

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi e caratterizzazione di nuovi politiofeni
water-soluble per applicazioni fotovoltaiche**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Roberto Guidara

RELATORE

Prof. Massimiliano Lanzi

CORRELATORE

Dott.ssa Martina Marinelli

Sessione III

Anno Accademico 2017-2018

ABSTRACT

A water-soluble poly(3-alkylthiophene), incorporating imidazolium groups at the end of the side chains, has been synthesized using a post-polymerization functionalization procedure on a ω -bromine substituted polyalkylthiophene. The high solubility of the obtained polymer in alcohols and water allowed for the preparation of “green” bulk heterojunction (BHJ) solar cells which reached a power conversion efficiency of 4.88% when PCBM was used as electron-acceptor material.

Un nuovo polialchiltiofene funzionalizzato con un gruppo imidazolio al termine della catena laterale esametilenica è stato ottenuto tramite post-funzionalizzazione di un polimero precursore solubile. Il polimero ottenuto è risultato ben solubile in solventi polari quali acqua ed alcoli ed ha consentito l’ottenimento di una efficienza di fotoconversione del 4.88% quando impiegato come strato attivo in celle fotovoltaiche con architettura BHJ in blend con il PCBM.

INDICE

INTRODUZIONE.....	1
1. POLIMERI CONDUTTORI π – CONIUGATI	1
1.1 PROPRIETÀ ELETTRICHE.....	2
1.2 DROGAGGIO	3
2. POLITIOFENI	5
2.1 SOLVATOCROMISMO E TERMOCROMISMO	7
2.2 METODI DI SINTESI.....	9
2.2.1 SINTESI NON – REGIOSPECIFICHE	9
2.2.2 SINTESI REGIOSPECIFICHE.....	11
3. APPLICAZIONI	14
3.1 CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE	14
3.1.1 MORFOLOGIE DELLE CELLE SOLARI ORGANICHE	15
3.2 POLIMERI “WATER–SOLUBLE” PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE	18
3.3 ALTRE APPLICAZIONI.....	19
3.3.1 BATTERIE RICARICABILI AD ALTA POTENZA.....	19
3.3.2 DISPOSITIVI ELETTRONICI.....	20
ANALISI E DISCUSSIONE RISULTATI.....	23
1. SCOPO DELLA TESI	23
2. SINTESI	24
2.1 CARATTERIZZAZIONE $^1\text{H-NMR}$	26
2.2 CARATTERIZZAZIONE FT-IR.....	28
2.3 CARATTERIZZAZIONE UV-Vis	31
3. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE	34
4. CONCLUSIONI.....	37
PARTE SPERIMENTALE.....	38
1. SINTESI DEL 3-[2-(METOSSIMETOSSIETOSI)ETIL]TIOFENE (T2OR).....	38
2. POLIMERIZZAZIONE OSSIDATIVA MEDIANTE FeCl_3 DEL T2OR.....	39
3. SINTESI DEL 3-[2-(METOSSIMETOSSIETOSI)ETIL]-2,5-DIBROMO-TIOFENE (2,5-BT2OR)	40

4. POLIMERIZZAZIONE “GRIM” DEL 2,5-BT2OR	40
5. SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE (T6Br) DAL 3-[6-(4-METOSSIFENOSI)ESIL]TIOFENE (T6P).....	41
6. POLIMERIZZAZIONE IN MISCELA DEL T6Br MEDIANTE FeCl ₃	42
7. POST-FUNZIONALIZZAZIONE DEL PT6Br CON 1-METILIMIDAZOLO	43
8. REALIZZAZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA.....	44
STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	47
BIBLIOGRAFIA.....	48

INTRODUZIONE

1. POLIMERI CONDUTTORI π – CONIUGATI

I materiali polimerici sono generalmente noti per le loro proprietà isolanti, ma una particolare classe di polimeri ha trovato, negli ultimi anni, un'ampia applicazione come materiali semiconduttori. La caratteristica principale di questi polimeri è la presenza di un'estesa coniugazione, ovvero l'alternanza di legami singoli e doppi sulla catena principale, che genera e promuove la delocalizzazione elettronica fondamentale per la conducibilità del materiale. ^[1]

I primi studi su questi materiali furono effettuati da Natta che, nel 1958, sintetizzò il trans – poliacetilene (PA). Le proprietà conduttrici di questo polimero furono tuttavia scoperte nel 1977 da Heeger, Mc Diarmid e Shirakawa, i quali ottennero un PA elettricamente conduttivo in seguito a drogaggio per esposizione a vapori di alogenuri o pentafluoruro di arsenico.

I principali polimeri coniugati, definiti Intrinsically Conductive Polymers (ICPs), sono riportati in Figura 1.

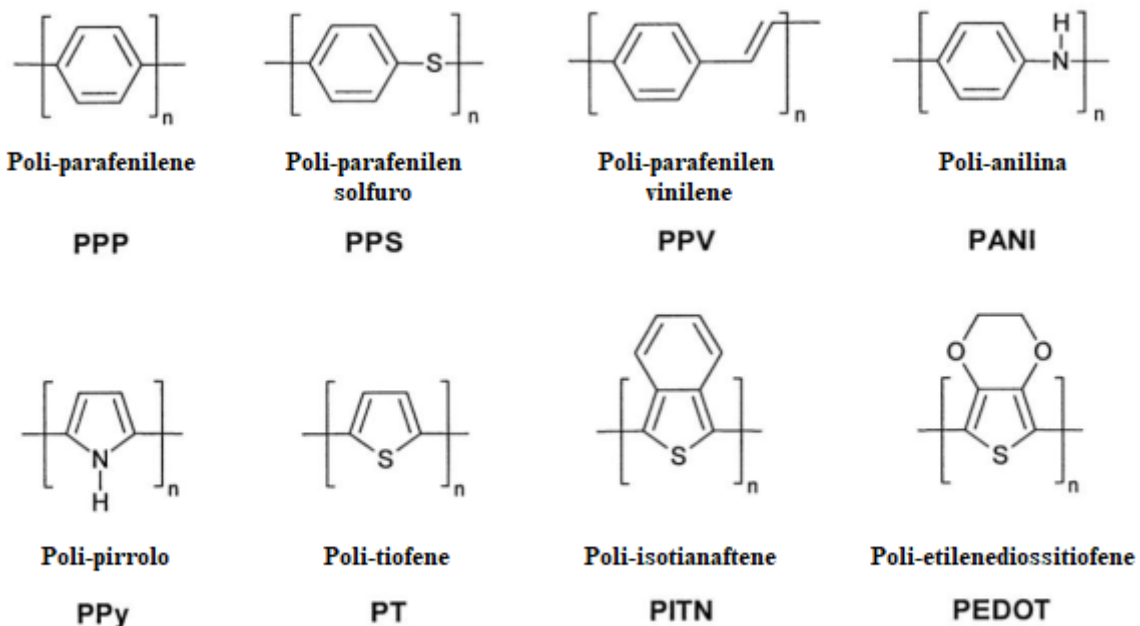


Figura 1 Principali esempi di ICPs.

Questi polimeri sono caratterizzati da uno scheletro composto da legami σ ed un sistema di orbitali p ad esso ortogonali, che danno origine a legami π coniugati lungo tutta la catena. Sebbene i polimeri coniugati possano assumere qualsiasi conformazione, presentando libera rotazione attorno ai legami C-C della catena polimerica, la conformazione più favorita risulta essere quella planare in quanto consente una migliore sovrapposizione degli orbitali p dei singoli anelli e quindi un aumento della coniugazione.

1.1 PROPRIETÀ ELETTRICHE

La conducibilità elettrica dei polimeri coniugati è determinata dalla presenza degli elettroni π ed è influenzata dalla quantità di energia, detta “Energy Gap” (E_g), che separa gli orbitali π da quelli π^* . Essa diminuisce all’aumentare della lunghezza di coniugazione in accordo con il “modello a bande di energia” (Fig. 2):

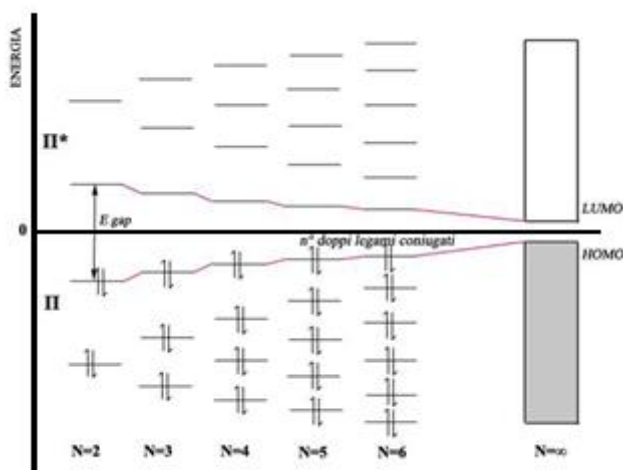


Figura 2 Modello a bande di energia.

Un elevato numero di doppi legami coniugati determina la generazione di una banda, ovvero un insieme pressoché continuo di livelli elettronici quasi isoenergetici tra loro; i livelli energetici di legame (π) danno origine alla banda di valenza (VB) mentre quelli di antilegame (π^*) alla banda di conduzione (CB).

I materiali conduttori possiedono elevata conducibilità poichè l' E_g è praticamente nullo e si ha un'unica banda parzialmente occupata. Negli isolanti, dove si ha una banda parzialmente o completamente piena (VB) e una completamente vuota (CB), normalmente non si riesce a promuovere elettroni dall'una all'altra in quantità sufficiente per avere conducibilità accettabili, essendo l' E_g pari a 2,5 eV o superiore. I polimeri coniugati neutri, tranne il poliacetilene (PA), presentano di norma un E_g superiore a 2,5 eV e risultano pertanto materiali isolanti. I semiconduttori presentano un E_g non molto ampio, spesso dell'ordine di 1 eV, e la promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione può avvenire per semplice riscaldamento (eccitazione termica), irradiando con luce UV (fotoeccitazione) o per drogaggio (con As o Ga nel caso di silicio o germanio).

Poiché la conducibilità è determinata dalla promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione e dalla libertà di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico, è necessario dunque ridurre la distanza tra gli orbitali di valenza e quelli di conduzione.

1.2 DROGAGGIO

La conducibilità dei polimeri può essere favorita, come già affermato, tramite tecniche di fotoeccitazione, eccitazione termica e drogaggio.

Il drogaggio, una delle tecniche maggiormente utilizzate, consiste in processi di ossidazione o riduzione del polimero neutro mediante, rispettivamente, specie elettrone – accettrici (drogaggio di tipo p) o elettrone – donatrici (drogaggio di tipo n).^[2]

Il drogaggio p avviene quando una specie elettrone – accettrice sottrae al polimero elettroni π , generando radical – cationi o polaroni che possono poi interagire tra loro formando dicationi o bipolaroni. Le principali specie elettrone – accettrici sono gli acidi di Lewis ($AlCl_3$, $FeCl_3$, ecc.), gli acidi protonici forti e gli alogeni.

Il drogaggio n, invece, avviene quando una specie elettrone – donatrice dona al polimero un elettrone π , generando un radical – anione o polarone che potrà successivamente formare bipolaroni. Le principali specie elettrone – donatrici sono i metalli alcalini in fase gassosa (Na, K) e NH_3 liquida.

La conducibilità elettrica è dovuta al movimento di polaroni e bipolaroni lungo la catena mediante riassetamento dei doppi legami sotto l'azione di un campo elettrico. Tali cariche possono essere neutralizzate mediante controioni, stabilizzando il polimero.

Il drogaggio comporta una deformazione strutturale delocalizzata sul polimero con conseguente destabilizzazione dell'orbitale di legame (HOMO) che, diventando un orbitale di non legame, presenta maggiore energia e si colloca all'interno dell'energy gap, aumentando così la conducibilità elettrica dei polimeri coniugati (Fig. 3).

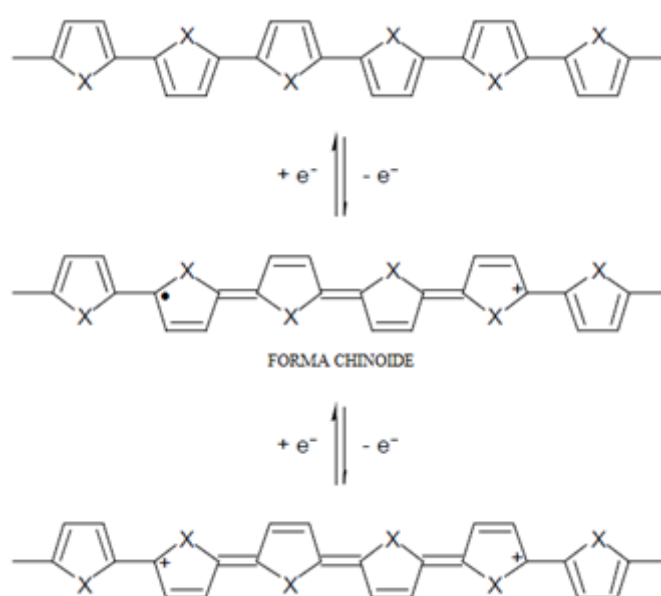


Figura 3 Drogaggio di tipo p del politiofene.

Nel caso dei polimeri coniugati derivanti da anelli aromatici, è interessante osservare l'esistenza di due forme mesomeriche energeticamente non equivalenti (aromatica e chinoide). La forma chinoide porta ad un aumento della planarità, favorendo così il trasporto di carica intracatena e rendendo più elevata la conducibilità, grazie al band gap più basso.

I legami singoli tra i cicli aromatici della catena polimerica, in seguito a rotazione, possono però causare un'interruzione della coplanarità del sistema e ciò può diventare importante nel caso della presenza di anelli aromatici sostituiti. Inoltre, anche la presenza di doppietti liberi di eteroatomi, di gruppi elettron – donatori e accettori può abbassare l'energy gap, andando a modificare i livelli HOMO e LUMO del sistema π coniugato.

La conducibilità dei polimeri coniugati è quindi influenzata da molti fattori ^[3], quali (Fig. 4):

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

e quindi, al momento di scegliere il sistema polimerico più adatto per una determinata applicazione (cella fotovoltaica, LED, sensore chimico o biochimico, device elettrocromico, ecc.) bisognerà tenere in considerazione ciascuno di essi.

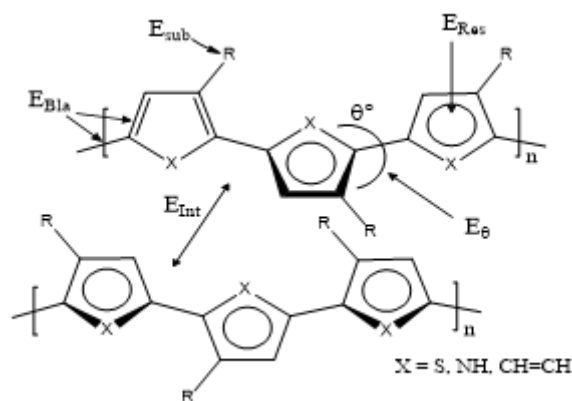


Figura 4 Fattori che influenzano la conducibilità.

2. POLITIOFENI

Il politiofene è il polieterociclo aromatico più studiato grazie a proprietà quali l'elevata conducibilità elettrica specifica, quando drogato, ($10\text{-}10^2$ S/cm), l'elevata stabilità dovuta all'alto potenziale redox ($E^0 = 0,70$ V), la resistenza al calore ed i bassi costi di sintesi che lo rendono particolarmente promettente dal punto di vista applicativo.

Tuttavia, a causa del forte impaccamento tra le catene, il politiofene non risulta essere processabile in quanto insolubile ed infusibile. È pertanto necessaria la funzionalizzazione mediante inserimento di opportuni sostituenti in posizione 3, che rendono il materiale solubile

e fusibile, senza compromettere la coniugazione π responsabile delle proprietà elettriche ed ottiche. [4]

L'inserimento di catene alchiliche lunghe e flessibili che fungono da plastificante interno, portano all'ottenimento di poli[(3-alchil)tiofeni] (P3AT) e determinano una buona solubilità già con una catena alchilica costituita da 4 atomi di carbonio. La funzionalizzazione con queste catene determina inoltre la comparsa di nuovi effetti, come quello termocromico, solvatocromico e di riduzione dei β -linkages (favorendo l'accoppiamento tra le posizioni α delle unità ripetitive) e di nuovi parametri da tenere in considerazione, come l'estensione della coniugazione e la regioregolarità.

La funzionalizzazione dell'anello tiofenico determina infatti una precisa regioisomeria causando la formazione di tre isomeri costituzionali (Fig. 5), in quanto le due posizioni α non sono più equivalenti ai fini della polimerizzazione:

- testa – testa (HH);
- coda – coda (TT);
- testa – coda (HT).

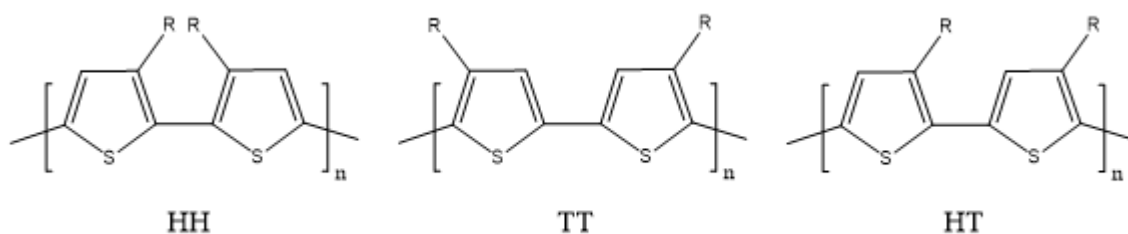


Figura 5 Isomeri configurazionali del poli[(3-alchil)tiofeni].

Gli accoppiamenti HH e TT, per motivi sterici, ostacolano la libera rotazione degli anelli tiofenici attorno ai legami C-C, generando deviazioni dalla coplanarità con conseguente perdita di coniugazione a discapito delle proprietà elettriche ed elettroniche del materiale.

Un polimero contenente esclusivamente accoppiamenti HT avrà, invece, un maggiore ordine conformazionale e una maggiore planarità, in quanto è permessa la libera rotazione attorno ai legami C-C ed un maggiore ordine a lungo raggio, ovvero una maggiore cristallinità (Fig. 6).

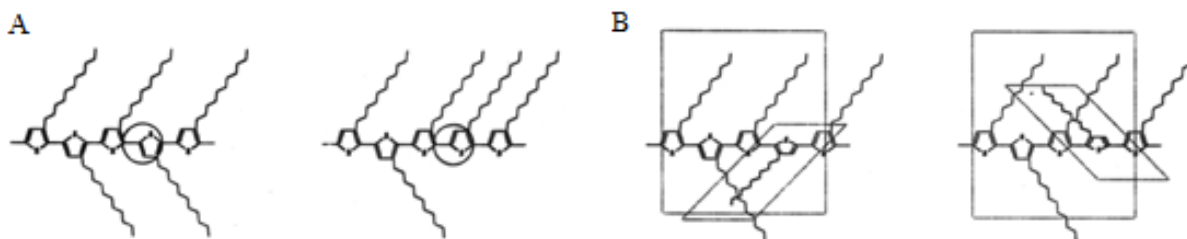


Figura 6 Accoppiamento HT (A) e accoppiamento HH o TT (B).

2.1 SOLVATOCROMISMO E TERMOCROMISMO

I polialchiltiofeni presentano interessanti fenomeni connessi alla loro conformazione, sia in stato solido che in soluzione, osservabili mediante prove di solvatocromismo e termocromismo.

Il solvatocromismo consiste nella variazione di colore di un polimero coniugato a causa di una variazione del tipo di solvente e si osserva quando ad una soluzione polimerica viene aggiunto un non-solvente. L'aggiunta comporta la desolvatazione delle catene polimeriche che, assumendo conformazioni più ordinate e planari, quindi a minore energia interna (Fig. 7), variano il colore della soluzione. Mediante misure di spettroscopia UV-Visibile di varie miscele solvente/non solvente di polimero, è possibile osservare che la struttura predominante in solo solvente è quella disordinata, mentre è coplanare ordinata in una miscela ricca di non solvente. All'aumentare della quantità di non solvente, dunque, si ha un aumento della riorganizzazione delle catene che comporta un minore energy gap, ovvero una maggiore lunghezza di coniugazione, causando un "red - shift" verso lunghezze d'onda maggiori.

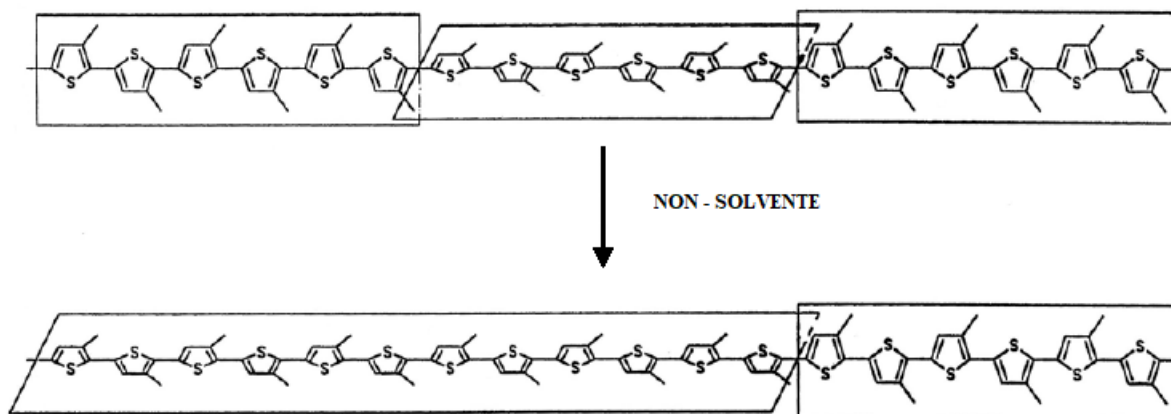


Figura 7 Cambiamento della conformazione per effetto di un non – solvente.

Il termocromismo consiste invece nella variazione di colore del polimero neutro allo stato solido a causa di variazioni di temperatura. Aumentando la temperatura si ha il passaggio da una conformazione di catena principale ordinata e planare ad una parzialmente ruotata, quindi distorta, avente una minore lunghezza media di coniugazione anche dovuta ad un aumentato disordine delle catene laterali.

I politiofeni variano perciò la propria colorazione in seguito a modificazioni conformazionali dovute all'aggiunta di non solvente o ad abbassamenti di temperatura poiché la differenza di energia tra gli orbitali π - π^* , responsabili delle transizioni elettroniche nello spettro visibile, risulta inversamente proporzionale all'estensione della coniugazione, che è strettamente correlata al grado di ordine del polimero.

2.2 METODI DI SINTESI

I politiofeni sono ottenuti a partire da monomeri o oligomeri tiofenici funzionalizzati in posizione β con catene laterali flessibili in modo tale da favorire l'accoppiamento in posizione α tra le unità ripetitive ed ottenere un polimero solubile. La sintesi può essere effettuata per via elettrochimica o chimica ed è possibile distinguere sintesi non – regiospecifiche e regiospecifiche.

2.2.1 SINTESI NON – REGIOSPECIFICHE

- Sintesi elettrochimica

La sintesi elettrochimica può essere utilizzata sia per tiofeni non sostituiti che β -sostituiti. Tramite questa sintesi è possibile realizzare una polimerizzazione catodica, non conveniente in quanto si ottiene un polimero neutro e di spessore minimo, oppure anodica, più utilizzata poiché permette di ottenere un polimero drogato dallo spessore modulabile. ^[5]

La polimerizzazione anodica prevede l'ossidazione del monomero da parte di un elettrodo polarizzato (Pt, Au o ITO) con formazione di un radical – catione, seguita da coupling tra due radicali per formare un dimero dicationico che, per perdita di due protoni e riaromatizzazione, viene convertito in dimero (Fig. 8). Il polimero finale si deposita sulla superficie dell'elettrodo in forma ossidata conduttiva.

I solventi impiegati devono essere anidri, aprotici e poco nucleofili, con alta costante dielettrica e stabili ai potenziali impiegati, come nitrometano (CH_3NO_2) ed acetonitrile (CH_3CN); l'elettrolita utilizzato può essere il tetrafluoroborato di sodio (NaBF_4) o il perclorato di litio (LiClO_4). Gli svantaggi di questo metodo sono l'ottenimento di scarsa regioregolarità, le basse rese ed i ridotti pesi molecolari. Tale metodo di sintesi fu impiegato da Sato per ottenere i primi P3AT solubili, utilizzando catene alchiliche di differente lunghezza (esile, ottile, dodecile, ottadecile, eicosile). ^[6]

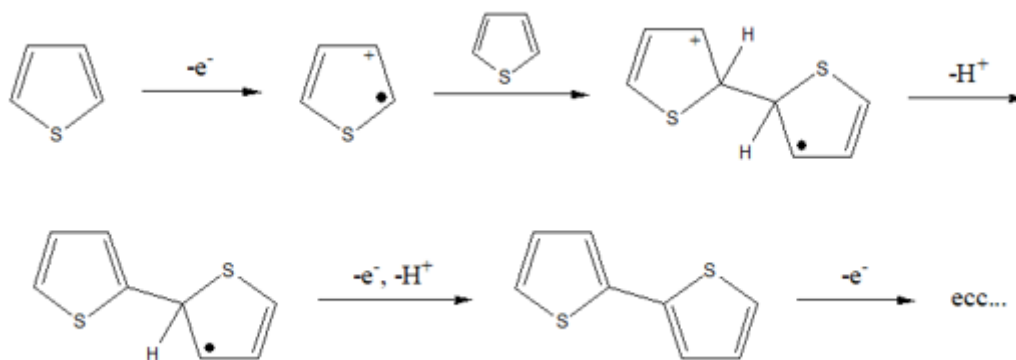


Figura 8 Sintesi elettrochimica del politiofene.

- Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico (FeCl_3)

Gli anelli tiofenici sono ossidati con FeCl_3 in solventi anidri in cui esso risulti insolubile (CCl_4 , CHCl_3), affinché vengano mantenute attive le lacune di coordinazione (Fig. 9).^[7]

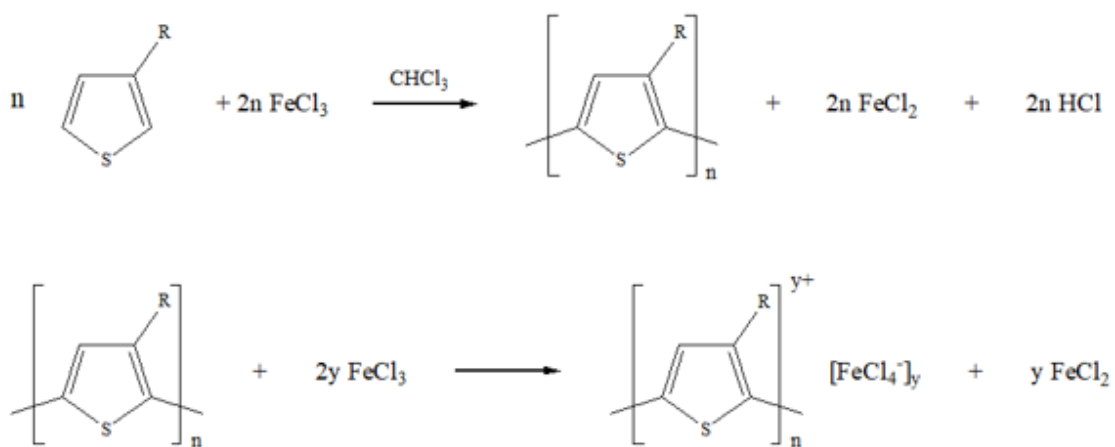


Figura 9 Polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 .

Si utilizza un forte eccesso di FeCl_3 (4 volte le moli del monomero), per ottenere il polimero ossidato e reagire con l' HCl liberato durante la reazione (dando HFeCl_4), e si lavora in atmosfera inerte in quanto l'ossigeno dell'aria potrebbe interferire col meccanismo radical – cationico della polimerizzazione.

Questo metodo fornisce il polimero direttamente nella sua forma maggiormente elettroconduttrice ed inoltre garantisce buone rese e pesi molecolari elevati. Tuttavia, nel caso dei comuni poli(3-alciltiofeni), la regioregolarità del polimero finale è sempre attorno al 75%.
[7]

È il metodo più adatto per un impiego industriale in quanto semplice ed economico, essendo i costi bassi ed il reagente non tossico.

- Sintesi dealogenativa [8]

La sintesi dealogenativa è una policondensazione che utilizza complessi di Ni(0), quali il complesso con il cicloottadiene (cod), come agenti dealogenanti (Fig. 10). Permette di ottenere facilmente polimeri con buona resa e buoni pesi molecolari a partire da 2,5-dialogeno tiofeni (generalmente dibromo): nel caso si parta da 3-alciltiofeni il polimero che si ottiene è regiorandom.

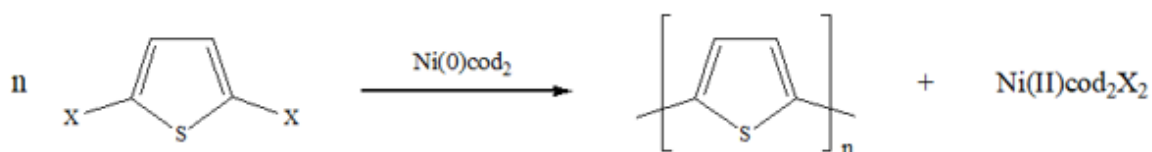


Figura 10 Polimerizzazione dealogenativa.

2.2.2 SINTESI REGIOSPECIFICHE

Esistono tre tipi di polimerizzazione regiospecifica:

- metodo McCullough;
- metodo Rieke – Chen;
- metodo GRIM (Grignard Metathesis Reaction).

Tramite questi tipi di sintesi è possibile ottenere polimeri sostituiti altamente regioregolari, contenenti quasi il 100% di accoppiamenti di tipo HT.

- Metodo McCullough ^[9]

La prima sintesi di poli[(3-alcil)tiofeni] regioregolari fu ottenuta nel 1993 da McCullough a partire dal monomero 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene, successivamente polimerizzato in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl₂].

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

Si ottengono polimeri in alte rese ed elevata regioregolarità HT (93-99%) ma l'impiego di questa sintesi, tuttavia, è limitato perché per ottenere l'assoluta regioregolarità del polimero si devono mantenere temperature molto basse.

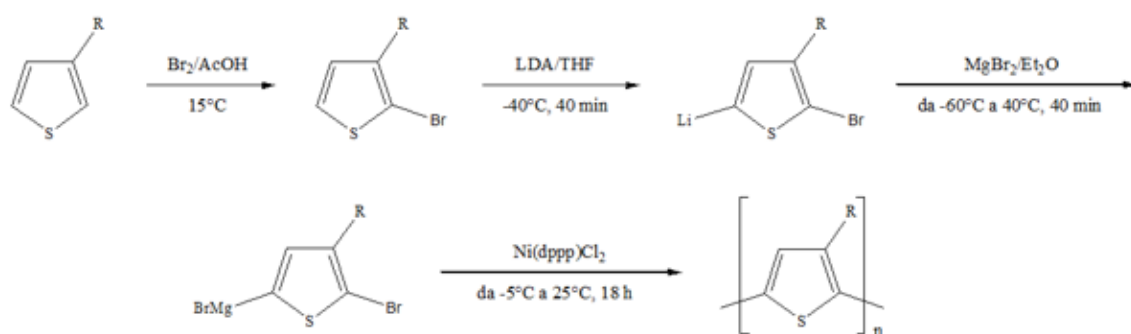


Figura 11 Polimerizzazione mediante metodo di McCullough.

- Metodo Rieke – Chen ^[10]

Il metodo prevede la sintesi del monomero 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene per ossidazione selettiva del 2,5-dibromo-3-alciltiofene con una forma estremamente reattiva di zinco. La polimerizzazione avviene a basse temperature e mediante l'aggiunta di quantità catalitiche di un complesso di nickel o palladio (Fig. 12), ottenendo polimeri aventi rese e regiochimica simili a quelle del metodo McCullough.

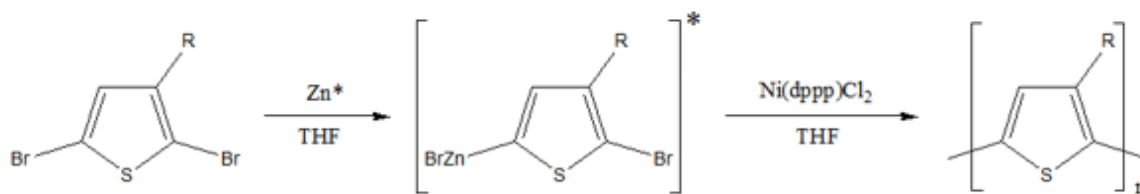


Figura 12 Polimerizzazione mediante metodo Rieke – Chen.

- Metodo GRIM (Grignard Metathesis Reaction) ^[11]

Questo metodo è una variante più recente del metodo McCullough.

Il monomero 2,5-dibromo-3-alkiltiofene viene trattato con un equivalente di un reagente di Grignard, alchilico o vinilico, dando luogo ad una reazione di scambio tra l'organometallo e il bromo. Viene quindi aggiunto $Ni(dppp)Cl_2$ in quantità catalitiche, in modo da ottenere un polimero con accoppiamenti HT superiori al 95% (Fig. 13).

Il metodo GRIM, a differenza degli altri, ha il vantaggio di non operare a basse temperature, garantendo una polimerizzazione facile, veloce e conveniente.

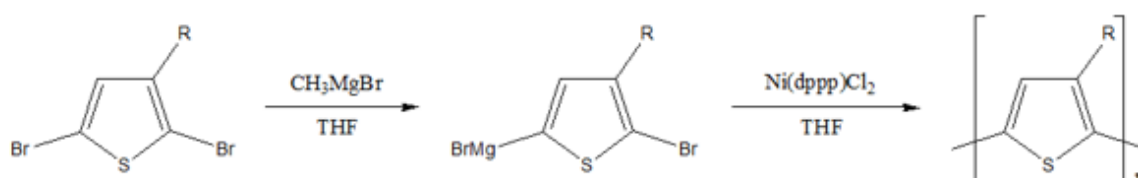


Figura 13 Polimerizzazione mediante metodo GRIM.

3. APPLICAZIONI

La disponibilità di risorse su cui si basa il fabbisogno energetico attuale, quali i combustibili fossili, sta diminuendo senza sosta rendendo necessario focalizzarsi sulla ricerca di fonti di energia alternative e rinnovabili. Una valida alternativa risulta essere l'energia solare, tramite la quale è possibile generare energia elettrica mediante celle fotovoltaiche. Tuttavia, le celle al silicio (inorganiche) attualmente utilizzate comportano elevati costi di produzione, acquisto ed installazione. L'impiego di celle organiche, costituite da polimeri conduttori π -coniugati, porterebbe ad un deciso risparmio economico grazie a metodi di lavorazione più semplici e produzioni su larga scala a bassi costi. Tali celle sono, inoltre, più leggere e flessibili.

3.1 CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

Il funzionamento delle celle fotovoltaiche si basa sull'effetto fotovoltaico, secondo cui un fotone assorbito da un materiale semiconduttore promuove la transizione di un elettrone dalla banda di valenza, con conseguente formazione di una lacuna in essa, a quella di conduzione. Nel caso di celle fotovoltaiche organiche (Organic Photovoltaic Cells, OPVs), quando il polimero coniugato viene colpito dai fotoni, gli elettroni passano dalla banda di valenza (HOMO) alla banda di conduzione (LUMO) generando degli eccitoni, ovvero coppie elettrone – lacuna che diffondono all'interno del polimero donatore fino ad arrivare al materiale accettore, ove si separano: gli elettroni diffondono attraverso quest'ultimo fino al catodo, mentre le lacune attraverso il donatore diffondono verso l'anodo. La transizione tra le bande avviene solo se l'elettrone riceve un'energia minima uguale all'energy gap del materiale (Fig. 14). Caratteristica peculiare dei polimeri coniugati è l'“hopping”, ovvero il passaggio di cariche intercatena, il quale ne incrementa la conducibilità.

Le celle fotovoltaiche organiche sono realizzate principalmente con polimeri π -coniugati, trovando nei P3ATs, in particolare il poli[(3-esil)tiofene] (P3HT), ottimi candidati all'impiego date le loro buone proprietà ottiche e di trasporto di carica. ^[12]

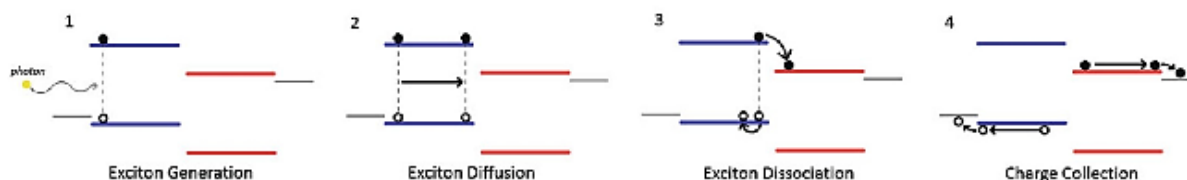


Figura 14 Meccanismo di migrazione all'interfaccia donatore – accettore.

3.1.1 MORFOLOGIE DELLE CELLE SOLARI ORGANICHE

- Single Layer OPV

Costituite da uno strato polimerico compreso tra due elettrodi, uno composto da uno strato di ITO (ossidi di indio e stagno) e l'altro da Al, Mg o Ca (Fig. 15), presentano lo svantaggio di una scarsa efficienza di separazione degli eccitoni generati, con forte ricombinazione di elettroni e lacune prima di arrivare agli elettrodi.

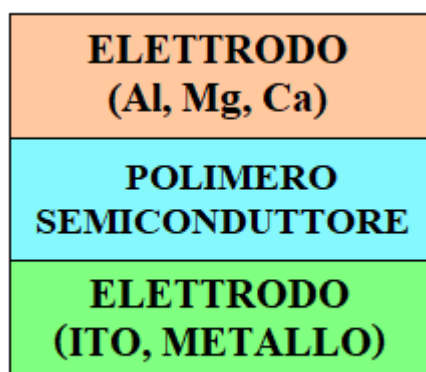


Figura 15 Schema di una cella Single Layer OPV.

- Bilayer OPV

Per ovviare alla scarsa efficienza delle Single Layer OPV sono state sviluppate delle celle con un multistrato organico. Queste celle sono costituite da due elettrodi che racchiudono due strati organici, di materiale elettron – donatore e accettore (Fig. 16). La differenza di affinità elettronica ed energia di ionizzazione tra i due strati genera all'interfaccia una forza elettrostatica che dissocia gli eccitoni. Tuttavia, questi dispositivi sono limitati dalla ridotta

velocità di diffusione degli eccitoni all'interfaccia tra gli strati organici a causa della limitata area superficiale.

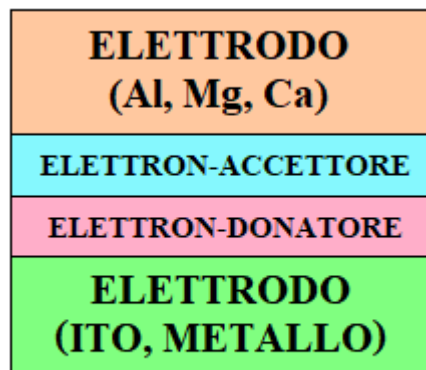


Figura 16 Schema di una cella Bilayer OPV.

- Bulk heterojunction

In questo tipo di celle, per limitare il problema di diffusione della morfologia Bilayer, le specie elettrone – donatore ed elettrone – accettore vengono miscelate assieme per creare una blend fisica polimerica (Fig. 17). La giunzione p-n tra donatore (p) ed accettore (n) non avviene all'interfaccia bensì in bulk, cioè all'interno dello strato fotoattivo. Il materiale donatore è un polimero π -coniugato solubile, solitamente il P3HT per le ottime proprietà conduttrici, mentre il materiale accettore è il fenil-C₆₁-acido-butirrico-metil-estere (PCBM). La blend polimerica viene depositata tra due elettrodi (ITO e Al) e, per aumentare il cammino medio delle cariche, l'elettrodo di ITO viene rivestito di un trasportatore di cariche, il PEDOT:PSS [poli(3,4-etilene-diossiofene):polistirene-solfonato], che attira a sé le lacune, mentre gli elettroni vengono attirati dal PCBM, miscelato al polimero fotoattivo.

In queste celle viene ridotta la distanza di diffusione dell'eccitone all'interfaccia, in modo da incrementare la fotogenerazione e pertanto l'efficienza del dispositivo. ^[13]

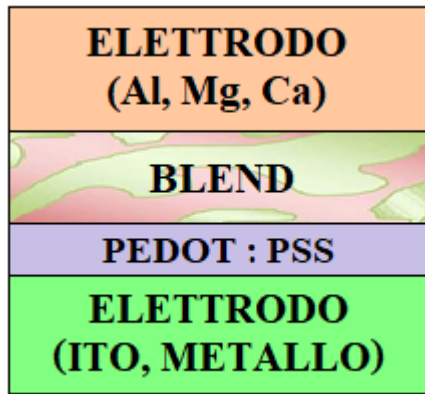


Figura 17 Schema di una cella bulk heterojunction.

- Multijunction

Essendo l'efficienza delle celle bulk heterojunction limitata dalla presenza di un solo materiale donatore ed un solo materiale accettore, è possibile aumentarla preparando celle con più di una coppia di donatori e accettori, ponendo quindi più celle bulk heterojunction in serie che dovranno assorbire lunghezze d'onda differenti (Fig. 18).

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

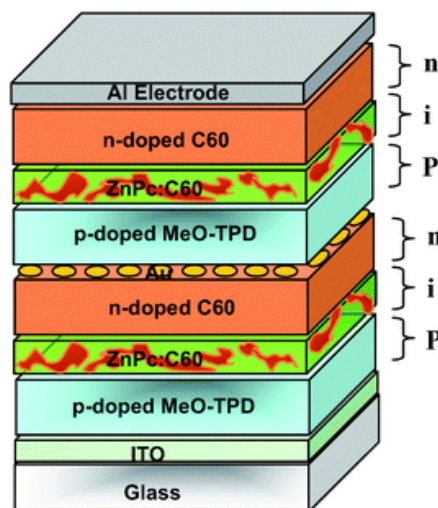


Figura 18 Schema di una cella Multijunction.

3.2 POLIMERI “WATER-SOLUBLE” PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE

Negli ultimi anni hanno attirato molta attenzione i polimeri coniugati “water – soluble” (WSCPs) grazie alle loro eccellenti proprietà intrinseche optoelettroniche ed alla loro solubilità. ^[14] I WSCPs sono costituiti da due componenti chiave: una catena principale π – coniugata e catene laterali polari e/o ioniche, contenenti gruppi amminici, fosfato, carbossilici e sulfonici (Fig. 19). Mentre lo scheletro π – coniugato determina le proprietà optoelettroniche, quali assorbimento, emissione ed il trasporto di carica, le catene laterali ne aumentano la solubilità in solventi altamente polari. Tali caratteristiche li rendono particolarmente utili per applicazioni in dispositivi organici optoelettronici, quali componenti fotoattivi nelle celle fotovoltaiche organiche. ^[15] Per esempio, la loro solubilità in acqua/alcol permette la realizzazione di celle solari mediante processi “environmentally friendly” e la deposizione in soluzione acquosa dei differenti strati delle celle “multilayer” da solventi ortogonali (Fig. 20). ^[16, 17]

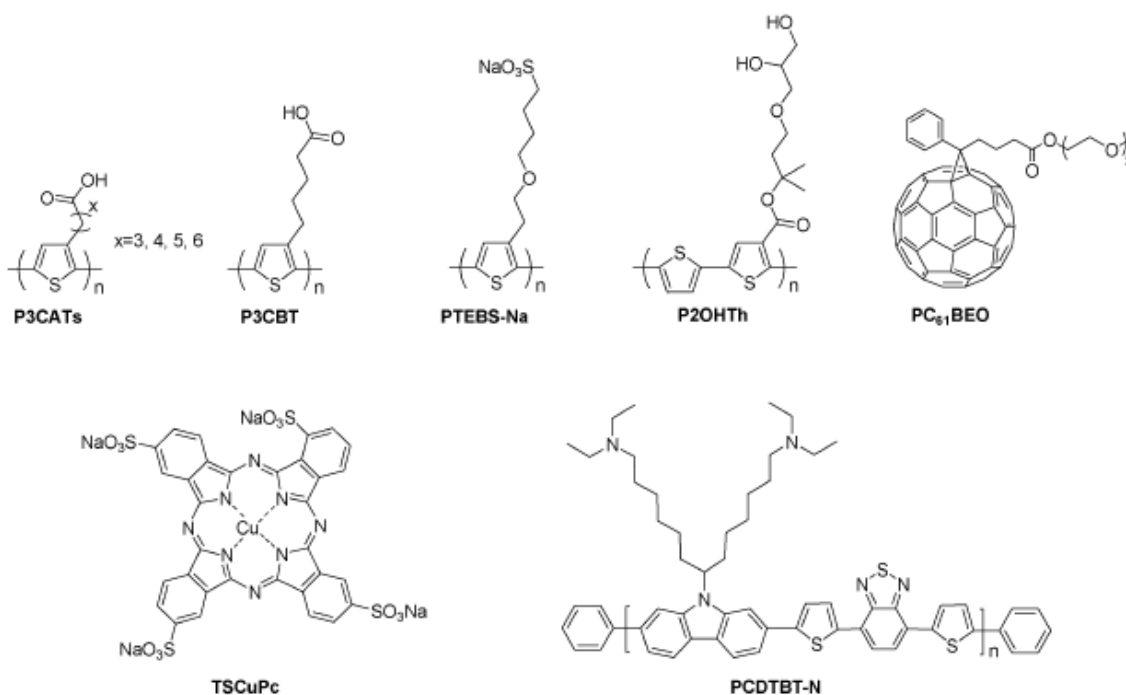


Figura 19 Esempi di WSCPs.

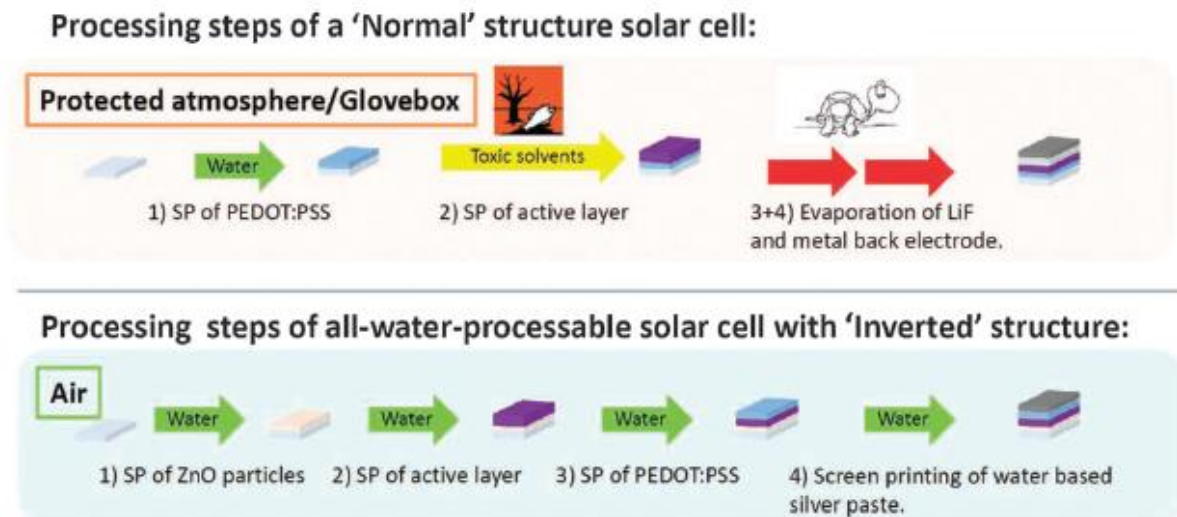


Figura 20 Confronto tra celle solari realizzate mediante l'utilizzo di solventi tossici (sopra) e deposizioni unicamente da soluzione acquosa (sotto).

3.3 ALTRE APPLICAZIONI

I polimeri conduttori trovano utilizzo in molte applicazioni grazie alle loro proprietà conduttrici ed alle buone proprietà meccaniche, di stabilità termica e chimica tipiche dei polimeri, unite a flessibilità, leggerezza e facile lavorazione.

3.3.1 BATTERIE RICARICABILI AD ALTA POTENZA

Una delle principali applicazioni dei polimeri conduttori sono le batterie ricaricabili che, rispetto alle tradizionali, possiedono una capacità elettrica superiore, maggiore leggerezza e durata.

Attualmente è possibile trovare le batterie litio – polimeriche ricaricabili anche allo stato solido in quanto non contengono solventi organici, essendo l'elettrolita, un sale di litio, supportato su un polimero solido. Inoltre nelle batterie tradizionali, durante i cicli di carica e scarica agli elettrodi, i metalli sono soggetti a danneggiamento in seguito alla continua dissoluzione e rideposizione del materiale, mentre nelle batterie con ICPs non si hanno processi chimici che degradano il materiale, ma un semplice passaggio di elettroni (Fig. 21). In fase di carica il materiale viene drogato elettrochimicamente mentre in fase di scarica viene de-drogato comportando un tempo maggiore di vita della batteria.

Anode (negative electrode): $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$

Cathode (positive electrode):

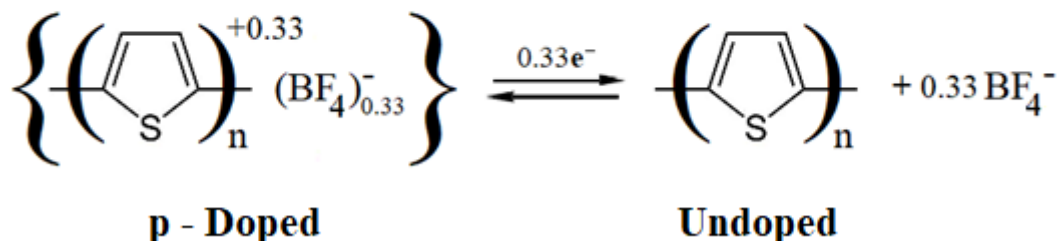


Figura 21 Schema di una batteria ricaricabile al litio – politiofene.

3.3.2 DISPOSITIVI ELETTRONICI

- Dispositivi elettrocromici

Si basano sulla proprietà degli ICPs di variare il colore in seguito a processi elettrochimici reversibili (elettrocromismo): applicando un potenziale esterno, si ha il passaggio dalla forma conduttrice (drogata) a quella isolante con variazione di colore, dovuta agli energy gap diversi dei due stati di ossidazione. Vengono utilizzati principalmente per dispositivi come sensori, display e schermi (Fig. 22).

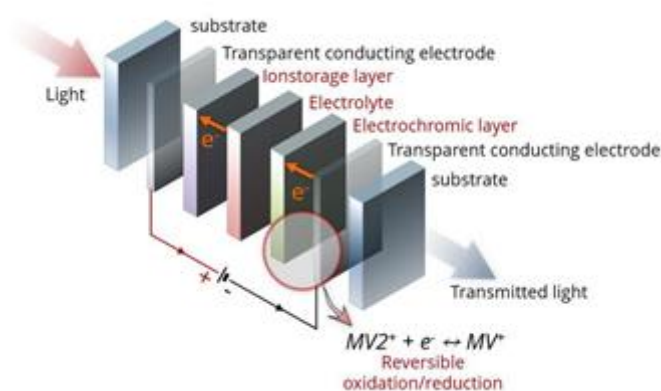


Figura 22 Schema di un dispositivo elettrocromico.

- Dispositivi OLEDs

Gli “Organic Light Emitting Diodes” (OLEDs), ovvero diodi organici ad emissione di luce, sono costituiti da un polimero coniugato, in film sottile, che emette luce quando viene eccitato da un flusso di corrente, sfruttando il fenomeno dell’elettroluminescenza (Fig. 23). Applicando una differenza di potenziale, il catodo introduce elettroni e l’anodo lacune positive che, muovendosi lungo il polimero conduttore, si ricongiungono generando fotoni e dunque emettendo luce.

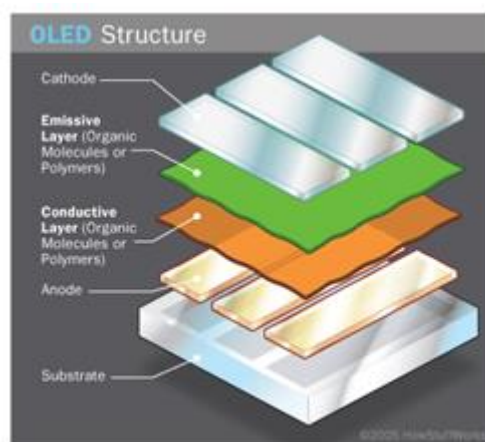


Figura 23 Schema di un dispositivo OLED.

- Transistor polimerico ad effetto di campo (PFET)

I transistor ad effetto di campo sono formati da due elettrodi, un dispensatore di elettroni, detto “source” o emettitore, ed uno che attira la carica, detto “drain” o collettore, posti su uno strato di semiconduttore, detto “base”; la base è ricoperta di uno strato di materiale isolante, rivestito a sua volta da un conduttore metallico, detto “gate” (Fig. 24). L’interfaccia drain–base risulta essere una giunzione in polarizzazione inversa: se il gate è reso positivo rispetto alla base, gli elettroni nella base sono attirati verso il gate, formando un canale ricco di elettroni e quindi la circolazione di corrente tra source e drain.

Nei PFET gli elettrodi sono in polianilina, mentre il canale conduttivo tra source e drain è costituito da un polialchiltiofene.

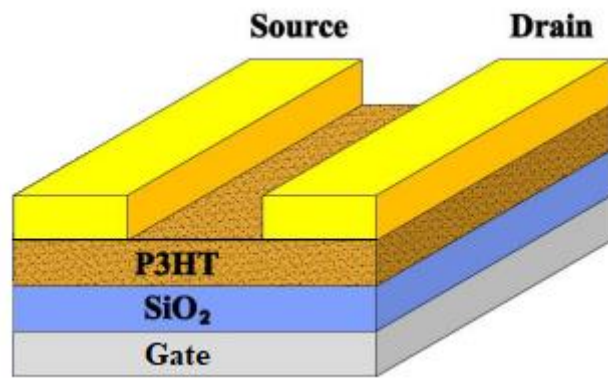


Figura 24 Schema di un PFET.

ANALISI E DISCUSSIONE RISULTATI

1. SCOPO DELLA TESI

Il lento, ma costante, esaurimento dei combustibili fossili, principali fonti di energia da decenni, sta spostando l'attenzione su fonti di energia rinnovabili, tra cui l'energia solare. Questa può essere utilizzata per la generazione di energia elettrica mediante i pannelli fotovoltaici. Le celle fotovoltaiche attualmente in commercio sono inorganiche, costituite da wafer di silicio drogato, e sebbene presentino buone efficienze, comportano elevati costi di produzione, acquisto ed installazione. Questi svantaggi hanno focalizzato la ricerca su materiali alternativi, tra i quali i polimeri conduttori π -coniugati risultano essere i più promettenti. I risultati migliori sono stati ottenuti mediante celle organiche costituite da poli[(3-alkil)tiofeni], polimeri dalle interessanti proprietà elettriche ed ottiche. Tali celle, più leggere e flessibili, porterebbero ad un risparmio economico grazie a metodi di lavorazione più semplici e produzioni su larga scala a bassi costi. Tuttavia, la loro produzione richiede l'utilizzo di processi non "environmentally friendly" a causa della solubilità di questi polimeri in solventi tossici e ad alto impatto ambientale.

Il mio lavoro di tesi è stato, dunque, incentrato sulla sintesi di polimeri solubili in solventi polari a basso impatto ambientale. In particolare, il primo polimero in questione è un derivato eterico di un poli[(3-alkil)tiofene], il poli[3-(2-(metossimetossietossi)etil)tiofene] (PT2OR). Tuttavia, la sintesi del monomero ha presentato difficoltà legate alla grande quantità di sottoprodotti formati ed alla loro separazione. Inoltre sono stati ottenuti polimeri insolubili nei comuni solventi organici o corti oligomeri. Per questo motivo questa opzione è stata abbandonata ed è stato deciso di puntare sulla post-funzionalizzazione di un polimero precursore, il poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (PT6Br), con 1-metilimidazolo. Il polimero ottenuto, poli[3-(6-(1-metilimidazolio)etil)tiofene]bromuro (PT6I), è stato caratterizzato mediante tecniche spettroscopiche ($^1\text{H-NMR}$, IR, UV). Infine sono state realizzate delle celle in cui il polimero costituisce lo strato fotoattivo, la cui efficienza è stata testata tramite un Solar Simulator, strumento che riproduce la radiazione solare.

2. SINTESI

Il primo step di sintesi ha comportato l'ottenimento del monomero di partenza, il 3-(6-bromoetil)tiofene (T6Br), a partire dal 3-(6-(4-metossifenossi)esil)tiofene (T6P) (Fig. 25).

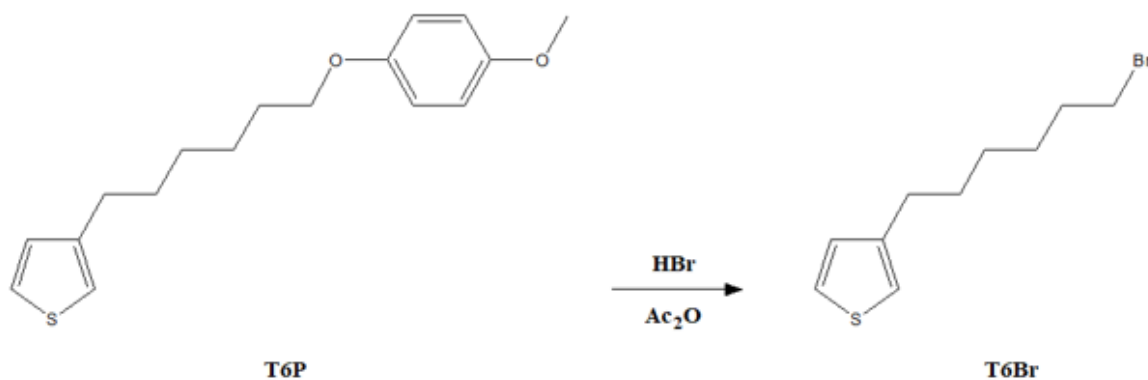


Figura 25 Sintesi del monomero di partenza T6Br.

La reazione avviene a 90°C, versando in un pallone contenente il T6P una miscela di acido bromidrico (HBr) ed anidride acetica [(CH₃CO)₂O]. L'anidride acetica è indispensabile per l'eliminazione dell'acqua contenuta nella soluzione di acido bromidrico, la quale competerebbe col bromo durante la reazione di sostituzione. Il grezzo di reazione è stato purificato mediante colonna cromatografica ottenendo il T6Br con una resa del 42%.

Lo step successivo consiste nella sintesi del polimero, poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (PT6Br), mediante polimerizzazione ossidativa utilizzando FeCl₃ come agente ossidante (Fig. 26).

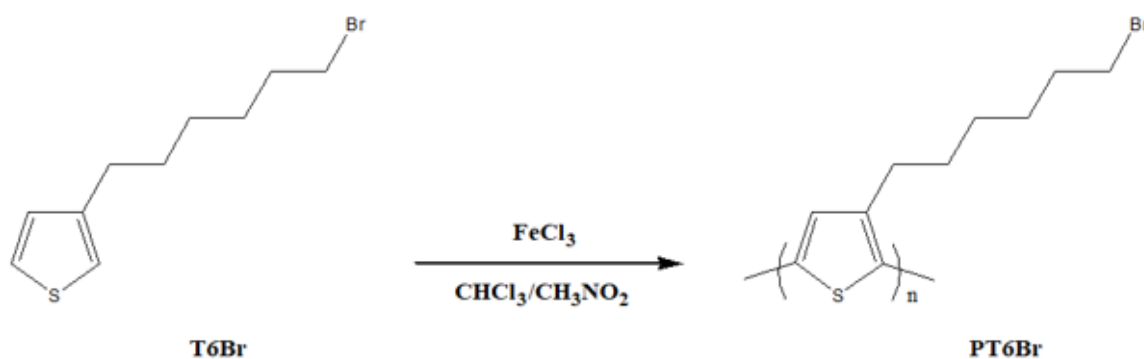


Figura 26 Sintesi del PT6Br mediante polimerizzazione ossidativa.

In un pallone contenente T6Br solubilizzato in CHCl_3 anidro, è stata aggiunta una soluzione di FeCl_3 in CH_3NO_2 . La reazione avviene a temperatura ambiente per 2h facendo gorgogliare vigorosamente argon nella miscela di reazione allo scopo di allontanare l'acido cloridrico che si genera.^[18] Il grezzo di reazione viene fatto precipitare con una soluzione di metanolo acido, lavato con MeOH, recuperato in CHCl_3 e lavato con acido cloridrico diluito fino a completa rimozione del ferro. Infine, trattando opportunamente il prodotto e frazionandolo in un non solvente, si ottiene il PT6Br con una resa del 40%. Il peso molecolare medio del polimero, il quale mostra una buona solubilità nei comuni solventi organici, è stato ricavato mediante analisi GPC e risulta essere pari a $M_n = 26000$ con $\text{PDI} = 1.3$, indice della riuscita della sintesi.

L'ultimo step consiste nella post-funzionalizzazione del PT6Br mediante 1-metilimidazolo, per ottenere il poli[3-(6-(1-metilimidazolio)esil)tiofene]bromuro (PT6I) (Fig. 27).

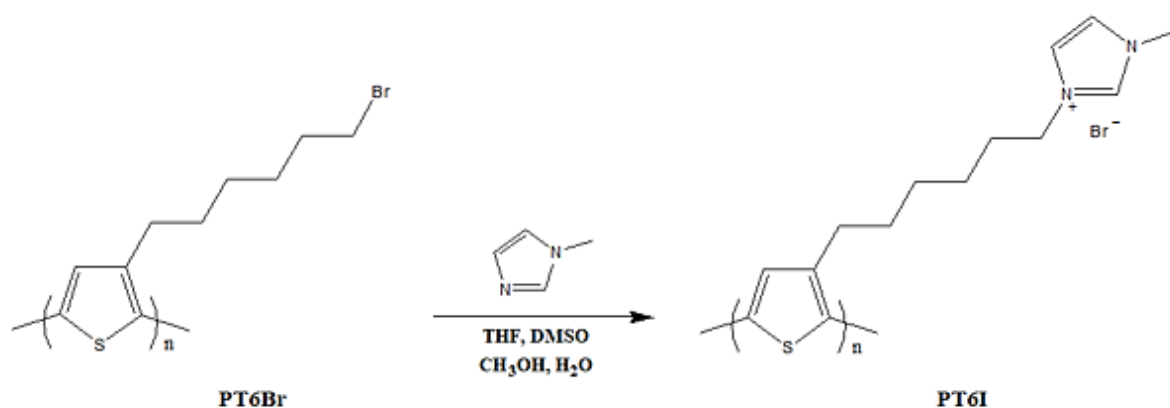


Figura 27 Post-funzionalizzazione del PT6Br.

In un pallone, contenente il PT6Br disciolto in una miscela di THF, DMSO, metanolo ed acqua, viene aggiunto l'1-metilimidazolo. La reazione è stata condotta in condizioni di riflusso per due giorni. Il grezzo viene fatto precipitare in THF, filtrato, ridisciolto in metanolo e concentrato a pressione ridotta, ottenendo il PT6I con una resa del 90%. Il polimero ottenuto è risultato ben solubile in acqua, metanolo ed etanolo.

2.1 CARATTERIZZAZIONE $^1\text{H-NMR}$

Per verificare la riuscita delle sintesi e confermare quindi la struttura e purezza dei relativi intermedi e prodotti è stata effettuata una caratterizzazione mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ di seguito riportato (Fig. 28) è relativo al poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) sintetizzato.

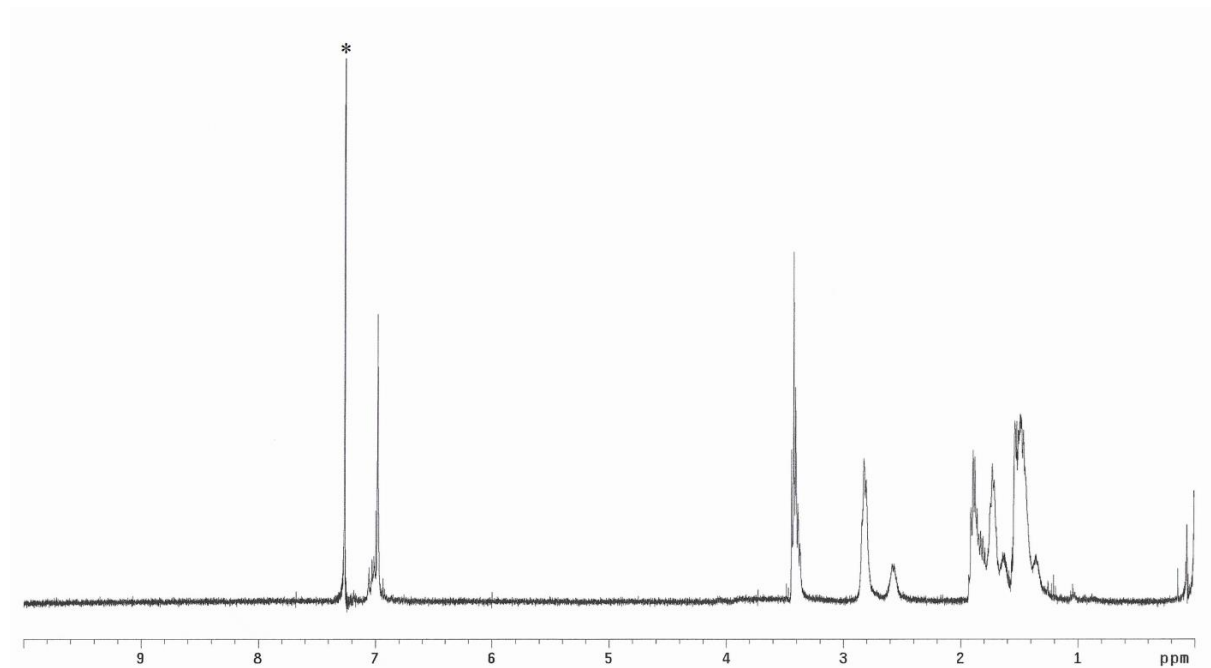


Figura 28 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del PT6Br registrato in CDCl_3 (*).

A partire dalla zona caratteristica dei gruppi aromatici, si osserva un segnale a 6.98 ppm attribuibile all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico: la presenza esclusiva di questo segnale nella zona aromatica non solo indica l'effettiva polimerizzazione del T6Br ma dà ulteriore conferma dei buoni valori di peso molecolare ottenuti dalla GPC. Infatti, non si osservano ulteriori segnali ascrivibili a gruppi terminali. Spostandosi verso la zona tipica dei gruppi alifatici si nota un multipletto a 3.43 ppm ascrivibile ai protoni del $-\text{CH}_2-$ della catena alchilica in posizione α rispetto al bromo. Trattandosi di un polimero non regioregolare, contenente quindi accoppiamenti HT, TT e HH, si osservano due multipletti a 2.83 e 2.57 ppm entrambi attribuibili al $-\text{CH}_2-$ in α rispetto all'anello tiofenico. Tali gruppi metilenici sono chimicamente equivalenti ma magneticamente differenti: tramite un rapporto tra le aree di questi due segnali è quindi possibile calcolare la percentuale di regioregolarità, che in questo

caso risulta del 69%. Infine, nell'intervallo compreso tra 1.94 e 1.32 ppm, si osservano i segnali relativi agli 8 protoni dei -CH₂- centrali alla catena alifatica. Il PT6Br così ottenuto è stato quindi sottoposto alla reazione di post-funzionalizzazione per fornire il PT6I. Lo spettro ¹H-NMR del PT6I registrato in CD₃OD è riportato in Fig. 29.

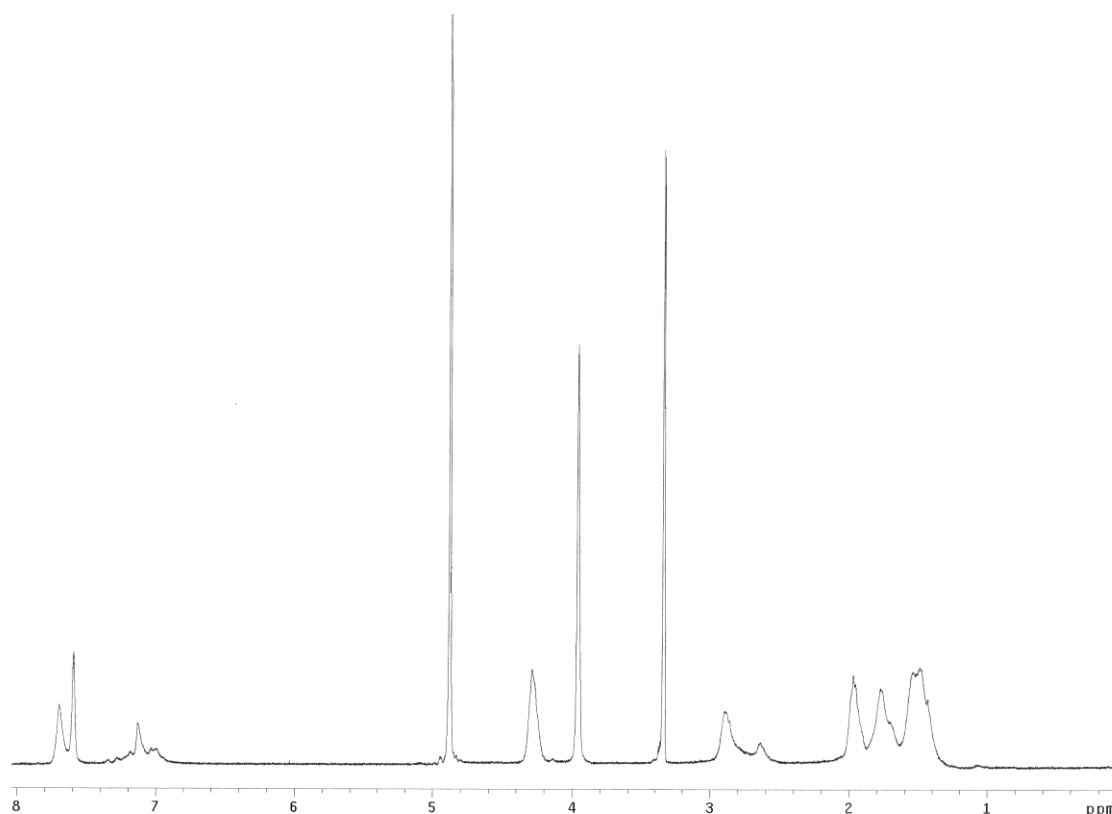


Figura 29 Spettro ¹H-NMR del PT6I registrato in CD₃OD.

L'avvenuta reazione di sostituzione del -Br in catena laterale con il gruppo 1-metilimidazolio è in primo luogo indicata dall'assenza del segnale a 3.43 ppm relativo al gruppo metilenico in α al -Br. Inoltre sono chiaramente visibili i segnali relativi ai protoni dell'anello imidazolico a 7.69, 7.59 e 7.11 ppm e il segnale attribuibile al gruppo metilico legato all'azoto (3.95 ppm). Compaiono inoltre due nuovi multipletti a 4.25 e 1.96 ppm relativi ai -CH₂- in α e in β all'azoto imidazolico. La percentuale di regioregolarità, valutata tramite il rapporto delle intensità integrate dei segnali a 2.89 e 2.60 ppm, relativi ai gruppi metilenici in α all'anello tiofenico, risulta attorno al 70% in concatenamenti HT, in accordo con quella del polimero precursore. Considerando la completa conversione del gruppo funzionale in posizione terminale della catena laterale è possibile calcolare il peso molecolare medio del PT6I che risulta essere: $M_n = 34700$ con $PDI = 1.3$.

2.2 CARATTERIZZAZIONE FT-IR

Un'altra tecnica utilizzata per la caratterizzazione dei prodotti sintetizzati è stata la spettroscopia infrarossa mediante Trasformata di Fourier (FT-IR). Questa prevede l'uso di un disco di Germanio o di KBr come supporto. Nelle seguenti figure vengono riportati gli spettri IR del monomero T6Br (Fig. 30) e del corrispondente polimero PT6Br (Fig. 31) i cui segnali caratteristici sono riportati nella Tabella 1.

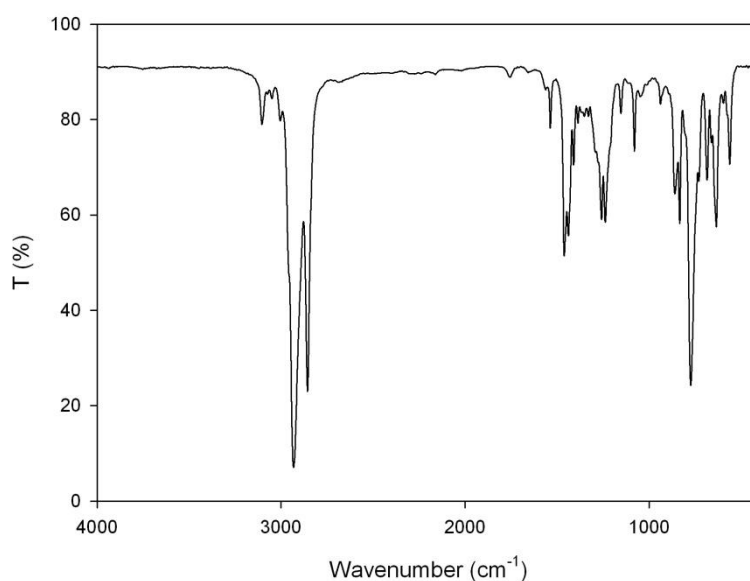


Figura 30 Spettro IR del T6Br.

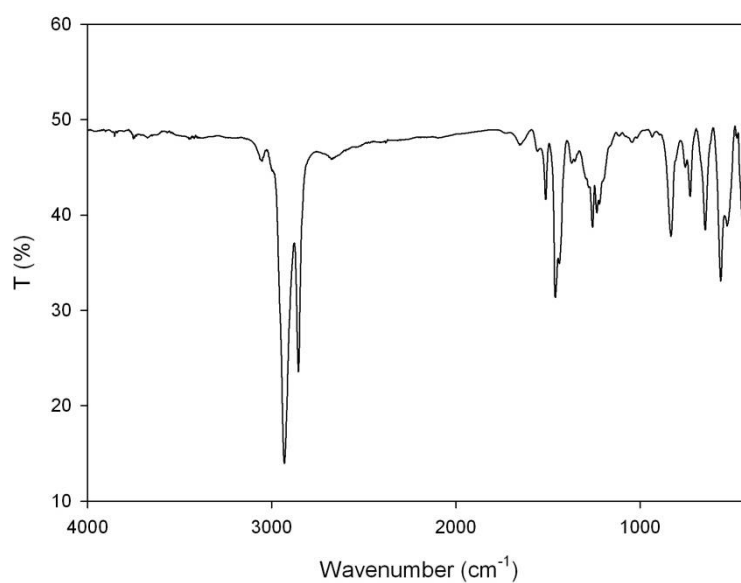


Figura 31 Spettro IR del PT6Br.

Dal confronto tra i segnali degli spettri sopra riportati si può notare l'avvenuta polimerizzazione del T6Br tramite le posizioni α degli anelli tiofenici, evidenziata dalla scomparsa della banda a 3145 cm^{-1} presente nello spettro del monomero di partenza. Inoltre il picco a 774 cm^{-1} , ascrivibile al bending fuori dal piano dei -CH- del tiofene 3-monosostituito, viene sostituito, nello spettro del PT6Br, dalla banda a 832 cm^{-1} , tipica del bending fuori dal piano dei -CH- del tiofene 2,3,5-trisostituito, ad ulteriore conferma dell'ottenimento di un polimero ad elevato peso molecolare. Lo spettro del PT6I è riportato in Fig. 32.

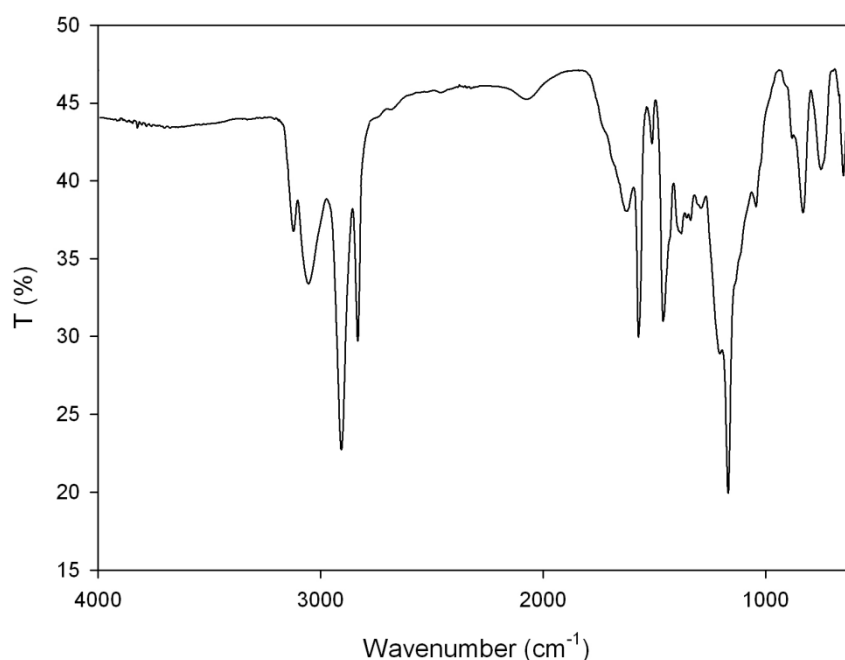


Figura 32 Spettro IR del polimero PT6I.

In questo caso, l'assenza delle bande a 646 e 562 cm^{-1} , presenti nel polimero precursore PT6Br, indicano la completa sostituzione del bromo con l'imidazolio. Ad ulteriore conferma, sono visibili nello spettro del PT6I gli assorbimenti a 3145 , 3078 , 1627 , 1572 , 1451 , 1178 , 1169 , 1044 e 752 cm^{-1} assegnabili al nuovo gruppo funzionale. I restanti assorbimenti sono attribuibili all'anello tiofenico ed alla catena esametilenica, presenti in entrambi i polimeri.

Tabella 1 Principali bande di assorbimento IR dei polimeri in cm^{-1} .

T6Br	PT6Br	PT6I	Attribuzione
-	-	3145	ν_{as} -CH imid.
3103	-	-	ν -C-H α -tiofene
-	-	3078	ν_{s} -CH imid.
3049	3052	Emb.	ν -C-H β -tiofene
2931	2931	2930	ν_{as} -CH ₂ -
2856	2855	2856	ν_{sim} -CH ₂ -
-	-	1627, 1572	ν_{as} anello imid.
1537	1512	1511	ν_{as} C=C tiofene
1461	1460	1461	ν_{sim} C=C tiofene
-	-	1451	ν_{s} anello imid.
-	-	1178	ν_{as} N-CH ₃
-	-	1169	ν_{s} N-CH ₃
-	-	1044	δ -CH imid.
-	832	832	γ C-H tiofene tris.
774	-	-	γ C-H tiofene monos.
-	-	752	γ -CH imid.
635, 562	646, 562	-	ν C-Br alifatico

2.3 CARATTERIZZAZIONE UV-Vis

Le proprietà ottiche di entrambi i polimeri, PT6Br e PT6I, sono state valutate in soluzione di un buon solvente (THF per il PT6Br e CH₃OH per il PT6I) all'aumentare della frazione molare di non-solvente (CH₃OH per il PT6Br e THF per il PT6I) (Fig. 33-34).

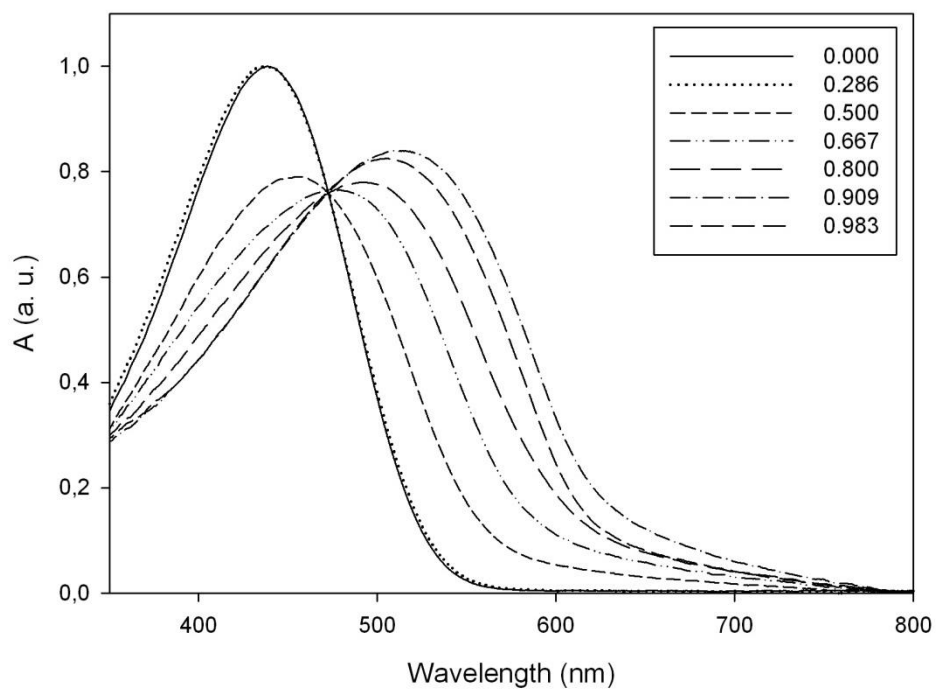


Figura 33 Solvatocromismo del PT6Br in THF/CH₃OH.

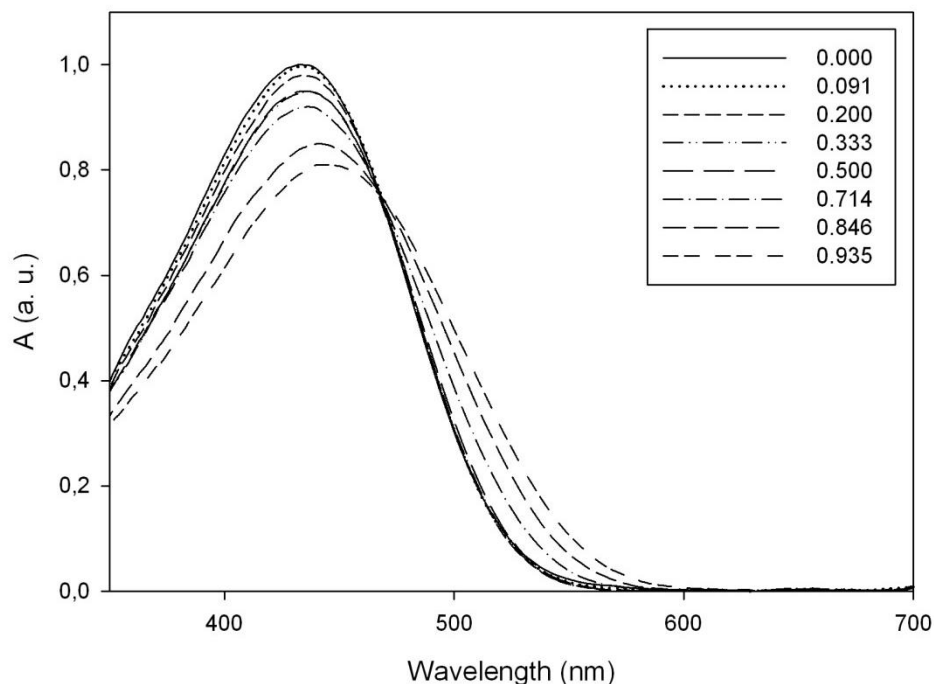


Figura 34 Solvatocromismo del PT6I in CH₃OH/THF.

La lunghezza d'onda del massimo di assorbimento (λ_{\max}) nel solvente puro è molto simile per entrambi i polimeri (438 nm per il PT6Br e 432 nm per il PT6I) mentre l'entità dell'effetto solvatocromico è notevolmente diverso. Infatti, la variazione della λ_{\max} passando dal solvente puro alla massima frazione molare di non-solvente è di soli 10 nm per il PT6I e di ben 70 nm per il PT6Br. Quest'ultimo, quindi, mostra un'ottima capacità di riassetamento conformazionale delle catene polimeriche in soluzione, caratteristica importante in quanto la conformazione che le catene assumono in soluzione in presenza di un eccesso di non-solvente è molto simile a quella che assumeranno in stato solido (film sottile).

Nella Fig. 35 sono riportati gli spettri UV-Vis dei due polimeri sintetizzati in film (depositato per drop casting da soluzioni nei solventi puri) su lastrina di quarzo.

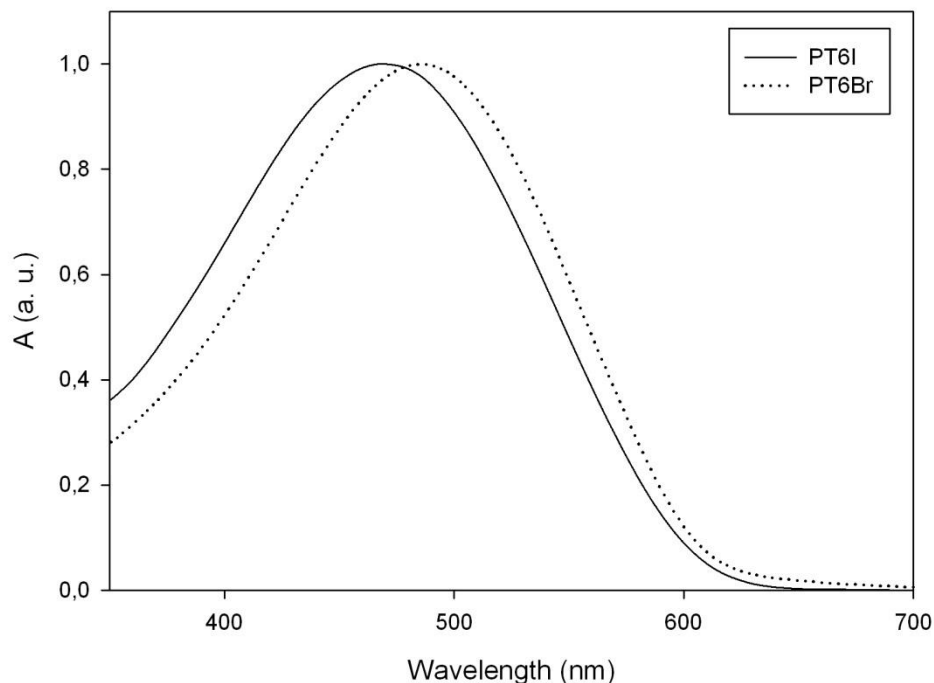


Figura 35 Spettri UV-Vis del PT6I e del PT6Br in film.

Anche in questo caso è rinvenibile una differenza negli spettri dei due polimeri, seppure meno marcata che nel caso dell'effetto solvatocromico precedentemente esaminato. I massimi di assorbimento dei due polimeri sono collocati a 468 nm per il PT6I e a 486 nm per il PT6Br, corrispondenti ad una lunghezza media di coniugazione rispettivamente di 8 e di 9 anelli tiofenici coplanari coniugati. ^[19] Si può pertanto ipotizzare che il PT6I risenta del maggiore ingombro sterico del sostituente in catena laterale, che tende ad ostacolare le catene polimeriche verso il raggiungimento di una conformazione più planare ed ordinata.

3. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE

Le celle realizzate sono costituite da un substrato vetroso sopra il quale sono stati depositati strati di ITO (anodo), PEDOT:PSS, polimero fotoattivo ed alluminio (catodo). La misura dell'efficienza di una cella prevede l'utilizzo di un elettrometro interfacciato ad un simulatore che riproduce la radiazione solare e consente di valutare l'assorbimento in contemporanea al fenomeno del trasporto di carica, senza il quale la cella altrimenti non condurrebbe corrente.

L'efficienza di conversione (η) esprime la percentuale di fotoni assorbiti dal raggio luminoso e convertiti in potenza erogabile dalla cella quando questa è collegata ad un circuito elettrico. L'efficienza dipende da diversi parametri quali il voltaggio di circuito aperto (V_{OC}), la corrente di corto circuito (J_{SC}), ed il fattore di riempimento (FF), parametri che è solito riportare per avere un confronto dettagliato delle prestazioni.

Le celle sottoposte a misura presentano strati fotoattivi ottenuti depositando una soluzione contenente il polimero ed il PCBM come materiale accettore (rapporto 1:1 in massa). Come riferimento è stato impiegato un campione di P3HT, precedentemente sintetizzato tramite polimerizzazione ossidativa con $FeCl_3$ nella miscela $CH_3NO_2/CHCl_3$, in blend anch'esso con il PCBM, in quanto mostra caratteristiche regiostrutturali e ponderali confrontabili con quelle dei polimeri ottenuti ($M_n = 35000$, $PDI = 1.5$, $\%HT = 71\%$). Il PT6I in blend con il PCBM è stato depositato sia da clorobenzene (come il riferimento P3HT) che da metanolo utilizzando la tecnica DoctorBlade. Sotto una luce incidente pari a 100 mW/cm^2 sono state ottenute le curve J/V riportate in Fig. 36 ed i principali parametri di valutazione di seguito riportati in Tabella 2. Tali parametri sono:

- **Voltaggio di circuito aperto (V_{OC}):** indica la massima tensione nella cella quando la corrente risultante in uscita è nulla e determina pertanto la differenza energetica riscontrata tra il materiale donatore e quello accettore. Questo parametro permette di misurare la dissociazione, il trasporto e la raccolta di carica tramite una stima del potenziale applicato a temperatura ambiente.
- **Corrente di corto circuito (J_{SC}):** esprime la corrente generata dalla cella quando la resistenza di carico è nulla e rappresenta quella massima generabile.
- **Fattore di riempimento (FF):** tiene in considerazione la non idealità del dispositivo. Tale fattore si può esprimere tramite la seguente formula:

$$FF = \frac{J_{MAX} \cdot V_{MAX}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{P_{MAX}}{J_{SC} \cdot V_{OC}}$$

dove J_{MAX} è la corrente erogata dalla cella e V_{MAX} è la tensione sviluppata dalla cella in corrispondenza della potenza massima (P_{MAX}). Per poter massimizzare il FF, si può ottimizzare la morfologia dello strato attivo, in modo da promuovere la separazione di carica e favorire il trasporto delle cariche generate.

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

Viene espresso dalla seguente formula:

$$PCE = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{INC.}} = \frac{P_{MAX}}{P_{INC.}}$$

dove $P_{INC.}$ è la potenza della luce incidente.

Tabella 2 Dati relativi alle misure delle celle.

Blend	$J_{SC}(mA/cm^2)$	$V_{OC} (V)$	FF (%)	PCE (%)
PT6I + PCBM (CB)	9.56	0.55	50	2.63
P3HT + PCBM	12.7	0.60	55	4.20
PT6I + PCBM (MTL)	14.0	0.62	56	4.88

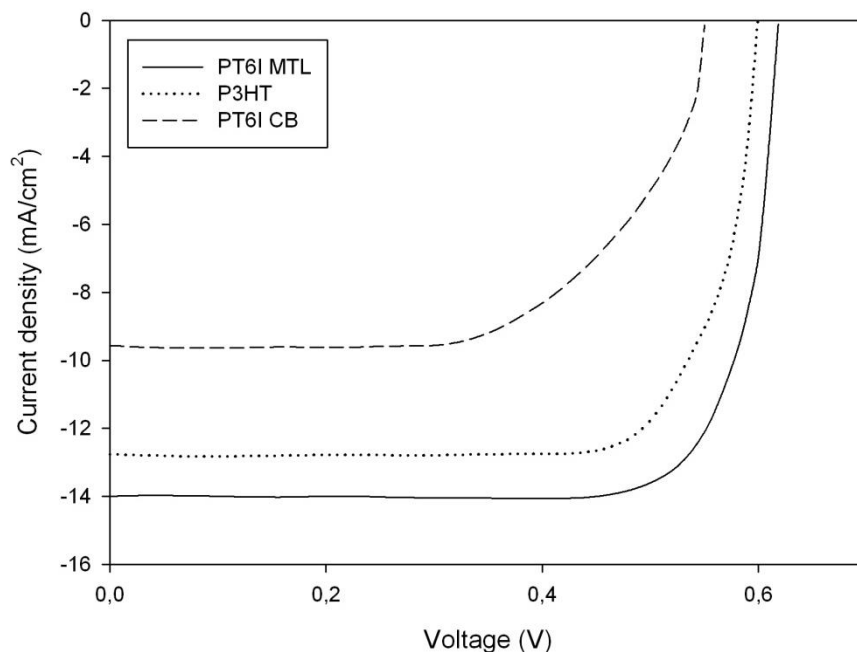


Figura 36 Curve J/V sotto radiazione luminosa dei dispositivi preparati dai polimeri sintetizzati.

Come si può osservare, le condizioni migliori per ottenere un'efficienza superiore a quella del polimero di riferimento si sono ottenute depositando il PT6I da metanolo (MTL). In questo caso, infatti, sebbene l'elettron-accettore fosse solo parzialmente solubile, il polimero ha creato un film particolarmente omogeneo e bene aderente al substrato che ha consentito di ottenere un'efficienza superiore del 16% rispetto alla cella preparata con il più comunemente usato P3HT. Nel caso della cella preparata da clorobenzene (CB) il film ottenuto si presentava disomogeneo e, in certe zone, di spessore fortemente ridotto e la sua morfologia può giustificare il valore di PCE piuttosto basso.

4. CONCLUSIONI

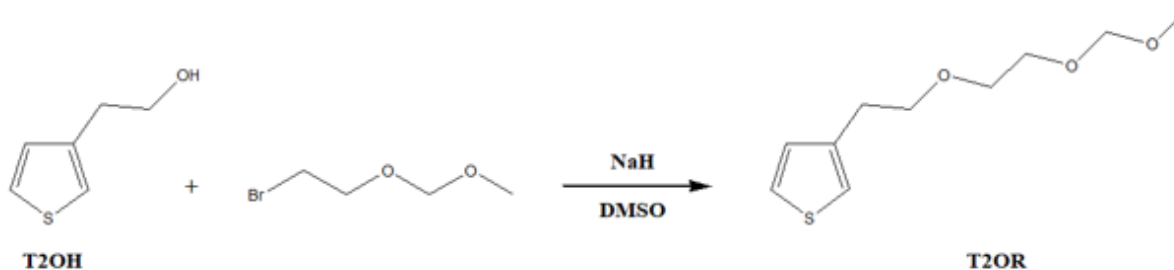
In questo lavoro di tesi è stato sintetizzato un polimero water-soluble a base tiofenica, ottenendo risultati molto promettenti in vista dell'applicazione finale come strato attivo di celle fotovoltaiche.

Il polimero water-soluble in questione, il PT6I, è stato ottenuto per post-funzionalizzazione di un polimero precursore, il PT6Br, mediante 1-metilimidazolo. L'avvenuta sostituzione del gruppo terminale -Br con il gruppo 1-metilimidazolio è stata verificata mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ ed IR. Mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ è stato inoltre possibile calcolare la percentuale di regioregolarità, che risulta essere pari circa al 70%.

Infine sono state realizzate delle celle fotovoltaiche, di tipo "bulk heterojunction", utilizzando il PT6I in blend fisica con PCBM come strato fotoattivo, ottenendo un'efficienza pari al 4,88% e superiore a quella della cella di riferimento. Tale risultato è particolarmente promettente in quanto si è riusciti ad ottenere una cella in cui il PT6I filmato da solvente "green", metanolo, presenta performance migliori del riferimento filmato da solvente clorurato, clorobenzene. Un'ulteriore sviluppo di questo lavoro di tesi potrebbe consistere nella preparazione di celle fotovoltaiche utilizzando altri solventi a basso impatto ambientale, come acqua o etanolo.

PARTE SPERIMENTALE

1. SINTESI DEL 3-[2-(METOSSIMETOSSI)ETIL]TIOFENE (T2OR)

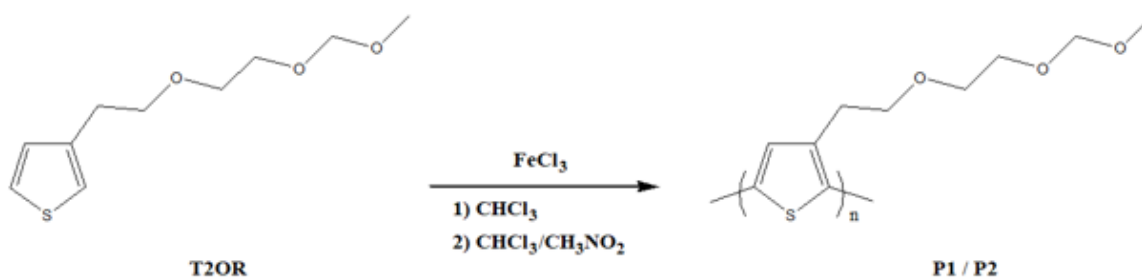


In un pallone a tre colli, munito di refrigerante ed imbuto sgocciolatore, si aggiungono, sotto atmosfera di Ar, 1,2 g (30 mmol) di NaH 60% ad una soluzione di T2OH (1,91 g, 15 mmol) in DMSO (58 ml). Dopo aver lasciato il sistema sotto agitazione per mezz'ora a 30-35°C, si sgocciolano 5 g (30 mmol) di 1-bromo-2-(metossimetossi)etano e si lascia reagire per 24 h. La miscela di reazione viene spenta aggiungendo 19 ml di NH₄Cl, diluita con acqua ed estratta diverse volte con etere dietilico (7 x 250 ml). Dopo anidificazione della fase organica mediante solfato di sodio, si filtra e si concentra a pressione ridotta. Il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica (miscela eluente CH₂Cl₂:Et₂O 90:10), ottenendo 0,97 g (4,5 mmol, 30%) di T2OR.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.18 (dd, 1H); 6.92 (m, 1H); 6.83 (m, 1H); 4.62 (s, 2H); 3.75 (bm, 6H); 3.38 (s, 3H); 3.16 (m, 2H).

FT-IR (Ge, cm⁻¹): 3105 (ν C-H α-Th), 3070 (ν C-H β-Th), 2976 (ν_{as} -CH₃), 2920 (ν_{as} -CH₂-), 2881 (ν_s -CH₂-), 2822 (ν_s -CH₃), 1535 (ν_{as} C=C Th), 1440 (ν_s C=C Th), 1384 (-CH₃ def.), 1153 (ν_{as} C-O-C), 1111 (ν_s C-O-C), 1043 (δ C-H Th), 849, 697 (γ C-H monos. Th).

2. POLIMERIZZAZIONE OSSIDATIVA MEDIANTE FeCl₃ DEL T2OR



1) Polimerizzazione mediante FeCl₃ solido

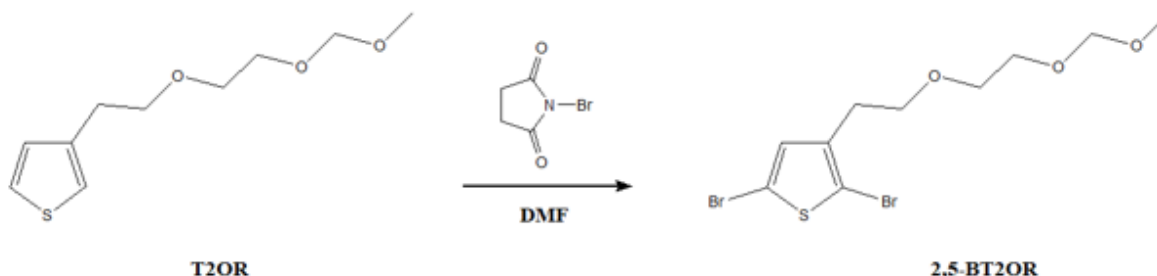
In un pallone a tre colli, contenente 0,300 g (1,38 mmol) di monomero T2OR e 55 ml di CHCl₃ anidro, si aggiungono sotto atmosfera inerte 0,900 g (5,55 mmol) di FeCl₃ e si lascia reagire per un'ora.

2) Polimerizzazione mediante FeCl₃ in soluzione

In un pallone a tre colli, contenente 0,38 g (1,78 mmol) di monomero T2OR e 21 ml di CHCl₃ anidro, si aggiunge, sotto atmosfera inerte, tramite lento sgocciolamento (30 minuti), una soluzione di FeCl₃ (1,15 g, 7,10 mmol) in 7,2 ml di CH₃NO₂ e si lascia reagire per un'ora.

In entrambe le preparazioni, trascorsa l'ora di reazione, si aggiunge un volume di THF circa uguale a quello del solvente di reazione. Versando le miscele di reazione in MeOH acido si ha la formazione di un precipitato scuro il quale, risultando insolubile nei comuni solventi organici, non ha permesso lo svolgimento della fase di frazionamento.

3. SINTESI DEL 3-[2-(METOSSIMETOSSI)ETIL]-2,5-DIBROMO-TIOFENE (2,5-BT2OR)

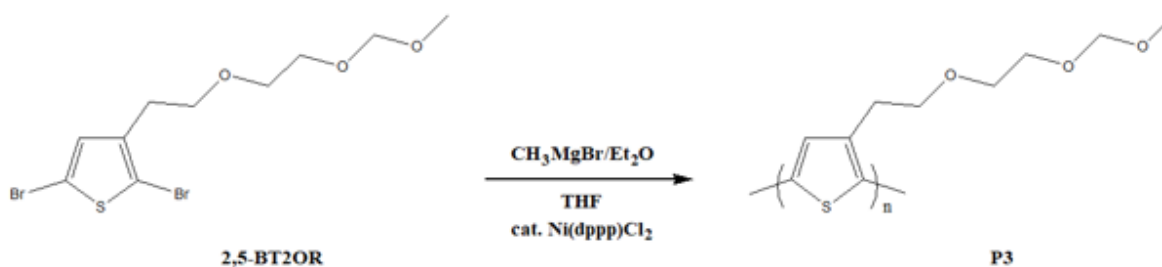


In un pallone a tre colli si solubilizzano 0,200 g (0,92 mmol) di T2OR in 3,22 ml di N,N-dimetilformammide (DMF) e, sotto atmosfera inerte di Ar, sono aggiunti 0,820 g (1,84 mmol) di N-bromosuccinimide (NBS) in 3 aliquote successive, una ogni 45 minuti. Si lascia reagire per 24 h. A reazione completa, si aggiungono 29 ml di una soluzione di NaCl mezza satura e si estrae con etere di petrolio (7 x 10 ml). Le fasi eterie vengono lavate con acqua fino a neutralità, anidificate con solfato di sodio, filtrate e concentrate a pressione ridotta. Si ottengono 0,28 g (0,74 mmol) di 2,5-BT2OR, con una resa dell'80%.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 6.86 (s, 1H); 4.63 (s, 2H); 3.74 (bm, 6H); 3.38 (s, 3H); 3.04 (m, 2H).

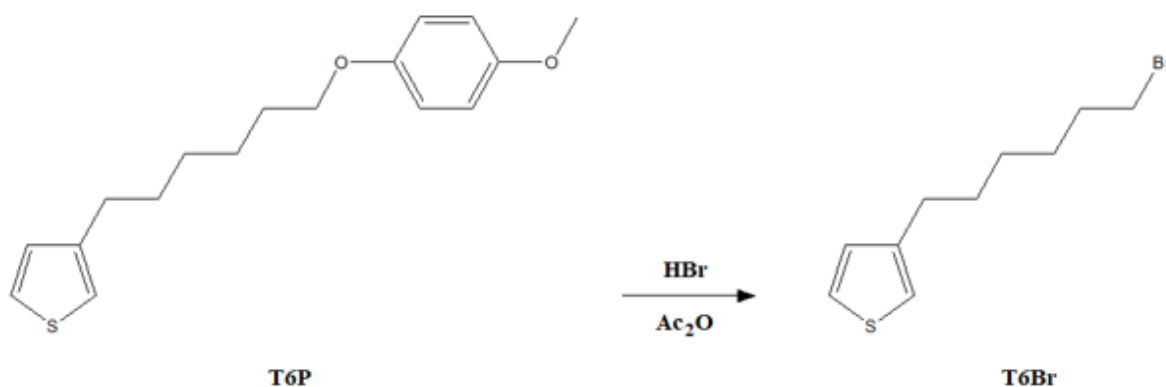
FT-IR (Ge, cm⁻¹): 3060 (v C-H β-Th), 2921 (v_{as} -CH₂-), 2868 (v_s -CH₂-), 1525 (v_{as} C=C Th), 1447 (v_s C=C Th), 1386 (-CH₃ def.), 1178 (v_{as} C-O-C), 1120 (v_s C-O-C), 1050 (δ C-H Th), 1001 (v C-Br), 817 (γ C-H 2,3,5-tris. Th).

4. POLIMERIZZAZIONE "GRIM" DEL 2,5-BT2OR



In un pallone a tre colli, ad una soluzione di 2,5-BT2OR (0,28 g, 0,74 mmol) in THF anidro (6 ml), si aggiungono sotto atmosfera inerte 0,26 ml di una soluzione 3M di CH_3MgBr in etere dietilico. Si lascia reagire per 2 ore a riflusso ed in battente di Ar. Mantenendo la miscela di reazione a riflusso, si aggiungono 2 mg (0,0037 mmol) di catalizzatore [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) e si lascia reagire per altri 75 minuti. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene versata in metanolo e concentrata a pressione ridotta. Il film ottenuto viene ridisciolto in metanolo per eliminare le impurezze ed infine si filtra il precipitato su Teflon. Si ottengono 16 mg di solido giallo costituito da corti oligomeri.

5. SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE (T6Br) DAL 3-[6-(4-METOSSIFENOSSI)ESIL]TIOFENE (T6P)



In una beuta contenente 14,3 ml (126 mmol) di acido bromidrico (HBr 48%), si sgocciolano lentamente e sotto agitazione 19,0 ml (198 mmol) di anidride acetica $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 98%]: l'aggiunta avviene alla temperatura di 0°C mediante l'uso di un bagno di acqua e ghiaccio.

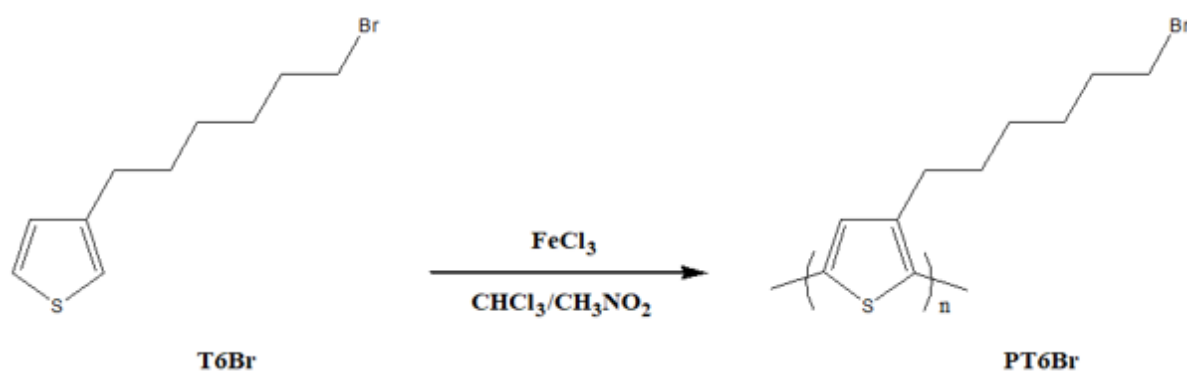
Si trasferisce la soluzione ottenuta in un pallone contenente 6 g (20,7 mmol) di 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6P) e si porta il sistema a 90°C , lasciando reagire per 24 h al riparo dalla luce ed in battente di argon. La miscela di reazione, raffreddata a temperatura ambiente, viene versata in 200 ml di acqua distillata - ghiaccio. Si eseguono ripetute estrazioni con etere di petrolio (7 x 100 ml) e si lava la fase organica prima con 250 ml di soluzione acquosa satura di bicarbonato di sodio e successivamente con acqua distillata (2 x 100 ml) fino a neutralità. Si anidrifca la fase organica con solfato di sodio, si filtra e si evapora il solvente a

pressione ridotta. La purificazione del prodotto grezzo mediante colonna cromatografica (eluente n-eptano:Et₂O 90:10) consente di ottenere 2,16 g (8,74 mmol) di T6Br (resa 42%).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 7.24 (m, 1H); 6.93 (m, 2H); 3.41 (t, 2H); 2.64 (t, 2H); 1.86 (m, 2H); 1.64 (m, 2H); 1.47 (m, 2H); 1.37 (m, 2H).

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3103, 3049, 2931, 2856, 1537, 1461, 1438, 1258, 1238, 1080, 834, 774, 685, 635, 562.

6. POLIMERIZZAZIONE IN MISCELA DEL T6Br MEDIANTE FeCl₃

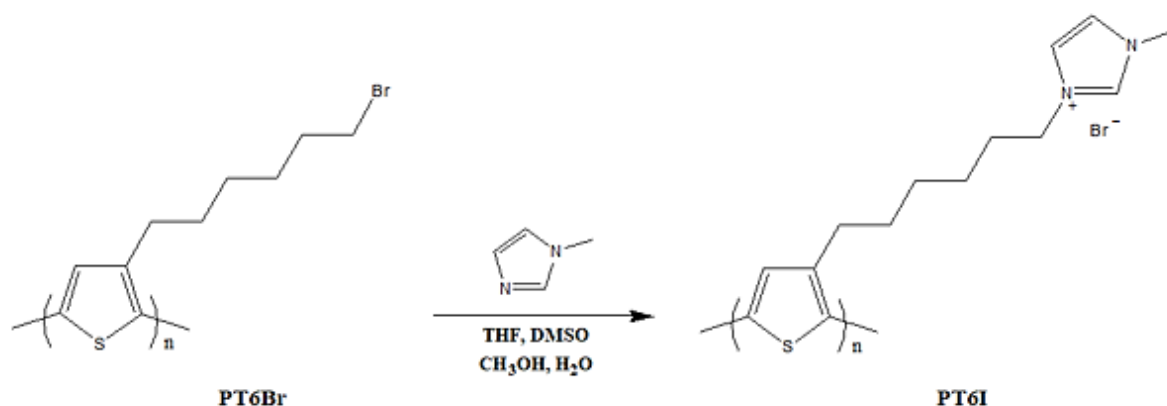


Ad una soluzione di T6Br (1 g, 4,02 mmol) in 48,0 ml di cloroformio anidro si aggiunge, tramite lento sgocciolamento (20 minuti), una soluzione di 2,68 g (16,5 mmol) di FeCl₃ in 16,8 ml di CH₃NO₂. Si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 2h facendo gorgogliare vigorosamente argon nella miscela di reazione. Si aggiungono 50 ml di THF e si lascia sotto agitazione per altri 45 minuti, interrompendo il gorgogliamento. Si travasa lentamente la miscela di reazione in 250 ml di metanolo acido, lasciando sotto agitazione per 1h e decantando fino a completa precipitazione del polimero. Si filtra su membrana di Teflon (porosità 0,45 μm) e si lava ripetutamente il polimero con MeOH. Si ridiscioglie il polimero in circa 150-170 ml di CHCl₃ e la soluzione così ottenuta viene lavata con HCl al 2%, fino ad esito negativo del saggio con tiocianato di ammonio (NH₄SCN), ed in seguito con acqua distillata fino a neutralità. Si anidrifca con solfato di sodio, si filtra e si concentra la soluzione a pressione ridotta, ottenendo 0,39 g (1,60 mmol) di PT6Br (resa 40%).

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): δ 6.98 (m, 1H); 3.43 (m, 2H); 2.83-2.57 (m, 2H); 1.94-1.32 (bm, 8H).

FT-IR (Ge, cm⁻¹): 2929, 2854, 1509, 1457, 1259, 1090, 827, 727, 645, 562.

7. POST-FUNZIONALIZZAZIONE DEL PT6Br CON 1-METILIMIDAZOLO



In un pallone a tre colli, munito di refrigerante, sono stati solubilizzati 0,300 g (1,21 mmol) di PT6Br in 40 ml di THF, 15 ml di DMSO, 15 ml di metanolo e 10 ml di acqua. Si aggiungono 1,99 g (24,2 mmol) di 1-metilimidazolo e si porta a riflusso (58°C), lasciando reagire per 2 giorni. La miscela di reazione viene versata in 400 ml di THF con conseguente formazione di un solido. Il precipitato è stato filtrato, ridisciolto in metanolo e concentrato a pressione ridotta, ottenendo 0,27 g (1,09 mmol) di PT6I (resa 90%).

¹H-NMR (CD₃OD, ppm): δ 7.69 (m, 1H); 7.59 (m, 1H); 7.11 (m, 1H); 7.00 (m, 1H); 4.25 (m, 2H); 3.95 (s, 3H); 2.89, 2.60 (2m, 2H); 1.96 (m, 2H); 1.77 (m, 2H); 1.60-1.35 (m, 4H).

FT-IR (Ge, cm⁻¹): 3145 (ν_{as} CH imid.), 3078 (ν_s CH imid.), 2930 (ν_{as} -CH₂-), 2856 (ν_s -CH₂-), 1627, 1572 (ν_{as} imid. ring), 1511 (ν_{as} C=C Th), 1461 (ν_s C=C Th), 1451 (ν_s imid. ring), 1178 (ν_{as} N-CH₃), 1169 (ν_s N-CH₃), 1044 (δ CH imid.), 832 (γ C-H 2,3,5-tris. Th), 752 (γ C-H imid.).

8. REALIZZAZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA

- Realizzazione dell'anodo mediante etching superficiale

Si utilizzano celle quadrate di vetro ricoperte di un sottile strato di ITO, ovvero una miscela di In_2O_3 (10%) e SnO_2 (90%). Per realizzare l'anodo è necessario proteggerne una porzione, creando una maschera di dimensioni 1,0 x 1,5 cm mediante l'uso di nastro adesivo (Fig. 37). Per rimuovere l'ITO in eccesso si immerge il vetrino, con lo strato di ITO rivolto verso l'alto, in una petri contenente 40 ml di HCl 10% a 60°C per 10 minuti (etching). Trascorso il tempo necessario, si asciugano i vetrini e si verifica mediante l'uso di un tester che le zone esposte all'acido non conducano. In caso contrario, si procede con un ulteriore etching immergendo nuovamente i vetrini nella petri fino a test negativo. Si lavano i vetrini con acqua distillata ed infine con alcol isopropilico.

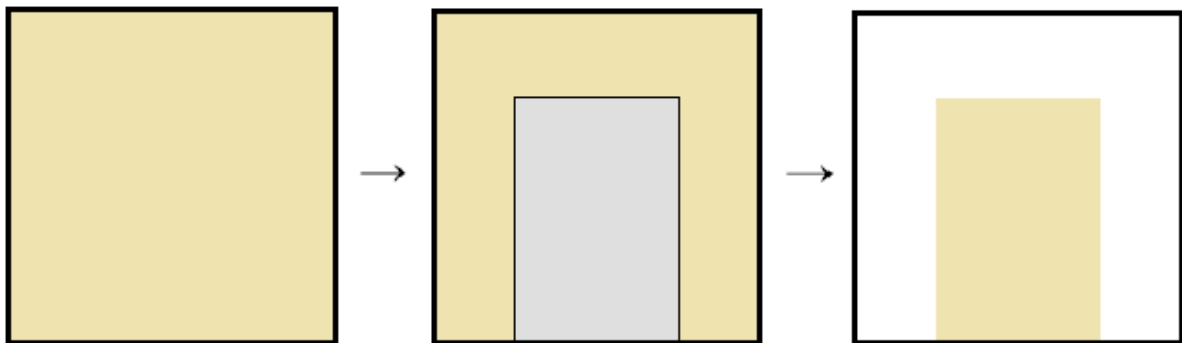


Figura 37 Fase di etching dello strato di ITO.

- Deposizione del film di PEDOT:PSS

Per realizzare un film uniformemente distribuito sul substrato vetroso viene utilizzato il DoctorBlade, un dispositivo che permette di realizzare strati nanometrici di materiale, costituito da una lama la cui distanza dal vetrino è regolabile tramite due manopole. Prima dell'utilizzo, la miscela PEDOT:PSS viene diluita 1:1 con alcool isopropilico e sottoposta ad ultrasuoni per favorirne la miscelazione. Si dispone il DoctorBlade in linea con il nastro adesivo tramite il quale si fissa il vetrino, si depositano due gocce tra la lama ed il vetrino e si stende il film di PEDOT:PSS per semplice trascinarsi della lama, lasciandolo asciugare all'aria (Fig. 38).

Dopo rimozione attenta dello strato di nastro adesivo, si procede quindi con l'annealing termico sotto vuoto a 120°C per 90 minuti, disponendo i vetrini all'interno di una pistola termica.

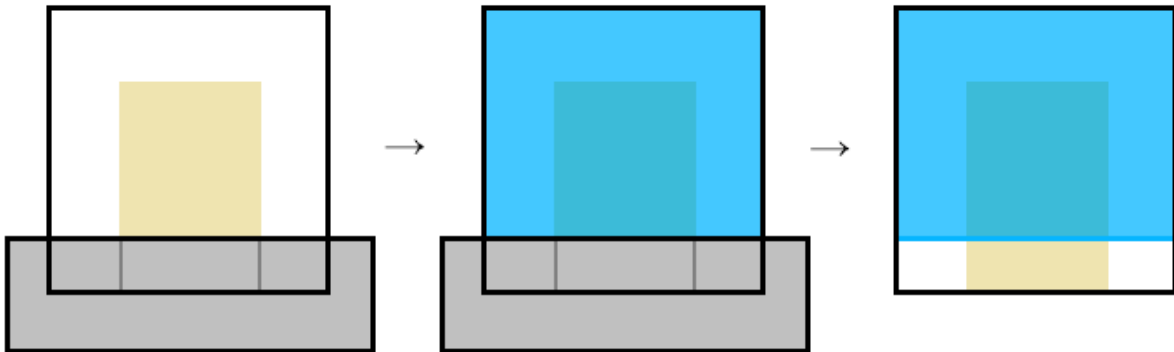


Figura 38 Fase di deposizione del film di PEDOT:PSS.

- Deposizione dello strato fotoattivo

Sono state preparate tre blend:

- a) 2,5 mg di P3HT + 2,5 mg di PCBM + 0,5 ml di clorobenzene;
- b) 2,5 mg di PT6I + 2,5 mg di PCBM + 0,5 ml di clorobenzene;
- c) 2,5 mg di PT6I + 2,5 mg di PCBM + 0,5 ml di metanolo.

Le miscele, di cui quella con il P3HT (a) è usata come riferimento, vengono sonicate per un paio di minuti per facilitarne la solubilizzazione. Avvenuta la deposizione tramite DoctorBlade (Fig. 39), i vetrini sono sottoposti nuovamente ad annealing termico a 120°C per 30 minuti.

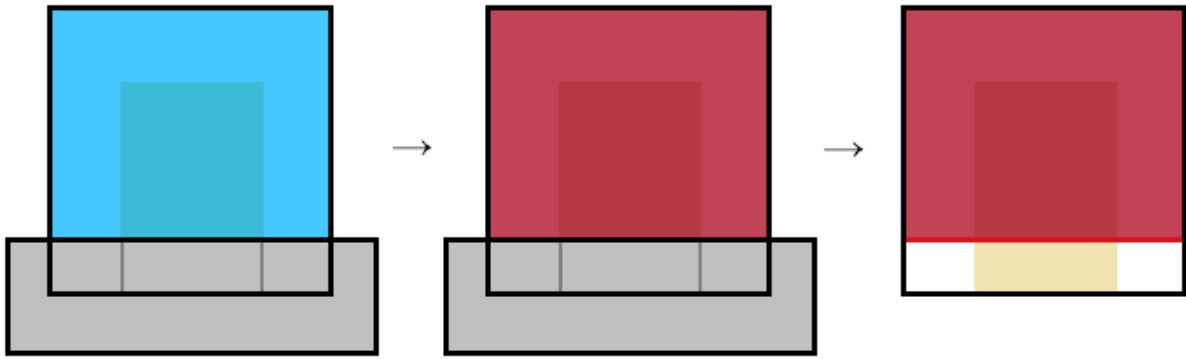


Figura 39 Fase di deposizione dello strato fotoattivo.

- Realizzazione del catodo di alluminio

L'ultima fase consiste nella deposizione di uno strato di alluminio che fungerà da catodo. Lo strumento utilizzato per tale operazione consiste in una camera avente al suo interno una resistenza di tungsteno su cui è posta una piccola quantità di alluminio. Lavorando sotto vuoto spinto (10^{-5} - 10^{-6} mbar) e seguendo le procedure standard è in grado di vaporizzare l'alluminio, andando a depositare un finissimo strato uniforme dallo spessore di $50 \div 100$ nm. Anche in quest'ultima operazione l'elettrodo di ITO (anodo) viene protetto con del nastro adesivo (Fig. 40). Prima di rimuovere le celle dallo strumento si attendono circa 15 minuti per garantire il ripristino della pressione atmosferica. I campioni realizzati possono essere testati subito oppure conservati al buio in atmosfera inerte.

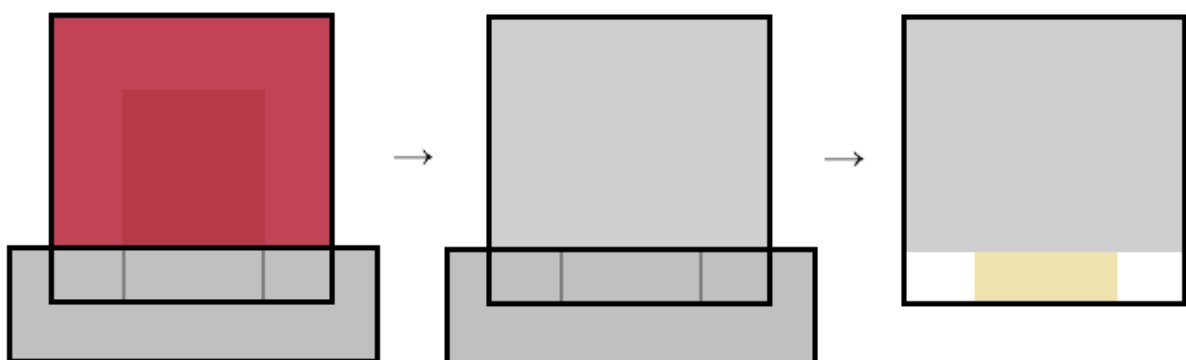


Figura 40 Fase di deposizione dello strato di alluminio.

STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

- Spettrofotometro FT-IR: Perkin Elmer – Spectrum One;
- Spettrofotometro UV-Vis-NIR: LAMBDA 19 – Perkin Elmer;
- Analisi GPC: pompa HPLC Lab Flow 2000 e colonna cromatografica Phenomenex Phenogel/mixed bed 5 MXL; eluente: THF o CHCl₃ (flow rate 1 mL/min); detector: RI; calibrazione con standard di Polistirene;
- ¹H-NMR: Varian Mercury Plus, 400 MHz;
- Elettrometro KEITHLEY 2401 interfacciato ad un Solar Simulator ABET TECHNOLOGIES LS100.

BIBLIOGRAFIA

- [¹] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, 107 (2007), p. 1324.
- [²] J. Roncali, *Accounts of chemical research*, 42 (11) (2009), p. 719.
- [³] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92 (4) (1992), p. 711.
- [⁴] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 3, (1997).
- [⁵] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982), p. 173.
- [⁶] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, p. 873.
- [⁷] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1 (1989), p. 635.
- [⁸] Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Synth. Met.*, 64 (1994), p. 69.
- [⁹] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman M., D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 58 (1993), p. 904.
- [¹⁰] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), p. 10087.
- [¹¹] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. S. Liu, L. Zhai, R.D.McCullough, *Macromolecules*, 34 (2001), p. 4324.
- [¹²] G. N. Tiwari, S. Dubey, *Fundamentals of Photovoltaic Modules and their Applications*, (2010), RSC, London.
- [¹³] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules*, 45 (2012), p. 607.
- [¹⁴] X. L. Feng, L. B. Liu, S. Wang and D. B. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), p. 2411.
- [¹⁵] C. Duan, K. Zhang, C. Zhong, F. Huang and Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013), p. 9071.
- [¹⁶] F. Huang, H. B. Wu and Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), p. 2500.
- [¹⁷] R. Søndergaard, M. Helgesen, M. Jørgensen and F. C. Krebs, *Adv. Energy Mater*, 1 (2011), p. 68.
- [¹⁸] V. M. Niemi, P. Knuutila, J. E. Osterholm, J. Korvola, *Polymer*, 33 (1992), p. 1559.
- [¹⁹] M. Q. Jiang, *The Rules of Homologous Linearity of Organic Compounds*, Science Press, Beijing, 1980, p. 184.