

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 materiali  
politioalchiltiofenici per applicazioni in celle  
solari Bulk-Heterojunction

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Martina Marinelli

**RELATORE**

Prof. Elisabetta Salatelli

**CORRELATORI**

Prof. Massimiliano Lanzi

Dott.ssa Francesca Di Maria

Sessione III

---

Anno Accademico 2014-2015

---



## INDICE

### *Introduzione*

1. <b>POLIMERI CONDUTTORI</b> .....	1
1.1. Quadro generale .....	1
1.2. Conducibilità elettrica .....	2
1.3. Drogaggio (doping) .....	5
2. <b>POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI</b> .....	9
2.1. Struttura e caratteristiche generali .....	9
2.2. Metodi di polimerizzazione .....	11
<u>Sintesi regiospecifiche</u> .....	11
<u>Sintesi non-regiospecifiche</u> .....	14
2.3. Proprietà ottiche ed elettriche .....	17
3. <b>APPLICAZIONI E USI DI ICPs</b> .....	20
3.1. Celle fotovoltaiche organiche .....	20
<u>Meccanismo di fotogenerazione</u> .....	21
<u>Materiali donatori e accettori</u> .....	24
<u>Cella Bulk-Heterojunction</u> .....	27
<u>Parametri di valutazione del dispositivo</u> .....	30
3.2. Batterie ricaricabili .....	34
3.3. Dispositivi elettrocromici .....	35
3.4. Dispositivi elettroluminescenti .....	36
3.5. Transistor a effetto di campo .....	38
Bibliografia introduzione .....	40

### *Risultati e discussione*

1. <b>SCOPO DELLA TESI</b> .....	45
2. <b>PREPARAZIONE DEI BUILDING BLOCKS</b> .....	47
2.1. Sintesi di 3-(alchiltio)tiofene [T1SR] .....	47
2.2. Sintesi di 3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitiofene [T2SR] .....	48
<u>Coupling ossidativo con CuCl<sub>2</sub></u> .....	49
<u>Reazione di Suzuki-Miyaura assistita da micro-onde</u> .....	50

<b>3. PREPARAZIONE DEI POLIMERI</b> .....	52
3.1. Dati caratteristici dei polimeri .....	54
<b>4. CARATTERIZZAZIONE DEI BUILDING BLOCKS E DEI POLIMERI</b> .....	56
4.1. Analisi termiche DSC e TGA.....	56
4.2. Spettrofotometria UV e PL.....	58
4.3. Voltammetria ciclica .....	61
4.4. Spettroscopia di dicroismo circolare .....	63
<b>5. REALIZZAZIONE E CARATTERIZ. DI CELLE FOTOVOLTAICHE</b> .....	67
<b>6. CONCLUSIONI</b> .....	71
Bibliografia risultati e discussione .....	73

### ***Parte sperimentale***

<b>1. STRUMENTI</b> .....	77
<b>2. SOLVENTI E REAGENTI</b> .....	78
<b>3. PREPARAZIONE DEI BUILDING BLOCKS</b> .....	79
3.1. Sintesi di 3-(alchiltio)tiofene .....	79
3.2. Sintesi di 2-bromo-3-(alchiltio)tiofene .....	82
3.3. Sintesi di 3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitiofene .....	84
<u>Sintesi di T2SHex e T2SRAM2</u> .....	84
<u>Sintesi di T2SChir e T2SRAM1</u> .....	86
<b>4. PREPARAZIONE DEI POLIMERI</b> .....	88
<b>5. REALIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE</b> .....	90
5.1. Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale.....	90
5.2. Deposizione del film di PEDOT:PSS .....	90
5.3. Realizzazione dello strato fotoattivo .....	90
5.4. Realizzazione del catodo di alluminio .....	91
5.5. Studio delle performances delle celle .....	91

## **Introduzione**



# 1. POLIMERI CONDUTTORI <sup>[1-3]</sup>

## 1.1. Quadro generale

I comuni materiali plastici sono materiali isolanti elettrici e termici, proprietà che li rende adatti all'utilizzo nei campi più disparati quali elettronica, medicina o edilizia.

La scoperta di poter ottenere polimeri elettricamente attivi ha sviluppato un notevole e crescente interesse verso di essi, poichè possiedono il vantaggio di unire le caratteristiche conduttrici tipiche di un metallo a quelle tipiche di un polimero, come leggerezza, lavorabilità, processabilità, ecc.

I polimeri conduttori possono essere classificati in due tipologie fondamentali:

- ✓ *Polimeri estrinsecamente conduttori (ECPs)*, ovvero materiali compositi ottenuti per carico di grafite o polveri metalliche.

Nonostante siano polimeri a basso costo, possiedono proprietà conduttrici ridotte e richiedono una quantità elevata di massa drogante.

- ✓ *Polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs)*, ovvero polimeri coniugati che devono le proprietà conduttrici alla loro struttura e alla possibilità di essere drogati.

La storia e l'interesse per i polimeri  $\pi$ -coniugati è relativamente recente.

Il primo riscontro di conducibilità lo si ottenne nel poliacetilene (PA) opportunamente drogato, la cui struttura polienica garantisce un esteso sistema coniugato e valori di conducibilità simili ad un metallo.

Il PA, esistente nelle due forme cis e trans, è da sempre il polimero ICP più studiato poichè presenta il valore di conducibilità più elevato mai ottenuto. Nonostante sia impossibile utilizzarlo a livello industriale essendo molto reattivo ad aria e umidità, oltre che insolubile e infusibile, il suo studio ha permesso lo sviluppo di altri polimeri intrinsecamente conduttori.

I *sistemi poliaromatici e polieteroaromatici* presentano un esteso sistema  $\pi$ -coniugato, dovuto a uno scheletro di legami  $\sigma$  e ad orbitali  $p_z$  perpendicolari ad esso, che danno origine ai legami  $\pi$ .

I legami semplici dello scheletro sono liberi di ruotare, permettendo ai polimeri coniugati l'assunzione di qualsiasi conformazione: la più favorita in genere è

quella planare, poichè permette la sovrapposizione degli orbitali p dei singoli anelli, estendendo la coniugazione.

I principali ICPs sono il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilensolfuro (PPS), il poliparafenilenvinilene (PPV), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene (PT), il poliisotianafene (PITN) ed il polietilendiossitiotofene (PEDOT).

Le relative strutture sono riportate in figura 1.

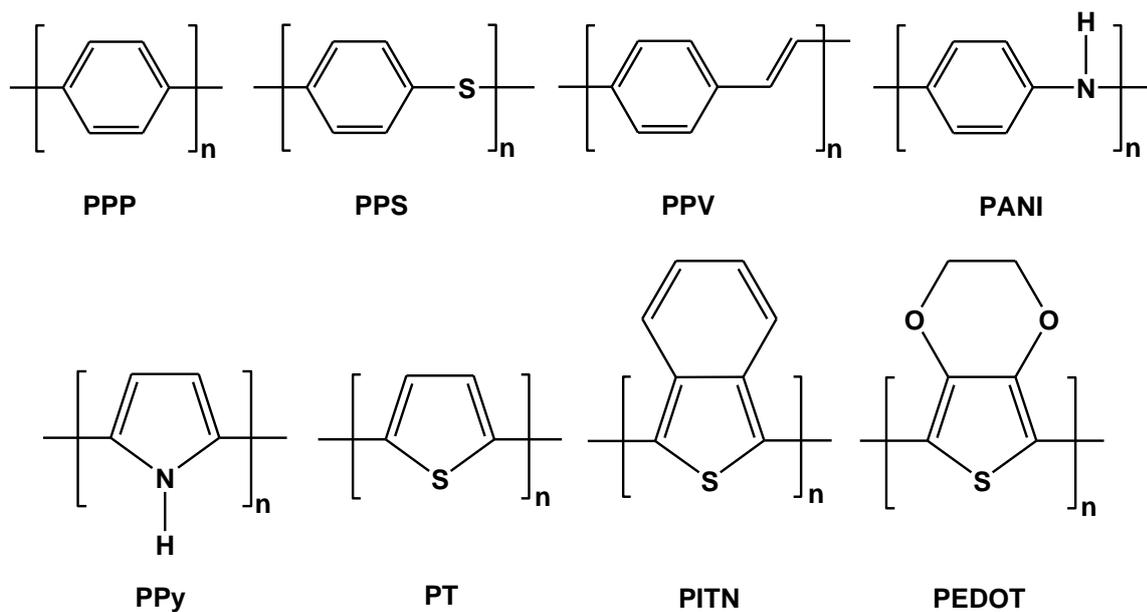


Figura 1 Struttura dei principali ICPs.

## 1.2. Conducibilità elettrica

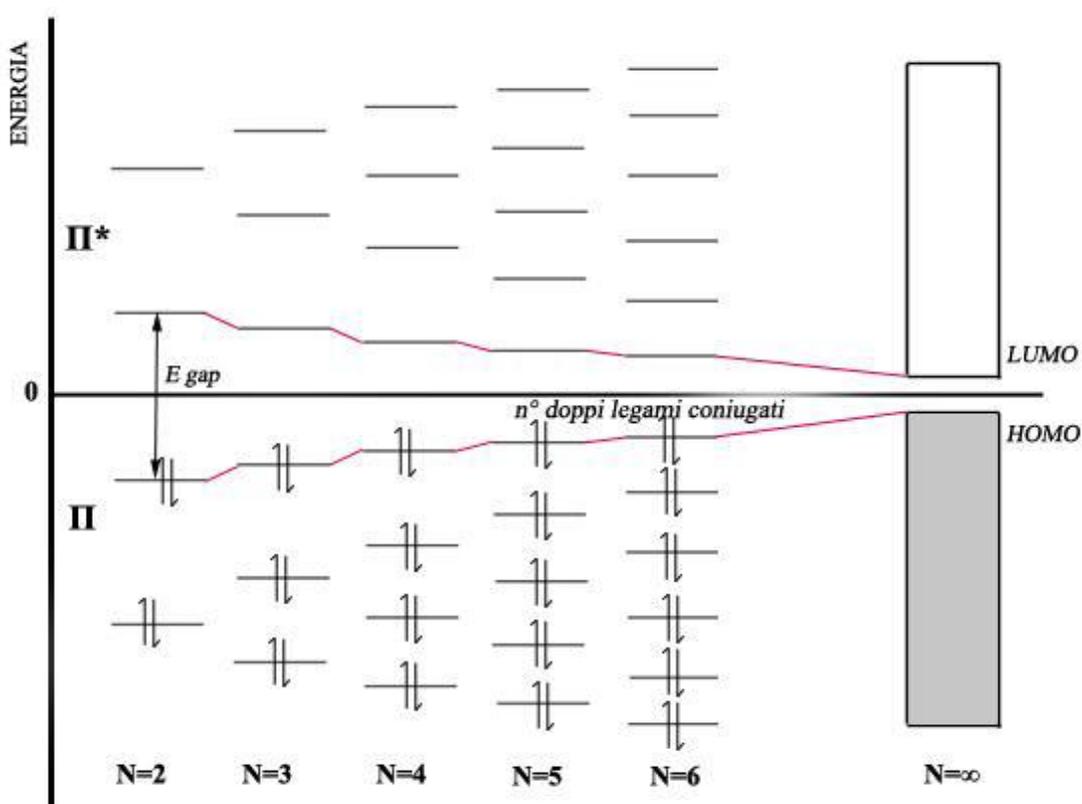
Il fenomeno della conducibilità elettrica nei polimeri dipende dalla loro struttura elettronica e può essere spiegato tramite il “modello a bande”, sviluppato per i semiconduttori inorganici.

La struttura coniugata consiste in un alternanza di legami semplici ( $\sigma$ ) e doppi ( $\pi$ ) che, tramite effetto di risonanza, possono essere delocalizzati lungo la struttura. Essendo carboni ibridati  $sp^2$ , sono presenti orbitali  $p_z$  paralleli tra loro e perpendicolari al piano di legami sigma: questi, contenenti ciascuno un elettrone

spaiato, possono sovrapporsi lateralmente dando origine a un orbitale di legame ( $\pi$ ) e uno di antilegame ( $\pi^*$ ).

Tra questi orbitali lo scambio e il trasporto di elettroni e di lacune sarà probabile, determinando quindi la conduzione del materiale.

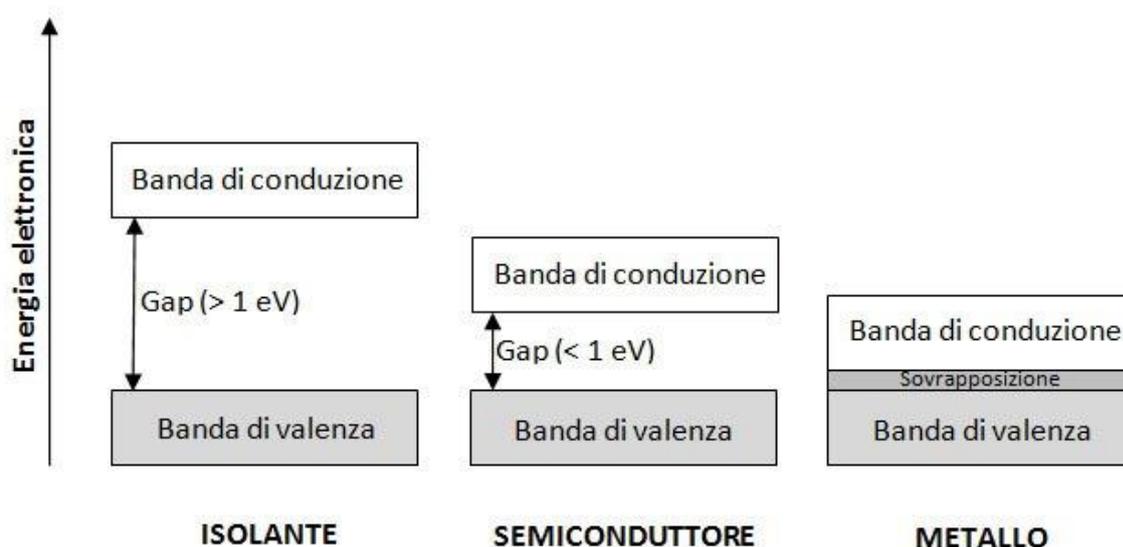
All'aumentare della coniugazione, ovvero del numero di doppi legami coniugati, si creano dei livelli quasi isoenergetici che costituiscono per l'appunto due bande: la banda di valenza e quella di conduzione.



**Figura 2** Schematizzazione del "modello a bande": si coglie la diminuzione del gap HOMO/LUMO all'aumentare dell'estensione della coniugazione (N = numero di doppi legami coniugati).

Definendo HOMO (orbitale molecolare occupato a più alta energia) l'orbitale  $\pi$  esteso a tutta la molecola e LUMO (orbitale molecolare non occupato a più bassa energia) l'orbitale  $\pi^*$ , chiamiamo E<sub>g</sub> (Energy gap) la quantità di energia che li separa.

Diminuire l' $E_g$ , agendo sulla lunghezza di coniugazione e altri fattori che verranno trattati nei capitoli successivi, è necessario per garantire una conducibilità sufficientemente elevata agevolando il passaggio dell'elettrone eccitato dalla banda di valenza a quella di conduzione. Nel caso dei metalli  $E_g = 0$ , perciò si ha conducibilità massima, mentre negli isolanti si hanno valori di  $E_g = 2,5$  eV, ovvero troppo elevati, che non permettono la promozione alla banda di conduzione. I polimeri  $\pi$ -coniugati vengono considerati semiconduttori, essendo le due bande non adiacenti ma pur sempre separate da un gap energetico non proibitivo (ordine di 1 eV).



**Figura 3** Bande di valenza/conduzione e valori di  $E_g$  per materiali isolanti, semiconduttori e metalli.

La promozione dell'elettrone alla banda di conduzione può avvenire per fotoeccitazione, eccitazione termica o drogaggio, comportando libertà di movimento sotto l'azione di un campo elettrico.

Il trasporto di carica all'interno del materiale, in genere, avviene *intracatena* a causa di un allineamento parallelo delle catene, ma sono possibili anche fenomeni di trasporto *intercatena* (hopping) in caso di forte impaccamento.

Purtroppo la conducibilità di questi polimeri è limitata da una coniugazione che non è mai molto estesa (presenza di difetti strutturali, es. carbonio  $sp^3$ ), una

limitata planarità della struttura (libera rotazione dei legami semplici che permette l'assunzione di qualsiasi conformazione), la presenza di regio-irregolarità lungo la catena (concatenamenti del tipo testa-testa o coda-coda) e infine impurezze che possono impedire il passaggio di elettroni attraverso il polimero.

### **1.3. Drogaggio (doping)**

I composti organici sono caratterizzati da una scarsa mobilità degli elettroni, perciò sono necessarie tecniche particolari per aumentarne la conducibilità: il doping è sicuramente uno dei metodi più usati e aumenta la mobilità mediante processi di ossidazione/riduzione, sfruttando sostanze elettronecettatrici/donatrici. Si può effettuare esponendo un film polimerico a vapori o soluzioni di agente drogante, oppure sfruttando una via elettrochimica.

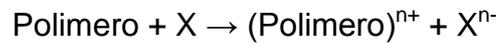
La natura della conducibilità nei polimeri differisce da quella dei semiconduttori inorganici poiché il processo di drogaggio è reversibile e comporta trasferimenti di carica, in seguito a parziali o totali ossidazioni/riduzioni della macromolecola. Infatti in un semiconduttore inorganico non si hanno trasferimenti di carica e il doping implica l'inserimento della specie drogante all'interno del reticolo del semiconduttore, formando siti elettronecettatrici e elettronecettatrici.

Le reazioni di ionizzazione reversibile del polimero sono possibili poiché i polimeri coniugati possiedono elevati valori di affinità elettronica (EA) e bassi potenziali di ionizzazione (IP), permettendo acquisto e rimozione di elettroni con quantità di energia accettabili.

Nei semiconduttori inorganici la carica viene trasportata dagli elettroni, mentre nei polimeri conduttori le specie responsabili della conducibilità sono polaroni e bipolaroni, cationici o anionici, a seconda del tipo di drogaggio eseguito.

Infatti esistono due tipologie di drogaggio:

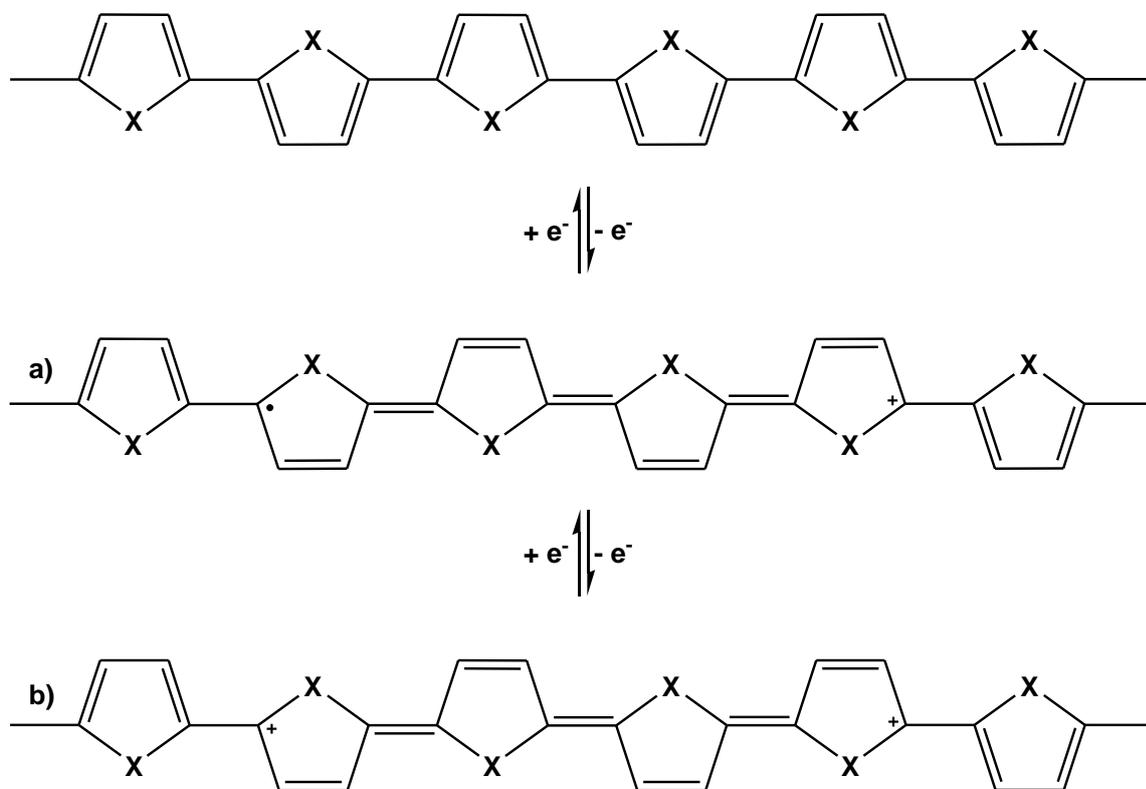
- ✓ *Drogaggio ossidativo o p-doping*: esponendo o aggiungendo al polimero una specie ossidante X, si ha la formazione di un complesso in cui il polimero è carico positivamente e bilanciato da un controione negativo.



dove X, cioè le specie elettron accettrici più usate, sono acidi di Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ), alogeni ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) e acidi protonici forti.

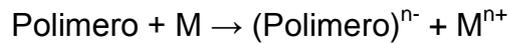
L'agente drogante sottrae un elettrone  $\pi$  lasciando una vacanza elettronica e generando un radical catione. Essendo una specie molto instabile viene delocalizzato per risonanza, separando la carica dall'elettrone e creando una struttura chinoide detta *polarone*, che si estende lungo quattro o cinque anelli del polimero.

In caso di forte drogaggio è possibile l'interazione di due radicali cationi, generando un dicatione noto come *bipolarone*.



**Figura 4** Formazione del polarone cationico (a) e del bipolarone dicationico (b).

- ✓ *Drogaggio riduttivo o n-doping*: usando una specie riducente M, si ha la formazione di un complesso in cui il polimero è carico negativamente e bilanciato da un controione positivo.

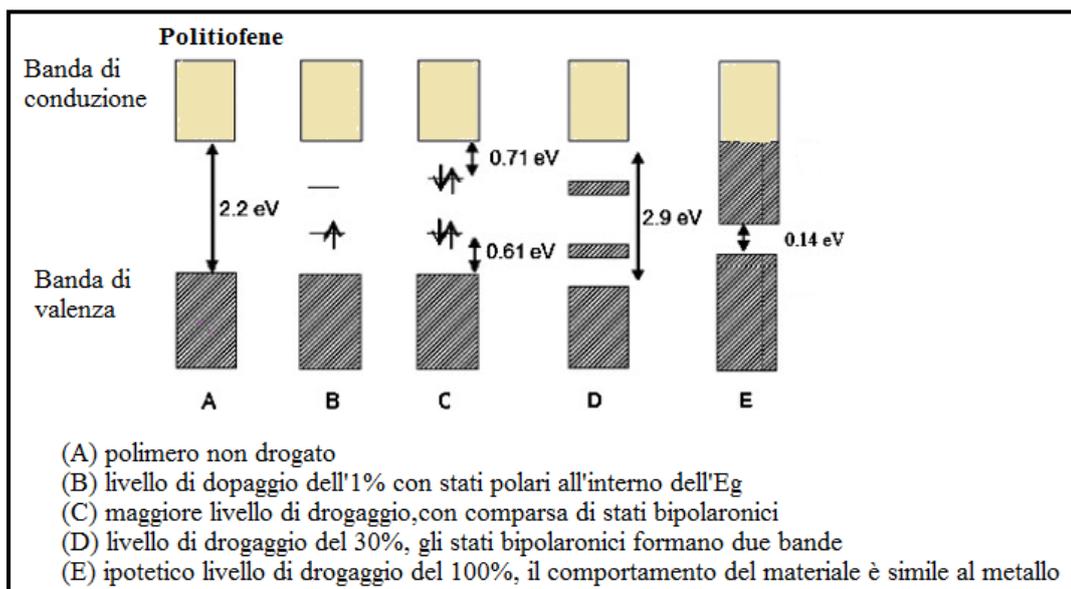


dove M, cioè le specie elettron donatrici più usate, sono metalli alcalini in fase gassosa (Na, K) o NH<sub>3</sub> liquida.

In modo del tutto analogo al p-doping si crea un radical anione che evolve a polarone anionico e, in caso di forte drogaggio, a dianione.

Queste specie polaroniche e bipolaroniche causano un'elevata delocalizzazione elettronica con deformazioni strutturali delocalizzate (forme chinoidi): questo provoca una destabilizzazione dell'orbitale di legame che si innalza di energia, ponendosi all'interno della regione dell'E<sub>g</sub>. Se il drogaggio è così elevato si ha formazione di una e vera propria banda bipolaronica, inserita a energia intermedia tra le bande di valenza e conduzione.

Perciò grazie all'operazione di doping, si coglie un notevole miglioramento della conducibilità elettrica nei polimeri coniugati (es. politiofene: aumento di nove ordini di grandezza).



**Figura 5** Rappresentazione a bande della struttura elettronica del politiofene, considerando diversi livelli di drogaggio.

Quindi, sottoporre un polimero a drogaggio comporta molteplici e importanti effetti.

Primo fra tutti è la formazione dei trasportatori di carica, ovvero polaroni e bipolaroni, che essendo liberi di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico rendono il polimero conduttore.

In secondo luogo, si ha il passaggio dalla forma aromatica a quella chinoide, portando a un aumento della planarizzazione: in questa situazione, ricoprono ruolo importante i contro-ioni sempre presenti che, oltre a stabilizzare le cariche create, provocano un aumento di volume dovuto alle loro maggiori dimensioni e inserimento all'interno delle catene della struttura stessa.

Infine, per ultimo ma non per questo meno importante, il processo di doping comporta nel polimero fenomeni di elettrocromismo, cioè presenza di colori diversi a seconda dello stato di ossidazione in cui si trova. Generalmente il polimero presenta nella forma neutra color rosso-arancio, diventando color verde-blu nella forma drogata poichè l'aumento della planarizzazione comporta assorbimenti a minor energia, quindi a maggior lunghezza d'onda (red-shift).

## 2. POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI <sup>[4,5]</sup>

### 2.1. Struttura e caratteristiche generali

Tra le varie tipologie di polimeri coniugati, nominati nel capitolo precedente, i politiofeni sono indubbiamente i materiali più studiati e utilizzati.

L'interesse per questi polimeri deriva dalla possibilità di ottenere proprietà uniche a basso costo di sintesi, come elevata conducibilità ( $10\text{-}100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), alta stabilità, unita a resistenza al calore e bassa tossicità. Infatti, grazie all'elevato potenziale redox ( $E^\circ = 0,70\text{ V}$ ), i politiofeni allo stato neutro sono stabili fino a  $350^\circ\text{C}$ , in aria e fino a  $900^\circ\text{C}$ , in atmosfera inerte.

Il politiofene è un polieterociclo aromatico in cui gli anelli sono legati tra loro tramite posizioni  $\alpha$  e, a seconda del metodo di sintesi impiegato, possono esistere in diverse forme tra le quali la semicristallina è la più comune.

Il politiofene tal quale non è processabile, in quanto insolubile nei più comuni solventi organici, ed è infusibile poichè decompone prima di fondere. Per renderlo lavorabile e caratterizzabile, è necessario diminuire l'impaccamento e l'interazione tra le catene politiofeniche: la soluzione più semplice è funzionalizzarlo in posizione  $\beta$  inserendo catene alchiliche, ottenendo i cosiddetti poli-3-alchiltiofeni (P3AT).

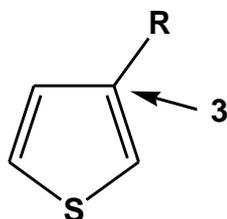


Figura 6 Struttura del P3AT.

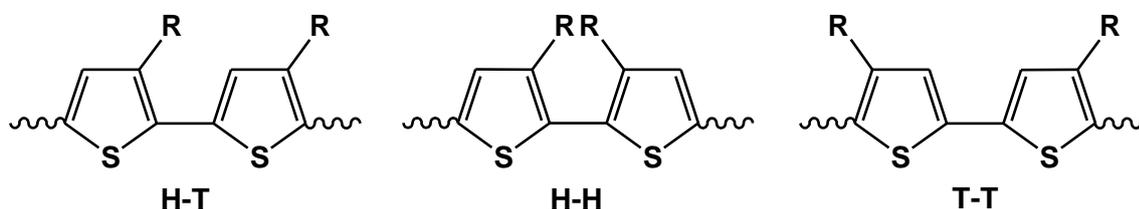
L'inserzione di catene alchiliche lunghe e flessibili determina una serie di effetti elencati di seguito.

Fungendo da plastificanti interni, esse determinano un aumento della *solubilità* e quindi della processabilità, ma l'ingombro sterico introdotto dalla catena comporta una diminuzione della planarità della struttura aromatica, riducendo il processo di delocalizzazione di carica lungo le catene. Ciò influenza l'estensione della coniugazione, modificando il comportamento redox, aumentando il valore di band gap e, di conseguenza, diminuendo la *conducibilità* del polimero.

Un parametro fondamentale è la scelta della lunghezza della catena. Diversi risultati sperimentali hanno confermato che la lunghezza di 4-6 atomi di carbonio è il giusto compromesso per solubilità e planarità: una lunghezza troppo ridotta non darebbe un adeguato effetto plastificante, mentre lunghezze eccessive comporterebbero una minor delocalizzazione e una nuova diminuzione della solubilità per l'instaurarsi di interazioni tra le catene.

Essendo occupata la posizione 3 dell'anello, si ha una riduzione del  $\beta$ -linkages favorendo l'accoppiamento  $\alpha$ - $\alpha$  tra le unità ripetitive, comportando perdita di simmetria e introduzione di *regioisomeria* nel polimero. L'unione di due unità ripetitive adiacenti, può avvenire con tre diverse concatenazioni:

- testa-coda (H-T)
- testa-testa (H-H)
- coda-coda (T-T)



**Figura 7** Diadi configurazionali possibili nei politiofeni 3-sostituiti.

I politiofeni che contengono quantità significative di accoppiamenti H-H e T-T sono definiti *regioirregolari*, mentre polimeri che contengono solo accoppiamenti H-T sono definiti *regioregolari*.

La possibilità di avere isomeria strutturale ha importanti conseguenze su proprietà e comportamento del materiale, dal momento che si ottengono tre regioisomeri aventi proprietà chimico-fisiche ben differenti.

In un polimero regioirregolare è presente un maggior ingombro sterico che limita l'assunzione di una conformazione planare, comportando una diminuzione dell'estensione della coniugazione con peggior delocalizzazione e perdita di proprietà elettriche nel materiale.

Al contrario, la presenza esclusiva di accoppiamenti H-T conferisce un maggior ordine conformazionale e di conseguenza porta a maggior planarità, elevata cristallinità e soprattutto migliori proprietà elettriche finali.

## **2.2. Metodi di polimerizzazione** <sup>[6]</sup>

I politiofeni si ottengono da monomeri  $\beta$ -sostituiti e funzionalizzati in  $\alpha$  in modo opportuno e diverso a seconda del metodo di sintesi scelto: l'obiettivo è creare solo  $\alpha$ -linkages, garantendo delocalizzazione elettronica lungo le macromolecole.

Le vie di sintesi sono classificabili in *regiospecifiche* e *non-regiospecifiche*, a seconda che siano ottenibili o meno polimeri regioregolari.

### **2.2.1. Sintesi regiospecifiche** <sup>[7]</sup>

In generale, gli svantaggi legati a questi metodi di sintesi sono molteplici, includendo temperature basse e rigorosamente controllate, condizioni anidre, tempi lunghi e procedure laboriose.

a) *Metodo di McCullough*

È la prima sintesi di P3AT regioregolari effettuata e prevede la polimerizzazione del 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene in presenza di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>] come catalizzatore.

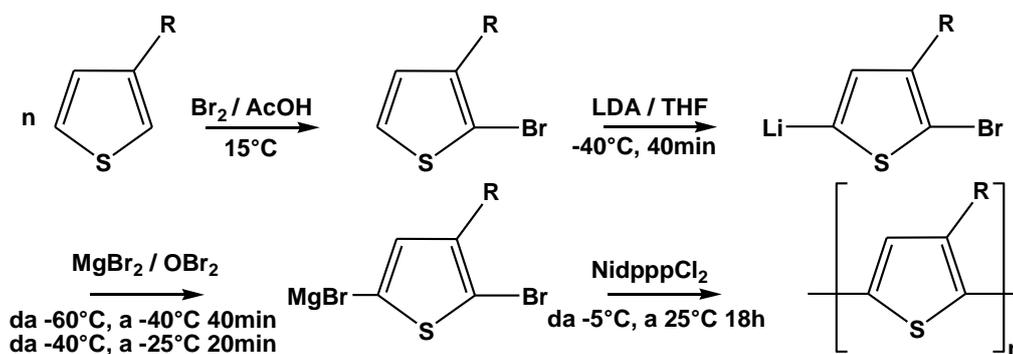


Figura 8 Schema del metodo di polimerizzazione McCullough.

Si ottengono rese soddisfacenti e polimeri con elevate regioregolarità H-T, pari al 98-100%: tuttavia è fondamentale rispettare con estrema accuratezza le condizioni di lavoro, poiché la regioregolarità finale dipende dalla purezza isomerica dei due intermedi.

Una variante di questo metodo, nota come *Metodo GRIM*, prevede la formazione del reattivo di Grignard a partire dal 2,5-dibromo-3-alciltiofene per successivo trattamento con metilmagnesio bromuro.

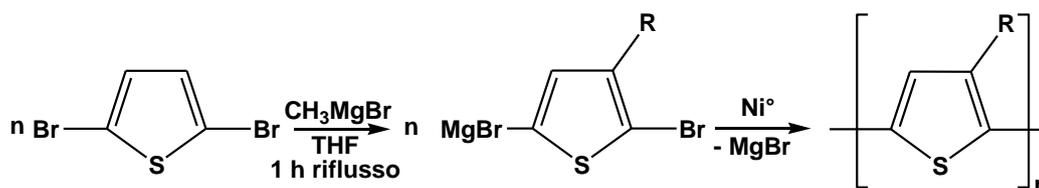


Figura 9 Schema del metodo di polimerizzazione GRIM.

Questo metodo è rapido e semplice, portando a una percentuale di accoppiamenti H-T superiore al 99%. Inoltre non è necessario lavorare a basse temperature, bensì si può condurre la reazione a temperatura ambiente e non sono richieste elevate quantità di catalizzatore.

b) *Metodo di Rieke Chen*

Questo metodo si basa sulla polimerizzazione, con catalizzatori a base di Ni o Pd, di un intermedio ottenuto per ossidazione selettiva di 2,5-dibromo-3-alciltiofene ad opera di Zn estremamente reattivo (Zn\*).

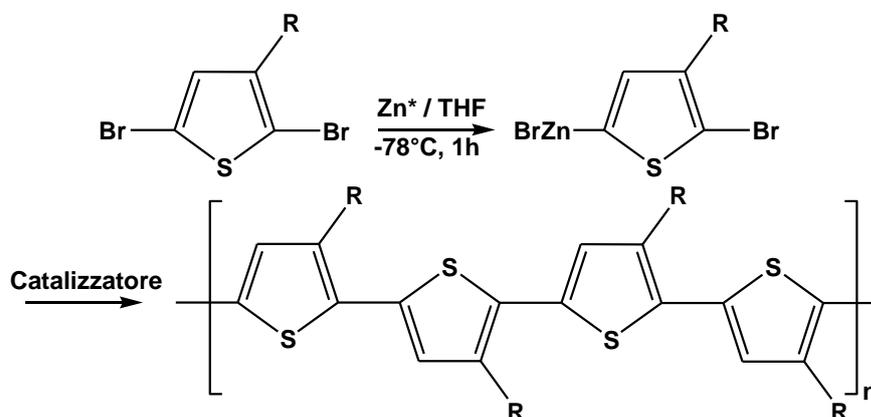


Figura 10 Schema di polimerizzazione Rieke-Chen.

Si ottengono rese e regiochimiche del polimero simili a quelle del metodo di McCullough. È importante il controllo della temperatura ma soprattutto la scelta del catalizzatore poiché la regiospecificità della reazione è legata alla sua selettività.

c) *Metodi di Suzuki e Stille*

È possibile sintetizzare politiofeni regioregolari sfruttando reazioni di cross-coupling catalizzate da Pd. La reazione in questione avviene su intermedi organometallici, utilizzando rispettivamente reagenti allo stagno per la reazione di Stille e reagenti al boro per la reazione di Suzuki.

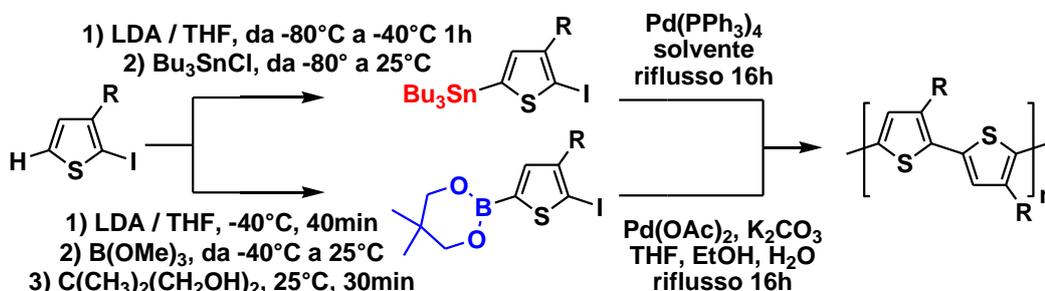


Figura 11 Schema di polimerizzazione tramite cross-coupling di Suzuki (blu) e Stille (rosso).

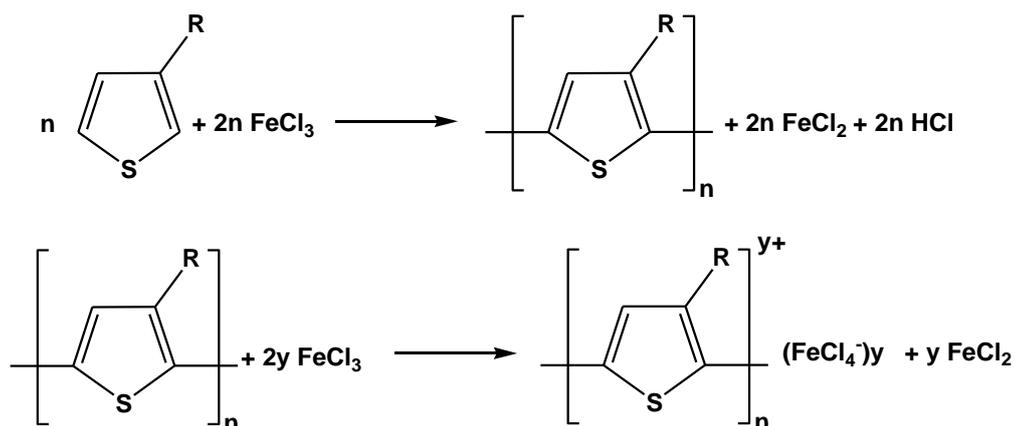
Si ottengono percentuali di accoppiamento H-T superiori al 96%, tuttavia sono richieste condizioni criogeniche per la preparazione degli intermedi che oltretutto devono essere isolati e purificati.

### 2.2.2. Sintesi non-regiospecifiche

#### d) Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico <sup>[8]</sup>

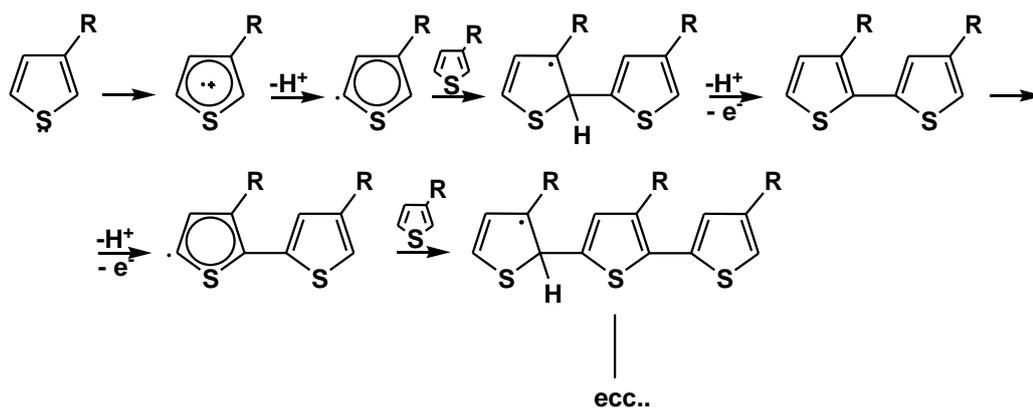
Polimerizzazione semplice ed economica, è impiegata su larga scala a livello industriale a patto che si adottino particolari condizioni di lavoro.

Il tricloruro ferrico, non tossico e a basso costo, grazie al suo carattere di acido di Lewis funge sia da agente polimerizzante sia da agente ossidante: per garantire la coordinazione e successiva polimerizzazione-ossidazione è perciò necessario lavorare con solventi anidri, nei quali FeCl<sub>3</sub> risulti insolubile (es CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> ecc).



**Figura 12** Schema di polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub>.

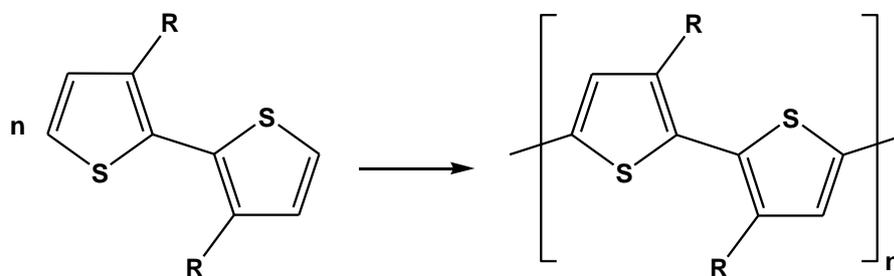
La reazione viene condotta in condizioni inerti sotto flusso di azoto e in presenza di un forte eccesso di agente ossidante. In questo modo si evitano interferenze in quanto il meccanismo è di tipo radical-cationico, si ottiene il polimero direttamente nella forma drogata e si allontana HCl creatosi nel ambiente di reazione che concentrandosi potrebbe portare a degradazione del prodotto.



**Figura 13** Meccanismo di polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ .

Il meccanismo riportato in figura 13, prevede la coordinazione dell'anello tiofenico tramite il doppietto libero dello zolfo all'orbitale  $d$  vuoto del  $\text{Fe}^{3+}$ , creando un radical-catione. Questo, evolvendo a 5-tienilradicale, si accoppia con un'altra molecola di monomero: l'aromatizzazione per uscita di un protone e un'ulteriore ossidazione, porta all'ottenimento del dimero. L'ossidazione e ripresa del ciclo portano all'accrescimento delle catene. I vantaggi di questo metodo di sintesi sono innumerevoli, a partire dalla possibilità di ottenere il polimero nella forma drogata, ovvero nella sua forma più conduttiva; inoltre sono garantiti pesi elevati e buone rese, con regioregolarità intorno al 75%.

Un aspetto interessante di questo metodo di polimerizzazione è la possibilità di ottenere polialchiltiofeni regioregolari, a partire da oligomeri simmetricamente sostituiti.<sup>[9,10]</sup>



**Figura 14** Politiofeni regioregolari da dimeri simmetricamente sostituiti es. dimero H-H.

e) *Sintesi elettrochimica*

Prima sintesi utilizzata nella produzione di politiofeni, porta all'ottenimento di polimeri con migliori proprietà di conducibilità e la possibilità di ricoprire materiali conduttori con spessori di film polimerico controllato. Si ottengono però basse rese, strutture non ben definite e sono indispensabili alcune precauzioni nelle condizioni di lavoro.

La polimerizzazione avviene direttamente sull'elettrodo che, opportunamente polarizzato, funge anche da agente ossidante e porta al completo esaurimento del monomero di partenza, essendo quest'ultimo più facilmente ossidabile del polimero.

Il meccanismo prevede step di ossidazione e formazione di radical-cationi, con coupling e ri-aromatizzazioni per perdita di protoni con continua ossidazione della forma neutra.

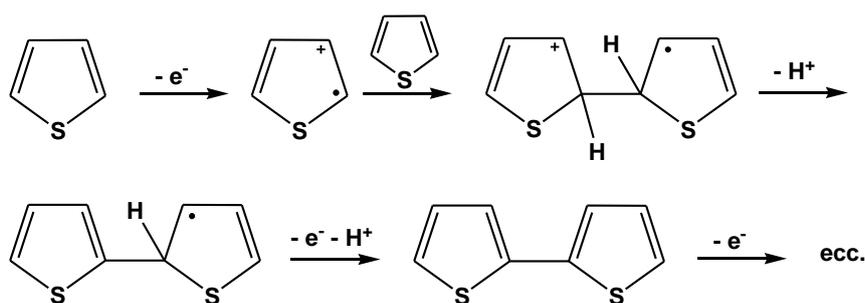
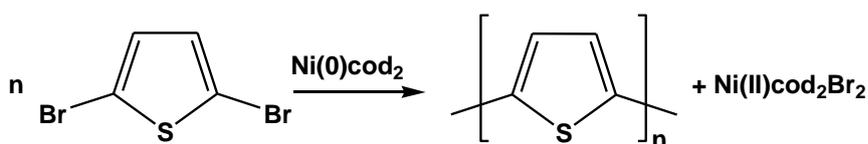


Figura 15 Schema di polimerizzazione elettrochimica.

Come elettrodo di lavoro si usa un metallo nobile o vetro ricoperto da ITO (miscela di  $In_2O_3$  e  $SnO_2$ ), un elettrodo al calomelano saturo come elettrodo di riferimento e infine Pt o Ni come elettrodo ausiliario; l'elettrolita può essere perclorato di sodio, mentre il solvente principalmente usato è acetonitrile rigorosamente anidro, essendo stabile al potenziale di impiego.

f) *Sintesi dealogenativa*

Partendo da 2,5-dialogeno tiofeni, si ha una reazione di policondensazione tramite l'utilizzo di complessi di Ni(0) con cicloottadieni.



**Figura 16** Schema di polimerizzazione dealogenativa.

In questo modo è facile ottenere pesi adeguati e rese soddisfacenti: in presenza di sostituzioni con catene laterali, la struttura ottenuta sarà regiorandom.

### 2.3. Proprietà ottiche ed elettriche

Le interessanti proprietà elettriche ed ottiche dei polimeri semiconduttori dipendono dalla conformazione assunta dalle catene  $\pi$ -coniugate, sia allo stato fondamentale che eccitato, e dall'orientazione nello spazio delle catene laterali. Passando da una singola catena polimerica isolata a un materiale auto-assemblato, le proprietà ottiche si modificheranno come conseguenza delle interazioni intermolecolari che appaiono in solido: i polimeri  $\pi$ -coniugati autoassemblano in soluzione o in film, dando luogo a fenomeni di cromismo.<sup>[11]</sup>

Il fenomeno del cromismo consiste nell'induzione, spesso reversibile, di un cambio di colore per azione di uno stimolo esterno. Lo stimolo esterno in questo caso risulta essere un cambio di polarità del solvente o una variazione di temperatura allo stato solido, portando a parlare rispettivamente di *solvatocromismo* e *termocromismo*.

Diversi studi dimostrano che il polimero in presenza di un non-solvente o di basse temperature assume conformazione planare e ordinata a minor energia interna; al contrario usando un buon solvente o aumentando la temperatura si induce una struttura più disordinata e distorta, riducendo l'estensione della coniugazione.

Perciò questi cambi strutturali comporteranno una modifica dell'energia degli orbitali  $\pi$ - $\pi^*$ , quindi dell'energy gap, traducendosi in un cambio visibile del colore del polimero. Esso, in presenza di un non-solvente o a basse temperature,

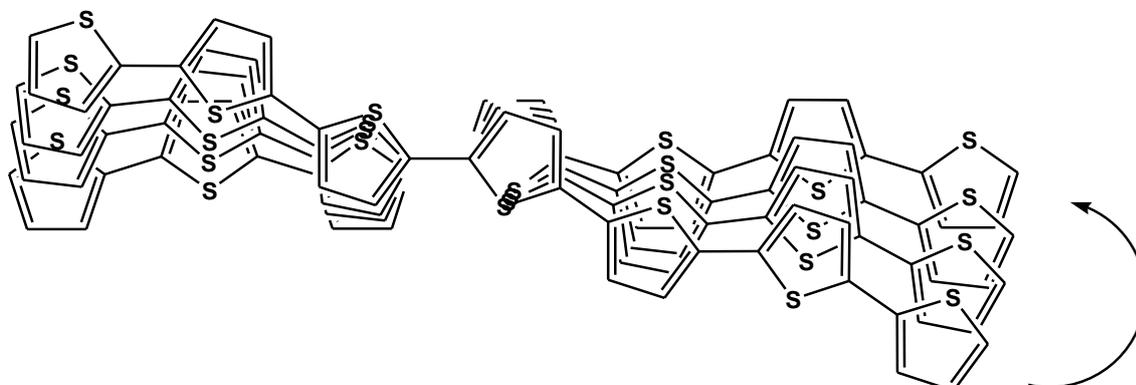
assorbirà a lunghezze d'onda maggiori assumendo una colorazione blu-verde (red-shift), mentre sarà di colore rosso-arancio disciolto in un solvente o portato a alte temperature (blue-shift).<sup>[4,5]</sup>

In generale è un aspetto importante la possibilità di modulare a piacimento le proprietà ottiche, semplicemente inserendo sostituenti in catena laterale o modificando la lunghezza della catena, andando a spostare assorbimenti ed emissioni in un intervallo di colori ampio. Per esempio, l'inserimento di gruppi elettron-donatori con l'eteroatomo direttamente legato al tiofene in posizione 3, ci si aspetta porti a una diminuzione del band gap come conseguenza di un innalzamento dell'orbitale HOMO, abbassando il potenziale di ossidazione e dando origine a uno stato conduttivo stabile.<sup>[7]</sup>

Altro aspetto importante è la possibilità di indurre attività ottica in catena principale. Infatti, è di sempre maggiore interesse la possibilità di applicare queste macromolecole coniugate chirali in dispositivi cromatografici, membrane, sintesi di sensori, catalisi asimmetrica, ecc.

Sebbene molti polimeri adottino conformazioni elicoidali in soluzione e/o in solido, l'attività ottica in catena principale può essere osservata solo se il polimero è preparato in modo enantioselettivo, inserendo catene laterali enantiomericamente pure.

Il prerequisito per avere polimeri chirottici funzionali è il formarsi di una struttura altamente ordinata, conseguenza di una organizzazione intramolecolare di una singola catena ma anche di una intermolecolare indotta da  $\pi$ - $\pi$  o  $\sigma$ - $\sigma$  stacking tra le catene adiacenti.



**Figura 17** Interazione tra catene politiofeniche: helical  $\pi$ - $\pi$  stacking.

Altri elementi cruciali nel determinare il grado di ordine chirale nel polimero sono la temperatura, il solvente utilizzato e la preparazione eseguita, senza dimenticare la natura elettronica e sterica della catena principale/laterale, la distanza del centro chirale dallo scheletro e la regioregolarità.<sup>[12]</sup>

La difficoltà di studiare questi sistemi sta nel fatto che la chiralità emerge solo in certe circostanze, come in una miscela di solvente/non-solvente o in solido a temperatura ambiente, evidenziando che è una proprietà non inerente al *core* della molecola.

La natura e l'origine di questi effetti chirottici non sono ancora chiare e per questo rimangono argomento di discussione, ma per i politiofeni si spiegano assumendo l'adozione di una conformazione intracatena di tipo elicoidale con organizzazione prevalentemente planare.<sup>[13]</sup>

### **3. APPLICAZIONI E USI DI ICPs <sup>[14]</sup>**

I polimeri intrinsecamente conduttori uniscono le proprietà conduttrici tipiche di un metallo o di un semiconduttore alle proprietà intrinseche dei polimeri, rendendoli interessanti per l'impiego in numerosi campi tecnologici. Grazie a proprietà quali processabilità, buone proprietà meccaniche (flessibilità, filmabilità e resistenza a trazione), sintesi facile ed economica e stabilità termo-chimica, questi materiali costituiscono una valida alternativa ai materiali attualmente utilizzati nel campo dell'elettronica e della microelettronica.

I polimeri più studiati sono la polianilina, il polipirrolo e il politiofene: questo capitolo descriverà i principali impieghi di questi polimeri, focalizzandosi in particolar modo sull'applicazione di politiofeni per la costruzione di dispositivi fotovoltaici organici.

#### **3.1. Celle fotovoltaiche organiche <sup>[15]</sup>**

A causa della minor disponibilità di combustibili fossili e a una maggiore comprensione degli effetti a lungo termine di CO<sub>2</sub> e altri gas serra, sono anni che si tenta di alleviare la domanda globale, alimentando l'interesse per le risorse energetiche rinnovabili. Mentre il miglioramento nella conservazione e nell'efficienza energetica possono contribuire a migliorare la prospettiva energetica globale, è chiaro che investire in fonti energetiche alternative è di primaria importanza se si vogliono soddisfare le esigenze energetiche globali future.

L'energia solare, in quanto inesauribile e a costo zero, è una delle risorse energetiche pulite più promettenti e può essere sfruttata per produrre energia elettrica attraverso l'impiego di dispositivi fotovoltaici.

I sistemi fotovoltaici tradizionali sono a base inorganica, generalmente silicio o silicio drogato, e come tali sono troppo dispendiosi in termini di costi di produzione, acquisto e installazione e, di conseguenza, insostenibili dal punto di vista industriale: tutto ciò ha reso necessario lo studio e lo sviluppo di materiali alternativi, concentrandosi su materiali semiconduttori a matrice polimerica o, più in generale, organica.

L'impiego di materiali  $\pi$ -coniugati offre buone proprietà elettriche, versatilità di componenti, costi di produzione e installazione ridotti, uniti a leggerezza, flessibilità e processabilità, permettendone l'applicazione su larga scala.

Per valutare e confrontare le due differenti tecnologie fotovoltaiche, inorganiche e organiche, è necessario avvalersi di tre parametri quali *Power Conversion Efficiency* (PCE), *Levelized Cost of Energy* (LCOE) e *Energy Pay Back Time* (EPBT):

- ✓ **PCE**: è il rapporto tra la potenza massima ottenibile e la potenza incidente sul sistema. Fornisce informazioni sul rendimento del dispositivo.
- ✓ **LCOE**: è il rapporto tra il costo di un ciclo di vita e l'energia prodotta. Confronta quanto siano economicamente vantaggiose le diverse risorse di energia.
- ✓ **EPBT**: è il tempo che il dispositivo impiega per produrre una quantità di energia equivalente alla somma di energia spesa per produrlo e installarlo. Come il precedente, è un parametro economico.

Ottenere valori elevati di efficienza è promettente e importante ma passa in secondo piano davanti all'aspetto economico. Per questo motivo, nonostante le efficienze ottenute con materiali organici non siano ancora confrontabili con quelle tradizionali, è importante tenere a mente che le numerose proprietà dei polimeri elencate prima fanno sì che ci sia un drastico calo del valore di LCOE, rendendoli competitivi, se non migliori, con i classici combustibili fossili. Il valore di EPBT per le celle fotovoltaiche organiche è difficile da predire non essendo ancora su mercato, ma può essere stimato a un paio di giorni.

### 3.1.1. Meccanismo di fotogenerazione <sup>[16,17]</sup>

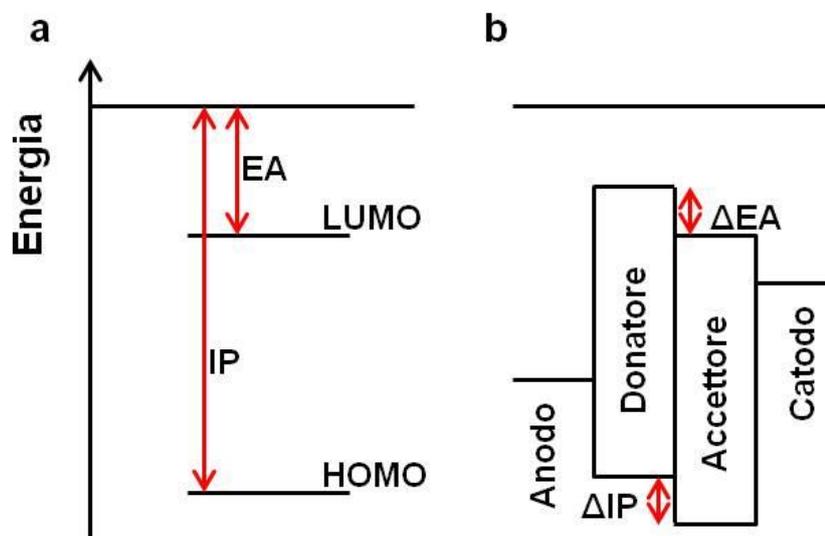
Un dispositivo fotovoltaico si basa sul cosiddetto effetto fotovoltaico, cioè l'interazione fisica della radiazione solare con gli elettroni di valenza di un materiale semiconduttore che, in seguito al fotoassorbimento, vengono promossi nella banda di conduzione.

Il meccanismo di fotogenerazione e il funzionamento del dispositivo, nel caso di un materiale organico, differiscono dalla classica cella al silicio. In un semiconduttore inorganico, l'assorbimento del fotone avente energia pari

all'energy gap del materiale genera direttamente una coppia di cariche libere (elettrone e lacuna), in grado di separarsi all'interfaccia della tipica giunzione p-n e diffondere per azione di un campo elettrico ai rispettivi elettrodi di carica opposta.

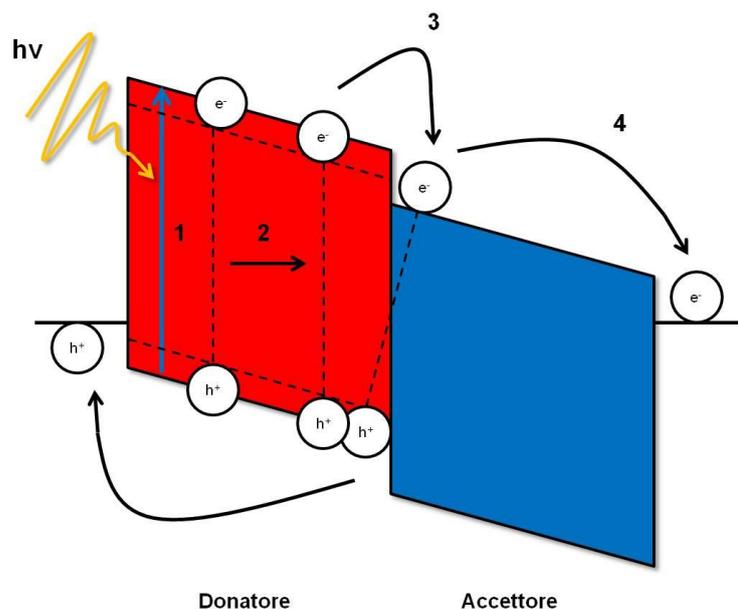
I semiconduttori organici possiedono una minore costante dielettrica, perciò l'interazione tra le cariche di segno opposto create con la fotogenerazione risulta essere più forte: in questo caso si parla di *eccitoni*, una coppia lacuna-elettrone interagenti mediante forza di Coloumb.

Affinchè il materiale sia adatto per un impiego simile, è necessario che l'eccitone si possa dissociare in cariche libere e che non decada allo stato fondamentale, comportando la perdita dell'energia assorbita: in una cella organica, la dissociazione in questione avviene in presenza di un sistema bi-componente, che costituito da un materiale elettrone-donatore e uno elettrone-accettore, si comporta in maniera analoga alla giunzione p-n.



**Figura 18** Diagramma energetico: a) semiconduttore organico, b) blend donatore-accettore.

In genere il materiale donatore possiede elevato potenziale di ionizzazione (IP), al contrario il materiale accettore deve possedere un'elevata affinità elettronica (EA): IP è l'energia richiesta per rimuovere un elettrone dall'orbitale HOMO di un materiale neutro, mentre EA è una misura della capacità di agire da materiale elettrone-attrattore.



**Figura 19** Schema delle principali operazioni che avvengono in una cella fotovoltaica organica costituita da un interfaccia donatore (rosso) accettore (blu).

Il processo fotovoltaico, schematizzato in figura 19, prevede quattro azioni:

1) *FOTOASSORBIMENTO*

Un fascio di fotoni colpisce il materiale donatore, promuovendo un elettrone dall'orbitale HOMO (banda di valenza) all'orbitale LUMO (banda di conduzione) formando un eccitone.

2) *DIFFUSIONE ECCITONE*

Tramite potenziale chimico, si ha diffusione dell'eccitone nel materiale donatore all'interfaccia con il materiale accettore.

3) *HOPPING*

Trasferimento dell'elettrone dall'orbitale LUMO del donatore all'orbitale LUMO dell'acceptore, con formazione di un *charge transfer complex* (CT). Per avere un trasferimento di carica efficiente, è necessario che la banda di valenza e di conduzione dell'acceptore cadano in successione a quelle del materiale donatore e che la differenza di energia tra i due orbitali LUMO ( $\Delta E$ ) sia maggiore dell'energia di legame dell'eccitone, altrimenti si avrebbe *ricombinazione geminale* delle due cariche causando una diminuzione di efficienza nel dispositivo.

#### 4) RACCOLTA CARICHE

La separazione di carica avviene agli estremi della cella, in cui il CT si rompe diventando cariche libere, poichè la distanza tra elettrone e lacuna diventa maggiore del raggio di attrazione di Coloumb. Elettrone e lacuna vengono attirati dagli elettrodi di segno opposto, generando una differenza di potenziale e quindi un campo elettrico interno.

Anche in questo caso ci può essere *ricombinazione di carica*, ovvero può succedere che le due cariche si combinino con altre cariche libere presenti nel dispositivo, causando un'ulteriore diminuzione nell'efficienza.

##### 3.1.2. Materiali donatori e accettori

Le performance di una cella fotovoltaica dipendono fortemente dalle proprietà ottiche ed elettriche dei costituenti dello strato attivo, cioè il materiale donatore e il materiale accettore. Per questo motivo la scelta dei due componenti avviene tenendo conto di una serie di requisiti, importanti per l'ottimizzazione del dispositivo.

E' di primaria importanza garantire livelli energetici appropriati e soprattutto band gap ragionevoli, promuovere una buona mobilità di carica e scegliere materiali stabili ma pur sempre processabili. Hanno una certa importanza anche parametri fisici quali peso molecolare, polidispersità e soprattutto regioregolarità.

Negli ultimi decenni i polimeri *donatori* più utilizzati sono stati certamente gli oligo- e i polialchiltiofeni, primo fra tutti il poli 3-esiltiofene (P3HT) che ha raggiunto valori certificati di efficienza maggiori dell'8%.

Il P3HT presenta elevata mobilità di carica, buona processabilità e un ottimo assorbimento della luce ma le performances delle celle costruite con questo polimero dipendono in modo critico dalla sua regioregolarità e dalle condizioni di processo. Infatti si è notato che incrementando la regioregolarità si promuove un maggior ordine per  $\pi$ -stacking, migliorando di conseguenza le proprietà ottiche ed elettriche.

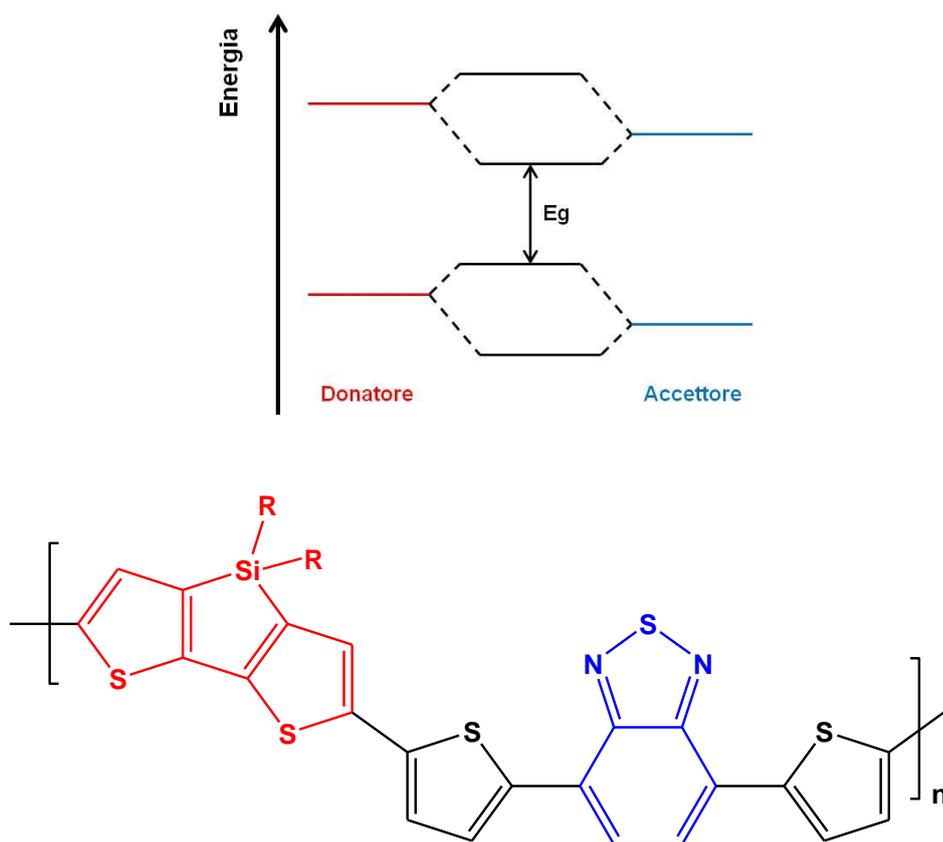
Per incrementare le rese del dispositivo, è ormai chiara la necessità di trovare polimeri alternativi al P3HT aventi band gap minore e maggiore mobilità di carica. Sono stati sviluppati diversi approcci per sintetizzare polimeri a basso  $E_g$ ,

come ottenere sistemi altamente planari e ordinati promuovendo fenomeni di risonanza intracatena e soprattutto sintetizzando polimeri double-cable.

I polimeri double-cable <sup>[18]</sup> sono polimeri aventi unità elettron-ricche (donatore) alternate a unità elettron-povere (accettore), lungo lo stesso scheletro polimerico.

In questi polimeri la diminuzione dell'E<sub>g</sub> deriva dall'ibridazione orbitalica delle due unità, in particolare l'HOMO (alto) del donatore e il LUMO (basso) dell'accettore.

Uno degli esempi di maggior successo è il poli[N-9'-eptadecil-2,7-carbazolo-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotidiazolo)] detto anche PCDTBT, in cui il 2,7-carbazolo è l'unità donatrice legata tramite un tiofene al benzotidiazolo, l'unità accettrice.



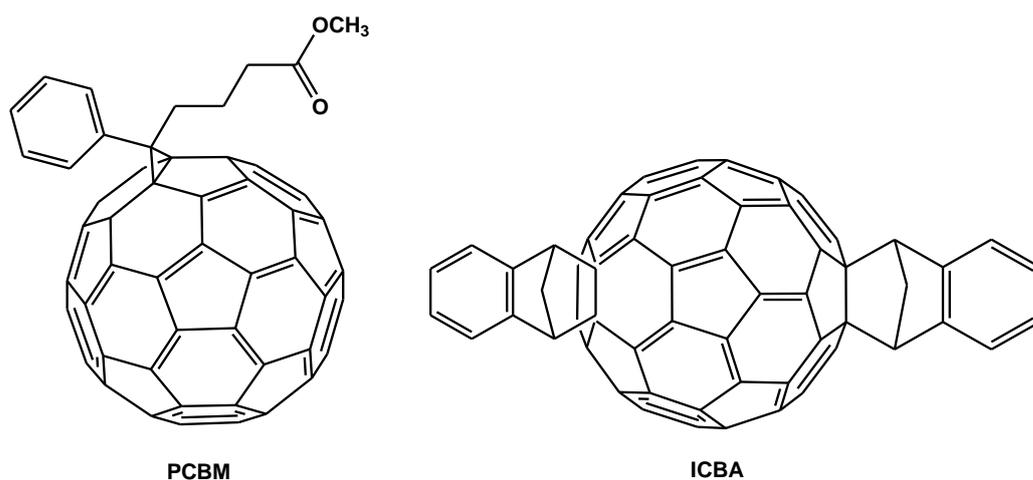
**Figura 20** Polimero double-cable: ibridazione degli orbitali e struttura del PCDTBT, dove in rosso è indicata l'unità donatrice e in blu quella accettrice.

Come tutti i polimeri  $\pi$ -coniugati, questi esistono in due forme di risonanza: la forma aromatica e la forma chinoide. La forma chinoide è quella che promuove

planarità, mobilità e possiede minore energy gap ed è solitamente più instabile, ma in questi polimeri presenta carattere più forte grazie a fenomeni di risonanza che rendono il polimero un polimero a minor Eg.

Gran parte degli studi eseguiti per ottimizzare le celle fotovoltaiche organiche si sono concentrati sullo sviluppo di nuovi materiali donatori ma emerge la necessità di trovare alternative anche per i materiali accettori: da sempre si usano derivati del fullerene.

Il materiale *accettore* più usato è sicuramente il PC<sub>61</sub>BM, ovvero il [6,6]-fenil-C61-metilestere dell'acido butirrico, che possiede elevata affinità elettronica e mobilità di carica, unite a buona solubilità nei principali solventi organici. Tuttavia, poichè assorbe poco nella regione del visibile, si cerca di sostituirlo con il PC<sub>71</sub>BM che avendo a disposizione più transizioni, comporta un'espansione dello spettro di assorbimento.



**Figura 21** I più comuni derivati del fullerene impiegati come materiali accettori.

In modo del tutto analogo al materiale donatore, invece che agire sull'orbitale HOMO si può lavorare sull'orbitale LUMO andandolo ad abbassare: il composto ICBA ovvero indene-C<sub>60</sub>-bis-addotto, oltre a presentare una migliore solubilità e una sintesi più facile, ha incrementato l'efficienza di 1,5% rispetto a una cella P3HT/PC<sub>61</sub>BM.

### 3.1.3. Cella Bulk-Heterojunction

Esistono diverse tipologie di celle solari ma tutte sono prodotte con geometria sandwich, cioè per deposizione di strati: si ha sempre lo strato attivo racchiuso tra due elettrodi.

I primi dispositivi a essere sviluppati sono stati il *single layer* e il *bilayer*; nel primo caso si ha un solo strato di polimero conduttore, mentre nel secondo si mettono a contatto due strati di polimero donatore e accettore creando così una giunzione a interfaccia.

Entrambe le strutture sono limitate dalla lunghezza di diffusione dell'eccitone che non può superare i 20 nm altrimenti si avrebbe ricombinazione: ciò limita a sua volta lo spessore di strato attivo nonché la frazione di luce incidente assorbibile.

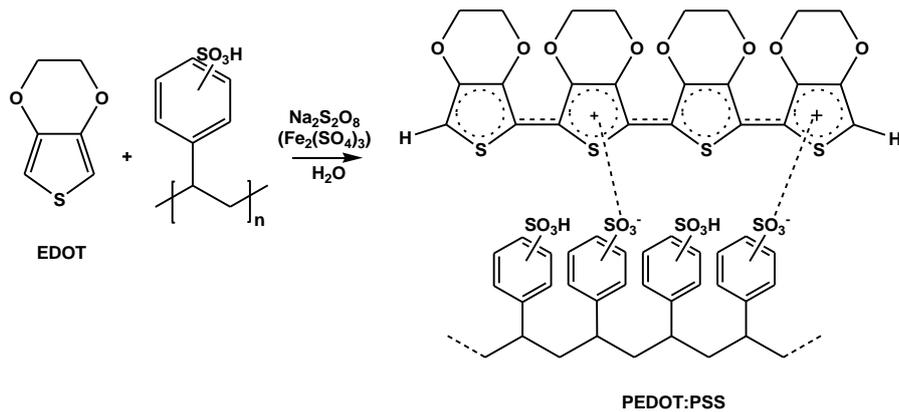
Per aumentare l'efficienza è stato necessario sviluppare una terza tipologia, cosiddetta *Bulk-Heterojunction*, in cui la giunzione tra i due materiali non è più all'interfaccia bensì in bulk in quanto si miscelano polimero e PCBM, creando una blend polimerica attiva e una giunzione interna. In questo modo i polimeri sono interconnessi tra di loro generando maggiore area interfacciale e favorendo una maggior dissociazione di eccitoni, essendo minore la lunghezza di diffusione da vincere.<sup>[1]</sup>

Si individuano tre geometrie per questo tipo di cella:

#### ✓ STANDARD

La blend fotoattiva è racchiusa tra uno strato di ITO (ossidi di stagno e indio) che funge da anodo e uno strato di Al che funge da catodo: in questo sistema le lacune sono trasportate all'anodo, mentre gli elettroni al catodo.

Lo strato di ITO è sempre ricoperto da uno strato di PEDOT:PSS (poli 3,4-etilenediossiofene:polistirenesulfonato), un trasportatore di carica che, oltre ad attirare verso l'anodo le cariche positive, favorisce una deposizione più uniforme della blend e ne evita l'ossidazione che si avrebbe se fosse in contatto diretto con l'elettrodo.



**Figura 22** Sintesi e struttura chimica del PEDOT:PSS.

✓ INVERTITA

Si ha un'inversione di geometria rispetto alla standard, depositando per primo il catodo e per ultimo l'anodo; il catodo, a cui arrivano sempre gli elettroni, è costituito da uno strato di ITO ricoperto da ZnO o altri ossidi di metalli di transizione mentre l'anodo è spesso un metallo stabile come Ag o Au, funzionalizzato con  $V_2O_5$  o  $MoO_3$ .

Questa geometria, rispetto alla precedente, è più stabile all'ossidazione esterna, più flessibile e più compatibile alle condizioni di lavoro

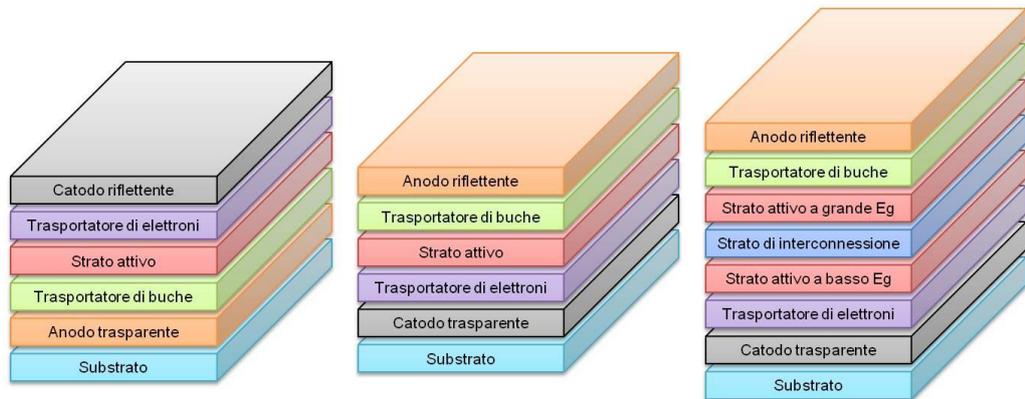
✓ TANDEM

La tipologia tandem è stata sviluppata per compensare due problemi tipici delle celle solari organiche. Il primo è in relazione ai limiti di spessore dello strato attivo che, imposto dalla mobilità relativamente bassa dei trasportatori di carica, non permette il massimo assorbimento; il secondo riguarda come lo strato attivo assorbe la luce, in quanto parte della luce non viene assorbita bensì è trasmessa dalla cella, perdendosi.

Composta da un numero di strati maggiore, presenta almeno due strati foto-attivi messi uno sopra l'altro ma separati da uno strato di interconnessione: il primo strato attivo assorbe i fotoni a energia maggiore trasmettendo quelli a energia minore, che possono essere assorbiti dal secondo strato attivo. Lo strato intermedio di interconnessione permette alle buche di un substrato di ricombinarsi con gli elettroni dell'altro.

Risulta evidente che in questo modo la cella è in grado di assorbire più luce senza intaccare lo spessore degli strati.

Questo tipo di cella prodotta da Heliatek ha raggiunto efficienze del 12 % e si ipotizza un incremento al 15% nell'immediato futuro.

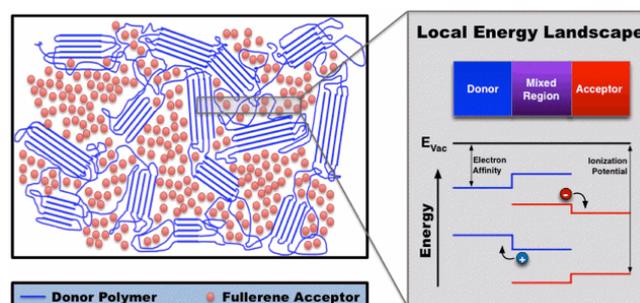


**Figura 23** Schema di una cella solare organica di tipo Bulk-Heterojunction nella geometria STANDARD (sinistra), INVERTITA (centro) e TANDEM (destra).

Uno dei principali problemi legati alla produzione di celle solari organiche è il controllo morfologico dello strato attivo.

La morfologia ideale sarebbe un network continuo di polimero donatore e accettore, con domini di  $\sim 10$  nm, ovvero dell'ordine di grandezza della lunghezza di diffusione dell'eccitone. Lo strato attivo deve possedere area interfacciale sufficiente a garantire il trasporto di carica continuo ma anche la dissociazione dell'eccitone.

Si è sempre ipotizzata la formazione di domini cristallini ben definiti per entrambi i materiali, ma recentemente si è considerato un sistema trifasico più realistico in cui i domini cristallini sono ben miscelati a zone amorphe, rendendo ancora più facile il trasporto di carica.



**Figura 24** Schema energetico dei domini misti ottenuti in bulk.

Diversi parametri influenzano la morfologia come il solvente utilizzato, le proprietà del soluto, il metodo di deposizione e il tipo di annealing eseguito successivamente: che sia termico o con solvente, l'annealing è importante in entrambi i casi in quanto migliora il trasporto di carica ed estende lo spettro di assorbimento nella regione rossa, grazie a una riorganizzazione del materiale indotta per l'appunto dal trattamento.

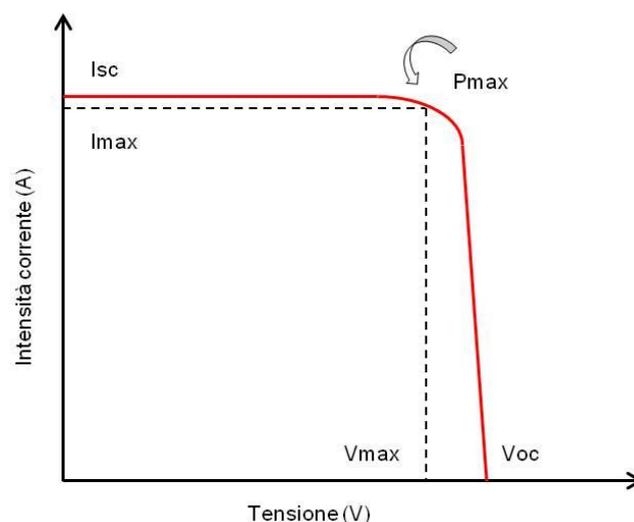
### 3.1.4. Parametri di valutazione del dispositivo <sup>[19]</sup>

I sistemi fotovoltaici sono *fotodiodi* ovvero dispositivi semiconduttori in grado di convertire luce in corrente elettrica, per assorbimento di fotoni.

Sono diodi collegati in polarizzazione diretta a cui non viene applicata alcuna tensione di polarizzazione: in questa condizione si ha passaggio di corrente solo se un fotone di sufficiente energia (pari a  $E_g$ ) incide lo strato di svuotamento creatosi mettendo a contatto zone a drogaggio differente.

L'assorbimento genera la coppia lacuna-elettrone (eccitone) che per azione del campo di polarizzazione generatosi migra, producendo una corrente elettrica.

Per valutare l'efficienza di una cella è necessario ricorrere alla curve caratteristiche tensione-corrente (figura 25) e tensione-densità di corrente (figura 26), assieme a una serie di parametri di seguito enunciati:



**Figura 25** Andamento della potenza in una cella solare: in ascissa è riportata la tensione ai capi della giunzione, mentre in ordinata la corrente che l'attraversa.

- ✓ **Voc** → Tensione di circuito aperto (V)

E' la tensione che si registra in assenza di corrente ed è la massima tensione che si può avere nella cella. Voc dipende in prima approssimazione dalla differenza di energia tra HOMO del donatore e LUMO dell'accettore.

- ✓ **Isc** → Corrente di cortocircuito (A)

E' la corrente che si registra quando la resistenza è nulla, quindi la tensione è zero. Dipende principalmente dall'efficienza di ogni singolo step presente nel meccanismo di fotogenerazione.

Anche in questo caso è la massima corrente ottenibile ma per la I legge di Ohm

$$P = Potenza = I \times V$$

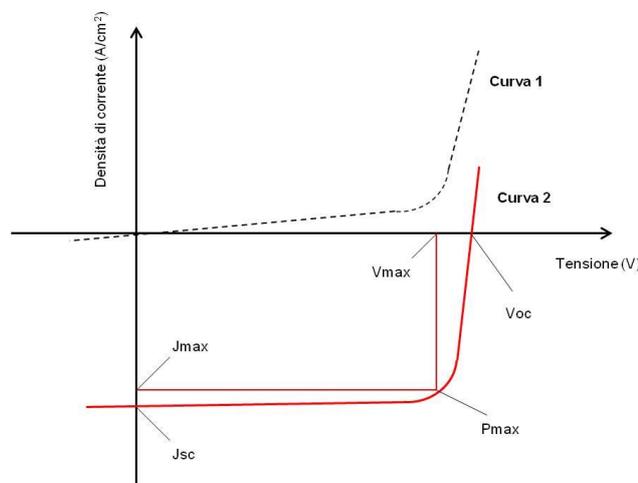
la potenza estraibile in entrambi i casi è nulla.

- ✓ **Pmax** → Potenza di picco della cella (W)

E' la massima potenza generabile dalla cella: ad essa corrispondono una **Vmax** e una **I<sub>max</sub>**, ovvero una tensione e una corrente alla massima potenza.

- ✓ **J** → Densità di corrente (A/cm<sup>2</sup>)

Si definisce densità di corrente (J) la quantità di corrente passante per la superficie della cella. In modo analogo all'intensità di corrente, si avrà una **Jsc** (densità di corrente di corto circuito) e **Jmax** (densità di corrente alla massima potenza).



**Figura 26** Curva caratteristica tensione-densità di corrente per una cella solare organica al buio (curva 1) e illuminata (curva 2).

La maggior parte delle celle, quando si trova al buio, si comporta come un normale diodo, ovvero da raddrizzatore di corrente ammettendone il passaggio solo in una direzione. La cosiddetta *corrente di buio* è la debole corrente di saturazione del diodo, creata dai portatori di carica minoritari.

Quando si illumina la cella, la curva densità-tensione si sposta in basso di un valore pari alla fotocorrente prodotta, indicando una generazione di potenza nel dispositivo.

Come già accennato precedentemente, uno dei parametri più importanti per la valutazione del sistema è sicuramente la **PCE** ovvero la *Power Conversion Efficiency*: è il rapporto tra la massima potenza elettrica generata dal dispositivo e la potenza incidente (fotoni).

Essa viene espressa in percentuale attraverso la seguente formula:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100$$

ma essendo per la I legge di Ohm

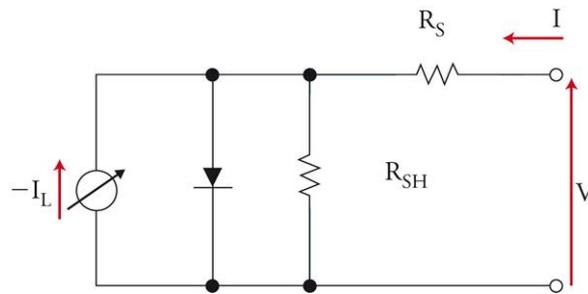
$$P_{max} = I_{max} \times V_{max}$$

e definendo  $FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$

↓

$$PCE = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100$$

**FF** ovvero il *Fill Factor* è il fattore che tiene conto della non idealità del sistema e graficamente rappresenta l'area del rettangolo 0- $I_{max}$ - $P_{max}$ - $V_{max}$  nella curva tensione-intensità: se il dispositivo fosse ideale FF avrebbe valore unitario, cioè  $I_{max} = I_{sc}$  e  $V_{max} = V_{oc}$ , e graficamente rappresenterebbe l'intera area sottesa alla curva.



**Figura 27** Schema del circuito equivalente di una cella solare organica.

Illuminando una cella solare, si ha produzione di corrente che, distribuendosi tra diodo e carico (circuito), in parte dissipa la potenza generata attraverso la resistenza dei contatti e la resistenza del circuito, tramutabili in una resistenza in serie ( $R_s$ ) e in parallelo ( $R_p$ ).

La *resistenza in serie* deriva dalla resistenza opposta al passaggio di corrente del materiale semiconduttore di costituzione della cella, cioè a quella parte che non partecipa all'effetto fotoelettrico, mentre la *resistenza in parallelo* deriva dalle perdite di corrente attraverso la cella cioè dalla resistività dei contatti ohmici.

Queste resistenze influenzano notevolmente il valore di Fill Factor: è necessario garantire bassi valori di  $R_s$  e elevati valori di  $R_p$  nel caso si voglia una cella efficiente.

Sono evidenti i numerosi progressi svolti fino ad oggi per sviluppare questa nuova e interessante tecnologia ma è importante continuare nella ricerca.

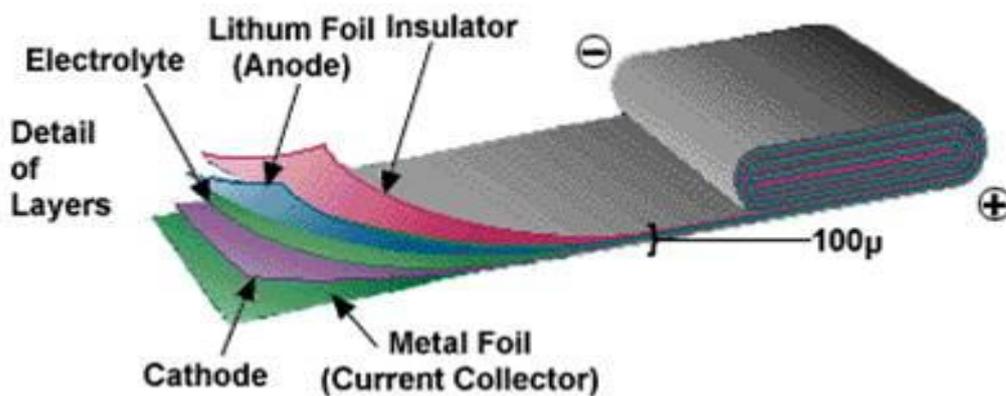
Per questo motivo le esigenze future dovranno essere trovare valide alternative al PCBM, estendere lo spettro di assorbimento a tutta la regione del visibile, abbattere ulteriormente i costi aumentando efficienze e tempi di vita, ma soprattutto trovare un modo per industrializzare il dispositivo.

### 3.2. Batterie ricaricabili <sup>[20]</sup>

La costruzione di batterie ricaricabili è uno degli obiettivi più importanti che si possono perseguire con i polimeri intrinsecamente conduttori.

Costruendo elettrodi con questi materiali non si ha invecchiamento del sistema, in quanto danno processi fisici e non chimici di carica e scarica: quando si caricano subiscono un processo di doping elettrochimico, al contrario se si scaricano.

Sono estremamente leggere, facilmente modellabili, versatili e più sicure, in quanto utilizzano un elettrolita solido. L'assenza di solvente elimina il problema dell'infiammabilità, della tossicità e della degradazione per esposizione a vapori.

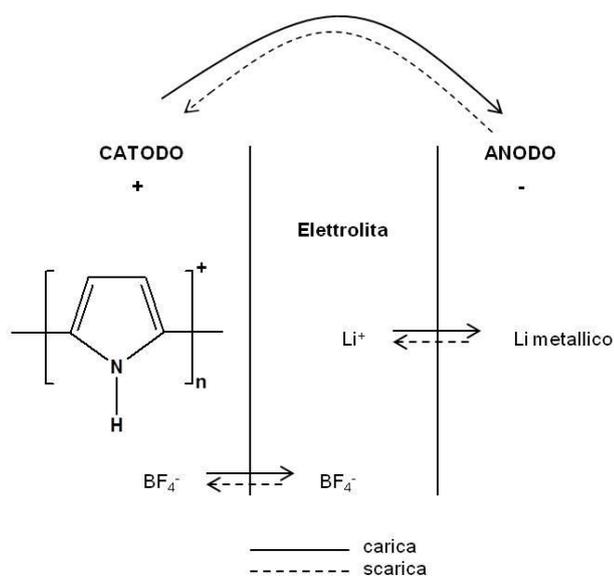


**Figura 28** Esempio di batteria pieghevole in fogli.

Da diversi anni esistono sul commercio batterie Li-polimeriche, in cui sono presenti due elettrodi di materiale conduttore (es. polipirrolo) e un elettrolita di supporto solido, costituito da un sale di litio (es.  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ) supportato su un polimero solido permeabile (es. poliacrilonitrile).

Durante il processo di carica all'anodo avviene l'ossidazione del polimero (p-doping) e al catodo la riduzione (n-doping), mentre nel processo di scarica avvengono le reazioni contrarie essendo il sistema reversibile.

In realtà, si è notato che sostituire l'anodo polimerico con Li metallico aumenta le prestazioni, essendo questo un metallo leggero e difficilmente ossidabile.



**Figura 29** Schema di una batteria Li-Polipirrolo.

### 3.3. Dispositivi elettrocromici <sup>[5]</sup>

Altra applicazione in cui trovano impiego i polimeri  $\pi$ -coniugati sono i dispositivi elettrocromici, noti con la sigla ECD.

L'elettrocromismo è la variazione di colore indotta da un processo elettrochimico reversibile e permette di muoversi nello spettro del visibile, tramite semplici processi di doping e de-doping: risulta perciò evidente che gli ICPs sono polimeri intrinsecamente elettrocromici.

I dispositivi consistono in una serie di strati polimerici che, passando dalla forma neutra a quella ossidata tramite stimolo elettrico, cambiano colore a causa di una variazione dell'energy gap e quindi del massimo di assorbimento: ad esempio, un film di politiofene è blu in forma drogata e rosso allo stato neutro.

Per essere considerati buoni materiali elettrocromici è necessario possedere una serie di requisiti quali elevata velocità di switching, elevato contrasto cromatico e elevata efficienza cromica; inoltre il cambio di colore deve essere reversibile e ripetibile per un ampio numero di cicli.

Grazie a queste proprietà trovano impiego in "smart windows" e in display, i quali rispetto ai classici cristalli liquidi consumano meno, sono più resistenti essendo solidi e presentano effetto memoria.

### 3.4. Dispositivi elettroluminescenti <sup>[21]</sup>

L'elettroluminescenza è il fenomeno ottico ed elettrico di emissione di luce (fotoni) da parte di un materiale semiconduttore, in seguito a passaggio di corrente elettrica: è la conversione diretta di energia elettrica in luminosa.

Tra i vari dispositivi elettroluminescenti i LED (diodo a emissione di luce) sono sicuramente quelli di maggior interesse. Sono giunzioni p-n che oltre a fungere da diodi, facendo passare corrente solo in un verso, sono in grado di emettere luce: 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.

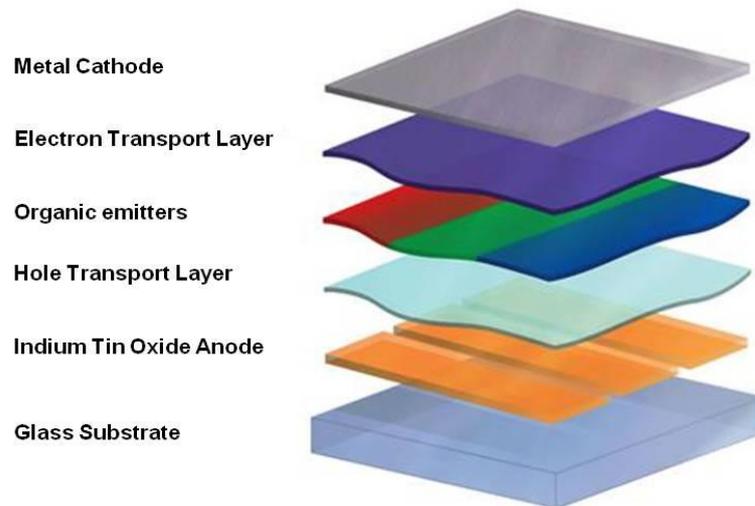


**Figura 30** Esempi di LED in commercio.

Poichè la lunghezza d'onda di emissione dipende da  $E_g$  del materiale semiconduttore, per ottenere diversi colori è necessario stratificare diversi tipi di materiale.

Gli OLED <sup>[22]</sup> sono LED costituiti da materiale organico che come tale è suscettibile all'ossidazione, necessitando di essere racchiuso tra due elettrodi di cui uno deve essere trasparente per garantire l'uscita della luce prodotta.

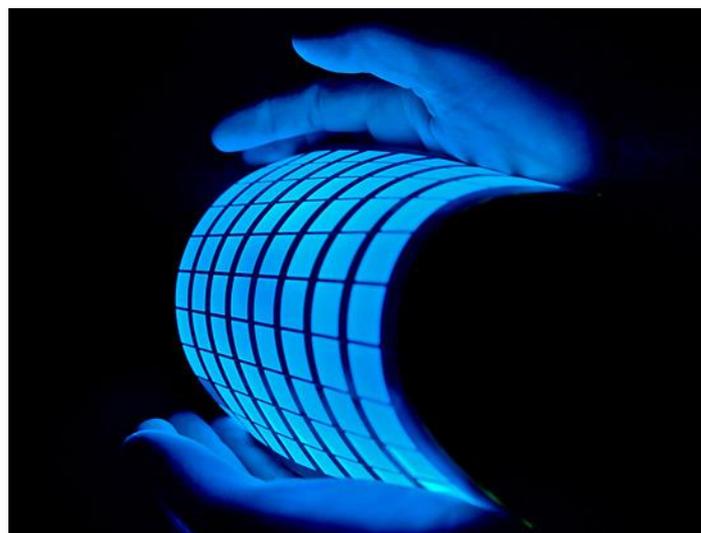
La struttura tipica prevede la deposizione su substrato trasparente (vetro) di uno strato di ITO (anodo), i vari layer semiconduttori organici e infine un metallo riflessivo come catodo.



**Figura 31** Rappresentazione schematica di un OLED.

Il primo polimero utilizzato è stato il poliparafenilene (PPV) che tuttora rimane uno dei più studiati e applicati in questo campo, ma i politiofeni e polialchiltiofeni grazie alla loro stabilità e buone proprietà di conduzione attirano un crescente interesse.

L'impiego principale di questi OLED è la realizzazione di display o, più in generale, elementi visualizzatori. Rispetto a un classico schermo a cristalli liquidi, gli OLED sono flessibili e leggeri, possono assumere qualsiasi forma, consumano poco e non necessitano di retroilluminazione; tuttavia presentano costi maggiori e tempi di vita minori.



**Figura 32** Esempio commerciale di OLED.

### 3.5. Transistor a effetto di campo <sup>[8]</sup>

I polimeri conduttori trovano applicazione nel campo dell'elettronica, in particolare modo nella costruzione di transistor a effetto di campo (FET).

Un transistor è un dispositivo fondamentale di amplificazione e commutazione, il cui funzionamento nel caso di un FET si basa sulla possibilità di controllare la corrente elettrica che lo attraversa mediante formazione di un campo elettrico interno.

Esso è costituito da uno strato di semiconduttore indicato come *base* e da tre elettrodi, il *gate* (G), il *source* (S) e il *drain* (D): il source (elettrodo dispensatore di carica) e il drain (elettrodo che richiama la carica) sono direttamente depositati sul semiconduttore, mentre il gate è separato da uno strato di *isolante*.

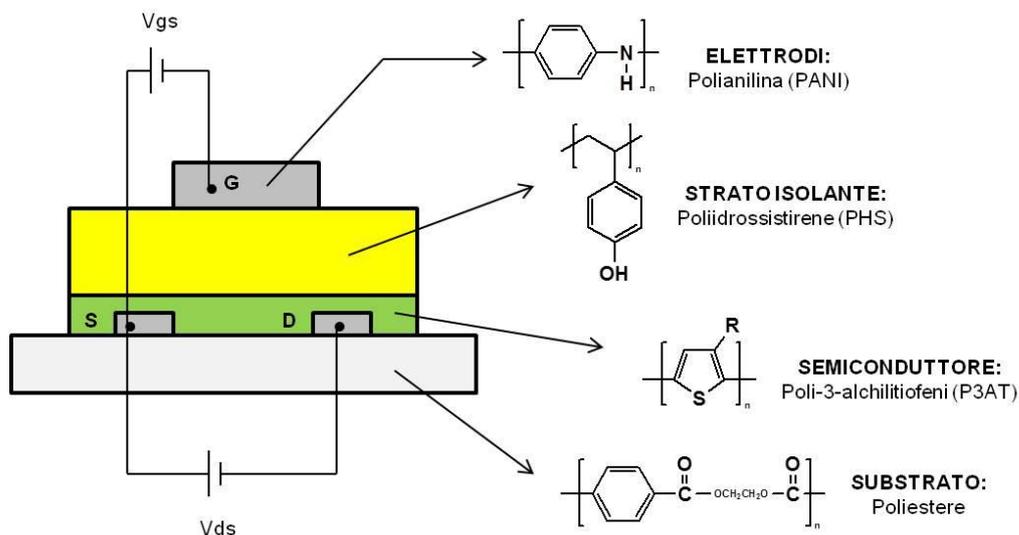


Figura 33 Schema della struttura di un OFET.

Se il modulo della tensione tra gate e source ( $V_{gs}$ ) è al di sopra di un certo valore soglia ( $V_{ht}$ ), applicando una differenza di potenziale tra source e drain ( $V_{ds}$ ) il FET diventa conduttore in quanto si crea un canale conduttivo di cariche e quindi passa corrente ( $I_{ds}$ ).

Il potenziale applicato al gate regola la conduzione: se è reso positivo rispetto alla base, gli elettroni vengono attirati verso di esso creando un canale n tra

source e drain; all'aumentare del potenziale applicato, aumento la concentrazione di cariche generate e quindi la corrente.

Solitamente in un OFET gli elettrodi sono metalli o polimeri conduttori es. polianilina, mentre il semiconduttore in cui si crea il canale è in genere un polialchiltiofene; sono stati usati anche altri polimeri conduttori come PPV, polidiacetilene e rubrene.<sup>[23]</sup>

Il grande interesse per i FET a matrice polimerica deriva anche dalla possibilità di depositare lo strato di polimero a temperatura ambiente e da soluzione, adattandosi a substrati flessibili.

## Bibliografia introduzione

- [1] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chemical Reviews*, **2007**, 107 , 1324-1338.
- [2] J. Roncali, *Accounts of Chemical Research*, **2009**, 42, 1689-1857.
- [3] A. Di Terje, A. Skotheim, J. R. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, CRC Press, **2007**.
- [4] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Handbook of thiophene-based materials*, Wiley, **2009**.
- [5] Sito web:  
<http://www.mater.unimib.it/utenti/pagani/studenti/MATERIALI%20MOLECOLARI%201%20MOD%20AL%2009-10/Cap%208%20polieterocicli.pdf>.
- [6] H.S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, **1997**.
- [7] I. Osaka, R. McCullough, *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41, 1202-1214.
- [8] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, **1991**.
- [9] F. Andreani, L. Angiolini, V. Greci, E. Salatelli, *Synthetic Metals*, **2004**, 145, 221-227.
- [10] L. Angiolini, V. Cocchi, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Salatelli, D. Tonelli, *Synthetic Metals*, **2015**, 202, 169-176.
- [11] B.M.W. Langeveld-Voss, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 521, 285-301.
- [12] Z. B. Zhang, M. Fujiki, M. Motonaga and C. E. McKenna, *JACS*, **2003**.
- [13] G. Longhi, S. Abbate, G. Mazzeo, E. Castiglioni, P. Mussini, T. Benincori, R. Martinazzo, F. Sannicolò, *The Journal Of Physical Chemistry*, **2014**.
- [14] A. Bolognesi, M. Catellani, *Bollettino AIM*, **1995**, 77, 11-64.

- [15] K. A. Mazzio, C. Luscombe, *The Royal Society of Chemistry*, **2015**.
- [16] L. Salamandra, D. Mussella, *Rivelatori a celle solari polimeriche ad Eterogiunzione–Bulk*, La Comunicazione - numero unico, **2008-2009**.
- [17] T. M. Clarke, J. R. Durrant, *American Chemical Society*, **2009**.
- [18] J. H. Hou, H. Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *JACS*, **2008**, 130 (48), 16144-16145.
- [19] L. Durigon, “*Struttura e funzionamento delle celle solari e degli impianti fotovoltaici*”, Tesi di laurea triennale, **2011**.
- [20] R. B. Kaner, A. G. Mac Diarmid, *Le Scienze*, **1988**, 236, 86.
- [21] Sito web:  
<http://alchimag.dev.cwg.it/wp-content/uploads/2013/07/I-Materiali-elettroluminescenti.pdf>.
- [22] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, **1999**, 397, 121-128.
- [23] A. Salleo, M.L. Chabinyc, M.S. Yang, *Applied Physics Letters* (IEEE), **2002**, 81(23), 4383–4385.



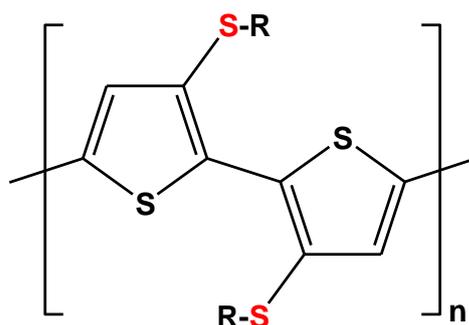
## **Risultati e discussione**



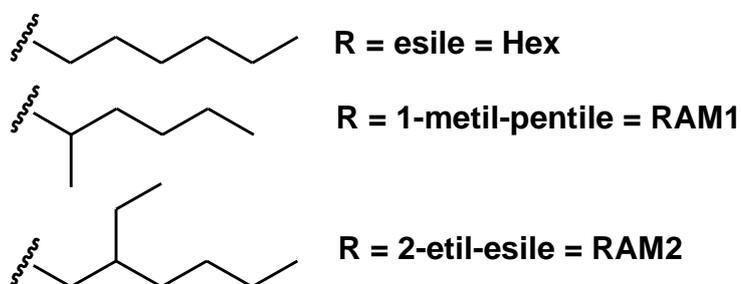
## 1. SCOPO DELLA TESI

Durante il lavoro di tesi magistrale, svolto presso i laboratori dell'ISOF-CNR e del gruppo Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", mi sono occupata di:

- ✓ sintesi di politiofeni tioalchil-sostituiti in posizione 3-3', aventi regiochimica testa-testa (H-H);

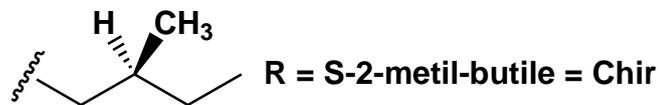


- ✓ studio dell'effetto della diversa catena alchilica laterale su proprietà ottiche ed elettriche dei building blocks e dei polimeri preparati;



- ✓ caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti mediante tecniche spettroscopiche ( $^1\text{H-NMR}$ , UV-PL), cromatografia a permeazione su gel (GPC), analisi termiche (DSC, TGA) e misure voltammetriche;

- ✓ sintesi di un polimero chirale tramite inserzione di una catena laterale enantiomericamente pura nell'anello tiofenico



- e valutazione delle proprietà chiro-ottiche del materiale tramite misure di dicroismo circolare;
- ✓ applicazione dei polimeri sintetizzati come materiale donatore in dispositivi fotovoltaici di tipo Bulk-Heterojunction (BHJ).

## 2. PREPARAZIONE DEI BUILDING BLOCKS

Le unità di partenza per ottenere i polimeri di interesse sono unità bitiofeniche funzionalizzate in posizione 3-3' con quattro diverse catene tioalchiliche: una catena lineare, due catene a diversa ramificazione e una catena otticamente attiva.

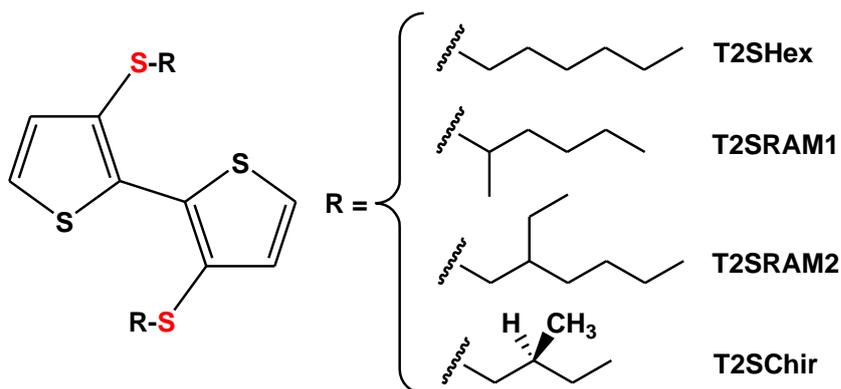


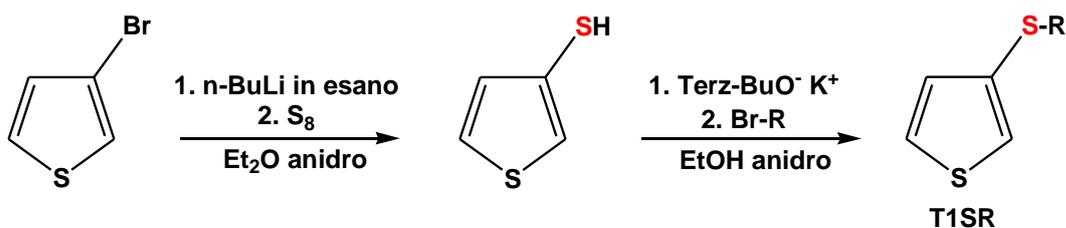
Figura 1 Struttura dei dimeri sintetizzati.

Come è stato detto in precedenza, la funzionalizzazione laterale è necessaria per garantire la processabilità del materiale: la scelta di inserire catene tioalchiliche, piuttosto che semplici catene alchiliche, deriva dalla possibilità di sfruttare l'effetto mesomerico dell'atomo di zolfo (assorbimento a maggior lunghezza d'onda e abbassamento dell'energy gap), compensando la perdita di coniugazione inevitabilmente causata dall'ingombro sterico dei sostituenti.

Inoltre, la decisione di sintetizzare dimeri con regiochimica H-H è stata presa allo scopo di ottenere polimeri regioregolari con un semplice metodo di polimerizzazione non regio-specifico.

### 2.1. Sintesi di 3-(alchiltio)tiofene [T1SR]

La funzionalizzazione in catena laterale avviene partendo dal prodotto commerciale 3-bromotiofene, tramite il seguente schema di sintesi:



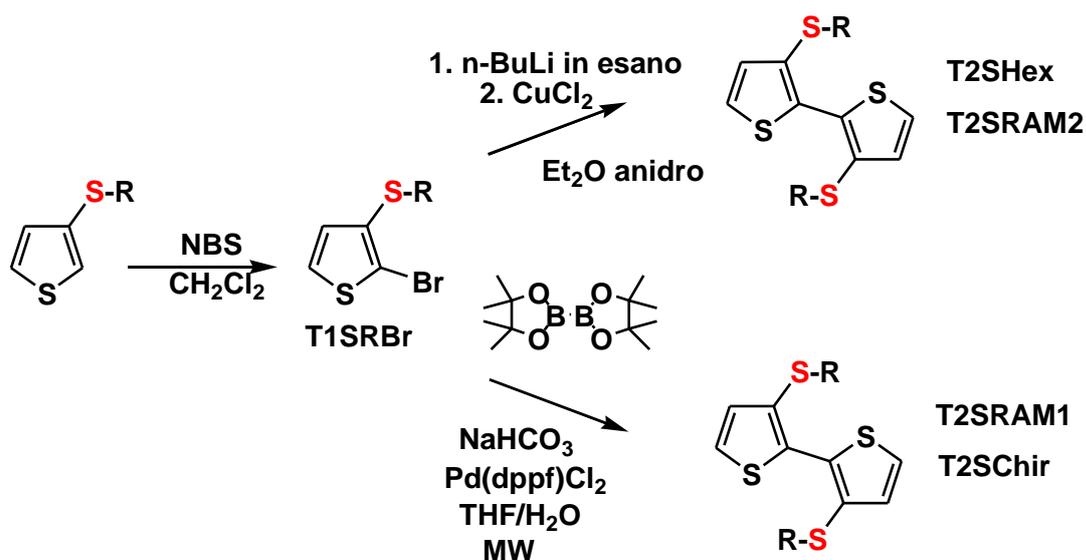
**Figura 2** Sintesi di T1SR.

Eseguendo una litiazione e aggiungendo zolfo si ottiene il tiolo come intermedio che, dopo isolamento e purificazione, subisce una deprotonazione in presenza di una base forte e l'inserimento della catena laterale.

Per quanto riguarda T1SChir la chiralità è indotta tramite l'attacco di una catena alchilica enantiomericamente pura disponibile in commercio, ovvero S-1-bromo-2-metil-butano. Le reazioni sono svolte in condizioni rigorosamente anidre e inerti sotto flusso di azoto.

## 2.2. Sintesi di 3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitiofene [T2SR]

La sintesi del dimero avviene per monobromurazione di 3-(alchiltio)tiofene con N-bromosuccinimide (NBS) e successiva reazione di coupling.



**Figura 3** Schema di sintesi dei dimeri T2SHex, T2SRAM1, T2SRAM2 e T2SChir.

La catena tioalchilica laterale attiva la posizione 2 nell'anello tiofenico, favorendo la successiva regiochimica testa-testa.

A causa della differente reattività dei 2-bromo-3-(alchiltio)tiofeni, è stato necessario adottare due diversi metodi di coupling: il coupling ossidativo con  $\text{CuCl}_2$  e la reazione di Suzuki-Miyaura assistita da micro-onde.

### 2.2.1. Coupling ossidativo con $\text{CuCl}_2$

Uno dei metodi più utili per creare legami  $\sigma\text{-C-C}$  (oltre ad essere una valida via di sintesi di oligotiofeni) è sfruttare reazioni di coupling tra alogenuri aromatici promosse da metalli di transizione.

Il coupling ossidativo <sup>[1]</sup> con cloruro rameico (II) è stato uno dei primi metodi a implementare in modo significativo le rese di sintesi di oligotiofeni. Prevede l'uso di reagenti organometallici, come reattivi di Grignard, o ancora meglio organolitati, che portano rese superiori. Essi possono essere ottenuti per semplice deprotonazione o per scambio alogeno-metallo, usando n-butil-litio (n-BuLi) o litio-diisopropilammide (LDA) come base.

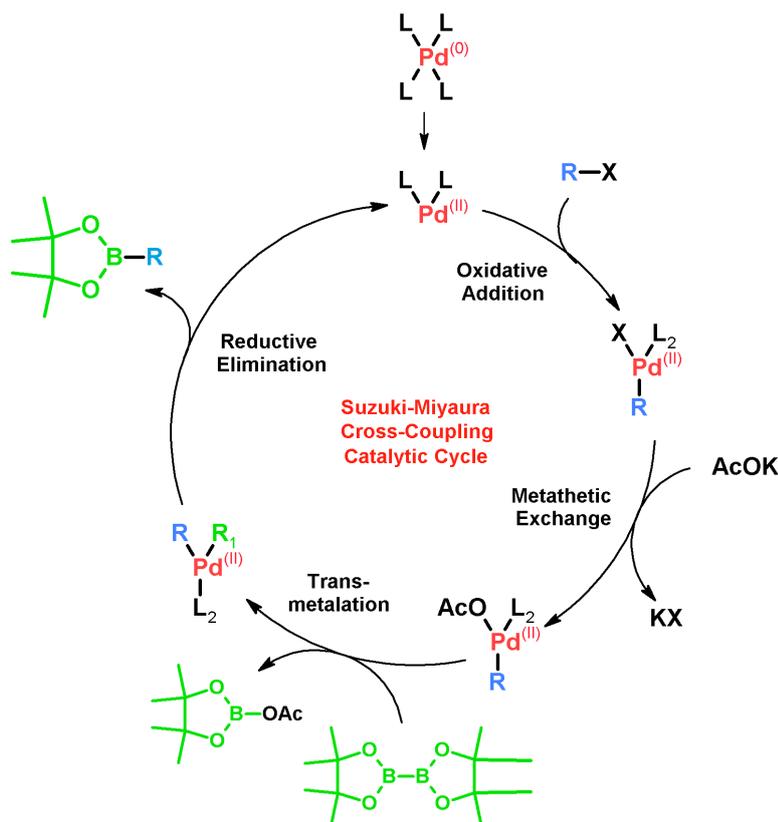
La reazione applicata per la sintesi di T2SHex e T2SRAM2 ha previsto una litiazione con n-BuLi seguita dall'aggiunta di 1 equivalente di  $\text{CuCl}_2$ .

Tale reazione, sebbene esiga quantità di sale del metallo di transizione elevate e preveda tempi lunghi (24h), ha il vantaggio di essere economica e pulita e garantisce rese discrete (~ 60%).

Dopo avere eliminato il rame presente nella miscela di reazione mediante complessazione con una soluzione di  $\text{NH}_3$  circa al 20%, i due dimeri sono stati purificati dal monomero non reagito tramite colonna cromatografica.

## 2.2.2. Reazione di Suzuki-Miyaura assistita da micro-onde

La reazione di Suzuki <sup>[2,3]</sup> è una reazione di cross-coupling tra alogenuri (in questo caso arilici) e organometalli a base di boro che, attraverso un ciclo catalitico a base di palladio, permette la formazione di legami carbonio-carbonio.



**Figura 4** Ciclo catalitico del cross-coupling di Suzuki Miyaura.

Il primo step del ciclo è *l'addizione ossidativa*, in cui la specie attiva Pd (0) si comporta da nucleofilo coordinando il carbonio arilico dell'alogenuro: l'inserzione indebolisce il legame C-X poichè il Pd (0) ossidandosi e diventando Pd (II), dona due elettroni a un orbitale di antilegame della specie elettrofila.

Segue lo stadio di *trans-metallazione*, ovvero l'introduzione sul centro metallico del derivato organo-metallico: il derivato in questione è un acido boronico, se si esegue una Suzuki classica, o una specie diboronica (es. bis-pinacolato di diboro), se si esegue la variante Miyaura; ciò che avviene è uno scambio di

leganti tra il Pd (II) e il boro, che scambiano rispettivamente l'alogeno e il gruppo organico.

In realtà, in entrambi i casi è necessario attivare la specie contenente il boro poichè presenta un carattere carbanionico debole; l'attivazione avviene mediante uso di una base (NaOH o NaHCO<sub>3</sub>) che, coordinandosi all'atomo di boro, indebolisce il legame con il carbonio.

Il terzo e ultimo step del ciclo è *l'eliminazione riduttiva*, che prevede un riarrangiamento elettronico del complesso precedentemente formato, con formazione del legame C-C tra i leganti aromatici, rilascio della specie accoppiata e conseguente rigenerazione del catalizzatore.

La scelta di adottare la reazione di Suzuki-Miyaura sta nei numerosi vantaggi conseguenti all'utilizzo delle specie boroniche, quali la stabilità in acqua o, in generale, in solventi polari e la possibilità di ottenere un prodotto più pulito rispetto ai metodi tradizionali, in quanto la reazione è selettiva e le specie boroniche possiedono bassa reattività nei confronti di diversi gruppi funzionali. Tuttavia, poichè prevede l'uso di metalli nobili come il Pd è decisamente un metodo più costoso rispetto al precedente e presenta problemi di tossicità.

Per queste ragioni, la sintesi dei dimeri T2SRAM1 e T2SChir è stata tentata ugualmente tramite coupling con CuCl<sub>2</sub>, ma l'ottenimento di scarsi risultati dovuti a una reattività pressochè nulla ha reso necessario adottare vie alternative.

In particolar modo si è scelto di potenziare ulteriormente la reazione di Suzuki-Miyaura, abbinando l'utilizzo di micro-onde: è stato così possibile ridurre drasticamente i tempi di reazione, adottare condizioni di reazione più blande e ottenere rese più alte.

### 3. PREPARAZIONE DEI POLIMERI

I polimeri sono stati ottenuti mediante polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ , a partire dai dimeri precedentemente sintetizzati.

Questo metodo di sintesi è considerato non-regiospecifico in quanto porta a P3AT solo parzialmente regioregolari (75% concatenamenti H-T) nel caso di impiego di 3-alkil-monotiofeni come monomeri di partenza.

Tuttavia, quando si usano sistemi bitiofenici simmetrici  $\beta$ -sostituiti, come nel presente caso, questo metodo permette di ottenere polimeri completamente regioregolari come conseguenza dell'equivalenza chimico-geometrica della posizione di accoppiamento. Nei polimeri ottenuti sono perciò presenti solo concatenazioni del tipo HH-TT.

Inoltre, tale metodo di polimerizzazione presenta innegabili vantaggi quali economicità legata al basso costo del sale, semplicità e possibilità di ottenere il polimero nella sua forma più elettroconduttiva.

Lo schema semplificato di sintesi è riportato in figura 5:

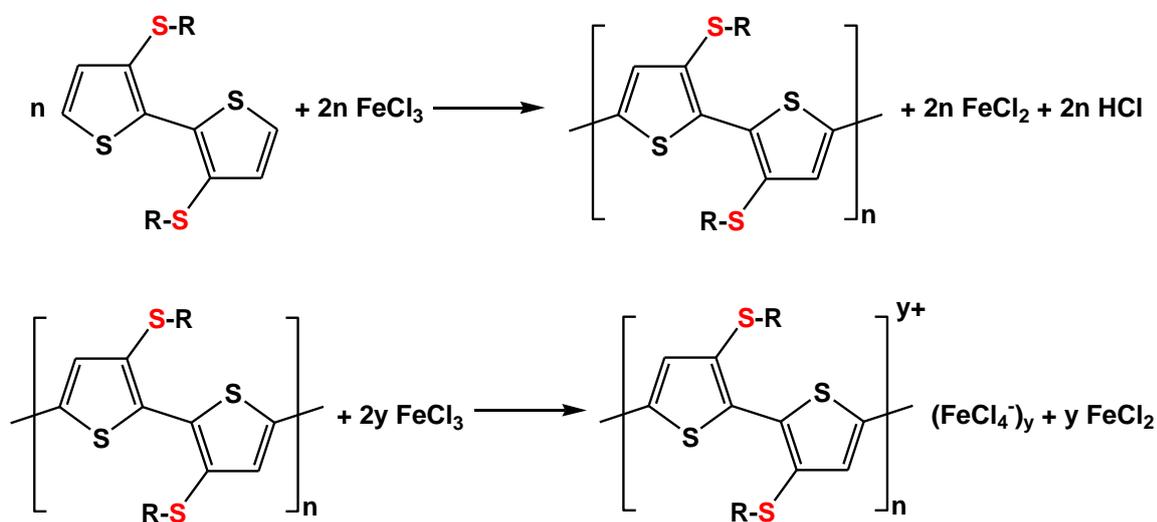


Figura 5 Schema di polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ .

Sono previste due reazioni di ossidoriduzione che, avvenendo in contemporanea, richiedono un forte eccesso di  $\text{FeCl}_3$  (4:1 rispetto al dimero): la prima reazione è un'ossidazione dell'anello tiofenico che porta alla crescita della

catena e riduzione di  $\text{FeCl}_3$  a  $\text{FeCl}_2$  con sviluppo di  $\text{HCl}$ , mentre la seconda reazione è una ulteriore ossidazione del polimero, ottenibile così in forma complessata e drogata.<sup>[4]</sup>

Il meccanismo con cui avviene la prima reazione è da sempre argomento di discussione ma, in generale, si assume un meccanismo di tipo radical-cationico, del tutto simile a una polimerizzazione elettrochimica. Questo metodo di polimerizzazione si basa sul carattere acido di Lewis di  $\text{FeCl}_3$  solido, in cui sono presenti atomi di Fe (III) con un orbitale *d* libero in grado di coordinare il doppietto dello zolfo presente nel tiofene e dare il via al meccanismo di ossidazione: è perciò necessario l'utilizzo di un solvente rigorosamente anidro (es.  $\text{CHCl}_3$ ) in cui risulti solubile solo il dimerico e non il sale, in modo da garantire la presenza di lacune di coordinazione.<sup>[5,6]</sup>

E' possibile sciogliere il tricloruro ferrico in una minima quantità di  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  e farlo sgocciolare lentamente nel pallone di reazione, contenente il dimerico sciolto in  $\text{CHCl}_3$ : il contatto con un forte eccesso di non solvente porterebbe a una precipitazione del sale, con l'inizio di una polimerizzazione molto rapida ma caratterizzata da uno scarso accrescimento delle catene.

Al contrario, è possibile sospendere il sale in  $\text{CHCl}_3$  nel pallone di reazione e sgocciolare lentamente il dimerico disciolto in cloroformio: questa è stata la tecnica adottata in quanto favorisce un accrescimento maggiore, con l'ottenimento di un polimero a catena più lunga.

La reazione è condotta per 24 ore sotto flusso di azoto, con lo scopo di allontanare l' $\text{HCl}$  creatosi nell'ambiente di reazione, il cui accumulo potrebbe portare a degradazione del prodotto con peggioramento della resa e delle proprietà finali.

Il polimero in forma drogata è difficilmente caratterizzabile perciò è necessario decomplessarlo, eliminando i sali di ferro: si aggiunge THF per agevolare le successive operazioni di estrazione del ferro (che potrebbe rimanere intrappolato tra le catene) mediante soluzione acida.



**Figura 6** Cambio di colore del polimero passando dalla forma complessata drogata (nero/verde scuro) a quella decomplessata neutra (rosso/arancio scuro).

### 3.1. Dati caratteristici dei polimeri

I polimeri sono stati caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ , che ha confermato la loro identità.

La cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF, usando come standard campioni di polistirene monodisperso, ha permesso di ricavare il *peso molecolare medio ponderale* ( $M_w$ ), il *peso molecolare medio numerale* ( $M_n$ ), la *polidispersità* (PDI) e *grado di polimerizzazione medio* ( $X_n$ ) (Tabella 1).

**Tabella 1** Peso molecolare medio numerale, indice di polidispersità, grado di polimerizzazione e resa dei polimeri sintetizzati.

	<b><math>M_o</math> (g/mol)</b>	<b><math>M_n</math> (g/mol)</b>	<b>PDI</b>	<b><math>X_n</math></b>	<b>Resa %</b>
<b>PoISHex</b>	397	6800	2,1	17,1	97
<b>PoISRAM1</b>	397	8300	1,9	20,9	96
<b>PoISRAM2</b>	453	8700	1,9	19,2	98
<b>PoISChir</b>	367	6500	1,4	17,6	97

L'indice di polidispersità, dato dal rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e quello medio numerale, è una misura dell'uniformità di distribuzione dei pesi molecolari in un dato polimero; il grado di polimerizzazione si ricava dal rapporto tra  $M_n$  e  $M_o$ , peso molecolare dell'unità ripetitiva.

Generalmente i polimeri grezzi risultano essere polidispersi in quanto sono sempre presenti frazioni a più corta catena rispetto al polimero, sotto forma di oligomeri o monomero non reagito. Questi si eliminano sfruttando la diversa solubilità legata alla lunghezza di catena, tramite frazionamento: disciogliendo nella minima quantità di solvente (es.  $\text{CHCl}_3$ ) il polimero grezzo, lo si aggiunge goccia a goccia a un non-solvente, spesso  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; questo provoca la precipitazione delle catene polimeriche a lunghezza e peso maggiore.

L'operazione di frazionamento è stata possibile solamente con i due polimeri ramificati (PolSRAM1 e PolSRAM2) ed è avvenuta lavando direttamente il polimero grezzo con  $\text{CH}_3\text{OH}$ , in quanto non si osservava alcuna precipitazione sciogliendoli precedentemente in un solvente.

Per PolSHex e PolSChir, non è stato possibile effettuare il frazionamento a causa della loro solubilità in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , riconducibile a minori valori di peso molecolare ottenuti rispetto agli altri polimeri. In particolare, PolSHex dall'analisi GPC è risultato essere una miscela di oligomeri, come evidenziato dal valore dell'indice di polidispersità.

## 4. CARATTERIZZAZIONE DEI BUILDING BLOCKS E DEI POLIMERI

### 4.1. Analisi termiche DSC e TGA

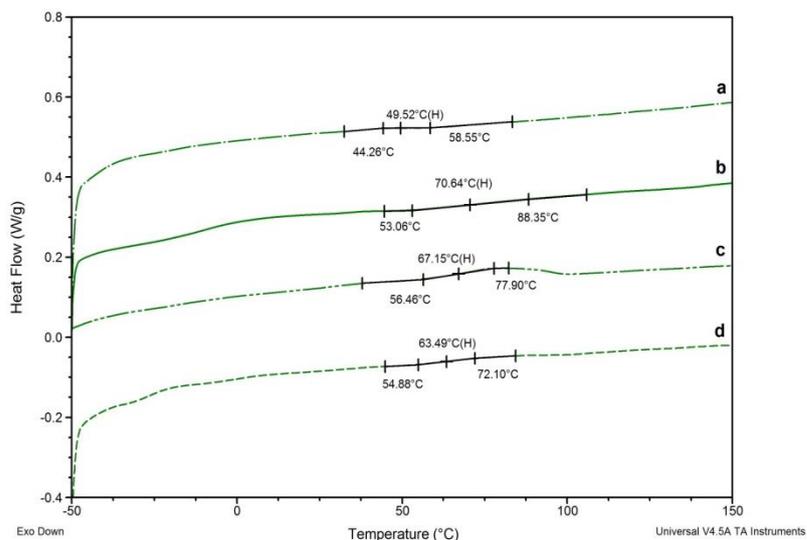
Le proprietà termiche dei polimeri sono state studiate mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA), determinando rispettivamente la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e le temperature di decomposizione ( $T_d$ ) dei materiali. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 2.

**Tabella 2** Temperatura di transizione vetrosa e di decomposizione in atmosfera inerte per i polimeri sintetizzati.

	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C) in $N_2$
<b>PoISHex</b>	50	168
<b>PoISRAM1</b>	71	121
<b>PoISRAM2</b>	67	168
<b>PoISChir</b>	64	111

Le misure DSC sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra  $-50^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ , alla velocità di riscaldamento/raffreddamento di  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in azoto: mostrano una sola transizione termica del secondo ordine, attribuita a una transizione vetrosa e non compaiono picchi di fusione cristallina in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo di questi polimeri.

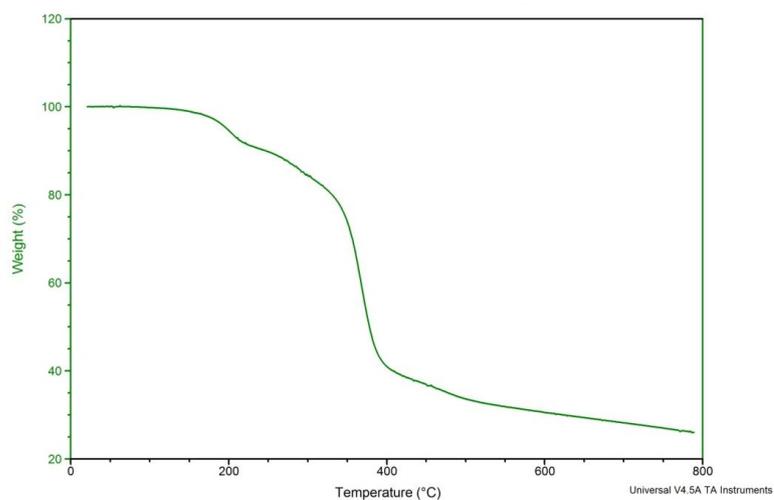
Si osserva che la  $T_g$  è maggiore per i polimeri a peso molecolare più alto (PoISRAM1 e PoISRAM2) e ciò è probabilmente dovuto a una minor mobilità delle catene allo stato solido.



**Figura 7** DSC dei polimeri PolSHex (a), PolSRAM1 (b), PolSRAM2 (c) e PolSChir (d).

Le curve termogravimetriche sono state ottenute riscaldando i campioni in azoto fra 20°C e 800°C alla velocità di 20°C/min.

Tutti i polimeri sintetizzati presentano lo stesso andamento e come si può osservare dal termogramma del PolSRAM2 riportato come esempio in figura 8, la perdita di peso avviene in due momenti. Si ha una prima diminuzione di peso intorno a 170°C, riconducibile alla decomposizione della catena laterale, e una successiva decomposizione graduale dello scheletro politifenico intorno a 340°C, che lascia un residuo di circa 30%, ottenuto per ciascun campione.



**Figura 8** Analisi termogravimetrica in azoto di PolSRAM2.

## 4.2. Spettrofotometria UV e PL

Le proprietà ottiche dei dimeri e dei polimeri sintetizzati sono state esaminate tramite misure di assorbimento UV-Vis e fotoluminescenza in soluzione di  $\text{CHCl}_3$ . Per i polimeri si è eseguita un'ulteriore analisi di assorbimento su film sottili, ottenuti per drop-casting di soluzione in  $\text{CHCl}_3$  su substrato vetroso.

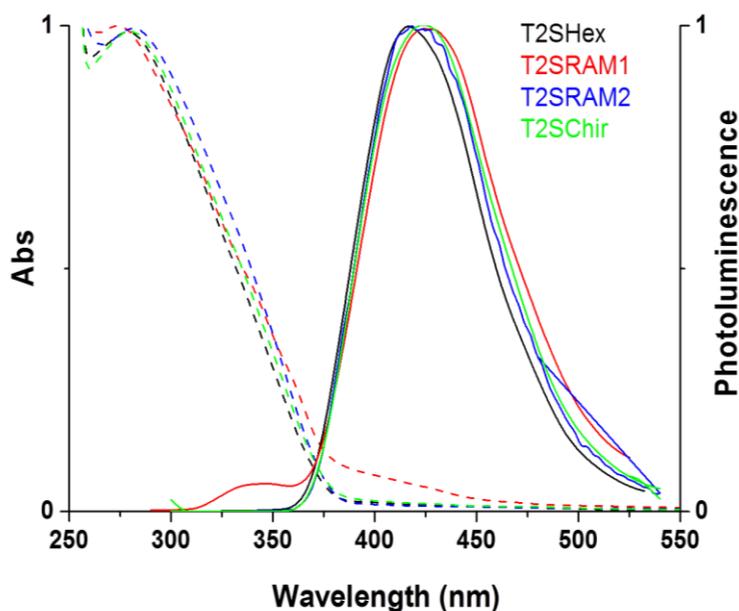
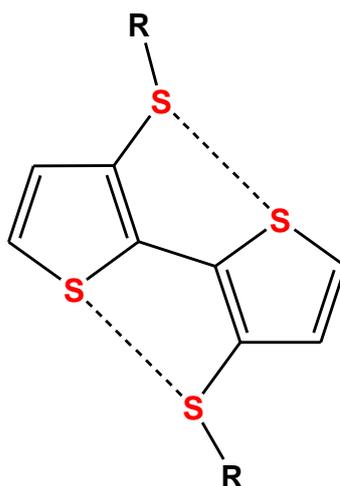


Figura 9 Spettri normalizzati di assorbimento (- -) ed emissione (-) dei dimeri in soluzione.

Tabella 3 Misure di assorbimento e luminescenza dei dimeri sintetizzati.

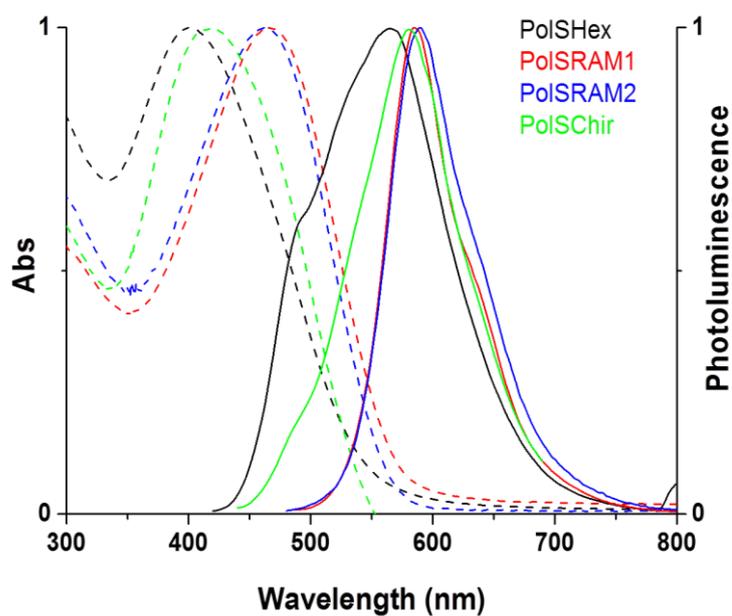
	λ <sub>max</sub> (nm)	λ <sub>em</sub> (nm)
T2SHex	267	415
T2SRAM1	273	423
T2SRAM2	279	418
T2SChir	275	423

Per quanto riguarda i dimeri, osservando gli spettri riportati in figura 9, si coglie un comportamento in assorbimento ed emissione pressochè identico per tutti e quattro i derivati, facendo supporre una scarsa influenza della differente catena laterale sulla struttura. Questa situazione suggerisce l'assunzione di una stereochimica di tipo anti da parte dei due anelli tiofenici, sostenuta da deboli interazioni zolfo-zolfo.<sup>[7]</sup>



**Figura 10** Stereochimica anti assunta dal dimero per la presenza di interazioni intermolecolari.

Studiando i polimeri si osserva un red-shift del massimo di assorbimento, dovuto all'aumento della coniugazione, e una maggiore dipendenza dalla struttura tioalchilica.



**Figura 11** Spettri normalizzati di assorbimento (- -) ed emissione (-) dei polimeri in soluzione.

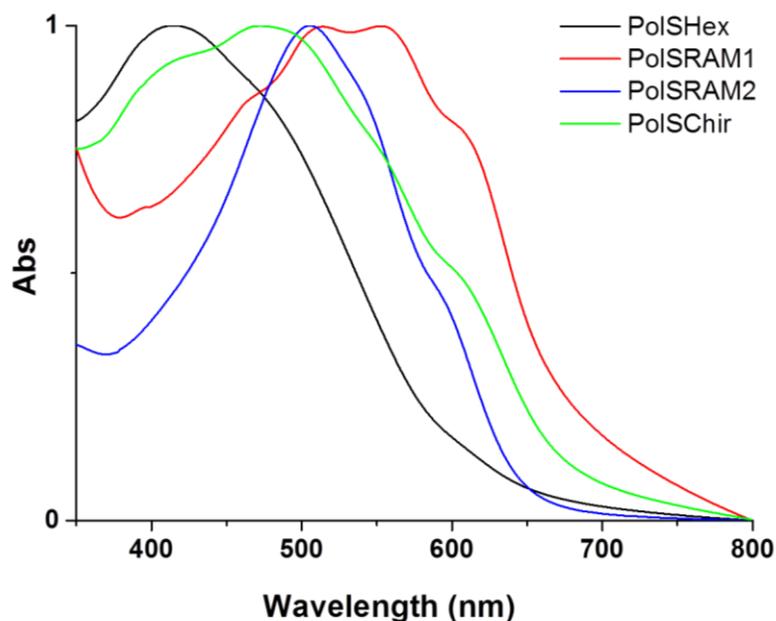


Figura 12 Spettri normalizzati di assorbimento dei polimeri su film sottile.

Tabella 4 Misure di assorbimento e luminescenza dei polimeri sintetizzati, in soluzione e su strato sottile.

	<u>Soluzione</u>		<u>Film sottile</u>
	$\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{max}$ (nm)
<b>PolSHex</b>	400	567	415
<b>PolSRAM1</b>	466	584	552
<b>PolSRAM2</b>	461	590	505
<b>PolSChir</b>	419	582	474

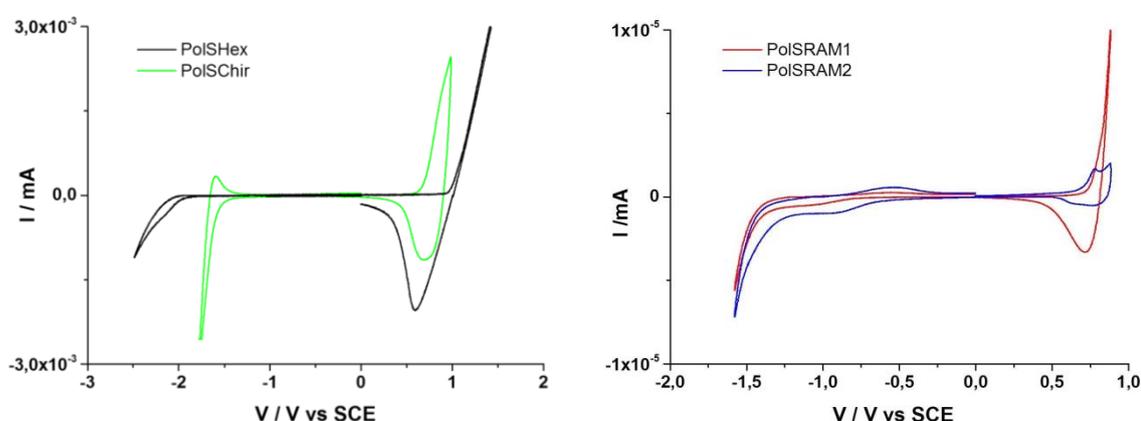
Esaminando il comportamento in soluzione (Figura 11), passando da una catena lineare (tiosilica) a una ramificata si nota uno shift batocromico, massimo nel caso di PolSRAM1: il fatto che sia il polimero con più alta  $\lambda$  di assorbimento denota una maggiore estensione della coniugazione elettronica, favorita dal più alto grado di polimerizzazione.

Gli spettri di assorbimento registrati allo stato solido (Figura 12) evidenziano un notevole aumento della  $\lambda_{max}$  di assorbimento rispetto alla soluzione, dovuto alla possibilità per i polimeri di riorganizzarsi in un sistema più planare e ordinato. Inoltre si osserva una maggior strutturazione con comparsa di numerose spalle,

dovute a una maggior risoluzione della struttura vibrazionale, riconducibili a una più intensa interazione intermolecolare tra le varie catene.

### 4.3. Voltammetria ciclica

Mediante voltammetria ciclica è stato possibile caratterizzare il comportamento redox dei polimeri, eseguendo misure su film sottile depositato per drop casting da soluzione di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a temperatura ambiente, in propilene carbonato (PC) con concentrazione 0,1 M di  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ .



**Figura 13** Voltammetrie cicliche di PolSHex, PolSChir, PolSRAM1 e PolSRAM2.

Misurati i potenziali di ossidazione e riduzione, è possibile calcolare rispettivamente le energie dei livelli HOMO/LUMO e quindi dell'Energy gap: i valori ottenuti sono riportati nella tabella 5.

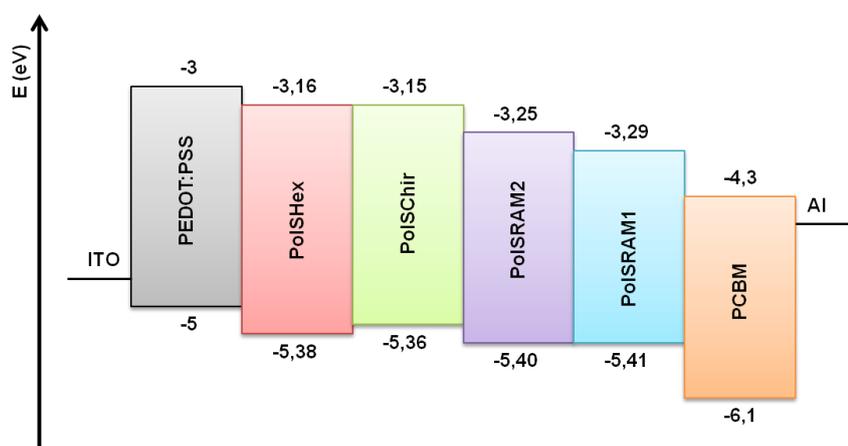
**Tabella 5** Potenziali redox, energie dei livelli HOMO/LUMO e Energy gap dei polimeri.

	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ (V vs. SCE)	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ (V vs. SCE)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
<b>PoISHex</b>	0,70	-1,52	-5,38	-3,16	2,22
<b>PoISRAM1</b>	0,73	-1,39	-5,41	-3,29	2,12
<b>PoISRAM2</b>	0,72	-1,43	-5,40	-3,25	2,15
<b>PoISChir</b>	0,68	-1,53	-5,36	-3,15	2,21

I polimeri PoISRAM1 e PoISRAM2 mostrano sostanzialmente lo stesso valore di HOMO, quindi coniugazione comparabile; i potenziali di ossidazione di PoISChir e PoSHex risultano essere invece meno positivi, probabilmente a causa del minor peso molecolare medio, portando ad una più sfavorevole organizzazione morfologica.

Tra i polimeri riportati, PoISRAM1 mostra il potenziale di riduzione meno negativo e quindi un minor  $E_g$ , dovuto probabilmente ad una migliore organizzazione in solido che consente una più favorevole interazione tra i LUMO delle varie catene polimeriche. In generale, tenendo in considerazione le misure di fotoassorbimento in film riportate in tabella 4, si può osservare un andamento del band gap decrescente all'aumentare della  $\lambda_{max}$  di assorbimento del polimero. Aspetto importante da sottolineare è l'ottenimento per ciascun polimero di valori di energia HOMO e LUMO che si allineano in modo progressivo con quelli del PCBM, rendendo i derivati sintetizzati adatti all'applicazione in dispositivi fotovoltaici organici del tipo Bulk-Heterojunction.

Si può osservare come PoISRAM1 sia il polimero con i valori di energia più affini al materiale accettore, facendo supporre l'ottenimento futuro di prestazioni migliori nella costruzione di un dispositivo fotovoltaico, rispetto agli altri polimeri.



**Figura 14** Livelli HOMO/LUMO dei polimeri sintetizzati, a confronto con gli altri due principali componenti di una cella solare organica.

#### 4.4. Spettroscopia di dicroismo circolare

I polimeri tiofenici con catene laterali chirali sono affascinanti materiali in grado di organizzare lo scheletro polimerico in superstrutture elicoidali, esibendo il fenomeno dell'attività ottica. Tale fenomeno ha origine dalla capacità della sostanza chirale di interagire in modo differente con le due componenti della luce circolarmente polarizzate e si manifesta con fenomeni di dispersione, assorbimento ed emissione di radiazione: nel nostro caso è stata valutata in condizioni di assorbimento tramite la tecnica del dicroismo circolare.

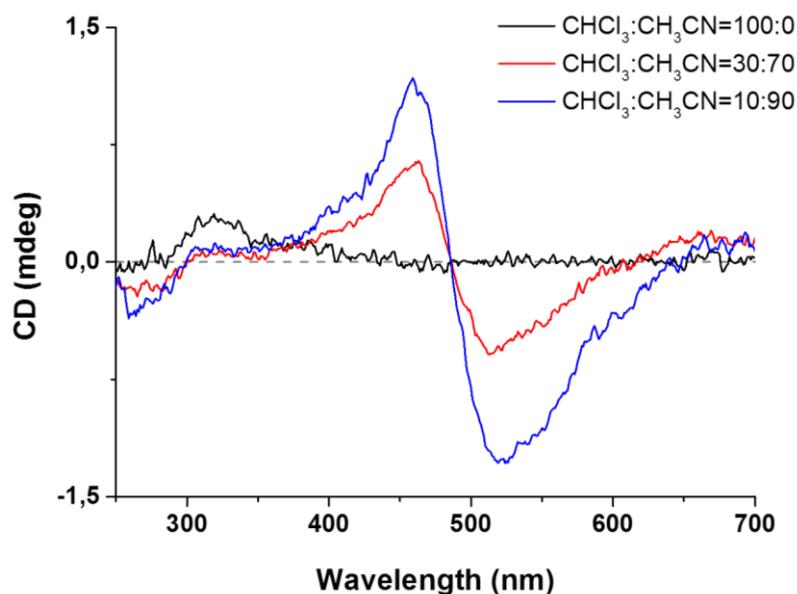
Generalmente una soluzione di polimero tiofenico mostra forti segnali dicroici in corrispondenza delle transizioni elettroniche, quando si trova in uno stato aggregato (come film) o in soluzione per aggiunta di un non solvente, ovvero in situazioni in cui si favorisce una maggior planarità e ordine di sistema.<sup>[8]</sup>

Partendo da una soluzione madre di PolSChir, preparata pesando 5,5 mg di polimero in 10 ml di  $\text{CHCl}_3$  ( $C=1,49 \cdot 10^{-3}$  mol/L), si sono eseguite misure di dicroismo tramite preparazione di soluzioni con rapporti differenti di solvente/non-solvente: essendo il polimero solubile in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , ovvero uno dei più comuni non-solventi generalmente utilizzati, si sono eseguite prove di solubilità trovando nel  $\text{CH}_3\text{CN}$  un adatto sostituto.

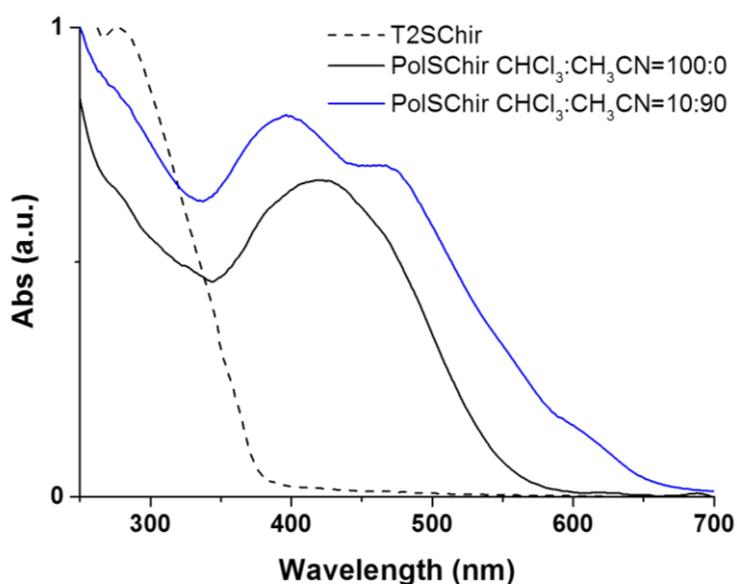
In tabella 6 sono riportati i rapporti e i volumi prelevati per la preparazione delle soluzioni e in figura 15 lo spettro di dicroismo ottenuto.

**Tabella 6** Rapporti solvente ( $\text{CHCl}_3$ ) e non-solvente ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) adottati per la preparazione delle soluzioni di PolSChir per le misure di CD.

$\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$	V soluzione madre (ml)	V $\text{CHCl}_3$ (ml)	V $\text{CH}_3\text{CN}$ (ml)
100/0	0,5	4,5	/
60/40	0,5	2,5	2,0
30/70	0,5	1,0	3,5
10/90	0,5	/	4,5



**Figura 15** Spettri di dicroismo circolare di PolSChir in diverse miscele solvente/non solvente.



**Figura 16** Spettri normalizzati di assorbimento: confronto tra dimero T2SChir e soluzioni di PolSChir su cui si sono eseguite le misure di CD.

Dopo aggiunte significative di acetonitrile (70%), si osserva la comparsa di un effetto Cotton negativo che per ulteriore aggiunta di non-solvente diventa più intenso. Come si può osservare dal confronto con gli spettri UV riportati in figura 16, il punto di inversione avviene in corrispondenza della regione spettrale di assorbimento UV-Vis (450-500 nm) della soluzione: rispetto al polimero in solo  $\text{CHCl}_3$ , in presenza di acetonitrile si nota la comparsa di una spalla con un red-shift riconducibile a un fenomeno di solvatocromismo tipico di queste situazioni,

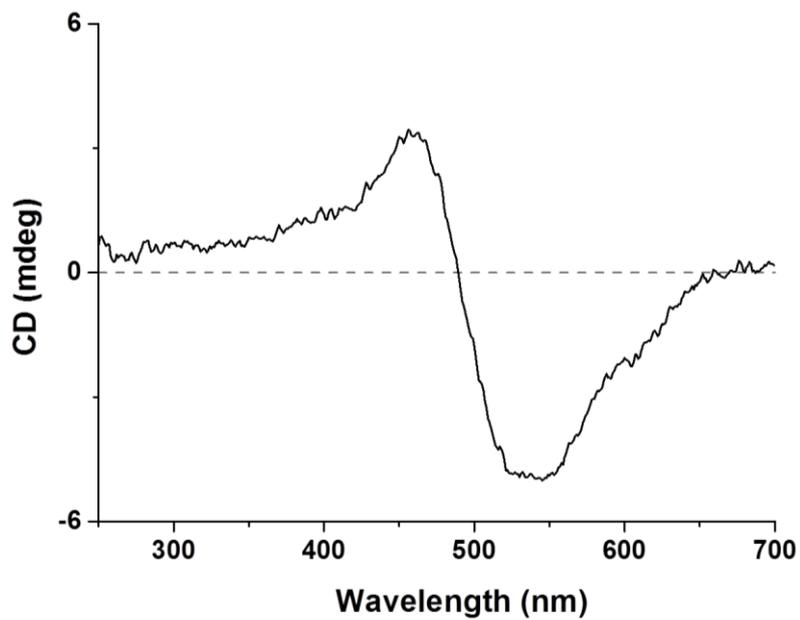
in cui in seguito ad aggregazione delle macromolecole si induce l'assunzione di una struttura più ordinata a causa di un maggior  $\pi$ -stacking e self-assembly intercatena.

Il progressivo cambio di struttura è stato osservato visivamente, in quanto all'aumentare di  $\text{CH}_3\text{CN}$  si nota un graduale inscurimento e intorbidimento della soluzione, che da arancio diventa rosso/marrone.

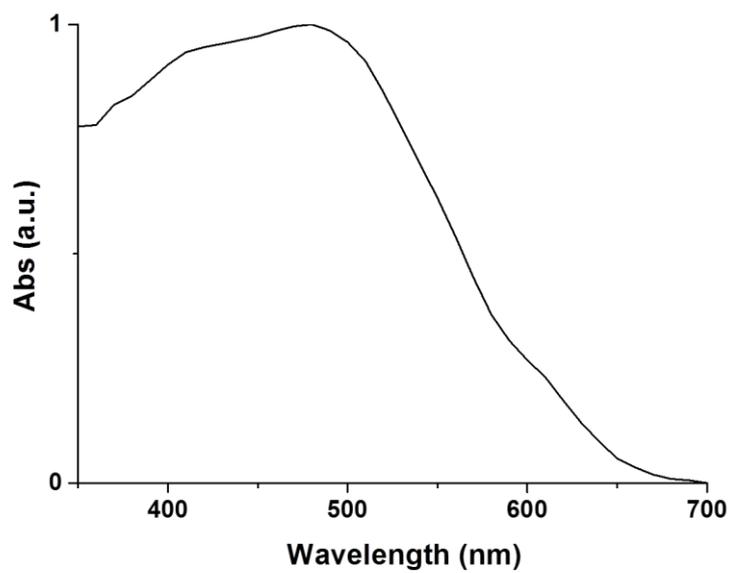
Poichè i cromofori responsabili dello spettro osservato sono catene politiofeniche coniugate intrinsecamente non chirali, bisogna concludere che la chiralità del loro impaccamento ordinato venga indotta dalle catene laterali otticamente attive.

E' inoltre visibile un segnale dicroico in corrispondenza della zona di assorbimento del monomero (250-300 nm), attribuibile all'assunzione di una struttura chirale da parte delle unità ripetenti bitiofeniche.<sup>[9]</sup> Si può quindi ipotizzare che per PoISChir sia possibile, almeno per brevi tratti di catena, l'assunzione di una conformazione allo stato aggregato, seppur ridotta, che origini una disposizione elicoidale degli anelli tiofenici, in aggiunta ad impaccamento tra catene che porti ad una struttura supramolecolare chirale del tipo  $\pi$ -stacked.<sup>[10]</sup>

E' stata inoltre eseguita una misura di dicroismo circolare su film sottile di PoISChir, ottenuto per drop casting di soluzione da  $\text{CHCl}_3$  su quarzo: si osserva il medesimo segnale dicroico negativo ancora in corrispondenza del massimo di assorbimento UV (figure 17 e 18), riconducibile a una miglior planarizzazione e riorganizzazione di struttura, che conferma quanto descritto sopra, relativamente all'aggregazione per aggiunta di non solvente a soluzione di polimero.



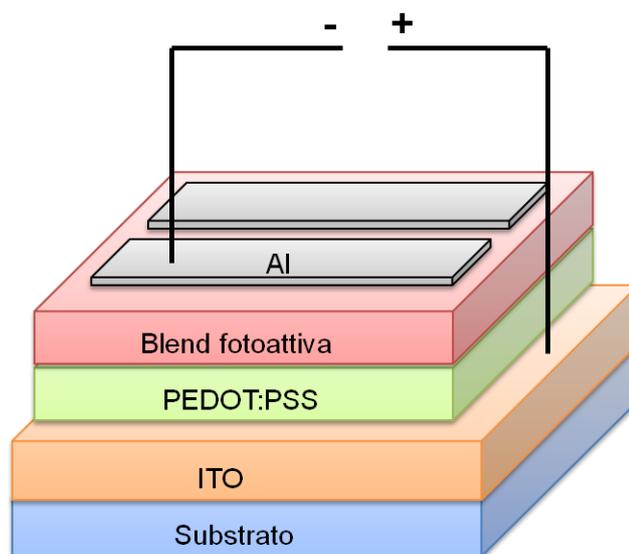
**Figura 17** Spettro CD su film sottile di PoISChir.



**Figura 18** Spettro UV normalizzato del film sottile di PoISChir.

## 5. REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE

I polimeri sintetizzati sono stati impiegati come nuovi materiali elettron-donatori in celle solari organiche, adottando un'architettura del tipo Bulk-Heterojunction. Essa garantisce che l'area interfacciale tra donatore ed accettore sia estesa, in modo tale da permettere una separazione di carica efficiente e al tempo stesso continua, in quanto ciò consente un trasporto della carica ottimale, limitando la ricombinazione delle cariche stesse.



**Figura 19** Rappresentazione schematica di una cella fotovoltaica del tipo BHJ.

Una cella fotovoltaica del tipo BHJ presenta una struttura a più livelli, ottenuta per deposizione di diversi strati su substrato di vetro rivestito con ITO (ossido di indio drogato con stagno): esso, dopo etching superficiale con lavaggio acido (rimozione dell'ITO in eccesso), funge da anodo in quanto permette il drenaggio delle cariche positive generate nel dispositivo.

Dopo aver lavato e asciugato accuratamente il vetrino, si deposita mediante Doctor-Blade uno strato nanometrico di PEDOT:PSS con lo scopo di migliorare la futura separazione di cariche positive dallo strato attivo; una volta asciugato si esegue il primo trattamento con pistola termica a 120°C per 2 ore.

Segue la deposizione, sempre tramite Doctor-Blade, dello strato fotoattivo costituito dalla blend polimero/PCBM e un secondo trattamento termico

sottovuoto di 30 minuti a 120°C, per conseguire un miglior ordine strutturale del film.

Il dispositivo viene completato con deposizione termo-fisica di uno strato molto sottile di Al che, fungendo da collettore di cariche negative, si comporta da catodo.

La struttura finale delle celle esaminate risulta:

ITO/PEDOT:PSS (100nm)/blend fotoattiva (100nm)/Al (50nm).

La prima prova è stata effettuata testando le blend polimeriche preparate con i quattro polimeri sintetizzati + PCBM in rapporto 1:1 e in o-diclorobenzene come solvente: per ciascuna sono stati misurati la corrente a circuito chiuso ( $I_{sc}$ ), il voltaggio a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), il fattore di riempimento (FF) e l'efficienza (PCE), (tabella 7).

**Tabella 7** Principali parametri di valutazione di un dispositivo fotovoltaico, per celle con blend polimero:PCBM=1:1 e solvente o-diclorobenzene.

	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE %</b>
<b>PoISHex</b>	2,1	0,41	0,46	0,40
<b>PoISRAM1</b>	4,9	0,47	0,48	1,10
<b>PoISRAM2</b>	2,9	0,58	0,51	0,86
<b>PoISChir</b>	4,3	0,41	0,47	0,83

Dai risultati ottenuti si osserva una notevole differenza di prestazioni a seconda che il materiale presenti o meno ramificazioni in catena laterale: sembrerebbe infatti che la catena alchilica ramificata riduca l'aggregazione del materiale portando quindi a un aumento dell'efficienza del dispositivo. Infatti, a parità di condizioni, la cella con PoISHex ha mostrato il valore di PCE più basso e soprattutto nettamente inferiore ai valori ottenuti con i polimeri a diversa ramificazione: fra questi spicca il PoISRAM1, con i valori di corrente e efficienza più alti, confermando un miglior comportamento in precedenza già ipotizzato osservando le misure di voltammetria ciclica.

Tuttavia, è da tenere in considerazione il fatto che il PoISHex è in realtà una miscela di oligomeri che, di conseguenza, possiede peggiori proprietà di

conduzione e filmabilità, legate alla minor lunghezza di scheletro tiofenico e quindi di coniugazione.

Tra i fattori determinanti per l'incremento dell'efficienza e per la maggior stabilità della cella vi è sicuramente la morfologia del film fotoattivo che, oltre a dipendere dal metodo di deposizione, è fortemente influenzata dal solvente utilizzato per la preparazione della blend: per questo motivo con PoISRAM1, allo scopo di ottimizzare il dispositivo e ottenere valori di efficienza superiori, si sono eseguite ulteriori prove con solventi differenti mantenendo costante il rapporto materiale donatore-accettore (1:1).

I valori ottenuti sono riportati nella tabella 8, insieme ai dati della misura in o-diclorobenzene ottenuti nella prima prova.

**Tabella 8** Valori registrati con dispositivi preparati con blend PoISRAM1:PCBM=1:1, al variare del solvente.

	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE %</b>
<b>o-diclorobenzene</b>	4,9	0,47	0,48	1,10
<b>toluene</b>	4,5	0,41	0,49	0,90
<b>diclorometano</b>	5,0	0,48	0,50	1,21

L'utilizzo di solventi altobollenti come l'o-diclorobenzene dovrebbe garantire una morfologia più omogenea, in quanto la sua lenta evaporazione permette una distribuzione e una riorganizzazione più uniforme del materiale. Tuttavia, in questo caso si è osservato un aumento del valore di efficienza utilizzando un solvente bassobollente come il diclorometano.

Altro fattore su cui si può andare ad agire per migliorare le prestazioni della cella solare è il rapporto polimero/PCBM, aumentando la quantità di materiale accettore: per questo motivo si è eseguita un'ultima prova, utilizzando un rapporto di 1:2 e depositando uno strato fotoattivo utilizzando diclorometano come solvente (visti i risultati ottenuti precedentemente).

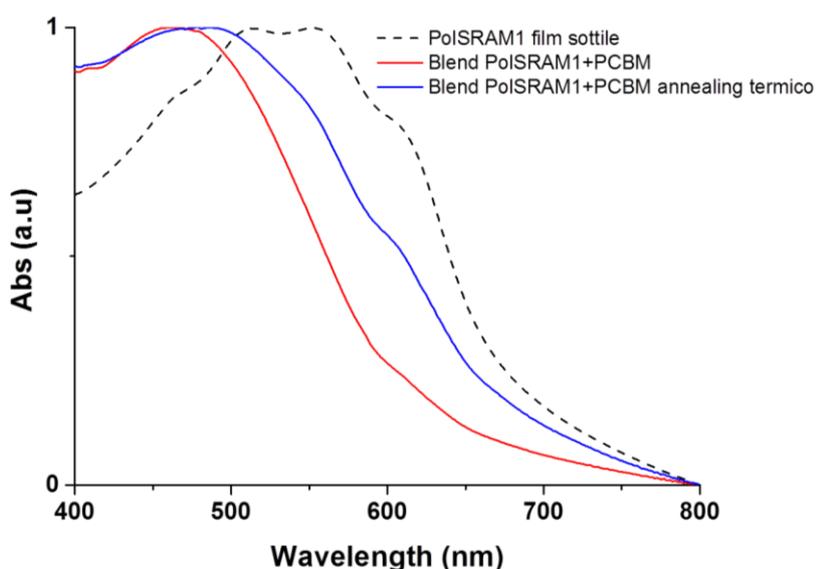
**Tabella 9** Valori registrati con dispositivi preparati con blend PoISRAM1/PCBM e diclorometano.

PoISRAM1:PCBM	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	PCE %
1:1	5,0	0,48	0,50	1,21
1:2	5,5	0,52	0,55	1,57

Aumentando la quantità di PCBM, si è ottenuto un incremento di efficienza quasi dello 0,4%, confermando una miglior performance del dispositivo.

Infine, con le blend di ciascun polimero preparate per la prima prova (solvente clorobenzene e rapporto 1:1 polimero/PCBM), si sono eseguite misure di fotoassorbimento su strato sottile, prima e dopo l'annealing termico di 30 minuti a 120° C. Infatti, diversi studi hanno dimostrato che sottoporre il film fotoattivo a trattamento termico aiuta a renderlo più omogeneo e ordinato, poichè si induce una riorganizzazione del materiale per l'instaurarsi di interazioni intercatena.

Prendendo ad esempio il PoISRAM1, dagli spettri riportati in figura 20 si può osservare come l'assorbimento della blend, dopo essersi spostato a lunghezza d'onda minore rispetto al polimero tal quale, subisca un red shift come conseguenza del trattamento termico, confermando un miglioramento delle prestazioni del materiale.



**Figura 20** Spettri UV normalizzati su strato sottile di PoISRAM1 tal quale e come blend, prima e dopo il trattamento con pistola termica.

## 6. CONCLUSIONI

Sono stati sintetizzati e caratterizzati i derivati di partenza per la preparazione dei polimeri oggetto di studio, ovvero unità bitiofeniche funzionalizzate in posizione 3-3' con quattro diverse catene tioalchiliche: una lineare, due ramificate e una otticamente attiva. L'inserimento dello zolfo in catena laterale compensa l'inevitabile perdita di coniugazione causata dall'assunzione di regiochimica testa-testa (H-H).

A partire dai dimeri, come conseguenza dell'equivalenza chimico-geometrica della posizione di accoppiamento, sono stati sintetizzati mediante polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$  polimeri regioregolari in quanto sono presenti solo concatenazioni del tipo HH-TT.

L'analisi strutturale eseguita mediante analisi  $^1\text{H-NMR}$  ha confermato per building blocks e polimeri la struttura prevista. Come confermato dall'analisi GPC, in generale, i polimeri ottenuti presentano buoni pesi molecolari e indici di polidispersità accettabili, oltre che ottime solubilità nei più comuni solventi.

L'analisi termica mostra per ciascun polimero una singola transizione termica del secondo ordine, attribuibile a una transizione vetrosa, confermando il carattere sostanzialmente amorfo di questi materiali.

Le proprietà ottiche dei derivati bitiofenici hanno mostrato una scarsa influenza della differente catena laterale sulla struttura, facendo supporre l'assunzione di una stereochimica di tipo anti da parte dei due anelli tiofenici. Per i polimeri si è osservato un red-shift del massimo di assorbimento, dovuto a una maggiore estensione della coniugazione elettronica, favorita dal più alto grado di polimerizzazione.

La caratterizzazione elettrochimica mediante voltammetria ciclica ha fornito valori di Energy Gap decrescenti all'aumentare del peso molecolare, quindi della coniugazione, e all'aumentare del massimo di assorbimento del polimero. Inoltre, i valori di energia HOMO e LUMO si allineano in modo progressivo con quelli del

PCBM, rendendo i materiali adatti all'applicazione in dispositivi fotovoltaici organici.

Grazie a misure di dicroismo circolare, con il polimero chirale si è studiato il fenomeno di attività ottica unito a quello di solvatocromismo, dal momento che l'organizzazione in superstruttura elicoidale tipica di questi composti otticamente attivi è stata indotta mediante aggiunta di un non solvente.

Sono state effettuate prove di preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici impiegando tutti i polimeri sintetizzati per valutare il loro utilizzo come materiali per celle solari organiche. Con il polimero che ha mostrato efficienza migliore (PoISRAM1), si sono eseguite ulteriori prove con diversi solventi e rapporti materiale accettore/donatore al fine di ottimizzare il dispositivo.

I risultati ottenuti sono incoraggianti, anche se appare evidente la necessità di un'ulteriore ottimizzazione della metodica di preparazione della cella.

## Bibliografia risultati e discussione

- [1] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, **1999**.
- [2] J.J. Li, G.W. Gribble, *Palladium in Heterocyclic Chemistry*, Elsevier, **2000**.
- [3] A. Suzuki, *J. Org. Chem.*, **1999**, 576, 147–168.
- [4] J. M. G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, **1991**
- [5] C. Della Casa, F. Bertinelli, P. Costa Bizarri, E. Salatelli, *Adv Mater.*, **1995**, 7, 1005.
- [6] V. M. Niemi, P. Knuutila, J.-E. Osterholm, J. Korvola, *Polymer*, **1992**, 33, 1559.
- [7] F. Di Maria, M. Gazzano, A. Zanelli, G. Gigli, A. Loiudice, A. Rizzo, M. Biasiucci, E. Salatelli, P. D'Angelo, G. Barbarella, *Macromolecules*, **2012**, 45 (20), 8284–8291.
- [8] L. Moggi, A. Juris, M.T. Gandolfi, *Manuale del Fotochimico-Tecniche e Metodologie*, Bononia University Press, **2006**.
- [9] L. Angiolini, V. Cocchi, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Salatelli, D. Tonelli *Synthetic Metals*, **2015**, 202, 169-176.
- [10] F. Andreani, L. Angiolini, V. Greci, E. Salatelli, *Synthetic Metals*, **2004**, 145, 221-227.



## **Parte sperimentale**



## 1. STRUMENTI

Le reazioni di coupling di Suzuki-Miyaura sono state condotte utilizzando un forno a micro-onde Milestone Microsynth Labstation operante a 2450 MHz, interfacciato a un terminale di controllo touch screen con ATC (controllo automatico della temperatura) equipaggiato con agitazione magnetica e sensori di pressione e temperatura, in un reattore di vetro (capacità 10 ml) sigillato con un setto.

I pesi molecolari dei polimeri sono stati determinati da soluzioni di THF mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC), utilizzando una pompa HPLC Lab Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel Mixed 5 $\mu$  MXL ed un rivelatore Uv-Vis Linear Instrument UVIS-200, operante a 254 nm. La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando campioni di polistirene standard monodisperso.

Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  sono stati registrati a temperatura ambiente mediante spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ : i chemical shifts sono stati riportati in ppm usando tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno.

Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati con l'apparecchio Perkin Elmer Lambda 20 e gli spettri in fotoluminescenza (PL) sono stati ottenuti con spettrometro Perkin Elmer LS50B, utilizzando cuvette di quarzo da 1 e 0,1 cm e preparando i campioni in  $\text{CHCl}_3$ .

Le analisi termiche sono state effettuate utilizzando un calorimetro differenziale Thermal Analysis TA Instrument Q2000, tramite un programma di temperatura diviso in due riscaldamenti e due raffreddamenti consecutivi di 10°C/minuto in atmosfera di azoto e mediante l'utilizzo di una termobilancia TA Instrument Q600, con velocità di riscaldamento di 20°C/minuto in atmosfera di azoto.

Le voltammetrie cicliche dei film, depositati per drop-casting su elettrodi di vetro/Pt, sono state eseguite a temperatura ambiente con un sistema elettrochimico AMEL 5000 e cella di vetro (volume 10 ml) a tre scomparti depurata con flusso di Ar.

Gli spettri di dicroismo circolare (CD) sono stati registrati a 25°C con un dicrografo Jasco 810, nella regione 700-230 nm utilizzando soluzioni di  $\text{CHCl}_3$  e miscele  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  con concentrazioni circa  $10^{-4}$  M e utilizzando celle al quarzo da 0,1 cm.

La deposizione del catodo di alluminio sulle celle fotovoltaiche è stata realizzata tramite l'ausilio di una apparecchiatura per spin coating Edward Coating System E306A, raggiungendo pressioni di  $10^{-6}$  millibar. La valutazione delle performances delle celle fotovoltaiche realizzate è stata effettuata utilizzando un multimetro Keithley 2400 (Solar Simulator).

## **2. SOLVENTI E REAGENTI**

### Etere etilico

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato distillato e raccolto su setacci molecolari, in presenza di flusso di azoto e strisce di  $\text{Na}^\circ$ . Prima di ogni utilizzo si è valutata l'anidricità su aliquota di 500  $\mu\text{L}$  mediante titolatore automatico di Karl-Fischer.

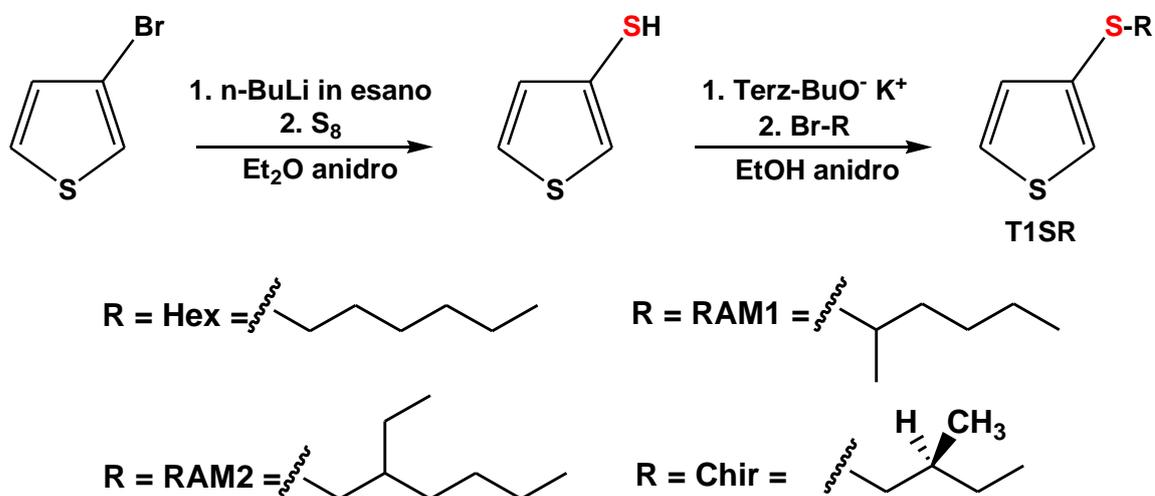
### Cloroformio

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich, dopo agitazione per un paio di ore con l'agente anidrificante  $\text{P}_2\text{O}_5$ , è stato distillato in flusso di argon e conservato su setacci molecolari.

I reagenti utilizzati, dove non è specificato, sono prodotti commerciali non ulteriormente purificati, mentre i solventi impiegati nelle fasi di work up sono stati tutti distillati.

### 3. PREPARAZIONE DEI BUILDING BLOCKS

#### 3.1. Sintesi di 3-(alchiltio)tiofene



Per semplicità si riporta la sintesi del derivato tioesilico, del tutto simile a quella impiegata per gli altri 3-(alchiltio)tiofeni.

	eq	PM (g/mol)	mmol	g	ml
3-bromo-tiofene	1	163	18,4	3,000	
n-BuLi in esano (2,5 M)	1		18,4		7,4
S <sub>8</sub>	1	32	18,4	0,589	
Et <sub>2</sub> O anidro					15

Ad una soluzione di 3-bromo-tiofene (18,4 mmol) in etere etilico anidro (15 ml), sotto flusso di azoto e alla temperatura di -78°C (acetone e N<sub>2</sub> liquido), sono stati aggiunti in ~40 minuti 7,4 ml di n-BuLi (18,4 mmol). Dopo aver lasciato sotto agitazione la miscela per 2 ore, si è riportata la temperatura a -78°C, si è aggiunto zolfo molecolare (18,4 mmol) e si è lasciato reagire tutta notte.

Si è spenta la reazione con 100 ml di H<sub>2</sub>O e per aggiunta di 75 ml di NaOH si è salificato l'intermedio (tiolo), recuperabile con una prima estrazione con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Alla fase acquosa sono stati aggiunti 75 ml di HCl 2M: l'intermedio è stato isolato per estrazioni con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, riunendo le frazioni organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta.

Sono stati ottenuti 1,096 g di 3-mercapto-tiofene (liquido oleoso marrone), con una resa del 51%.

	eq	PM (g/mol)	mmol	g	ml
3-mercapto-tiofene	1	116	9,4	1,096	
Terz-BuO <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	2	112	18,9	2,116	
1-bromo-esano	1	165	9,4	1,551	
EtOH anidro					20

Alla temperatura di 0°C (bagno di ghiaccio e sale) e sotto flusso di azoto, si sono sciolte 18,9 mmol di Terz-BuO<sup>-</sup> K<sup>+</sup> in 15 ml di etanolo anidro e dopo successiva aggiunta del 3-mercapto-tiofene (9,4 mmol), si è lasciato sotto agitazione per 30 minuti. Si è sostituito il bagno di ghiaccio con un bagno a olio, si sono aggiunte 9,4 mmol di 1-bromo-esano e si è lasciato riflussare (T~75°C) la miscela per 2 ore.

Lo spegnimento della reazione avviene per aggiunta di H<sub>2</sub>O e il prodotto grezzo è recuperato per estrazioni con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e successiva evaporazione del solvente sotto pressione ridotta.

Il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>, cicloesano) e successiva distillazione bolla a bolla.

Di seguito vengono riportati rese e risultati dell'analisi <sup>1</sup>H-NMR relativi ai prodotti ottenuti:

- **3-(esiltio)tiofene [T1SHex]**

Resa = 48%, liquido oleoso giallo

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.31 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 2), 7.11 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 5), 7.02 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 4), 2.85 (t, 2H, S-CH<sub>2</sub>), 1.65-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.44–1.37 (m, 2H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.32-1.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub> catena alifatica).

- **3-((1-metilpentil)tio)tiofene [T1SRAM1]**

Resa = 54%, liquido oleoso giallo

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.30 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 2), 7.24 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 5), 7.04 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 4), 3.10-3.01 (m, 1H, S-CH), 1.60-1.40 (m, 6H,  $\text{CH}_2$  catena alifatica), 1.24 (d, 3H,  $\text{CH}_3$  della ramificazione), 0.93-0.89 (m, 3H,  $\text{CH}_3$  catena alifatica).

- **3-((2-etilesil)tio)tiofene [T1SRAM2]**

Resa = 59%, liquido oleoso giallo

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.31 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 2), 7.08 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 5), 7.01 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 4), 2.82 (d, 2H, S- $\text{CH}_2$ ), 1.58-1.35 (m, 5H, CH/ $\text{CH}_2$  catena alifatica e  $\text{CH}_2$  della ramificazione), 1.32-1.24 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  catena alifatica), 0.91-0.87 (m, 6H,  $\text{CH}_3$  catena alifatica e  $\text{CH}_3$  della ramificazione).

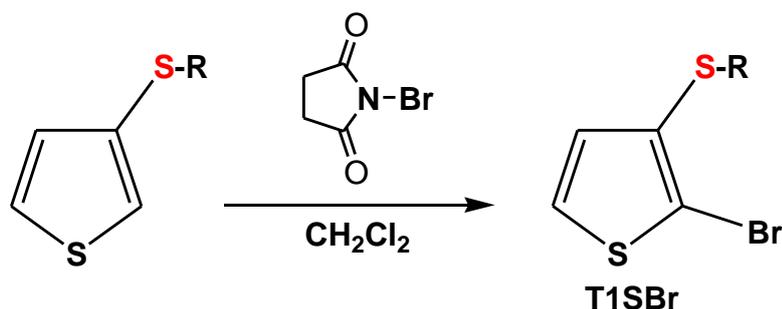
- **3-((S-2-metilbutil)tio)tiofene [T1SChir]**

Resa = 53%, liquido incolore

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.30 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 2), 7.08 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 5), 7.01 (dd, 1H, CH aromatico in posizione 4), 2.88 (dd, 1H,  $\text{H}_\alpha$  del S- $\text{CH}_2$ ), 2.68 (dd, 1H,  $\text{H}_\beta$  del S- $\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 1H, CH catena alifatica), 1.51 (m, 1H,  $\text{H}_\alpha$  del  $\text{CH}_2$  catena alifatica), 1.26 (m, 1H,  $\text{H}_\beta$  del  $\text{CH}_2$  catena alifatica), 1.00 (d, 3H,  $\text{CH}_3$  della ramificazione), 0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$  catena alifatica).

$[\alpha]_D^{25} = +14,8^\circ$  (C = 1,18 in  $\text{CHCl}_3$ )

### 3.2. Sintesi di 2-bromo-3-(alchiltio)tiofene



Anche in questo caso viene riportata solo la sintesi del derivato bromurato tioesilico, del tutto simile per gli altri tioalchilmonobromurati.

	eq	PM (g/mol)	mmol	g	ml
3-(esiltio)tiofene	1	200	8,8	1,759	
N-bromo-succinimide	1	178	8,8	1,566	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					20

Ad una soluzione di T1SHex (8,8 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sotto agitazione e a freddo, si sono aggiunte 8,8 mmol di N-bromo-succinimide (NBS) in piccole aliquote ogni 30 minuti, controllando l'andamento della reazione mediante cromatografia su strato sottile (TLC) per evitare la formazione del sottoprodotto di-bromurato.

Al termine delle aggiunte, si sono eseguite un paio di estrazioni con H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta.

Il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>, cicloesano).

Di seguito vengono riportati rese e risultati dell'analisi <sup>1</sup>H-NMR relativi ai prodotti ottenuti:

- **2-bromo-3-(esiltio)tiofene [T1SHexBr]**

Resa = 93%, liquido oleoso giallo

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.25 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5), 6.92 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4), 2.84 (t, 2H, S-

CH<sub>2</sub>), 1.62-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.43–1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.32-1.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub> catena alifatica).

- **2-bromo-3-((1-metilpentil)tio)tiofene [T1SRAM1Br]**

Resa = 93%, liquido oleoso giallo

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.25 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5), 6.94 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4), 3.21-3.13 (m, 1H, S-CH), 1.61-1.40 (m, 6H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.24 (d, 3H, CH<sub>3</sub> della ramificazione), 0.93-0.89 (m, 3H, CH<sub>3</sub> catena alifatica).

- **2-bromo-3-((2-etilesil)tio)tiofene [T1SRAM2Br]**

Resa = 85%, liquido oleoso giallo

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.25 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5), 6.93 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4), 2.83 (d, 2H, S-CH<sub>2</sub>), 1.54-1.31 (m, 5H, CH/CH<sub>2</sub> catena alifatica e CH<sub>2</sub> della ramificazione), 1.28-1.20 (m, 4H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 0.89-0.86 (m, 6H, CH<sub>3</sub> catena alifatica e CH<sub>3</sub> della ramificazione).

- **2-bromo-3-((S-2-metilbutil)tio)tiofene [T1SChirBr]**

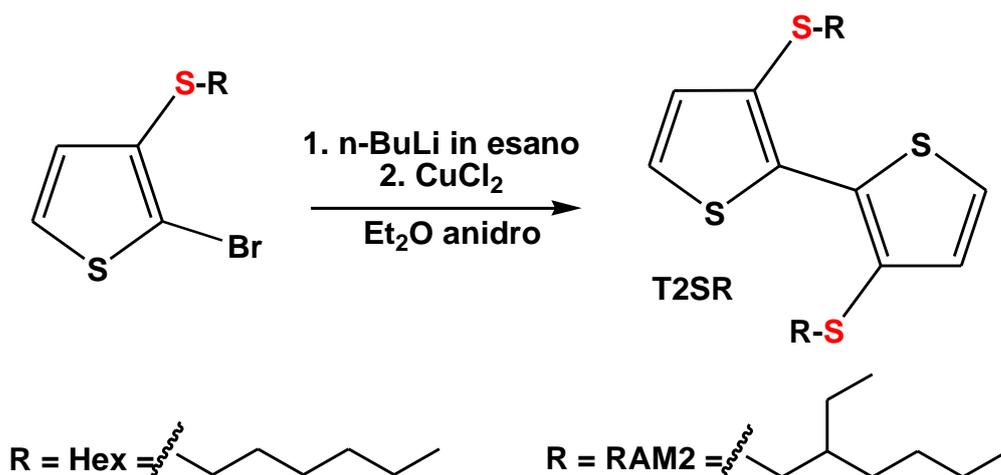
Resa = 98%, liquido incolore

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.24 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5), 6.92 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4), 2.87 (dd, 1H, H<sub>α</sub> del S-CH<sub>2</sub>), 2.68 (dd, 1H, H<sub>β</sub> del S-CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 2H, CH catena alifatica e H<sub>α</sub> del CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.23 (m, 1H, H<sub>β</sub> del CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.00 (d, 3H, CH<sub>3</sub> della ramificazione), 0.89 (t, 3H, CH<sub>3</sub> catena alifatica).

### 3.3. Sintesi di 3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitiofene

#### 3.3.1. Sintesi di T2SHex e T2SRAM2

La seguente reazione è stata utilizzata per la sintesi del 3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitiofene e del 3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitiofene.



Anche in questo caso si riporta la sintesi del solo derivato tioesilico.

	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	ml
2-bromo-3-(esiltio)tiofene	1	279	7,2	2,000	
n-BuLi in esano (2,5 M)	1		7,2		2,9
CuCl <sub>2</sub>	1	134	7,2	0,965	
Et <sub>2</sub> O anidro					20

Ad una soluzione di 2-bromo-3-(esiltio)tiofene (7,2 mmol) in etere etilico anidro (20 ml), sotto flusso di azoto e alla temperatura di -78°C (acetone e N<sub>2</sub> liquido), sono stati aggiunti in ~40 minuti 2,9 ml di n-BuLi (7,2 mmol). Dopo aver lasciato sotto agitazione la miscela per 2 ore, si è riportata la temperatura a -78°C e si è aggiunto CuCl<sub>2</sub> (7,2 mmol) anidro, lasciando reagire tutta notte: il sale è stato essiccato e messo sotto vuoto 24 ore prima dell'impiego.

La reazione è stata spenta con 50 ml di H<sub>2</sub>O e si sono eseguite estrazioni in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, con una soluzione al ~ 20% di NH<sub>3</sub> per complessare il rame ed

eliminarlo. Riunite le fasi organiche, il solvente è stato evaporato sotto pressione ridotta.

Il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica eluendo con percentuali crescenti di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in cicloesano (SiO<sub>2</sub>, cicloesano:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 90:10 v/v).

Di seguito vengono riportati rese e risultati dell'analisi <sup>1</sup>H-NMR relativi ai prodotti ottenuti:

- **3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitiofene [T2SHex]**

Resa = 64%, liquido oleoso giallo

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.36 (d, 2H, CH aromatico in posizione 5), 7.08 (d, 2H, CH aromatico in posizione 4), 2.77 (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>), 1.57-1.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.36–1.20 (m, 12H, CH<sub>2</sub> catena alifatica), 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub> catena alifatica).

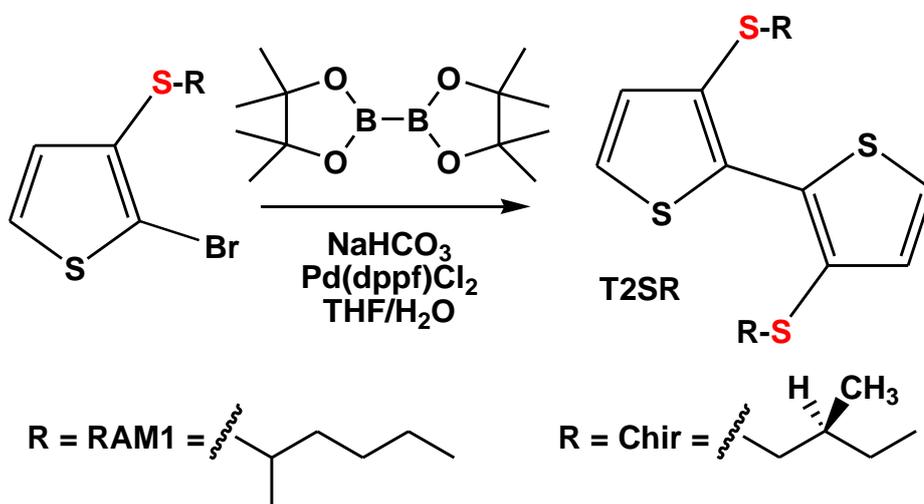
- **3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM2]**

Resa = 58%, liquido oleoso giallo

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.35 (d, 2H, CH aromatico in posizione 5), 7.08 (d, 2H, CH aromatico in posizione 4), 2.76 (d, 4H, S-CH<sub>2</sub>), 1.48-1.16 (m, 18H, CH/CH<sub>2</sub> catena alifatica e CH<sub>2</sub> della ramificazione), 0.88-0.79 (m, 12H, CH<sub>3</sub> catena alifatica e CH<sub>3</sub> della ramificazione).

### 3.3.2 Sintesi di T2SChir e T2SRAM1

La seguente reazione è stata utilizzata per la sintesi del 3,3'-bis-((S-2-metilbutil)tio)tiofene e del 3,3'-bis((1-metilpentil)tio)-2,2'-bitiofene.



Si riporta la procedura seguita per la sintesi del derivato otticamente attivo.

	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	V:V
2-bromo-3-((S-2-metilbutil)tio)tiofene	1	265	1,291	0,342	
bis(pinacolato)diboro	0,6	254	0,774	0,197	
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	5% mole	816	0,065	0,053	
NaHCO <sub>3</sub>	3	84	3,873	0,325	
THF:H <sub>2</sub> O					2:1

La miscela di 2-bromo-3-((S-2-metilbutil)tio)tiofene (1,291 mmol), bis(pinacolato)diboro (0,774 mmol), Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0,065 mmol) e NaHCO<sub>3</sub> (3,873 mmol) in THF/H<sub>2</sub>O (~3 ml, rapporto 2:1) è stata mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 95°C per 40 minuti.

Raffreddata la miscela a temperatura ambiente, si sono eseguite estrazioni con H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, recuperando il prodotto per evaporazione del solvente sotto pressione ridotta.

Il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>, cicloesano).

Di seguito vengono riportati rese e risultati dell'analisi  $^1\text{H-NMR}$  relativi ai prodotti ottenuti:

- **3,3'-bis-((S-2-metilbutil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SChir]**

Resa = 90%, liquido giallo

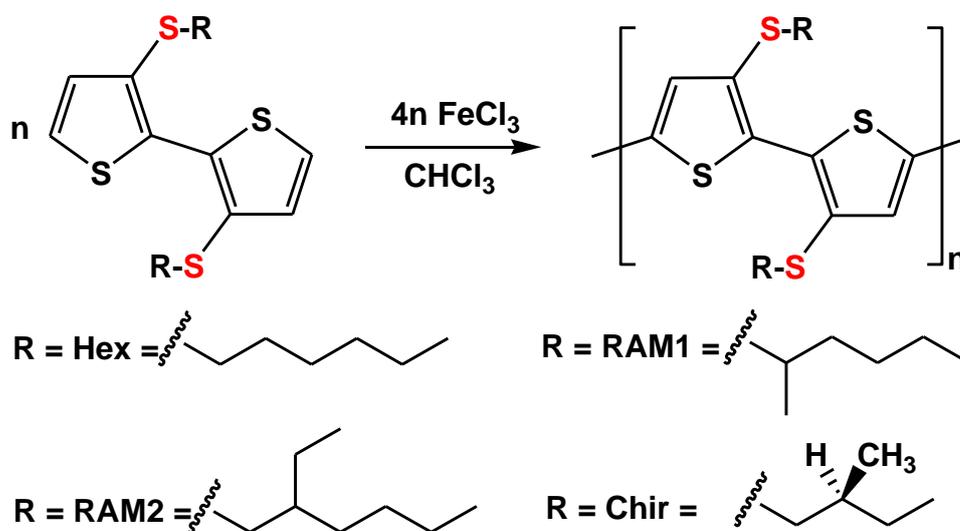
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.36 (d, 2H, CH aromatico in posizione 5), 7.08 (d, 2H, CH aromatico in posizione 4), 2.80 (dd, 2H,  $\text{H}_\alpha$  del S- $\text{CH}_2$ ), 2.60 (dd, 2H,  $\text{H}_\beta$  del S- $\text{CH}_2$ ), 1.52 (m, 2H, CH catena alifatica), 1.43 (m, 2H,  $\text{H}_\alpha$  del  $\text{CH}_2$  catena alifatica), 1.16 (m, 2H,  $\text{H}_\beta$  del  $\text{CH}_2$  catena alifatica), 0,92 (d, 6H,  $\text{CH}_3$  della ramificazione), 0.83 (t, 6H,  $\text{CH}_3$  catena alifatica).

- **3,3'-bis((1-metilpentil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM1]**

Resa = 84%, liquido oleoso giallo

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.36 (d, 2H, CH aromatico in posizione 5), 7.09 (d, 2H, CH aromatico in posizione 4), 3.10-3.01 (m, 2H, S-CH), 1.55-1.38 (m, 12H,  $\text{CH}_2$  catena alifatica), 1.18 (d, 6H,  $\text{CH}_3$  della ramificazione), 0.87-0.84 (m, 6H,  $\text{CH}_3$  catena alifatica).

#### 4. PREPARAZIONE DEI POLIMERI



Per semplicità si riporta la polimerizzazione del dimero metilpentilico in quanto è la stessa impiegata per gli altri:

	eq	PM (g/mol)	mmol	g	ml
3,3'-bis((1-metilpentil)tio)-2,2'-bitiofene	1	399	0,376	0,150	
FeCl <sub>3</sub>	4	162	1,504	0,244	
CHCl <sub>3</sub> anidro					15

Ad una sospensione di FeCl<sub>3</sub> (1,504 mmol) in cloroformio anidro (10 ml), sotto flusso di argon a temperatura ambiente, è stata aggiunta in ~ 20 minuti una soluzione di 3,3'-bis((1-metilpentil)tio)-2,2'-bitiofene (0,376 mmol in 5 ml).

La sospensione inizialmente violacea, dopo un paio di ore risultava nera con riflessi verde scuro. La miscela di reazione è rimasta sotto agitazione per ~ 20 ore.

Al termine si è aggiunto THF (50 ml) e la miscela di reazione è stata trasferita in imbuto separatore con 100 ml di CHCl<sub>3</sub> ed estratta con 100 ml di soluzione acida al 2% di HCl fino a rimozione completa del Fe<sup>2+</sup> (saggio indicatore con NH<sub>4</sub>SCN al 5% in H<sub>2</sub>O).

Infine, dopo aver effettuato lavaggi della fase organica con H<sub>2</sub>O distillata fino a neutralità, si è evaporato il solvente a pressione ridotta.

Il polimero grezzo è stato frazionato, lavando il film polimerico direttamente con CH<sub>3</sub>OH.

Di seguito vengono riportati rese e risultati dell'analisi <sup>1</sup>H-NMR relativi ai prodotti ottenuti:

- **Poli-3,3'-bis((1-metilpentil)tio)-2,2'-bitiofene [PoISRAM1]**

Resa = 96%, solido viola/rosso scuro

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 6.98 (H aromatico in posizione 4), 3.38-3.26 (S-CH), 1.67-1.06 (CH<sub>2</sub> catena alifatica e CH<sub>3</sub> della ramificazione), 1.02-0.78 (CH<sub>3</sub> catena alifatica).

- **Poli-3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitiofene [PoISHex]**

Resa = 97%, pastoso marrone/arancio scuro

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 6.91 (CH aromatico in posizione 4), 2.92-2.72 (S-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.1 (CH<sub>2</sub> catena alifatica), 0.94-0.76 (CH<sub>3</sub> catena alifatica).

- **Poli-3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitiofene [PoISRAM2]**

Resa = 98%, solido viola/rosso scuro

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 6.98 (CH aromatico in posizione 4), 2.92-2.70 (S-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.56 (CH catena alifatica), 1.50-0.96 (CH<sub>2</sub> catena alifatica e CH<sub>2</sub> della ramificazione), 0.92-0.66 (CH<sub>3</sub> catena alifatica e CH<sub>3</sub> della ramificazione).

- **Poli-3,3'-bis-((S-2-metilbutil)tio)-2,2'-bitiofene [PoISChir]**

Resa = 97%, pastoso rosso/arancio scuro

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 6.98 (CH aromatico in posizione 4), 2.90-2.60 (S-CH<sub>2</sub>), 1.54-1.44 (CH catena alifatica), 1.44-1.04 (CH<sub>2</sub> catena alifatica), 1.02-0.92 (CH<sub>3</sub> della ramificazione), 0.92-0.80 (CH<sub>3</sub> catena alifatica).

## **5. REALIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE**

### **5.1. 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).

Partendo da vetrini di dimensioni di 2,5 x 2,5 cm sulla cui superficie è depositato uno strato uniforme di ITO, tramite l'uso di scotch si protegge un'area di 1.5 x 1.0 cm e si tratta con una soluzione di HCl 10% a 60°C per 15 minuti, al fine di rimuovere l'ITO in eccesso e fare il cosiddetto etching.

Rimosso lo scotch, si sciacquano i vetrini prima con H<sub>2</sub>O poi con alcol isopropilico e si asciugano delicatamente con un flusso d'azoto.

### **5.2. Deposizione del film di PEDOT:PSS**

La soluzione commerciale di PEDOT:PSS in acqua viene diluita 1:1 con alcol isopropilico e lasciata per 15 minuti al sonicatore, per favorire la completa miscelazione. Il PEDOT:PSS viene poi steso sulla cella tramite l'ausilio del DoctorBlade, un dispositivo costituito da una lama regolabile, la cui distanza dal vetrino è calibrabile mediante due manopole, permettendo la realizzazione di strati nanometrici.

Una volta steso il film ed evaporato il solvente, si procede con un primo trattamento termico sottovuoto in pistola termica a 120°C per 2 ore.

### **5.3. Realizzazione dello strato fotoattivo**

Sono state preparate 4 blend, miscelando ciascun polimero sintetizzato con un polimero accettore, ovvero PCBM:

- ✓ PolSHex (5 mg), PCBM (5 mg), o-diclorobenzene (1 ml)
- ✓ PolSRAM1 (5 mg), PCBM (5 mg), o-diclorobenzene (1 ml)
- ✓ PolSRAM2 (5 mg), PCBM (5 mg), o-diclorobenzene (1 ml)
- ✓ PolSChir (5 mg), PCBM (5 mg), o-diclorobenzene (1 ml)

Con PoISRAM1, al fine di ottimizzare il dispositivo, si sono eseguite ulteriori prove variando il solvente e il rapporto materiale donatore/acettore:

- ✓ PoISRAM1 (5mg), PCBM (5mg), toluene (1 ml)
- ✓ PoISRAM1 (5mg), PCBM (5mg), diclorometano (1 ml)
- ✓ PoISRAM1 (5mg), PCBM (10 mg), diclorometano (1 ml)

Come cella di riferimento si è preparata una blend P3HT/PCBM in rapporto 1:1 e o-diclorobenzene come solvente.

Le blend sono state deposte tramite DoctorBlade ed è stato eseguito un trattamento termico a 120°C sotto vuoto in pistola termica per 30 minuti, per consentire il conseguimento di un migliore ordine strutturale dei film.

#### **5.4. 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 circa 100 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 ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  mbar).

Dopo aver protetto con scotch la parte della cella su cui non si vuole depositare l'alluminio, la si inserisce all'interno dell'evaporatore e seguendo le procedure standard si fa evaporare il metallo. 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.

#### **5.5. Studio delle performances delle celle**

Le celle fotovoltaiche vengono illuminate con Solar Simulator, un dispositivo che fornisce l'illuminazione paragonabile alla luce naturale del sole.

Lo studio delle performances delle celle viene effettuato con un multimetro Keithley 2400: con esso si misura per prima cosa l'effetto fotoelettrico, a seguire si effettuano prove al buio (diodo) invertendo l'ordine dei cavi; lo studio del comportamento come diodo evidenzia i punti di conduzione della cella (assenza dell'effetto fotoelettrico).