percentuale del 92%. Non si osservano segnali attribuibili ai protoni terminali di catena in quanto il polimero ottenuto, come confermato dall'analisi GPC, presenta un peso molecolare relativamente elevato, in accordo con quello dei politiofeni sostituiti ottenuti con questa procedura.



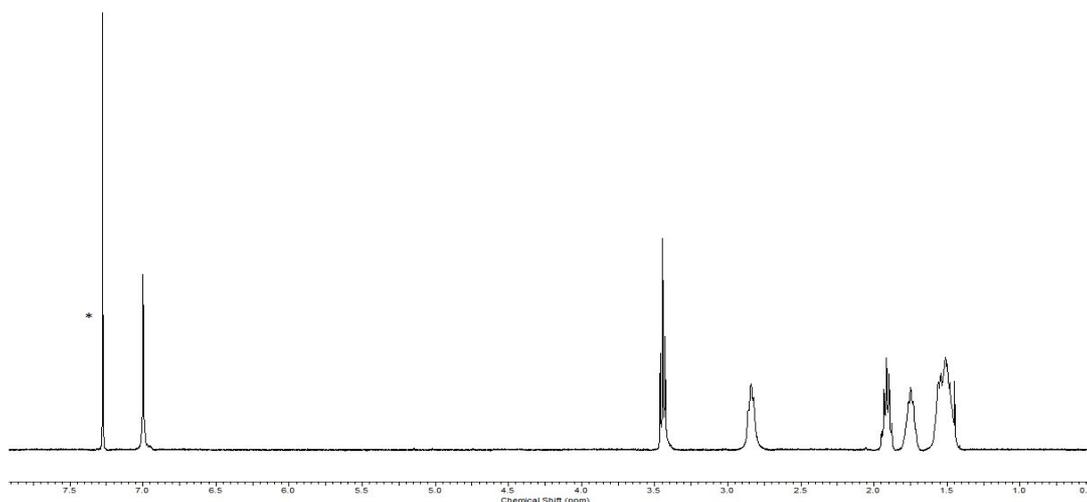
**Figura 29.** Spettro  $^1H$ -NMR del polimero PT6P.

Lo spettro del poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (PT6Br) (*Fig. 30*) presenta, nella zona dei protoni aromatici, il singoletto relativo all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, a 7.00 ppm. Nella zona dei protoni alifatici è presente, a 3.38 ppm, il segnale attribuibile ai protoni metilenici del  $-CH_2-Br$ , a 2.55 ppm quello del  $-CH_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico e, nell'intervallo 1.85-1.34 ppm, quelli degli idrogeni riconducibili alla catena alchilica laterale (8H). La struttura risulta essere quindi in accordo con quella prevista, in quanto si può notare l'assenza dei picchi relativi al fenato e al gruppo metossilico.



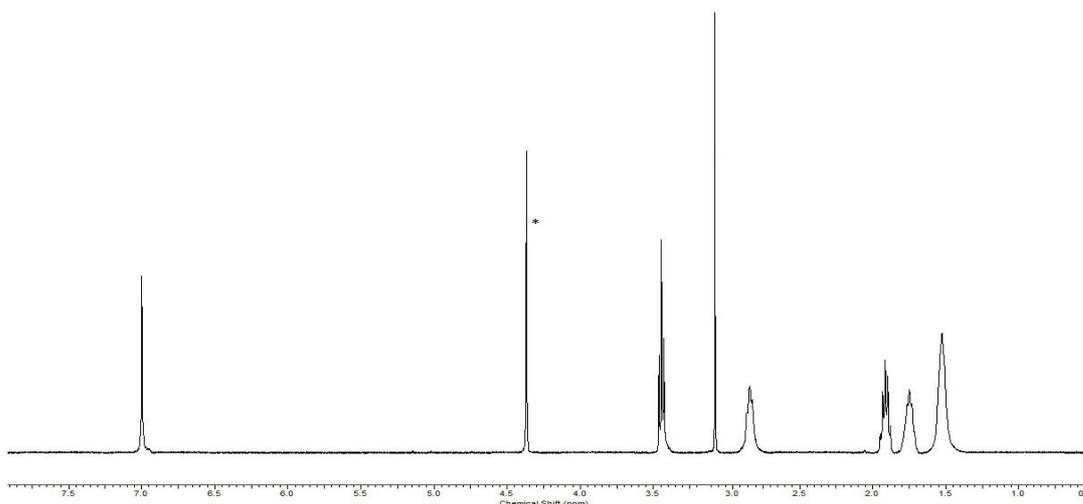
**Figura 30.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero PT6Br.

Analizzando lo spettro del poli{3-[(6-sodio solfonato)esil]tiofene} (PT6S) (Fig. 31), registrato in  $\text{CDCl}_3$ , si osserva nella zona dei protoni aromatici il singoletto relativo all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, a 7.00 ppm. Nella zona dei protoni alifatici è presente, a 3.42 ppm, il tripletto relativo ai protoni metilenici di  $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ , a 2.81 ppm il multipletto del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico, e nell'intervallo 1.90-1.45 ppm i multipletti attribuibili ai protoni centrali della catena alchilica laterale (8H).



**Figura 31.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero PT6S.

Lo spettro del poli[3-(6-trimetilammonio)esil]tiofene (PT6N) (Fig. 32), registrato in  $\text{D}_2\text{O}$ , presenta nella zona dei protoni aromatici il singoletto relativo all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, a 7.00 ppm. Nella zona dei protoni alifatici a 3.45 ppm è presente il tripletto relativo ai protoni metilenici di  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; a 3.10 ppm il singoletto dei metili  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; a 2.90 ppm il multipletto del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico, e nell'intervallo 1.90-1.50 ppm i multipletti relativi ai protoni centrali della catena alchilica laterale (8H).



**Figura 32.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero PT6N.

Sono state quindi determinate le caratteristiche regiostrutturali e ponderali dei polimeri ottenuti (Tab. 1); per quanto riguarda il PT6N sono state individuate soltanto la resa e le caratteristiche regiostrutturali, in quanto questo polimero risulta solubile solamente in acqua.

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

	<b>PT6P</b>	<b>PT6Br</b>	<b>PT6S</b>	<b>PT6N</b>
<b>Resa %<sup>a</sup></b>	64 <sup>a</sup>	45 <sup>b</sup>	80 <sup>b</sup>	37 <sup>b</sup>
<b>Mn<sup>c</sup></b>	27400	22500	21500	-
<b>Mw<sup>d</sup>/Mn</b>	1.23	1.18	1.18	-
<b>DP<sub>n</sub><sup>e</sup></b>	95	92	91	-
<b>% HT<sup>f</sup></b>	92	92	92	92

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

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

<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: (Mn)/(peso dell'unità ripetitiva)

<sup>f</sup> Determinato tramite  $^1\text{HNMR}$

Le caratteristiche dei polimeri sono risultate essere in linea con quelle dei politiofeni ottenuti tramite polimerizzazione GRIM, metodo che garantisce elevati valori di regioregolarità, basse polidispersità e pesi molecolari non particolarmente elevati, così da prevenire la formazione di frazioni insolubili.

#### **4. CARATTERIZZAZIONE FT-IR**

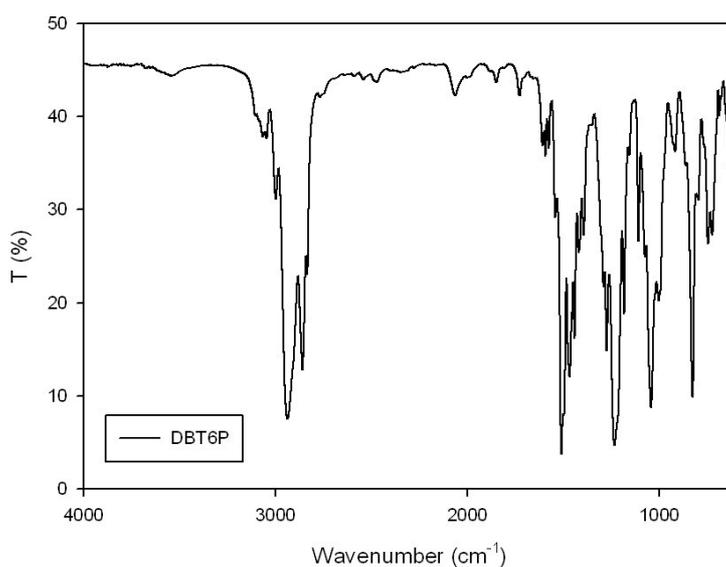
I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR su disco di Ge; si riportano le principali bande relative al monomero e ai polimeri preparati (*Tab. 2*).

*Tabella. 2. Principali bande di assorbimento IR del DBT6P, PT6P, PT6Br, PT6S e PT6N.*

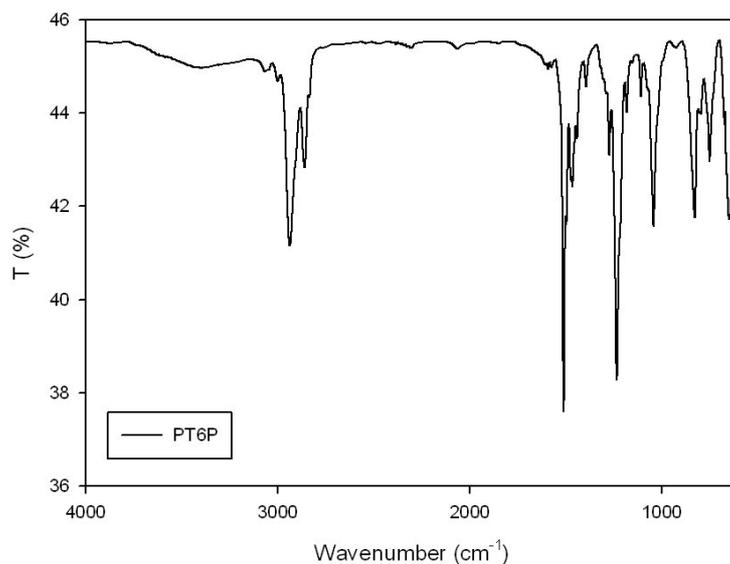
<b>ATTRIBUZIONE</b>	<b>DBT6P</b>	<b>PT6P</b>	<b>PT6Br</b>	<b>PT6S</b>	<b>PT6N</b>
<b><math>\nu</math> C-H (fenile)</b>	3064	3061	-	-	-
<b><math>\nu</math> C-H (<math>\beta</math> tiofene)</b>	3044	3041	3044	3028	3028
<b><math>\nu_{as}</math> C-H (-CH<sub>3</sub>)</b>	2996	2993	-	-	-
<b><math>\nu_{as}</math> C-H (-CH<sub>2</sub>-)</b>	2936	2935	2932	2930	2940
<b><math>\nu_s</math> C-H (-CH<sub>3</sub>)</b>	2857	2861	-	-	-
<b><math>\nu_s</math> C-H (-CH<sub>2</sub>-)</b>	2832	2831	2856	2853	2858
<b><math>\nu</math> -CH<sub>3</sub> (-NCH<sub>3</sub>)</b>	-	-	-	-	2765
<b><math>\nu</math> C=C fenile 1,4-disostituito</b>	1606,1591	1607,1590	-	-	-
<b><math>\nu_{as}</math> C=C tiofene</b>	1508	1509	1508	1510	1508
<b><math>\nu_s</math> C=C tiofene</b>	1465	1464	1465	1450	1464
<b>Deformazione metile (-NCH<sub>3</sub>)</b>	-	-	-	-	1418
<b>Deformazione metile</b>	1392	1392	-	-	-
<b><math>\nu_{as}</math> C-O-C</b>	1231	1232	-	-	-
<b><math>\nu</math> S=O</b>	-	-	-	1136	-
<b><math>\nu</math> C-N</b>	-	-	-	-	1050
<b><math>\nu_s</math> C-O-C</b>	1040	1041	-	-	-
<b><math>\nu</math> C-Br aromatico</b>	1000	-	-	-	-
<b><math>\gamma</math> tiofene 2,3,5-trisostituito</b>	824	826	839	817	840
<b><math>\gamma</math> C-H fenile</b>	742,684	749,671	-	-	-
<b><math>\nu</math> C-Br alifatico</b>	-	-	647	-	-

Lo spettro IR del monomero DBT6P (*Fig. 32*) indica la presenza delle bande tipiche dell'anello tiofenico a  $3044\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H  $\beta$  tiofene),  $1508\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  C=C tiofene),  $1465\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  C=C tiofene), e  $824\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$  tiofene 2,3,5-trisostituito). La presenza del fenile legato al gruppo metosillico è confermata dalle bande a  $3064\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-H fenile),  $1606$   $1591\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=C fenile 1,4-disostituito),  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  C-O-C), e  $742, 684\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$  C-H fenile). La sostituzione dell'anello tiofenico con l'atomo di bromo è confermata dalla banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-Br aromatico).

Nello spettro del polimero PT6P (*Fig. 33*) sono presenti i segnali derivanti dal monomero con l'assenza della banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , tipica del legame -C-Br aromatico, che conferma quindi l'avvenuta polimerizzazione del monomero in posizione 2 e 5 dell'anello tiofenico. Inoltre, calcolando il rapporto tra le intensità dei segnali attribuibili allo stretching simmetrico e antisimmetrico dei C=C dell'anello tiofenico ( $I_{sym}/I_{asym}$ ) si osserva che, passando dal monomero al relativo polimero, tale valore diminuisce (da 0.51 a 0.30) ad indicare una più estesa coniugazione del PT6P rispetto al suo precursore [<sup>13</sup>].

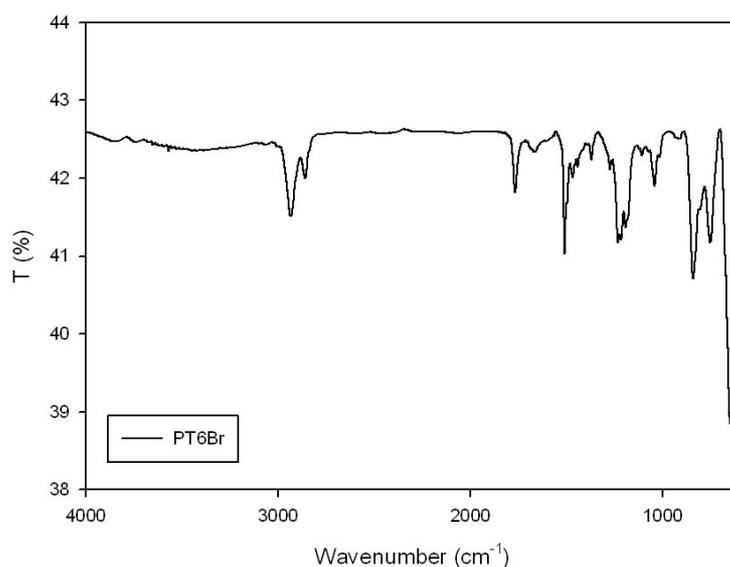


**Figura 32.** Spettro FT-IR del monomero DBT6P.



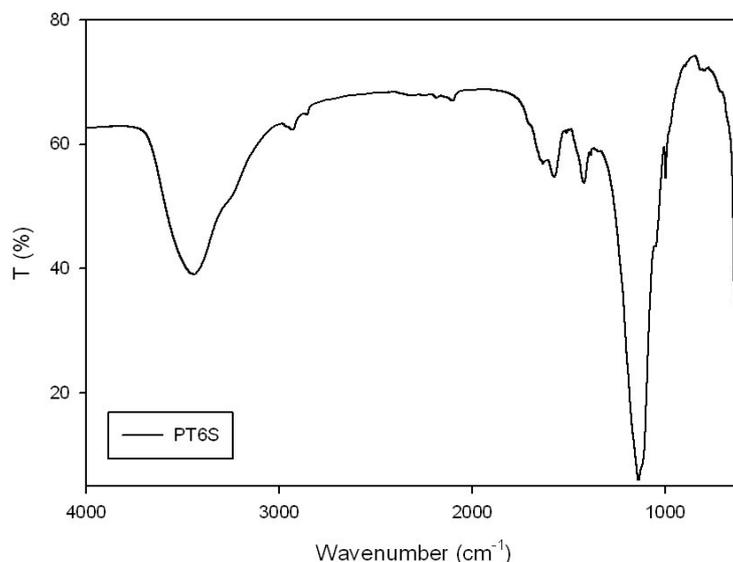
**Figura 33.** Spettro FT-IR del polimero PT6P.

Lo spettro del PT6Br (*Fig. 34*) conferma l'avvenuta deprotezione del PT6P, avvenuta in seguito a sostituzione con l'atomo di bromo al termine della catena alchilica laterale; si può infatti notare la presenza della banda a  $647\text{ cm}^{-1}$  indice dello stretching del legame -C-Br alifatico.



**Figura 34.** Spettro FT-IR del polimero PT6Br.

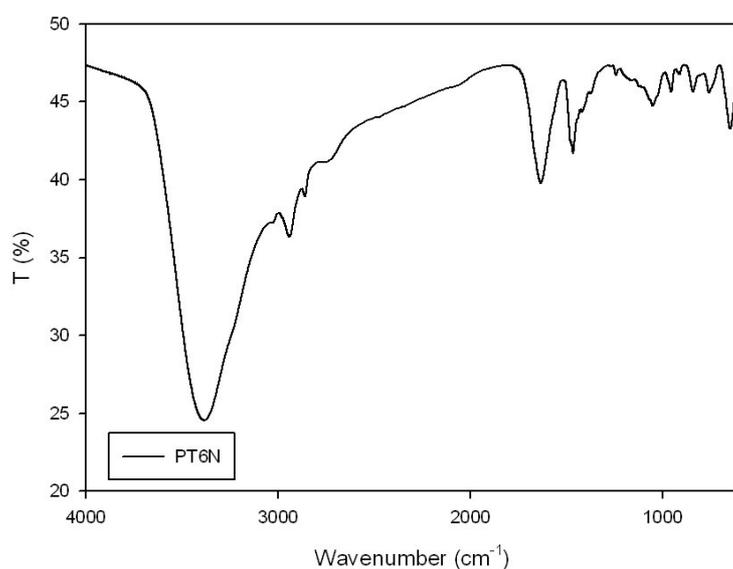
Viene riportato lo spettro IR del polimero PT6S (*Fig. 35*), ottenuto per funzionalizzazione del PT6Br con solfito di sodio.



**Figura 35.** Spettro FT-IR del polimero PT6S.

Nello spettro si può notare la presenza della banda a  $1136\text{ cm}^{-1}$ , tipica dello stretching del legame S=O, e l'assenza della banda relativa allo stretching del legame -C-Br alifatico, a conferma dell'avvenuta funzionalizzazione.

Lo spettro FT-IR del polimero PT6N (*Fig. 36*) mostra la presenza di bande a  $2765\text{ cm}^{-1}$  (ν metile -NCH<sub>3</sub>),  $1418\text{ cm}^{-1}$  (deformazione metile -NCH<sub>3</sub>),  $1050\text{ cm}^{-1}$  (ν C-N), che confermano l'avvenuta funzionalizzazione del polimero con trimetilammina.



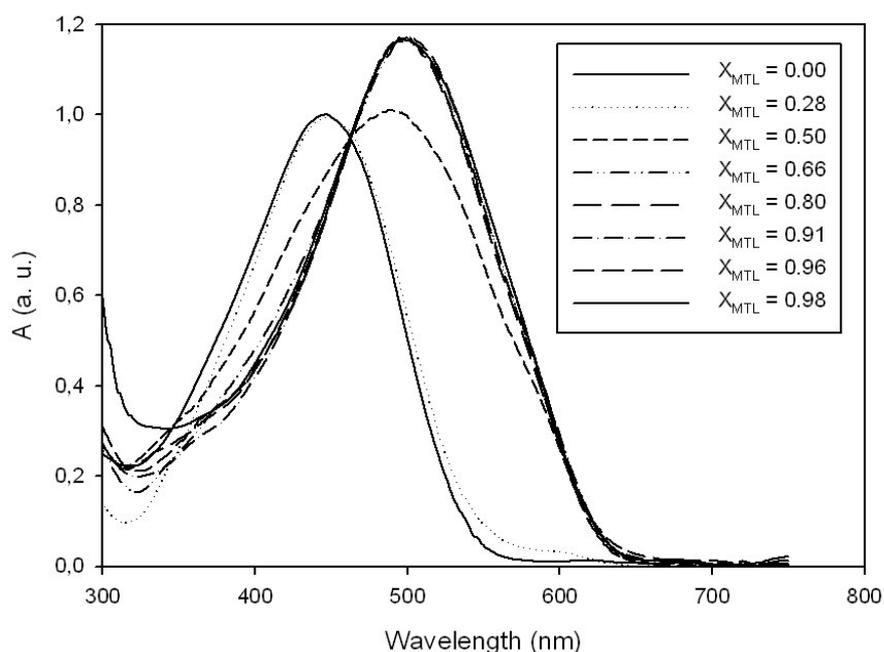
**Figura 36.** Spettro FT-IR del polimero PT6N.

## 5. CARATTERIZZAZIONE UV-VIS

I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV-Vis, con lo scopo di studiarne le proprietà fotocromiche. In particolare, si è studiato l'effetto solvatocromico, ovvero la propensione che ha una sostanza chimica di variare la colorazione in seguito a variazioni di polarità del solvente.

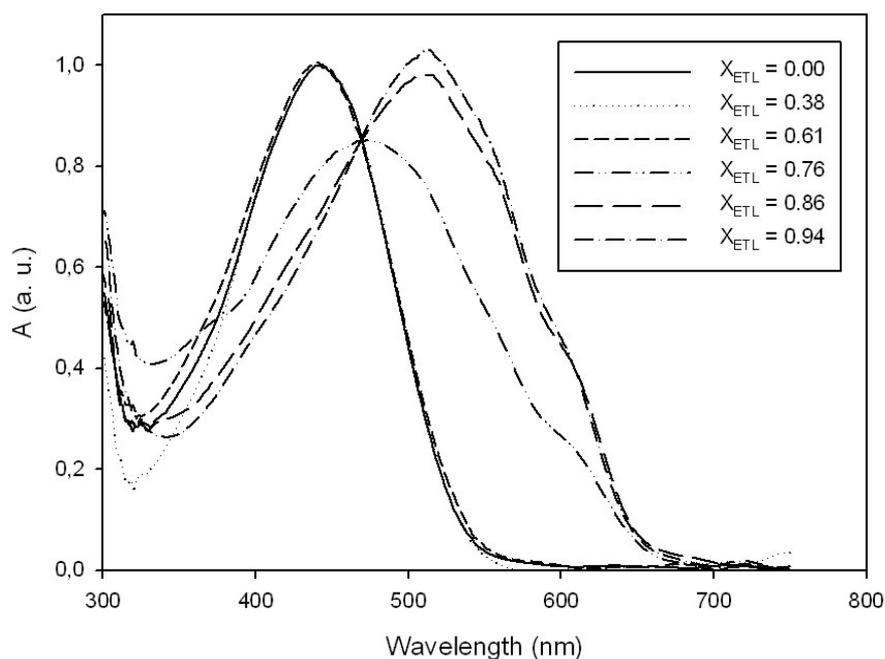
Il fenomeno si osserva quando ad una soluzione polimerica viene aggiunto un non-solvente; aumentando la percentuale di non solvente la catena polimerica viene desolvatata raggiungendo una conformazione più ordinata e planare con aumento della coniugazione. La catena polimerica, da una struttura disordinata (random coil), si riorganizza giungendo ad una conformazione a minor energia interna.

L'effetto solvatocromico è stato studiato mediante miscele solvente/non solvente a diversa composizione. Vengono riportati gli spettri UV-Vis del PT6S e del PT6N a diverse frazioni molari ( $X$ ) solvente/non solvente; lo spettro del polimero PT6S è stato ottenuto mediante miscele  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  a concentrazione crescente di MeOH (*Fig. 37*).



**Figura 37.** Solvatocromismo di PT6S in miscele  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  a frazioni molari crescenti di MeOH.

L'effetto solvatocromico del polimero PT6N è stato valutato impiegando  $\text{H}_2\text{O}$  distillata come solvente e EtOH come non solvente (*Fig. 38*).



**Figura 38.** Solvatochromismo di PT6N in miscela  $H_2O/EtOH$  a crescenti frazioni molari di EtOH.

La larga banda di assorbimento che si osserva nella zona del visibile è dovuta alle transizioni  $\pi-\pi^*$  dei sistemi tiofenici coniugati. Il graduale aumento della concentrazione di non solvente determina lo shift batocromico del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori (red shift), evidenziato da una variazione di colorazione della soluzione (da arancio a rosso scuro). L'aggiunta di metanolo per il PT6S determina lo spostamento del massimo di assorbimento da 450 nm a 501 nm. Lo spostamento per il PT6N, all'aumentare di etanolo, avviene invece da 445 nm a 508 nm.

La presenza di un punto isobestico indica l'esistenza di due forme del polimero in equilibrio. La prima con un massimo di assorbimento a basse lunghezze d'onda, relativa ad una conformazione disordinata del polimero (random coil); la seconda, ad alte concentrazioni di non solvente, con assorbimento a lunghezze d'onda maggiori, corrispondente ad una conformazione più ordinata e planare (rigid rod) [14].

All'aumentare dell'estensione della coniugazione, legata all'aumento della concentrazione di non solvente, l'energy gap tra gli orbitali HOMO e LUMO diminuisce. Le proprietà cromatiche finali del polimero dipendono da numerosi fattori, quali: la lunghezza di coniugazione, la regioregolarità ed il peso molecolare; molto importante è inoltre il tipo di gruppo funzionale inserito al termine della catena alchilica laterale [15].

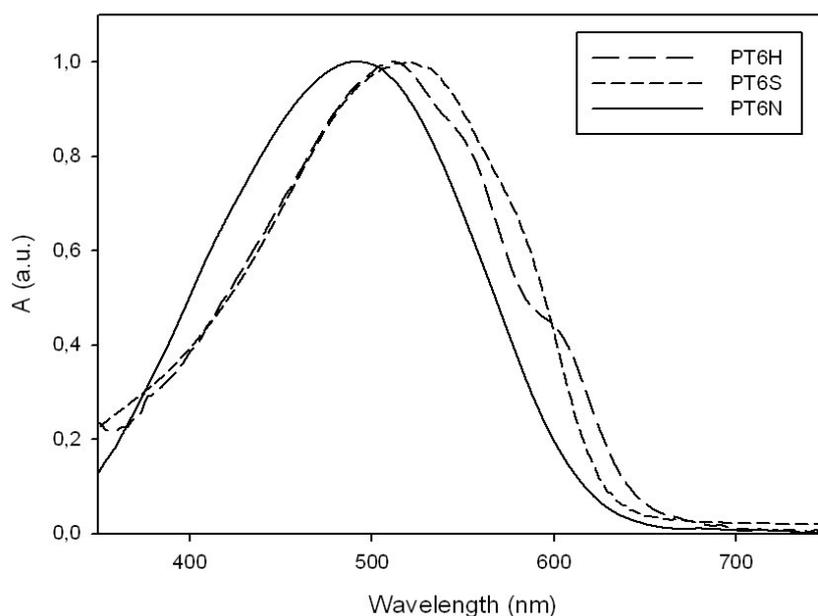
Vengono riportati i valori relativi alla variazione di lunghezza media di coniugazione dei polimeri in presenza di solvente ( $N_{Ls}$ ) e con aggiunta di non solvente ( $N_{Lns}$ ) (Tab. 3). In

seguito ad aggiunta di non solvente la lunghezza media di coniugazione aumenta grazie al raggiungimento di una conformazione più ordinata e planare.

**Tabella 3.** Valori di solvatocromismo dei polimeri sintetizzati.

<b>Polimero</b>	$\lambda_{MAX\ solvente}$ (nm)	$\lambda_{MAX\ non\ solvente}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\bar{N}_{Ls}$	$\bar{N}_{Lns}$
<b>PT6S</b>	450	501	51	6	11
<b>PT6N</b>	445	508	63	6	12

Si riportano gli spettri UV-VIS in film sottile, su vetrino di quarzo, per il PT6S, PT6N e per un campione di poli[3-(6-esiltiofene)] regioregolare (PT6H) come polimero di confronto (*Fig. 39*). Questo perché il PT6H è il politiofene più studiato e più utilizzato per la fabbricazione di dispositivi elettroottici e di celle fotovoltaiche. I film sono stati ottenuti per drop-casting da soluzione in CHCl<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O per il PT6N).



**Figura 39.** Spettri UV-VIS in film per PT6H, PT6S e PT6N.

I valori dei  $\lambda_{MAX}$  in stato solido per il PT6H, PT6S e PT6N sono rispettivamente 511nm, 524 nm e 491 nm. È curioso osservare come il PT6N raggiunga il valore più elevato del massimo di assorbimento in soluzione (in presenza di non solvente) invece che in stato solido. Questo fatto è probabilmente da imputarsi alla maggiore mobilità che hanno le catene macromolecolari di questo polimero in soluzione rispetto allo stato solido. Il sistema solvente/non-solvente esaminato permetterebbe loro di riassetarsi conformazionalmente in

maniera più efficace, raggiungendo più facilmente stati con una estensione di coniugazione superiore. Questo effetto, sebbene poco usuale, è già stato osservato in sistemi politiofenici contenenti gruppi ossidrilici in catena laterale [16].

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

$$E(eV) = hv = \frac{hc}{\lambda_{onset}} = \frac{1.24}{\lambda_{onset}(\mu m)}$$

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

Si riportano i valori di energy gap per ciascun polimero (Tab. 4).

**Tabella 4.** Valori di energy gap determinati mediante spettroscopia UV-VIS.

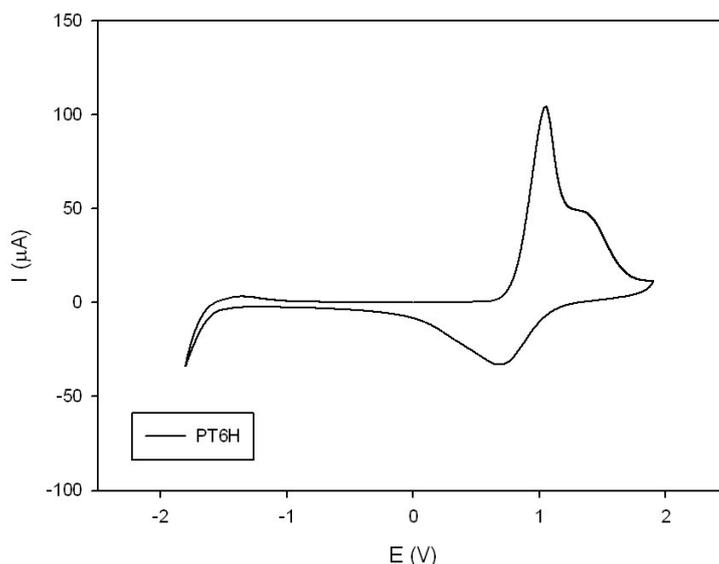
<b>Polimero</b>	<b><math>\lambda_{onset}</math> (nm)</b>	<b><math>E_{gap}</math> (eV)</b>
<b>PT6H</b>	655	1.89
<b>PT6S</b>	630	1.97
<b>PT6N</b>	618	2.01

## **6. VOLTAMMETRIA CICLICA**

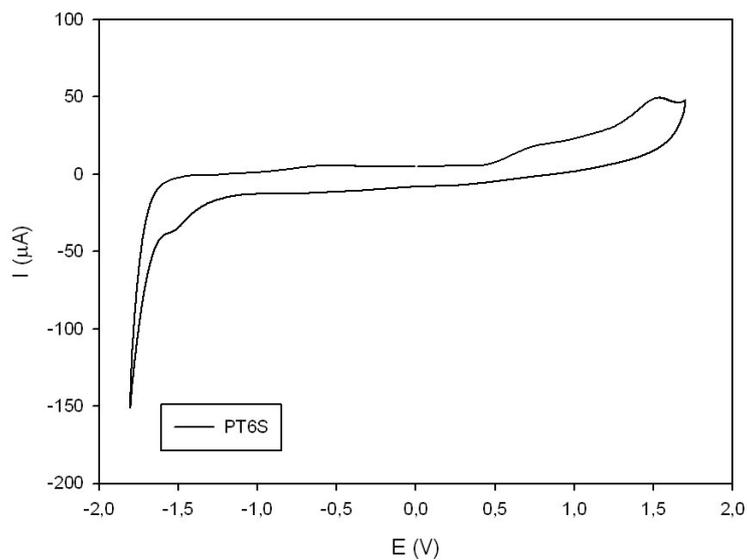
La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica che misura la corrente generata da un elettrodo sottoposto a variazioni di potenziale, immerso in una soluzione con specie chimiche elettroattive; questa tecnica registra quindi il segnale di corrente ( $I/\mu\text{A}$ ) in funzione del potenziale applicato ( $E/\text{V}$ ).

Durante una misura di voltammetria ciclica il potenziale dell'elettrodo di lavoro viene variato a velocità costante; una volta raggiunto il valore di potenziale voluto, la crescita del potenziale dell'elettrodo viene invertita, in modo da indurre prima l'ossidazione e poi la riduzione, o viceversa, della specie chimica elettroattiva.

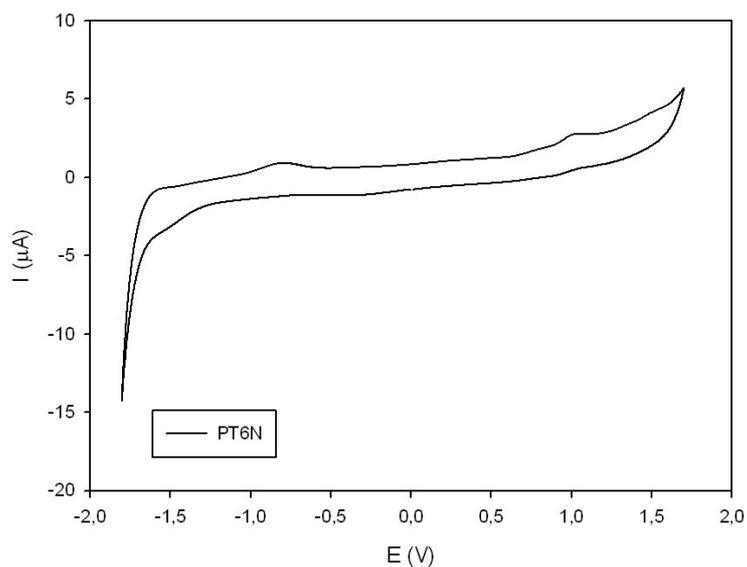
Vengono riportati di seguito i voltammogrammi dei polimeri PT6H (*Fig. 40*), PT6S (*Fig. 41*), PT6N (*Fig. 42*). Le misure sul PT6H e sul PT6S sono state effettuate depositando qualche goccia di una soluzione 20  $\mu\text{M}$  di polimero in cloroformio sull'elettrodo di lavoro, formando quindi un sottile film polimerico; il voltammogramma del PT6N è stato ottenuto depositando una soluzione 20  $\mu\text{M}$  del polimero in acqua distillata. Tutte le misurazioni sono state effettuate utilizzando  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  (tetrabutylammonio-tetrafluoroborato) come elettrolita di supporto; le scansioni sono state effettuate con un potenziale di 100 mV, da -1,8 a 1,7 V, con una velocità di 0,1 V/s; è stato utilizzato un elettrodo in Pt come elettrodo di lavoro ed un elettrodo SCE come elettrodo di riferimento.



**Figura 40.** Voltammetria ciclica del PT6H.



**Figura 41.** Voltammetria ciclica del PT6S.



**Figura 42.** Voltammetria ciclica del PT6N.

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

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

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

dove  $e$  è la carica dell'elettrone;  $E_{ox}$  e  $E_{red}$  sono i valori di onset del potenziale in Volt, rispettivamente per l'ossidazione e la riduzione [17].

Sono riportati i dati relativi al PT6S, PT6N e PT6H, quest'ultimo utilizzato come riferimento (Tab. 5).

**Tabella 5.** Valori di energy gap determinati mediante voltammetria ciclica.

<b>Polimero</b>	<b><math>E_{ox}</math> (V)</b>	<b><math>E_{red}</math> (V)</b>	<b><math>E_{HOMO}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{LUMO}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{gap}</math> (eV)</b>
<b>PT6H</b>	0.80	–	-5.20	-3.31	1.89
<b>PT6S</b>	0.48	-1.20	-4.88	-3.20	1.68
<b>PT6N</b>	0.63	-1.20	-5.03	-3.20	1.83

I valori di energy gap determinati tramite spettroscopia UV-Vis risultano lievemente maggiori rispetto a quelli riscontrati mediante voltammetria ciclica (Tab. 6). La non totale corrispondenza tra questi valori è già stata osservata in letteratura ed è nota per polimeri ad elevato peso molecolare e non monodispersi [18]. Per quel che riguarda il polimero di riferimento, non è stato possibile valutare il suo valore di  $E_{red}$  in quanto la sua bassa affinità elettronica spinge il potenziale di riduzione al di fuori della finestra di stabilità del potenziale elettrochimico dei solventi organici utilizzabili [19]. Pertanto, il valore di  $E_{LUMO}$  è stato determinato dall' $E_{gap}$  ottico.

**Tabella 6.** Valori di energy gap determinati mediante spettroscopia UV-VIS e voltammetria ciclica.

<b>Polimero</b>	<b>UV-VIS <math>E_{gap}</math> (eV)</b>	<b>Voltammetria <math>E_{gap}</math> (eV)</b>
<b>PT6H</b>	1.89	–
<b>PT6S</b>	1.97	1.68
<b>PT6N</b>	2.01	1.83

## **7. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE**

Per valutare l'effettiva applicazione in campo fotovoltaico dei polimeri sintetizzati, sono state realizzate celle fotovoltaiche, delle quali si è valutata l'efficienza.

Le celle fotovoltaiche polimeriche sono costituite da:

- *Supporto*: un materiale che abbia assorbimento minimo nell'intervallo di lunghezze d'onda della sorgente luminosa; si utilizza quindi un supporto di vetro di dimensione  $2.5 \times 2.5$  cm e spessore 1 mm;
- *Anodo*: costituito da un film di ITO (10% ossido di indio e 90% ossido di stagno) di spessore 80-100 nm depositato sul supporto;
- *PEDOT:PSS*: film di circa 100-150 nm di polimero semiconduttore (polietilendiossiofene:polistirene solfonato);
- *Strato fotoattivo*: film di circa 100-150 nm composto da una miscela fotoattiva costituita da materiali polimerici elettrone-donatori ed elettrone-accettori organici o inorganici;
- *Catodo*: film di alluminio dello spessore di circa 150-200 nm.

### **7.1 REALIZZAZIONE DELL'ANODO**

L'anodo, costituito da un sottile strato di ITO a bassa resistenza ed elevata trasparenza, permette il drenaggio delle cariche positive. La realizzazione dell'anodo avviene tramite etching superficiale.

I supporti di vetro dalle dimensioni di  $2.5 \times 2.5$  cm, ricoperti da un sottile ed uniforme strato di ITO, sono stati protetti ai bordi tramite l'uso di adesivo e sottoposti ad un lavaggio con acido per rimuovere l'ITO in eccesso. Per omogeneizzare la struttura superficiale, i vetrini vengono sottoposti ad un trattamento fisico con bagno a ultrasuoni.

L'attivazione dello strato superficiale di ITO avviene per trattamento basico ossidante (RCA), che permette inoltre un'accurata pulizia della superficie.

I vetrini vengono poi lavati con  $H_2O$  e alcol isopropilico ed asciugati in flusso d'azoto. Tali trattamenti permettono di ridurre la resistenza dell'ITO da 20 a  $12 \Omega/sq$ .

### **7.2 DEPOSIZIONE DEL FILM DI PEDOT:PSS**

Il PEDOT:PSS è un polimero semiconduttore che assorbe tra 900 nm e 200 nm e viene utilizzato per migliorare la separazione delle cariche positive dallo strato fotoattivo. La

deposizione viene effettuata tramite il DoctorBlade, un dispositivo che permette di realizzare strati micrometrici di polimero. Una volta steso il film ed evaporato il solvente, i vetrini vengono sottoposti ad un trattamento di annealing termico sotto vuoto in pistola termica. Tale trattamento permette una migliore organizzazione strutturale del film, favorendone la capacità conduttiva e la completa anidricità.

### **7.3 REALIZZAZIONE DELLO STRATO FOTOATTIVO**

Al fine di valutare l'efficienza dei derivati polimerici sintetizzati, lo strato fotoattivo è stato preparato miscelando ciascun polimero (PT6H, PT6S e PT6N), avente il ruolo di elettrondonatore, con una molecola accettrice, il PCBM (fenil-C61-acido-butirrico-metil-estere).

Sono state realizzate tre differenti blend per lo strato fotoattivo:

- PT6H e PCBM in o-diclorobenzene (cella di riferimento)
- PT6S e PCBM in o-diclorobenzene
- PT6N e PCBM in acqua distillata

In seguito a deposizione, i vetrini sono stati sottoposti a trattamento di annealing termico sotto vuoto (130°C per 20 minuti) per ottenere un maggior ordine strutturale del film.

### **7.4 REALIZZAZIONE DEL CATODO**

Il catodo è costituito da un sottilissimo strato di alluminio e funge da collettore delle cariche negative.

La deposizione del catodo viene effettuata tramite un evaporatore che permette di ottenere strati di un centinaio di nm di spessore. Per permettere l'evaporazione di una piccola quantità di Al bisogna operare sotto vuoto spinto ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  bar).

### **7.5 MISURA DELL'EFFICIENZA DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO**

Per poter valutare l'efficienza di una cella fotovoltaica è necessario fare riferimento ai seguenti parametri:

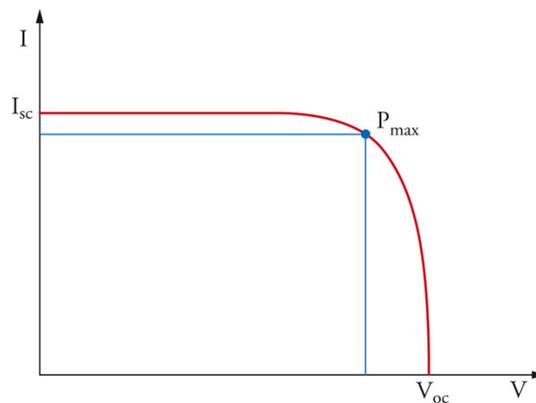
- ***Voltaggio di circuito aperto (Voc)***: indica la tensione nella cella quando essa è percorsa da corrente nulla e determina pertanto la differenza energetica riscontrata tra il materiale donatore e quello accettore. Questo parametro permette di misurare la

dissociazione, il trasporto e la raccolta di carica, tramite una stima del potenziale applicato a temperatura ambiente.

- **Corrente di corto circuito ( $I_{sc}$ ):** esprime la corrente generata dalla cella quando la resistenza di carico è nulla.
- **Fattore di riempimento ( $FF$ ):** tiene in considerazione la non idealità del dispositivo. Tale fattore si può esprimere tramite la seguente formula:

$$FF = \frac{I_{max} * V_{max}}{V_{oc} * I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} * I_{sc}}$$

dove  $I_{max}$  è la corrente erogata dalla cella e  $V_{max}$  è la tensione sviluppata dalla cella in corrispondenza della potenza massima ( $P_{max}$ ). Questo parametro è rappresentato dall'area del rettangolo sotteso dalla curva corrente-tensione (Fig.43) dove in ascissa si ha la tensione ai capi della giunzione, mentre in ordinata la corrente che attraversa la giunzione



**Figura 43.** 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 delle cariche generate.

- **Efficienza di conversione ( $\eta$  o  $PCE$ ):** indica la percentuale di potenza incidente (fotoni) convertita dalla cella ed erogata quando essa viene collegata ad un circuito elettrico; indica il rapporto tra l'energia prodotta dalla cella e quella raccolta dal dispositivo fotovoltaico.

Viene espresso dalla seguente formula:

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

dove  $P_s$  è la potenza della luce incidente (generalmente 100 mW).

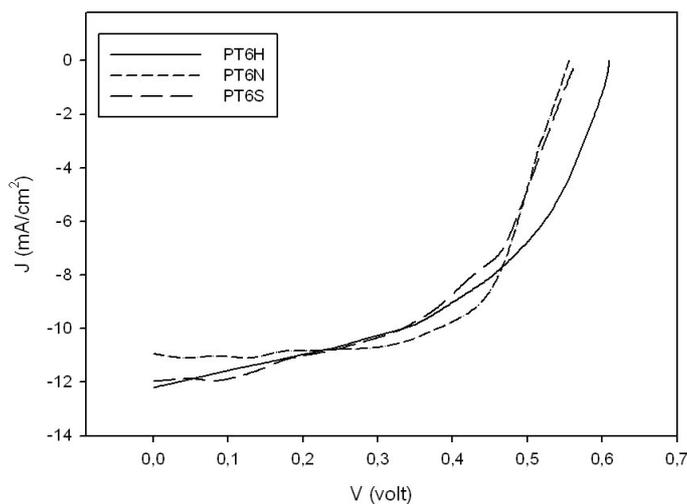
La caratterizzazione dei dispositivi fotovoltaici realizzati con i polimeri sintetizzati è stata effettuata con lo scopo di individuare i parametri elettrici di ciascuna blend polimerica, per ricercare quella in grado di fornire le migliori prestazioni.

Si riportano i parametri elettrici relativi alle celle fotovoltaiche preparate (Tab 7).

*Tabella 7. Parametri delle celle fotovoltaiche preparate.*

<b>Blend</b>	<b><math>J_{sc}(mA/cm^2)</math></b>	<b><math>V_{oc}(V)</math></b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
<b>PT6H + PCBM</b>	12.2	0.61	49.2	3.66
<b>PT6S + PCBM</b>	12.0	0.57	50.3	3.44
<b>PT6N + PCBM</b>	11.1	0.56	51.0	3.17

Viene riportato anche un grafico con il confronto delle curve corrente/tensione di ogni dispositivo (Fig. 44).



*Figura 44. Curva J/V dei dispositivi realizzati.*

La cella costituita dal polimero PT6S presenta una maggiore densità di corrente di corto circuito ( $J_{sc}$ ), mostrando quindi un'efficienza maggiore rispetto a quella realizzata con il PT6N; l'efficienza di quest'ultima può essere tuttavia migliorata ottimizzando la preparazione del dispositivo. In ogni modo, tenendo conto che la cella con il PT6N è stata preparata solubilizzando la blend in  $H_2O$  e che si è ottenuta una efficienza confrontabile con quella del polimero di riferimento, si può concludere che il PT6N appare un polimero particolarmente promettente per la fabbricazione di celle polimeriche "green".

## **8. CONCLUSIONI**

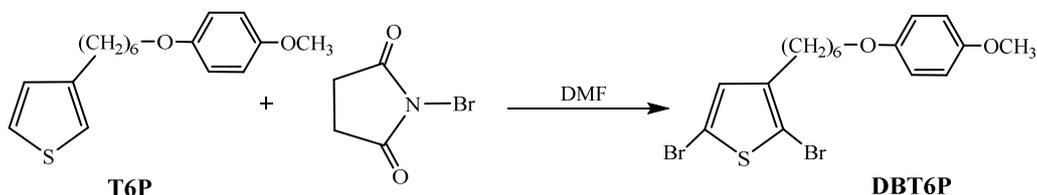
- A partire dal monomero DBT6P è stato sintetizzato il polimero PT6Br ad elevata regioregolarità di concatenamento HT, tramite metodo di polimerizzazione GRIM.
- Il polimero ottenuto è stato funzionalizzato con solfito di sodio per ottenere il PT6S e con trimetilammina per sintetizzare il PT6N, al fine di ottenere nuovi polimeri parzialmente idrosolubili per applicazioni fotovoltaiche. Il polimero PT6S risulta parzialmente solubile in acqua, presentando tuttavia un'ottima solubilità nei comuni solventi organici; al contrario, il polimero PT6N si presenta completamente idrosolubile con solubilità solo parziale nei comuni solventi organici. Ambedue i polimeri presentano inoltre ottime capacità filmanti.
- La caratterizzazione UV-VIS evidenzia, per entrambi i polimeri sintetizzati, la presenza di un effetto solvatocromico, attribuibile alla formazione di sistemi dotati di maggior estensione della coniugazione, in seguito ad aggiunta di non solvente. L'aggiunta di metanolo in cloroformio per il PT6S e di etanolo in acqua per il PT6N, porta allo shift batocromico del massimo di assorbimento, relativo alla transizione elettronica  $\pi-\pi^*$  del sistema tiofenico.
- Mediante spettroscopia UV-VIS in film sottile è stato possibile determinare l'energy gap tra gli orbitali HOMO e LUMO dei polimeri. I valori ottenuti sono stati confrontati con quelli determinati tramite voltammetria ciclica.
- Sono stati infine preparati e caratterizzati dispositivi fotovoltaici impiegando i polimeri sintetizzati, per valutarne l'utilizzo come materiali per celle solari organiche. I valori di efficienza ottenuti risultano paragonabili a quelli della cella di riferimento.

I risultati ottenuti sono particolarmente incoraggianti, pur lasciando spazio ad un'ulteriore ottimizzazione della preparazione delle celle fotovoltaiche.

# PARTE SPERIMENTALE

## 1. SINTESI DI POLITIOFENI REGIOREGOLARI

### 1.1 Sintesi del 2,5-dibromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (DBT6P)



In un pallone a tre colli si pongono 2,30 g (7,92 mmol) di 3-[6-(p-metossifenossi)esil] tiofene (T6P) e 7,9 mL di *N,N*-dimetilformammide (DMF) e, tramite imbuto sgocciolatore, si aggiungono goccia a goccia 1,41 g (7,92 mmol) di NBS disciolti in 7,9 mL di DMF. Terminata l'aggiunta, si lascia la soluzione sotto agitazione per 6 ore a temperatura ambiente e in atmosfera inerte. Successivamente si aggiungono, sempre goccia a goccia, 1,41 g (7,92 mmol) di *N*-bromosuccinimide (NBS) disciolti in 7,9 mL di DMF. La soluzione viene lasciata quindi a temperatura ambiente, sotto agitazione ed in atmosfera inerte, per ulteriori 24 ore.

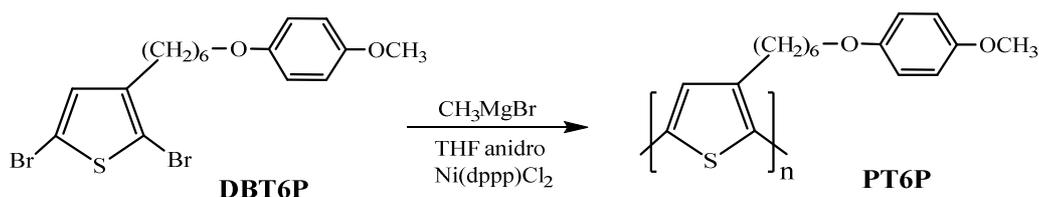
La miscela di reazione viene quindi versata in 800 mL di soluzione mezza satura di NaCl ed estratta con etere etilico sbiancato (4×200 ml). Le fasi organiche vengono riunite e lavate con KHCO<sub>3</sub> al 5% e con H<sub>2</sub>O distillata fino a neutralità. Si anidrifca con MgSO<sub>4</sub>, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Si ottengono 2,97 g (6,63 mmol) di 2,5-dibromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (DBT6P), con una resa dell'84%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 6.80 (s, 4H anello fenilico); 6.85 (s, 1H anello tiofenico); 3.91 (t, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello aromatico); 3.76 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 2.51 (s, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1.80-1.36 (m, 8H).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>): 3064 (v C-H fenile); 3044 (v C-H β tiofene); 2996 (v<sub>as</sub> C-H metile); 2936 (v<sub>as</sub> C-H metileni); 2857 (v<sub>s</sub> C-H metile); 2832 (v<sub>s</sub> C-H metileni); 1606, 1591 (v C=C fenile 1,4-disostituito); 1508 (v<sub>as</sub> C=C tiofene); 1465 (v<sub>s</sub> C=C tiofene); 1392 (deformazione metile); 1231 (v<sub>as</sub> C-O-C); 1040 (v<sub>s</sub> C-O-C); 1000 (v C-Br aromatico); 824 (γ tiofene 2,3,5-trisostituito); 742, 684 (γ C-H fenile).

## 1.2 Sintesi del poli 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (PT6P)



In un pallone a tre colli si pone una soluzione di 1,50 g (3,35 mmol) di DBT6P in 19 mL di THF anidro, sotto agitazione ed in atmosfera inerte. Tramite imbuto sgocciolatore, si aggiungono goccia a goccia 1,15 mL di una soluzione 3M di  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in dietil etere. Si porta la miscela a ebollizione e si lascia a refluxo per 2 ore. Trascorso tale periodo si aggiungono 18,60 mg di catalizzatore  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$  e si lascia a refluxo per un'ora.

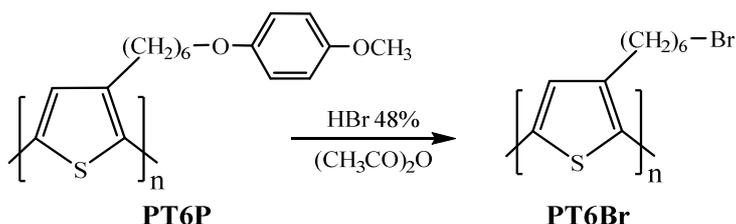
La miscela di reazione viene quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente e successivamente versata in una beuta contenente 100 mL di metanolo, lasciando precipitare il polimero formatosi. Si procede quindi a filtrare il polimero ottenuto su filtro di teflon (diametro pori 0,45  $\mu\text{m}$ ). Il polimero viene infine seccato in stufa.

Si ottengono 0,62 g (2,15 mmol) di poli 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (PT6P) con una resa del 64%.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.01 (s, 1H anello tiofenico); 6.80 (s, 4H anello fenilico); 3.90 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello fenilico); 3.72 (s, 3H, O- $\text{CH}_3$ ); 2.83, 2.55 (2 bm, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello tiofenico); 1.78-1.50 (m, 8H).

**FT-IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3061 v (C-H fenile); 3041 (v C-H  $\beta$  tiofene); 2993 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H metile); 2935 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H metileni); 2861 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H metile); 2831 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H metileni); 1607, 1590 (v C=C fenile 1,4-disostituito); 1509 ( $\nu_{\text{as}}$  C=C tiofene); 1464 ( $\nu_{\text{s}}$  C=C tiofene); 1392 (deformazione metile); 1232 ( $\nu_{\text{as}}$  C-O-C); 1041 ( $\nu_{\text{s}}$  C-O-C); 826 ( $\gamma$  tiofene 2,3,5-trisostituito); 749, 671 ( $\gamma$  C-H fenile).

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



In una beuta contenente 1,16 mL di HBr al 48% si sgocciolano lentamente 1,60 mL (17 mmol) di anidride acetica, raffreddando il sistema in un bagno di acqua e ghiaccio.

Si versa quindi la soluzione in un pallone contenente 0,49 g (1,70 mmol) di PT6P e si scalda a 90°C con un bagno termostato per 24 ore.

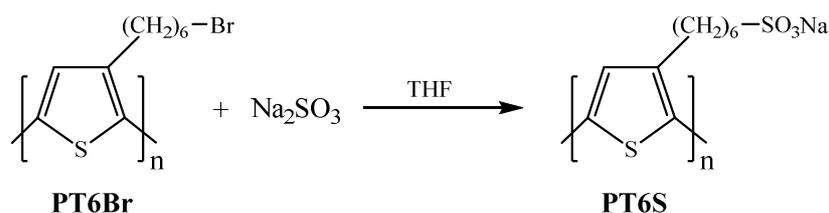
La soluzione viene raffreddata a temperatura ambiente e versata in una beuta contenente 150 mL di H<sub>2</sub>O distillata e ghiaccio. Successivamente si estrae con CHCl<sub>3</sub> (3×50 ml). La fase organica viene lavata con 150 ml di soluzione satura di NaHCO<sub>3</sub> e con H<sub>2</sub>O distillata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

Si ottengono 0,187 g (0,76 mmol) di poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (PT6Br) con una resa del 45%.

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

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

#### 1.4 Sintesi del poli{3-[(6-sodio solfonato)esil]tiofene} (PT6S)



In un pallone a 3 colli si pongono 0,219 g (0,90 mmol) di PT6Br disciolti in 20 mL di THF sbiancato e si aggiungono 0,125 g (0,99 mmol) di Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. La miscela viene lasciata a riflusso per 72 ore.

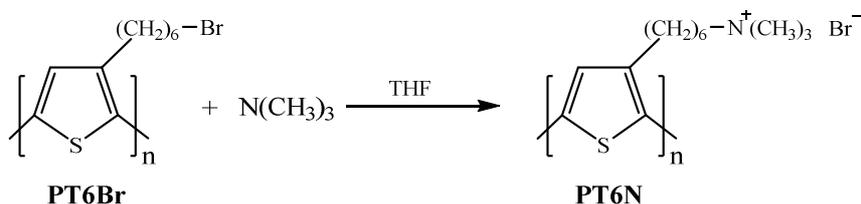
La soluzione viene quindi raffreddata a temperatura ambiente e successivamente il solvente rimanente viene evaporato a pressione ridotta. Si aggiungono 25 mL di H<sub>2</sub>O distillata e si lava la fase acquosa con CHCl<sub>3</sub> (7×25 mL) per rimuovere eventuali tracce di prodotti organici. Infine il solvente organico viene evaporato a pressione ridotta.

Si ottengono 0,192 g (0,72 mmol) di poli{3-[(6-sodio solfonato)esil]tiofene} (PT6S) con una resa dell'80 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.00 (s, 1H anello tiofenico); 3.42 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na); 2.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1.90-1.45 (m, 8H).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>): 3028 (ν C-H β tiofene); 2930 (ν<sub>as</sub> C-H metileni); 2853 (ν<sub>s</sub> C-H metileni); 1510 (ν<sub>as</sub> C=C tiofene); 1450 (ν<sub>s</sub> C=C tiofene); 1136 (ν S=O); 817 (γ tiofene 2,3,5-trisostituito).

#### 1.5 Sintesi del poli{3-(6-trimetilammonio)esil]tiofene} (PT6N)



In un pallone a 3 colli si pongono 0,253 g (1,04 mmol) di PT6Br in 20 mL di THF sbiancato. La soluzione viene portata a -78°C, in atmosfera inerte e si aggiungono 5 g (85 mmol) di trimetilammina. La miscela viene lasciata a -78°C per 2 ore, in atmosfera inerte e sotto agitazione. Successivamente viene lasciata a temperatura ambiente per 24 ore, sempre in atmosfera inerte.

Si evapora il solvente a pressione ridotta.

Si ottengono 0,117 g (0,38 mmol) di poli[3-(6-trimetilammonio)esil]tiofene (PT6N) con una resa del 37%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, ppm): δ 7.00 (s, 1H anello tiofenico); 3.45 (t, 2H, metileni -CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.10 (s, 9H, metili -N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1.90-1.50 (m, 8H).

**FT-IR** (cm<sup>-1</sup>): 3028 (ν C-H β tiofene); 2940 (ν<sub>as</sub> C-H metileni); 2858 (ν<sub>s</sub> C-H metileni); 2765 (ν metile -NCH<sub>3</sub>); 1508 (ν<sub>as</sub> C=C tiofene); 1464 (ν<sub>s</sub> C=C tiofene); 1418 (deformazione metile -NCH<sub>3</sub>); 1050 (ν C-N); 840 (γ tiofene 2,3,5-trisostituito).

## **2. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE**

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

L'anodo, costituito da un sottile strato di ITO (10% ossido di indio e 90% ossido di stagno) a bassa resistenza ed elevata trasparenza, permette di drenare le cariche positive.

Utilizzando supporti di vetro dalle dimensioni di 2.5×2.5 cm, ricoperti da un sottile ed uniforme strato di ITO, tramite adesivo si protegge un'area di 1.5×1 cm. Si sottopongono quindi i vetri ad un lavaggio con una soluzione di HCl al 10% a 60°C per 15 minuti (etching), per rimuovere l'ITO in eccesso. Per omogeneizzare la struttura superficiale, i vetri vengono sottoposti ad un trattamento fisico, in acetone, con bagno a ultrasuoni per 15 minuti. Per permettere l'attivazione dello strato superficiale di ITO, ed un'accurata pulizia, si sottopongono i vetri ad un trattamento basico ossidante (RCA).

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

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

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

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

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

La deposizione dello strato di PEDOT:PSS viene effettuata tramite il DoctorBlade, un dispositivo che permette di realizzare strati micrometrici di polimero; è costituito da una lama regolabile tramite due manopole, che permettono di calibrare la distanza della lama dal vetrino. Una volta steso il film ed evaporato il solvente in flusso di azoto, i vetrini vengono sottoposti a un primo trattamento termico sotto vuoto in pistola termica a 120°C per 2 ore.

### ***2.3 Realizzazione dello strato fotoattivo***

Sono state preparate 3 blend per valutare l'efficienza dei derivati polimerici sintetizzati.

Le blend sono state preparate nel modo seguente:

- PT6H (10 mg), PCBM (10 mg), o-diclorobenzene (1 mL)
- PT6S (10 mg), PCBM (10 mg), o-diclorobenzene (1 mL)
- PT6N (10 mg), PCBM (10 mg), acqua distillata (1 mL)

La prima cella viene utilizzata come riferimento.

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

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

### ***2.4 Realizzazione del catodo di alluminio***

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

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

### **3. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA**

- Spettrofotometro FT-IR: Perkin Elmer Spectrum One
- Spettrofotometro UV-Vis-Nir: Perkin Elmer Lambda 19
- NMR: Varian Mercury Plus, 400 MHz
- Massa: ESI WatersMicromass ZQ 4000
- Multimetro Keithley 2401
- Solar simulator Abet Technologies LS-150 XE
- Profilometro Sentech FTP

## **BIBLIOGRAFIA**

- 
- [<sup>1</sup>] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107** (2007), p. 1324.
- [<sup>2</sup>] J. Roncali, *Accounts of chemical research*, **42** (11) (2009), p. 719.
- [<sup>3</sup>] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92** (4) (1992), p. 711.
- [<sup>4</sup>] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. **3**, (1997).
- [<sup>5</sup>] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982), p. 173.
- [<sup>6</sup>] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, **1** (1989), p. 635.
- [<sup>7</sup>] Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Synth. Met.*, **64** (1994), p. 69.
- [<sup>8</sup>] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman M., D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **58** (1993), p. 904.
- [<sup>9</sup>] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), p. 10087.
- [<sup>10</sup>] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. S. Liu, L. Zhai, R.D.McCullough, *Macromolecules*, **34** (2001), p. 4324.
- [<sup>11</sup>] G. N. Tiwari, S. Dubey, *Fundamentals of Photovoltaic Modules and their Applications*, (2010), RSC, London.
- [<sup>12</sup>] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules*, **45** (2012), p. 607.
- [<sup>13</sup>] Y. Furukawa, M. Akimodo, I. Harada, *Synth. Met.*, **18** (1987), p. 151.
- [<sup>14</sup>] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Spectrochimica Acta Part A*, **58** (2002), p. 583.
- [<sup>15</sup>] M. Lanzi, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, *Polymers for Advanced Technologies*, **9** (1998), p. 334.
- [<sup>16</sup>] M. Lanzi, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, L. Paganin, G. Cesari, *Eur. Polym. J.*, **43** (2007), p. 835.
- [<sup>17</sup>] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **99** (1999), p. 243.
- [<sup>18</sup>] R. Holze, *Organometallics*, **33** (2014), p. 5033.
- [<sup>19</sup>] T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *J. Mater. Chem.*, **13** (2003), p. 1316.