

**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 proprietà fotovoltaiche di politiofeni  
water-soluble**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Laura Graciotti

**RELATORE**

**Prof.ssa** Elisabetta Salatelli

**CORRELATORI**

**Dott.ssa** Martina Marinelli

**Prof.** Massimiliano Lanzi



# INDICE

## INTRODUZIONE

<b>1. I POLIMERI CONDUTTORI</b>	<b>1</b>
1.1. Quadro generale	1
1.2. Polimeri intrinsecamente conduttori	2
1.3. Il drogaggio ( <i>doping</i> )	5
<b>2. ICPs: APPLICAZIONI E NUOVE PROSPETTIVE</b>	<b>10</b>
2.1. Batterie ricaricabili	10
2.2. Dispositivi elettrocromici (ECD)	12
2.3. Materiali elettroluminescenti	13
2.4. Transistor a effetto di campo (FET)	15
2.5. Celle fotovoltaiche organiche	16
2.5.1. <u>Il meccanismo di fotogenerazione nelle celle fotovoltaiche organiche</u>	<u>18</u>
2.5.2. <u>Parametri di valutazione di una cella fotovoltaica organica</u>	<u>21</u>
2.5.3. <u>Caratteristiche del materiale polimerico fotoattivo</u>	<u>24</u>
<b>3. POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI</b>	<b>27</b>
3.1. Struttura e caratteristiche	27
3.2. Metodi di sintesi	29
3.2.1. <u>Polimerizzazioni regiospecifiche</u>	<u>30</u>
3.2.2. <u>Polimerizzazioni non-regiospecifiche</u>	<u>35</u>
3.3. Proprietà ottiche	40
3.3.1. <u>Elettrocromismo</u>	<u>40</u>
3.3.2. <u>Solvatocromismo</u>	<u>41</u>
3.3.3. <u>Termocromismo</u>	<u>41</u>
3.3.4. <u>Proprietà chirottiche</u>	<u>42</u>
<b>4. DISPOSITIVI OPV: RECENTI SVILUPPI</b>	<b>43</b>
4.1. Celle single layer, bilayer, BHJ e SMOSCs	43
4.2. Polimeri elettroattivi water-soluble	55
<b>RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	
<b>5. SCOPO DELLA TESI</b>	<b>71</b>
<b>6. STRATEGIA DI SINTESI</b>	<b>73</b>
6.1. Sintesi del monomero	74
6.1.1. <u>Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P): protezione</u>	<u>74</u>

6.1.2.	<i>Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P): coupling di Kumada</i>	74
6.1.3.	<i>Sintesi di 2-bromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr): monobromurazione</i>	75
6.1.4.	<i>Sintesi di 4,7-bis(3-(6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P<sub>2</sub>Btz): coupling di Suzuki</i>	75
6.1.5.	<i>Sintesi di 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz): deprotezione</i>	79
<b>6.2.</b>	<b>Sintesi del polimero</b>	<b>80</b>
6.2.1.	<i>Sintesi di poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) p(T6Br<sub>2</sub>Btz): polimerizzazione ossidativa</i>	80
6.2.2.	<i>Sintesi del polimero target water-soluble: post-funzionalizzazione</i>	81
<b>7.</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE</b>	<b>83</b>
7.1.	<b>Cromatografia a permeazione di gel (GPC)</b>	<b>83</b>
7.2.	<b>Analisi <sup>1</sup>H-NMR</b>	<b>83</b>
7.3.	<b>Spettroscopia FTIR e FTIR-ATR</b>	<b>85</b>
7.4.	<b>Spettrofotometria UV-Vis</b>	<b>85</b>
7.5.	<b>Analisi termiche DSC e TGA</b>	<b>87</b>
<b>8.</b>	<b>CONCLUSIONI</b>	<b>90</b>
<b><i>PARTE SPERIMENTALE</i></b>		
<b>9.</b>	<b>STRUMENTI</b>	<b>94</b>
<b>10.</b>	<b>SOLVENTI E REAGENTI</b>	<b>95</b>
<b>11.</b>	<b>SINTESI DEL MONOMERO</b>	<b>96</b>
11.1.	<b>Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P)</b>	<b>96</b>
11.2.	<b>Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P)</b>	<b>97</b>
11.3.	<b>Sintesi di 2-bromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr)</b>	<b>99</b>
11.4.	<b>Sintesi di 4,7-bis(3-(6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P<sub>2</sub>Btz)</b>	<b>101</b>
11.5.	<b>Sintesi di 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz)</b>	<b>103</b>
<b>12.</b>	<b>SINTESI DEL POLIMERO</b>	<b>105</b>
12.1.	<b>Sintesi di poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) (p(T6Br<sub>2</sub>Btz))</b>	<b>105</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>		<b>108</b>



## ***Abstract***

Nell'ottica di una limitazione dello sfruttamento di fonti fossili, della diminuzione delle emissioni di gas serra e dell'introduzione, nel mercato energetico, di dispositivi fotovoltaici organici (OPVs) che permettano di sfruttare l'energia solare conferendo leggerezza e flessibilità alle celle fotovoltaiche, è stato sintetizzato un nuovo polialchiltiofene contenente unità elettrone-donatrici e accettrici in catena principale, da testare come strato fotoattivo all'interno di un dispositivo OPV. In particolare, a partire da 1,6-dibromoesano e 3-bromotiofene, è stato preparato 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo mediante reazione di *cross-coupling* di Suzuki con l'estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic) e, successivamente, polimerizzato via metodo ossidativo con FeCl<sub>3</sub>. Il polimero ottenuto, poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo), è stato caratterizzato mediante analisi TGA, DSC, FTIR-ATR, GPC, <sup>1</sup>H-NMR e UV-Vis. Verrà, in seguito, post-funzionalizzato con tributilfosfina per ottenere un polimero ionico solubile in acqua o in solventi polari, al fine di evitare l'impiego di solventi aromatici o clorurati durante la deposizione del film polimerico all'interno della cella fotovoltaica.

In order to promote a decreasing exploitation of fossil sources, a reduction in greenhouse gas emissions and the introduction of organic photovoltaic devices (OPVs) in the energy market, a new polyalkylthiophene containing electron-donor and acceptor units in the main chain has been synthesized. In particular, starting from 4,7-bis(3-(6-bromohexyl)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (T6Br<sub>2</sub>Btz) as monomer, obtained by palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction, a new main-chain electron-donor/acceptor polymer (p(T6Br<sub>2</sub>Btz)) was prepared by oxidative coupling with FeCl<sub>3</sub>. The polymer was characterized by analytical techniques, both in solid (TGA, DSC and FTIR-ATR) and in solution (GPC, <sup>1</sup>H-NMR and UV-Vis). In the near future, p(T6Br<sub>2</sub>Btz) will be post-functionalized with tributylphosphine to obtain a ionic polymer which could be soluble in water or in polar solvents, in order to avoid the use of aromatic or chlorinated solvents during the deposition of the polymer film inside the photovoltaic cell.



## ***INTRODUZIONE***





# 1. I POLIMERI CONDUTTORI

## 1.1. Quadro generale

I materiali polimerici vengono tradizionalmente considerati isolanti termici ed elettrici. Grazie alla buona lavorabilità, alla flessibilità e alle proprietà meccaniche, ottiche e termiche, facilmente modulabili a seconda della struttura macromolecolare, i polimeri trovano largo impiego in innumerevoli ambiti, dall'imbballaggio all'automotive, dall'elettronica alla medicina o alla costruzione di oggetti di uso vario. Dalla seconda metà del XX secolo, enormi passi avanti sono stati fatti per lo sviluppo di nuovi materiali polimerici, aventi proprietà sempre migliori e adatti a rispondere ad esigenze sempre più specifiche, e di nuove tecnologie per il miglioramento della produzione industriale.

In particolare, un grande interesse è stato suscitato dalla scoperta di polimeri in grado di condurre corrente elettrica, che permettono, quindi, di combinare le proprietà conduttive tipiche dei metalli a leggerezza, flessibilità e lavorabilità tipiche dei polimeri.

Esistono due tipologie di materiali polimerici in grado di condurre corrente elettrica:<sup>[1][2]</sup>

- *polimeri estrinsecamente conduttori* (ECPs) o *metalloplastiche*. Sono materiali compositi in cui la matrice polimerica, costituita generalmente da polimeri tradizionali di basso costo, è additivata di filler conduttivi (fibre di carbonio, fibre o scaglie di metalli, fibre di vetro metallizzate). La conducibilità del composito dipende dalla concentrazione, dalle proprietà elettriche e dal rapporto di aspetto del riempitivo. Le metalloplastiche vengono generalmente utilizzate per applicazioni antistatiche o per l'abbattimento di frequenze elettromagnetiche emesse da ogni apparecchiatura elettrica.
- *polimeri intrinsecamente conduttori* (ICPs). Sono caratterizzati da una struttura macromolecolare che, grazie ad un'estesa coniugazione, permette una migliore mobilità delle cariche elettriche (lacune ed elettroni). La presenza di una sostanza drogante elettrone-donatrice o -accettrice incrementa la conducibilità di questi polimeri di diversi ordini di grandezza, trasformandoli da isolanti o semiconduttori a materiali con conducibilità paragonabile a quella di alcuni metalli. Di seguito, in quanto oggetto di studio di questa tesi di laurea, verranno approfondite le caratteristiche di questa tipologia di polimeri.

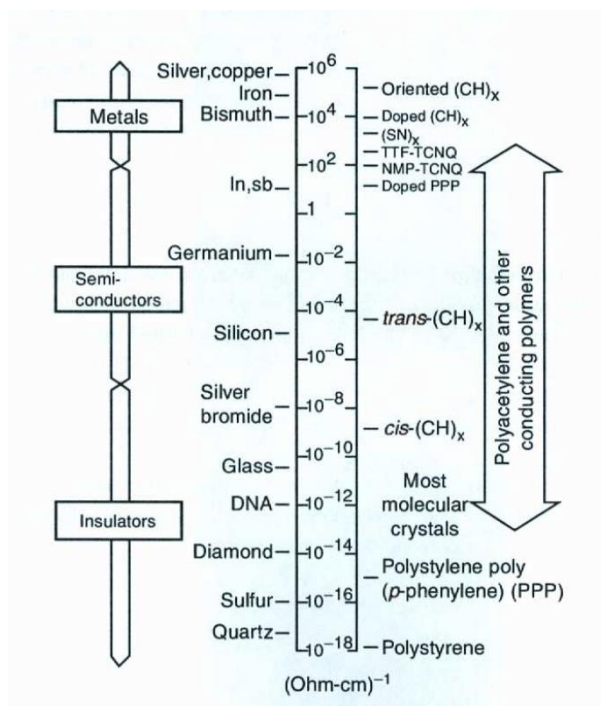


Figura 1: confronto della conducibilità di polimeri tradizionali, ICPs drogati e non, cristalli molecolari e materiali inorganici.

## 1.2. Polimeri intrinsecamente conduttori

L'idea che alcuni materiali polimerici potessero mostrare conducibilità elettrica emerse nel 1973, quando si scoprì che il polinitruro di zolfo  $(SN)_n$ , un polimero inorganico, mostrava caratteristiche metalliche. Tuttavia, il vero impulso alla ricerca nell'ambito dei materiali polimerici conduttori arrivò solo nel 1977, quando Heeger, MacDiarmid e Shirakawa osservarono che il poliacetilene  $(CH)_n$ , intrinsecamente isolante nella forma *cis* e semiconduttore nella forma *trans*, arrivava a valori di conducibilità pari a quelli di alcuni metalli se opportunamente drogato: la scoperta valse loro il premio Nobel nel 2000.<sup>[3]</sup> Sebbene il poliacetilene ottenuto con catalizzatori Ziegler Natta risulti inutilizzabile a livello industriale, in quanto, oltre a contenere residui catalitici e ad ossidarsi all'aria, si presenta come un polimero infusibile, insolubile e fragile, la sua caratterizzazione ha consentito lo studio di altri polimeri intrinsecamente conduttori.

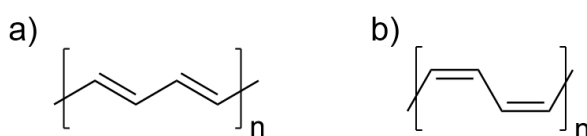


Figura 2: struttura del poliacetilene *trans* (a) e *cis* (b).

Gli ICPs sono solitamente caratterizzati da una estesa struttura macromolecolare coniugata. Essa è costituita da uno scheletro formato da atomi ibridizzati  $sp^2$  legati mediante legame  $\sigma$ ; gli orbitali  $p_z$ , posti perpendicolarmente allo scheletro, danno origine ai legami  $\pi$  in cui gli elettroni risultano delocalizzati lungo la struttura.<sup>[4]</sup> A causa della libertà di rotazione dei legami singoli dello scheletro polimerico, questi polimeri possono assumere qualsiasi conformazione, sebbene quella planare sia la più favorita, in quanto permette una migliore sovrapposizione degli orbitali  $p$ , consentendo una maggiore estensione di coniugazione.

I polimeri intrinsecamente conduttori sono principalmente sistemi poliaromatici o polieteroaromatici: gli ICPs più studiati ed utilizzati, le cui strutture sono riportate in Figura 3, sono il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilenvinilene (PPV), il poliparafenilensolfuro (PPS), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene (PT) ed il polietilendiossiofene (PEDOT).

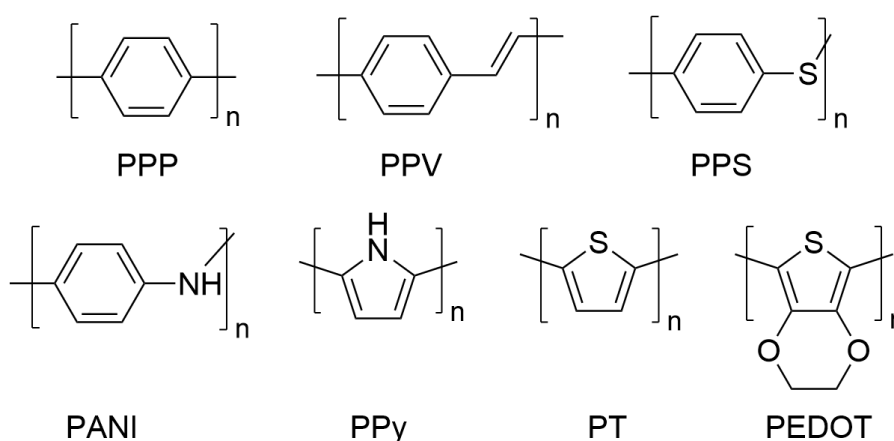


Figura 3: struttura dei principali ICPs.

La conducibilità di questi polimeri dipende dalla loro struttura elettronica e può essere razionalizzata adattando ai materiali polimerici la teoria delle bande utilizzata per spiegare il comportamento dei materiali inorganici.

La conducibilità elettrica dipende, in particolare, dagli elettroni  $\pi$ : i livelli energetici  $\pi$  e  $\pi^*$  sono separati da una quantità di energia  $E_g$  (*energy gap*) che è inversamente proporzionale al numero di doppi legami coniugati. All'aumentare della lunghezza di coniugazione, l'*energy gap* tra l'HOMO (l'orbitale molecolare  $\pi$ ) e il LUMO (l'orbitale molecolare  $\pi^*$ ) diminuisce. Inoltre, con un elevato numero di doppi legami coniugati, si crea un insieme pressoché continuo di livelli quasi isoenergetici tra loro, con conseguente formazione di una banda. Nel dettaglio, gli

orbitali o livelli di legame danno origine alla banda di valenza, mentre quelli di non legame alla banda di conduzione. In presenza di un'estesa coniugazione, che comporta un piccolo valore di  $E_g$ , sarà dunque possibile, mediante uno stimolo esterno (fotoeccitazione, eccitazione termica o drogaggio), promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, dando origine al fenomeno della conducibilità elettrica.

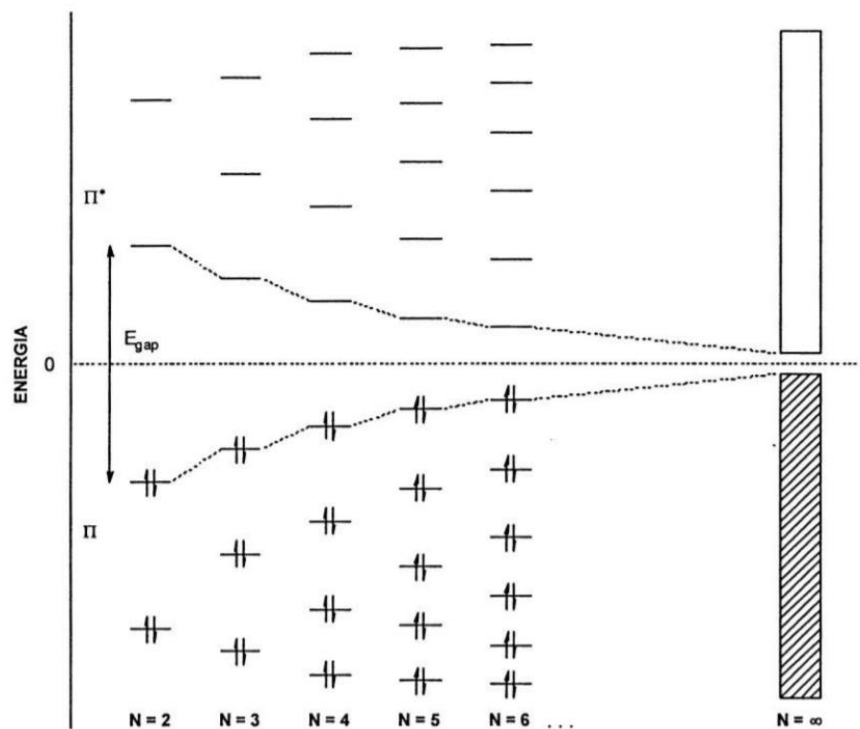


Figura 4: rappresentazione grafica della teoria delle bande.

Le caratteristiche conduttive dei materiali vengono classificate in base all'entità dell'*energy gap*. Se la banda di conduzione è sovrapposta a quella di valenza o è molto prossima in energia ( $E_g$  nullo o minore di 1 eV), il materiale è un conduttore, mentre se il *gap* energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione risulta essere di modesta entità ( $E_g$  dell'ordine di 1 eV), il materiale è un semiconduttore. Se, infine, l'*energy gap* è elevato ( $E_g$  maggiore o uguale a 2,5 eV), il materiale è isolante, in quanto risulta impossibile promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione anche in presenza di stimoli esterni.

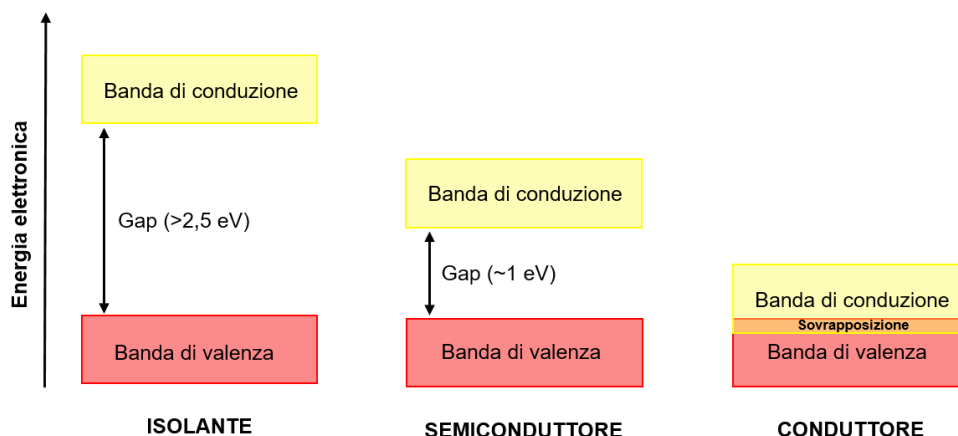


Figura 5: rappresentazione delle bande energetiche in isolanti, semiconduttori e conduttori.

Data la presenza di un modesto  $E_g$ , i polimeri  $\pi$ -coniugati vengono considerati semiconduttori. Infatti, affinché si verifichi conduzione elettrica, ovvero la promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, è necessario che l'eccitazione venga causata da uno stimolo esterno, in forma di fotoeccitazione, eccitazione termica o esposizione a sostanze dopanti.

L'estesa coniugazione degli ICPs permette il movimento delle cariche elettriche intracatena, ma, in caso di forte impaccamento, possono verificarsi anche fenomeni di trasporto intercatena mediante *hopping*. La mobilità elettronica, e quindi la conducibilità, di questi polimeri è, tuttavia, limitata dalla presenza di difetti strutturali (carboni  $sp^3$ ) che riducono l'estensione di coniugazione, dalla possibilità della catena macromolecolare di assumere diverse conformazioni a causa della libertà di rotazione attorno ai legami singoli, dalla presenza di regioirregolarità (concatenamento testa-testa o coda-coda) e di impurezze che possono ostacolare il movimento di elettroni.

Per favorire la mobilità elettronica ed aumentare la conducibilità degli ICPs, risulta essere, dunque, necessaria l'esposizione dei polimeri a sostanze dopanti che migliorano il trasporto di carica.

### 1.3. Il drogaggio (*doping*)

Il drogaggio, o *doping*, è una tecnica che permette di aumentare la conducibilità dei semiconduttori, consentendo di migliorare la mobilità delle cariche elettriche.

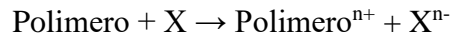
Nei semiconduttori inorganici, il drogaggio consiste nel posizionare la specie drogante all'interno del reticolo della matrice, portando alla formazione di siti elettron-ricchi ed elettron-deficienti senza alcun trasferimento di carica, mentre nei polimeri intrinsecamente conduttori, il processo di *doping* implica trasferimento di carica a causa di parziali ossidazioni o riduzioni della struttura macromolecolare, a seguito dell'esposizione del polimero a specie ossidanti o riducenti. Si operano, dunque, delle reazioni di ionizzazione reversibili che, rese possibili dall'estesa coniugazione, portano a un innalzamento energetico dell'HOMO e ad un abbassamento energetico del LUMO, facendo sì che gli ICPs abbiano un ridotto potenziale di ionizzazione IP e un'elevata affinità elettronica EA, permettendo la rimozione o l'acquisto di elettroni con modeste quantità di energia.

È possibile effettuare il drogaggio degli ICPs mediante diverse tecniche<sup>[1]</sup>:

- *doping chimico*. È la tecnica più utilizzata e consiste nell'esposizione del polimero a vapori o a una soluzione della specie drogante; la quantità del drogante incorporato dipende dalla sua tensione di vapore o dalla sua concentrazione in soluzione, dalla temperatura e dal tempo di esposizione.
- *doping elettrochimico*. Il polimero, utilizzato come materiale elettrodico, viene drogato in una cella elettrochimica, a seguito dell'immersione in una soluzione acquosa o organica (in THF o propilene carbonato) di un elettrolita, come  $\text{LiClO}_4$ , in presenza di un contro elettrodo. La reazione redox è provocata dalla presenza di una sorgente di corrente e la carica è bilanciata dai controioni provenienti dall'elettrolita presente in soluzione.
- *impianto di ioni*. Tecnica costosa e poco utilizzata, consiste nel drogare il materiale bombardandolo con ioni che si fissano all'interno della struttura cristallina. L'energia del fascio ionico determina l'entità del drogaggio.
- *doping fotochimico*. È una tecnica poco utilizzata che consiste nel trattare il polimero con una specie drogante inerte verso il materiale, che risulta attiva a seguito di una reazione fotochimica promossa da radiazione UV.

Come anticipato, per il drogaggio dei polimeri intrinsecamente conduttori, il *doping chimico* è la tecnica più utilizzata. In particolare, esponendo il polimero a vapori o ad una

soluzione di una specie drogante elettrone-accettrice (Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>, acidi protonici forti come H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acidi di Lewis come AlCl<sub>3</sub> o FeCl<sub>3</sub>), si opera un'ossidazione della struttura macromolecolare, ovvero un drogaggio di tipo *p*.



La carica positiva assunta dal polimero viene controbilanciata da uno ione negativo.

L'agente ossidante X rimuove un elettrone  $\pi$  dalla struttura macromolecolare, lasciando una lacuna elettronica e generando un radical catione che, data l'estesa coniugazione del sistema, può essere delocalizzato per risonanza: con la separazione della carica dall'elettrone, si crea una struttura chinoide che si estende lungo quattro o cinque anelli del polimero. Questa specie, detta *polarone*, produce due nuovi livelli energetici che si posizionano nel *band gap*; quello a minor energia è occupato da un elettrone ed è detto SOMO (*singly occupied molecular orbital*). Con la formazione della specie polaronica, nella struttura macromolecolare si vengono a creare due differenti domini, quello aromatico (A) energeticamente più stabile e quello chinoide (Q) di energia più alta, che tuttavia consente alla catena polimerica di assumere più agevolmente la conformazione planare. Aumentando l'entità del drogaggio, è possibile allontanare un secondo elettrone  $\pi$ : il polimero assume, così, uno stato diionico detto *bipolarone*. All'aumentare del livello di doping, dunque, aumentano complessivamente la fase chinoide e il numero di polaroni, che, combinandosi, tendono a fondersi in bipolaroni per diminuire la fase Q energeticamente meno stabile (Figura 6). La fusione di polaroni in bipolaroni consente di contenere la formazione di fase chinoide che, se troppo estesa, pur consentendo una diminuzione del *band gap*, porterebbe ad una eccessiva instabilità del polimero drogato.



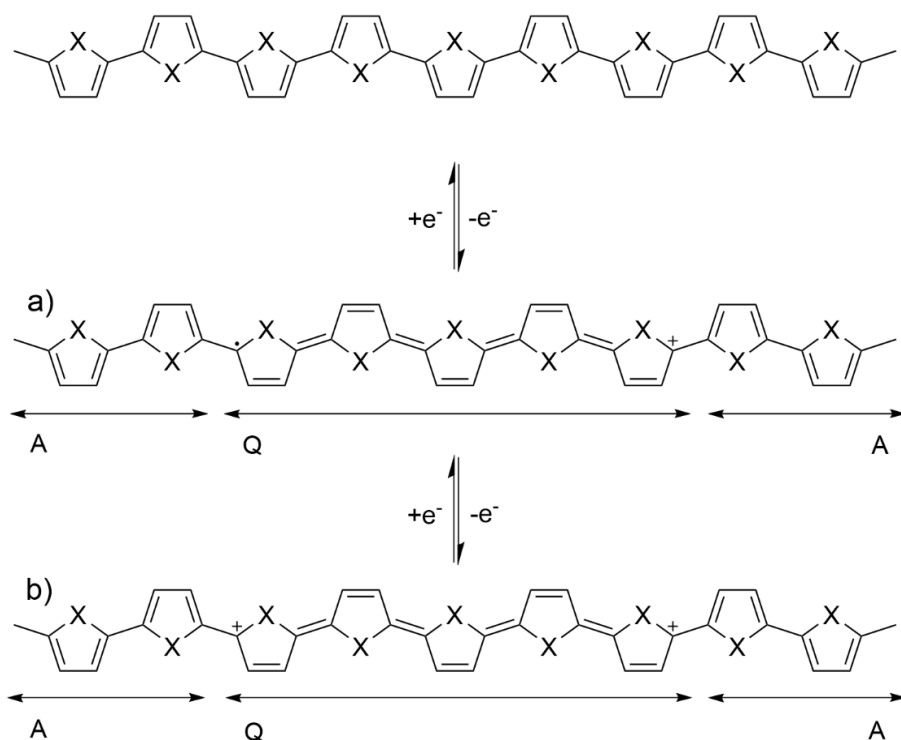
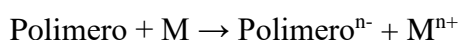


Figura 6: formazione del polarone cationico (a) e del bipolarone cationico (b). Con A sono indicati i domini aromatici, con Q è indicata la fase chinoida che si estende per cinque anelli della catena.

Esponendo, invece, il polimero a vapori o a una soluzione di una specie drogante elettron-donatrice (metalli alcalini, amalgama Na/K, sodio naftalide,  $\text{NH}_3$  liquida), si opera una riduzione della struttura macromolecolare, ovvero un drogaggio di tipo  $n$ .

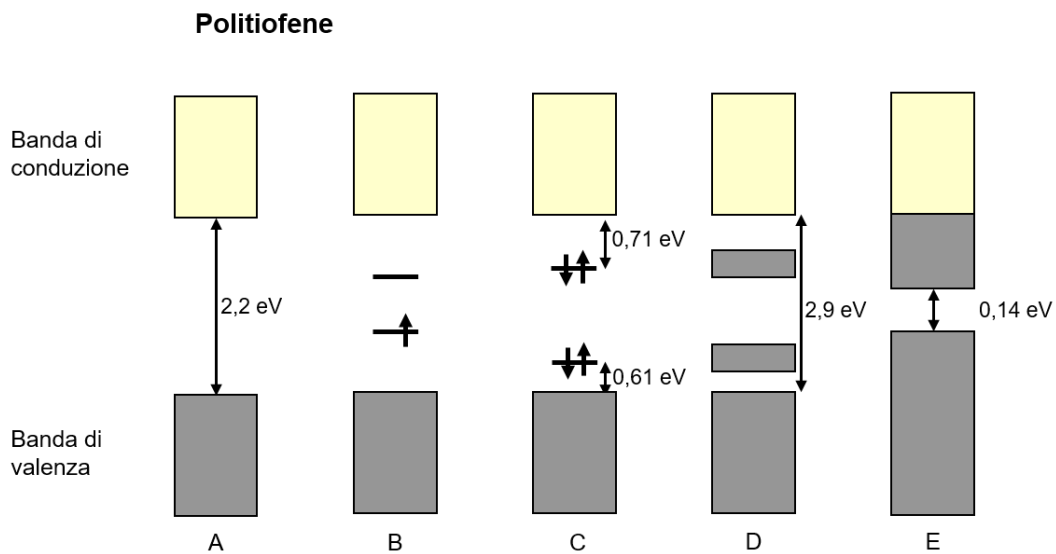


La carica negativa assunta dal polimero viene bilanciata da uno ione positivo. In maniera analoga a quanto visto in precedenza, la specie riducente cede un elettrone al polimero, creando un radical anione che origina un polarone anionico e, per grado di doping maggiore, un bipolarone anionico.

Sottoponendo il polimero a drogaggio, ovvero a reazioni redox, si innescano diversi effetti che concorrono all'aumento della conducibilità dell'ICPs. Oltre alla formazione di trasportatori di carica, che possono muoversi lungo la struttura macromolecolare per effetto di un campo elettrico, le specie polaroniche e bipolaroniche danno origine a nuovi livelli energetici che si interpongono tra la banda di valenza e di conduzione, destabilizzando, così,

l'orbitale di legame e innalzandone l'energia. Inoltre, il passaggio a una struttura chinoide favorisce l'assunzione della conformazione planare che aumenta la mobilità delle specie cariche.

Per queste ragioni, a seguito del drogaggio, si osserva un incremento della conducibilità degli ICPs di alcuni ordini di grandezza.



- (A) Polimero non drogato.
- (B) Livello di drogaggio dell'1% con stati polari all'interno dell'Eg.
- (C) Maggiore livello di drogaggio con comparsa di stati bipolaronici.
- (D) Livello di drogaggio del 30%; gli stati bipolaronici formano due bande.
- (E) Ipotesi di drogaggio del 100%; il comportamento del materiale è simile al metallo.

Figura 7: rappresentazione a bande dei livelli energetici dei politiofene sottoposto a diversi livelli di drogaggio.

Ad ulteriore conferma dell'avvenuta modifica dei livelli energetici del polimero a seguito del *doping*, molti polimeri manifestano elettrocromismo, cioè cambiano colore a seconda dello stato di ossidazione in cui si trovano. L'aumento della planarizzazione e la formazione di bande con energia intermedia a quelle di valenza e di conduzione provocano uno *shift batocromico* della lunghezza d'onda di assorbimento: il polimero in forma neutra presenta, infatti, una colorazione rosso-arancio, mentre nella forma drogata assume un colore verde-  
blu.<sup>[1][2]</sup>

## 2. ICPs: APPLICAZIONI E NUOVE PROSPETTIVE

Come anticipato, lo studio e lo sviluppo di polimeri intrinsecamente conduttori aprono le porte a nuove prospettive tecnologiche, in quanto questi materiali combinano le caratteristiche di conducibilità tipiche dei metalli e dei semiconduttori inorganici alla natura intrinseca dei materiali polimerici. Proprio la buona processabilità e filmabilità, unite alla possibilità di sintesi economiche e non troppo complesse, consentono l'utilizzo di questi sistemi in applicazioni classicamente riservate ai tradizionali materiali inorganici. Gli ICPs che trovano maggiore applicazione nello sviluppo di nuove tecnologie sono il polipirrolo, la polianilina, il poli(p-fenilenevinilene) e il politiofene, spesso funzionalizzato in posizione 3 per favorire una migliore processabilità.

### 2.1. Batterie ricaricabili

La costruzione di batterie ricaricabili è uno degli obiettivi di maggior interesse da perseguire con lo sviluppo di polimeri intrinsecamente conduttori, sia per il loro impiego in dispositivi elettronici che, con l'avanzare dello sviluppo tecnologico, richiedono prestazioni sempre più elevate (smartphone, tablet, laptop), sia per l'impellente necessità di ottenere accumulatori di energia elettrica efficienti da impiegare in veicoli elettrici o ibridi, a causa della presa di consapevolezza della limitata disponibilità dei combustibili fossili e del bisogno di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera.<sup>[5]</sup>

Nelle tradizionali batterie secondarie, o ricaricabili, l'energia è immagazzinata mediante reazioni di ossidoriduzione di materiali inorganici o di metalli che, mediante cicli di carica e scarica, si solubilizzano e ridepositano agli elettrodi, causando un invecchiamento del sistema.

Al fine di incrementare l'energia specifica (W h kg<sup>-1</sup>) o la densità di energia (W h L<sup>-1</sup>) di questi dispositivi, grandezze legate alla capacità di immagazzinamento di energia, è stato proposto l'utilizzo di polimeri conduttori come materiali elettrodici attivi: più leggeri degli elettrodi tradizionali, possono essere sottoposti reversibilmente a cicli di drogaggio (carica) e dedrogaggio (scarica) senza subire trasformazioni chimiche, limitando così il deterioramento del materiale elettrodico.

È possibile utilizzare polimeri conduttori sia all'anodo che al catodo, immergendoli in una soluzione di propilene carbonato o THF e LiClO<sub>4</sub>, o sostituire un elettrodo polimerico con uno

al litio, metallo leggero che consente di ottenere potenziali di cella elevati ( $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$ ;  
 $E^\circ = -3,04 \text{ V}$ ).

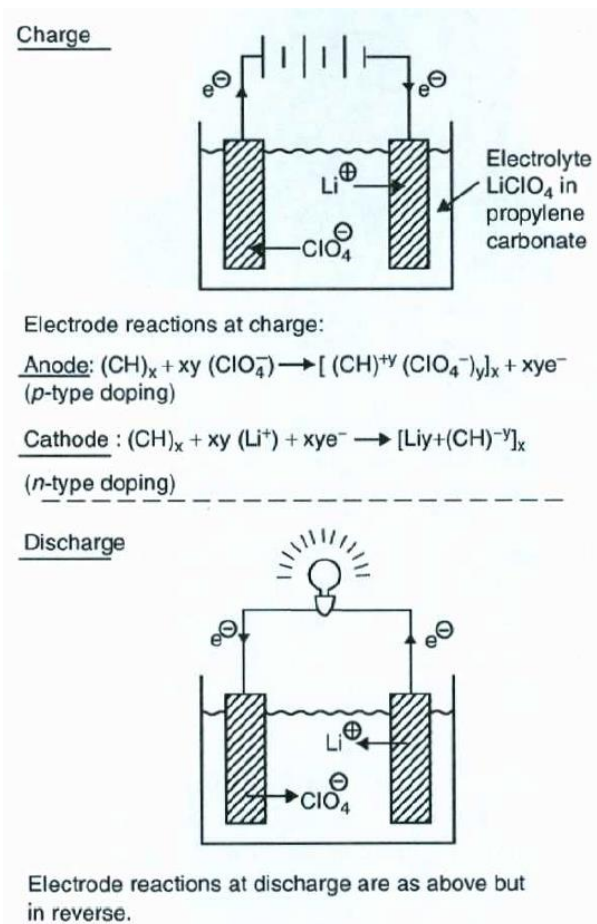


Figura 8: rappresentazione di una batteria ricaricabile con entrambi gli elettrodi costituiti da poliacetilene. In figura, sono riportate le reazioni che avvengono durante i cicli di carica e scarica.

Nei primi esperimenti, sono stati utilizzati film di poliacetilene come materiali per l'elettrodo positivo. Tuttavia, a causa del solvente (propilene carbonato) e dell'elettrolita ( $\text{LiClO}_4$ ) presenti nella cella, il materiale polimerico subiva reazioni parassite irreversibili: tali reazioni aumentavano all'aumentare dei cicli di carica e scarica, causando una progressiva diminuzione dell'efficienza della batteria.<sup>[6]</sup> Il polimero conduttivo più adatto per questo tipo di applicazione è risultato essere il polipirrolo, che mostra un'ottima stabilità come elettrodo positivo in elettroliti organici. Esso può essere sintetizzato per via elettrochimica, direttamente nella forma ossidata, per deposizione su un elettrodo metallico. Il potenziale elettrochimico di tale polimerizzazione, misurato con Li come contro-elettrodo, è di 3,5 V e consente, perciò, di ottenere una batteria ricaricabile caratterizzata da buona densità di carica.

La batteria può essere inoltre costruita separando i due elettrodi con un film di policarbonato o di poliaccrilonitrile, saturato con un elettrolita solido ( $\text{LiClO}_4$  o  $\text{LiBF}_4$ ), e incapsulando il tutto in una matrice plastica, al fine di eliminare la presenza di solventi organici che aumentano l'inflammabilità e la tossicità dei dispositivi. Grazie a flessibilità, leggerezza e modellabilità degli elettrodi polimerici, sono state fabbricate batterie pieghevoli o di forme svariate, come dischi, che possono essere riposte anche all'interno delle portiere dei veicoli.

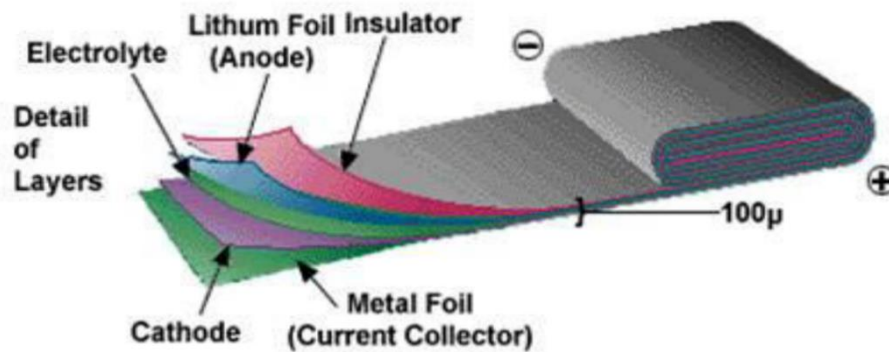


Figura 9: batteria pieghevole con catodo polimerico e anodo a base di litio.

## 2.2. Dispositivi elettrocromici (ECD)

I dispositivi elettrocromici sono sistemi in grado di cambiare colore reversibilmente quando viene applicato un potenziale elettrico. Sottoporre un polimero intrinsecamente conduttore a drogaggio significa modificarne lo stato di ossidazione: gli ICPs sono, dunque, intrinsecamente elettrocromici, in quanto il *doping* ne modifica lo spettro di assorbimento.<sup>[7]</sup>

Per sfruttare i polimeri conduttori a questo scopo, essi devono disporre di un elevato contrasto elettrocromico (variazione percentuale della trasmittanza in corrispondenza della lunghezza d'onda del massimo di assorbimento), un'elevata velocità di *switching* (velocità di cambiamento di colore) e una buona stabilità elettrocromica che permetta di ripetere la variazione di colore per un numero elevato di cicli. Ad esempio, i poltiofeni, rossi se drogati e blu allo stato neutro, hanno un tempo di drogaggio/dedrogaggio di 30 ms con la possibilità di ripetere l'operazione per almeno un milione di cicli.

Il vantaggio dei materiali elettrocromici, rispetto ai largamente diffusi LED, è certamente l'effetto memoria, ovvero la capacità di mantenere le proprietà ottiche anche a seguito della rimozione della tensione. Gli ECD sono, infatti, utilizzati in display per tabelloni indicatori,

orologi o calcolatrici in sostituzione ai cristalli liquidi, nonostante abbiano un tempo di risposta più lento, ma anche per vetrate che cambiano colore con l'applicazione di un potenziale elettrico (vetri oscurabili).

### **2.3. Materiali elettroluminescenti**

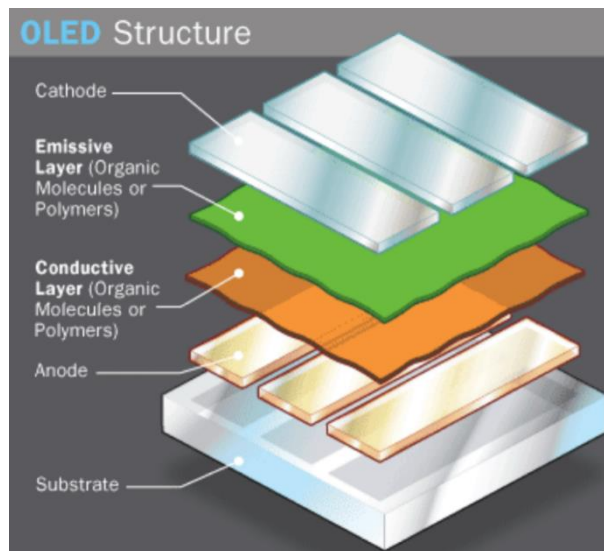
L'elettroluminescenza, essendo la diretta conversione di elettricità in luce, è un fenomeno ottico ed elettrico per cui un materiale diventa luminescente a seguito del passaggio di corrente attraverso di esso.

I LED (*light emitting diode*) sono dispositivi di illuminazione allo stato solido (*solid state lighting SSL*) che sfruttano l'elettroluminescenza di materiali semiconduttori: applicando un voltaggio ad una giunzione *p-n* si provoca la ricombinazione all'interno dello strato emissivo di lacune elettroniche, iniettate all'anodo, e di elettroni, iniettati al catodo; la ricombinazione porta il decadimento da uno stato eccitato a quello fondamentale delle cariche con un processo radiativo, provocando quindi emissione di luce.

Sebbene il fenomeno dell'elettroluminescenza sia stato sfruttato prevalentemente in semiconduttori inorganici, è emersa la possibilità di produrre LED il cui strato emissivo è costituito da materiali organici (OLED) e, quindi, anche da polimeri coniugati, in particolare da poli(p-fenilenevinilene).<sup>[8]</sup>

Come riportato in Figura 10, i dispositivi OLED sono solitamente costituiti da una struttura multistrato del seguente tipo: un substrato trasparente (vetro o plastica), l'anodo (solitamente ITO, miscela di ossido di indio e stagno), uno strato conduttivo che favorisce il trasporto di lacune elettroniche allo strato emissivo, lo strato emissivo semiconduttore e il catodo di un metallo riflettente, che può essere separato dallo strato fotoattivo da un materiale conduttivo che favorisce il trasporto di elettroni.

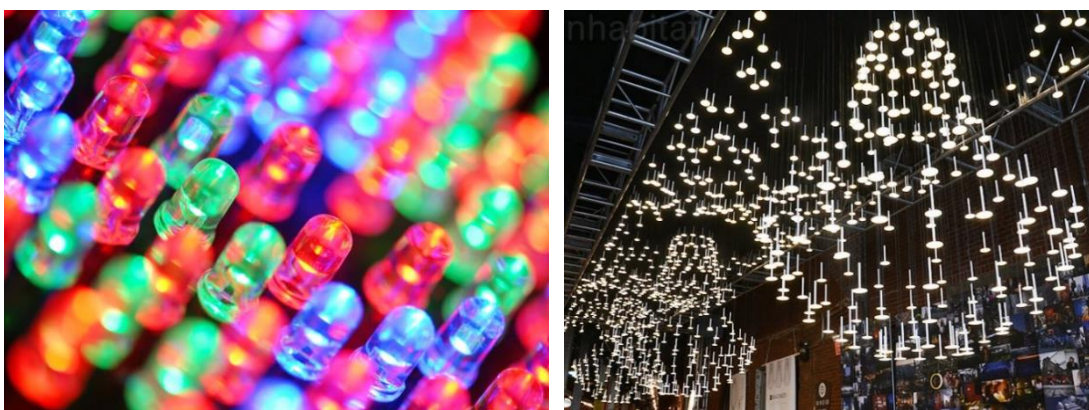
Il colore della luce emessa da questi dispositivi dipende dall'energia della radiazione emessa e, quindi, dall'*energy gap* tra la banda di valenza e di conduzione del semiconduttore che costituisce lo strato emissivo.



*Figura 10: rappresentazione della struttura stratificata dei dispositivi OLED.*

Flessibili e leggeri, gli OLED vengono utilizzati sia per display di TV e smartphone di nuova generazione, ma anche per l'illuminazione come fonte di luce fredda, in quanto le lampade a OLED producono una quantità di calore che produce un innalzamento della temperatura dell'ambiente circostante di meno di 1°C.

Sebbene presentino maggiori costi di produzione e minori tempi di vita rispetto ai dispositivi a base di cristalli liquidi ad oggi più in uso, gli OLED richiedono inoltre bassi consumi energetici e non necessitano di retroilluminazione.



*Figura 11: dispositivi elettroluminescenti in commercio di diversi colori (sinistra) e lampadari di design con illuminazione OLED (destra).*

## 2.4. Transistor a effetto di campo (FET)

Un generico transistor è un dispositivo necessario alla commutazione e amplificazione di corrente elettrica. Nello specifico, un transistor a effetto di campo permette di amplificare la corrente in uscita, a seconda del campo elettrico che si verrà a creare all'interno del dispositivo, modulando l'amplificazione con una tensione in ingresso.

Il FET è un dispositivo costituito da diversi strati: un substrato, definito *base*, costituito o ricoperto di un materiale semiconduttore, uno strato isolante e tre elettrodi, ovvero il *source* (dispensatore di carica), il *drain* (elettrodo che richiama la carica) ed il *gate*; il *source* e il *drain* sono depositati direttamente sul materiale semiconduttore, mentre il *gate* è separato dallo strato isolante.

Il flusso di corrente tra il *drain* e il *source* è modulato dal potenziale applicato al *gate*. Se non si applica alcun voltaggio al gate ( $V_G$ ), il transistor è nello stato *off* e la corrente di *drain* ( $I_D$ ) sarà molto bassa, a meno che il semiconduttore non presenti un elevato livello di drogaggio. Con un aumento del voltaggio applicato al *gate*, uno strato di cariche elettriche mobili si crea all'interfaccia tra l'isolante e il semiconduttore, la corrente viene amplificata a causa dell'incremento dei portatori di carica e il transistor si trova nello stato *on*.<sup>[9]</sup>

In un OFET, i vari strati sono costituiti da materiali organici, generalmente polimerici: gli elettrodi, se non di materiale metallico, sono solitamente di polianilina, mentre il polimero più utilizzato per lo strato semiconduttore è il polialchiltiofene.

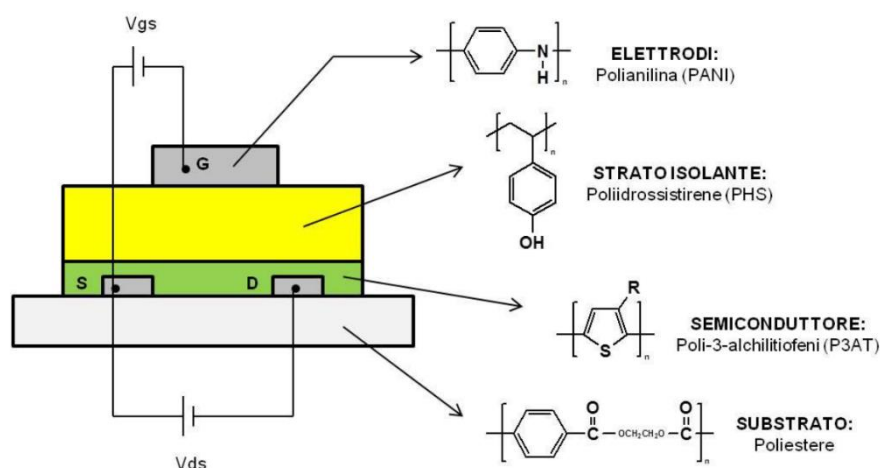


Figura 12: struttura di un OFET.



La possibilità di sfruttare materiali organici e polimerici per la costruzione di transistor a effetto di campo ha suscitato un grande interesse a causa della processabilità e della flessibilità di questi materiali, che, potendo essere lavorati mediante differenti tecniche (casting, spin coating, Langmuir Blodgett), permettono la creazione di film sottili da utilizzare all'interno di questi dispositivi.

## **2.5.Celle fotovoltaiche organiche<sup>[10][11]</sup>**

Attualmente, si prevede che il consumo energetico globale aumenti dai circa 17 TW del 2010 ad approssimativamente 27 TW nel 2040, con una domanda sempre crescente proveniente dai paesi in via di sviluppo. Per far fronte a questa enorme richiesta energetica globale, si rende necessario, oltre a un miglioramento dell'efficienza e della conservazione energetica, un enorme sforzo per la ricerca e lo sviluppo di tecnologie che permettano l'utilizzo di risorse di energia rinnovabili. Ciò risponde, inoltre, alla necessità di limitare lo sfruttamento di fonti fossili e ai problemi di inquinamento ambientale ed atmosferico, che richiedono una diminuzione di emissioni di CO<sub>2</sub> e di altri gas serra. In questo contesto, si attende, pertanto, che lo sfruttamento dell'energia solare dia un grande contributo per la soddisfazione della richiesta energetica mondiale e per la riduzione dello sfruttamento di fonti di energia inquinanti ed esauribili: le celle fotovoltaiche, dispositivi che convertono la luce solare, fonte energetica totalmente rinnovabile, in corrente elettrica, sono una tecnologia promettente ed efficiente per sfruttare e convertire questa risorsa.

Il fotovoltaico è un metodo ben conosciuto, seppur poco utilizzato, per la generazione di energia elettrica mediante l'uso di diverse tecnologie che permettono di ottenere efficienze abbastanza elevate (che si attestano tra il 15-25%) a seconda dei materiali e dei metodi di costruzioni delle celle solari, generalmente costituite da semiconduttori inorganici (prevalentemente silicio cristallino, CdTe e CIGS, ovvero seleniuro di rame, indio e germanio). E' proprio lo sfruttamento di questi materiali a porre un limite all'utilizzo di queste tecnologie su larga scala: la loro produzione non solo è limitata dalla diretta concorrenza dell'uso dei semiconduttori inorganici per l'industria della microelettronica, ma anche dalla tossicità dei materiali e soprattutto dagli elevati costi di produzione, dovuti alle elevate quantità di materia prima necessaria e dai processi sotto vuoto richiesti per la fabbricazione, uniti agli alti costi di installazione legati al considerevole peso delle celle fotovoltaiche. Per queste ragioni, molecole organiche o polimeri  $\pi$ -coniugati hanno attratto, negli ultimi anni, sempre di più l'attenzione

della comunità scientifica per la possibilità di essere sfruttati come materiale fotoattivo all'interno dei dispositivi fotovoltaici. Sebbene non offrano ancora la possibilità di raggiungere le efficienze ottenute dalla loro controparte inorganica, i semiconduttori organici, oltre a mostrare le caratteristiche elettroniche necessarie per la conversione di energia solare in elettrica, offrono prospettive interessanti, come i bassi costi di produzione e di installazione, in quanto leggeri, processabili in soluzione e flessibili. L'uso di polimeri rende, infatti, possibile la deposizione di film sottili su vaste aree e l'ottenimento di dispositivi flessibili mediante *roll-to-roll processing (R2R)*.

Per meglio valutare e confrontare le diverse tecnologie fotovoltaiche, è opportuno introdurre tre parametri: *Power Conversion Efficiency (PCE)*, *Levelized Cost of Energy (LCOE)* ed *Energy Pay Back Time (EPBT)*.

La **PCE** è il rapporto tra la potenza massima ottenibile dalla cella fotovoltaica e la potenza incidente sul sistema ed è utile per definire il rendimento del dispositivo.

Il **LCOE** è un parametro economico che serve per esprimere quanto siano vantaggiose le diverse tecnologie ed è definito come il rapporto tra il costo totale del ciclo di vita (includendo i costi per la produzione, l'installazione, la manutenzione e lo smaltimento) e l'energia prodotta durante l'intero ciclo di vita del dispositivo.

$$LCOE = \frac{\text{costo del ciclo di vita}}{\text{energia prodotta}} = [\text{costo per kW h}]$$

Diversi sono i fattori che incidono su questo parametro: l'efficienza, il tempo di vita della cella fotovoltaica, il costo del dispositivo e del lavoro per la sua produzione e manutenzione, ma anche la politica riguardo a tasse e agevolazioni per investimenti sulle nuove tecnologie. È auspicabile che le celle solari organiche, beneficiando di bassi costi dei materiali, di elevata produttività e di una più agevole installazione a causa della loro leggerezza e flessibilità, permettano un abbassamento del LCOE, rendendo questa tecnologia competitiva rispetto alle tradizionali fonti fossili.

L'**EPBT** è il tempo necessario a un dispositivo per produrre una quantità di energia equivalente all'energia richiesta per la produzione e lo smaltimento dello stesso; è dato dal rapporto tra l'energia consumata durante la vita della cella e quella prodotta nello stesso arco temporale. Per le celle fotovoltaiche inorganiche, si stima che l'EPBT sia dell'ordine di anni, mentre, per le celle fotovoltaiche organiche, l'EPBT (calcolato tenendo in considerazione vari fattori, in

quanto, essendo una tecnologia emergente, non si dispone ancora dei dati per fornire una stima più accurata) è ritenuto essere dell'ordine di giorni.

Ciò fa presumere che lo sviluppo di OPV (*organic photovoltaic*) possa far competere, se non in quanto a rendimento, a livello economico, lo sfruttamento di energia solare con quello di fonti fossili, rendendo questa tecnologia fruibile su larga scala.

### 2.5.1. Il meccanismo di fotogenerazione nelle celle fotovoltaiche organiche

Il processo di conversione della luce<sup>[4][11][12][13]</sup> in energia elettrica in una cella solare organica differisce da quello che si verifica nelle celle tradizionali costituite da semiconduttori inorganici. Nelle classiche celle a base di materiali inorganici, l'assorbimento di un fotone, con energia pari o superiore all' $E_g$ , provoca direttamente la generazione di cariche libere (lacune ed elettroni), capaci di separarsi alla giunzione  $p-n$  e di diffondere ai rispettivi elettrodi, a causa della presenza di un campo elettrico esterno.

Nelle celle costituite da polimeri  $\pi$ -coniugati, il processo di assorbimento porta, invece, alla formazione di un *eccitone*, ovvero una coppia di cariche opposte legate da forza di Coulomb: la minore costante dielettrica dei materiali organici impedisce lo schermaggio dell'interazione attrattiva tra lacune ed elettroni generati dal fotoassorbimento, che devono essere prima dissociati per riuscire a generare corrente elettrica nel circuito esterno. Si stima che solo il 10% degli eccitoni formati porti alla generazione di portatori liberi di cariche, in quanto essi devono essere dissociati entro il loro tempo di vita per evitare il loro decadimento allo stato fondamentale e la conseguente perdita dell'energia assorbita. Per un'efficiente dissociazione degli eccitoni, sono necessari dei forti campi elettrici che, nei materiali organici, possono essere generati da un sistema a due componenti, contenente un sistema elettrone-accettore e uno elettrone-donatore, paragonabile a una giunzione  $p-n$ . Il componente elettrone-donatore deve essere caratterizzato da un potenziale di ionizzazione (IP) relativamente elevato, mentre quello elettrone-accettore dovrebbe possedere un'elevata affinità elettronica (EA).

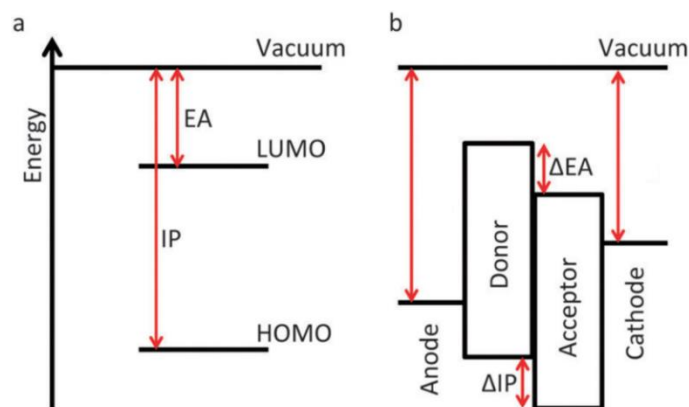


Figura 13: rappresentazione schematica dei livelli energetici di un semiconduttore organico (a) e di una giunzione donatore-accettore in una cella solare organica (b).

Per meglio comprendere il processo di conversione di luce in corrente elettrica in una cella OPV e l'importanza della modulazione dei livelli energetici dei materiali che la compongono, è opportuno scomporre l'intero processo in quattro fasi:

- I) *Fotoassorbimento*, l'assorbimento di un fotone che porta alla formazione di uno stato eccitato, ovvero una coppia lacuna elettrone interagenti mediante forza di Coulomb (eccitone). Al fine di ottimizzare questo step, è necessario che il materiale semiconduttore non abbia un gap energetico elevato tra banda di valenza e banda di conduzione, in modo tale da riuscire ad assorbire una maggiore porzione della radiazione solare: solo i fotoni con energia maggiore o uguale all' $E_g$  possono provocare la formazione di un eccitone. Sebbene un *band gap* di 1,1 eV consenta l'assorbimento del 70% della radiazione solare, i polimeri semiconduttori mostrano un  $E_g$  superiore a 2 eV che limita lo sfruttamento al 30% dello spettro solare. Tuttavia, il vantaggio dell'utilizzo di materiali organici è dato dal loro elevato coefficiente di assorbimento, che permette a film dello spessore di soli 100 nm di assorbire la maggior parte dei fotoni. Il fotoassorbimento è, dunque, limitato non tanto dallo spessore del film di materiale fotoattivo, quanto dalle sue caratteristiche elettroniche.
- II) *Diffusione dell'eccitone* all'interfaccia donatore-accettore. La diffusione, causata da un gradiente di potenziale chimico, deve avvenire prima che l'eccitone decada allo stato fondamentale con processi radiativi o non radiativi, causando la perdita dell'energia assorbita prima della sua conversione in corrente elettrica. La

lunghezza di diffusione dell'eccitone nei polimeri coniugati è generalmente di 10-20 nm: la lunghezza della separazione di fase tra il componente donatore e quello accettore deve essere dello stesso ordine di grandezza per cercare di migliorare l'efficacia della diffusione.

- III) *Hopping*, ovvero il trasferimento dell'elettrone dal LUMO del donatore al LUMO dell'accettore, con formazione di un complesso a trasferimento di carica (CT). La formazione del CT ha luogo se la differenza energetica tra il LUMO del donatore e il LUMO dell'accettore ( $\Delta EA$  in Figura 13b) è maggiore dell'energia di legame dell'eccitone: per superare la *binding energy* della coppia lacuna-elettrone, il  $\Delta EA$  deve essere di almeno 0,3 eV. Lo stato *charge transfer* può essere, dunque, descritto come una coppia di trasportatori di carica legati mediante attrazione di Coulomb attraverso l'interfaccia donatore/accettore: la sua energia dipende dalla forza dell'attrazione elettrostatica e dalla distanza delle specie cariche. Quando la distanza tra i portatori di carica supera il raggio di attrazione di Coulomb, si parla di stato a separazione di carica (CS): se lacuna ed elettrone non riescono a superare questa distanza, si ha la ricombinazione della coppia attraverso l'interfaccia, un processo competitivo che costituisce un ulteriore meccanismo di perdita di efficienza di questi dispositivi.
- IV) *Trasporto dei portatori di carica agli elettrodi* a seguito della formazione del CS. Avvenuta la separazione delle cariche, le lacune e gli elettroni vengono raccolti rispettivamente all'anodo e al catodo, completando il processo di conversione di luce in corrente elettrica. Il trasporto di cariche agli elettrodi è in competizione con il fenomeno dissipativo che prevede la ricombinazione dei portatori di carica liberi con le cariche dissociate presenti nella cella.

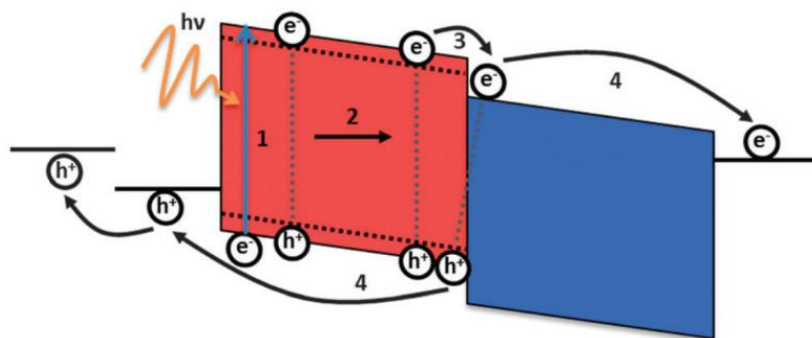


Figura 14: schematizzazione dei quattro step necessari alla conversione di energia solare in corrente elettrica in un dispositivo OPV.

È, pertanto, importante massimizzare l'efficienza dei quattro step, cercando di minimizzare i fenomeni competitivi, per assicurare un buon rendimento della cella fotovoltaica. Di seguito, vengono illustrati i parametri necessari a definire l'efficienza di questi dispositivi.

### 2.5.2. Parametri di valutazione di una cella fotovoltaica organica

Come spiegato in precedenza, una cella fotovoltaica<sup>[11]</sup> si comporta come un *fordiodo* a cui si applica una polarizzazione diretta. L'assorbimento di un fotone incidente, con energia pari all' $E_g$  del materiale fotoattivo, genera una coppia lacuna-elettrone che, per effetto del gradiente di potenziale elettrochimico provocato dal campo elettrico interno creatosi e dalla differente concentrazione dei portatori di carica, migra e si separa generando una corrente elettrica. L'efficienza di questo intero processo può essere descritta da alcuni parametri e dalla caratteristica *J/V curve* (densità di corrente vs tensione) di seguito riportata (Figura 15).

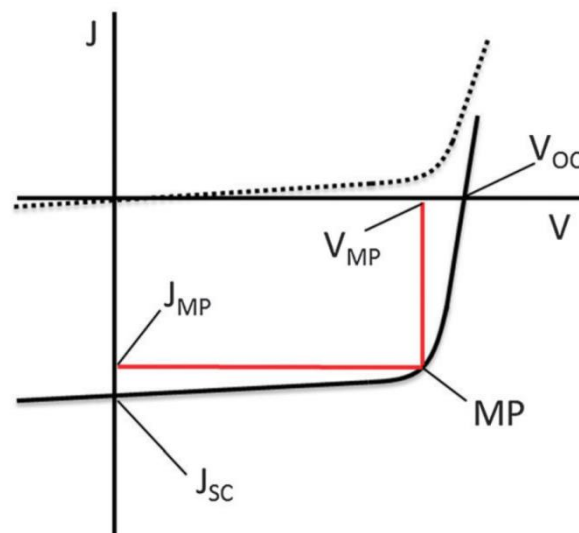


Figura 15: *J/V curve* che descrive il comportamento di una cella fotovoltaica organica. La linea continua descrive le prestazioni alla luce, quella tratteggiata al buio.

La  $V_{OC}$  (*open circuit voltage*) è la tensione di circuito aperto che si ottiene quando non si ha passaggio di corrente all'interno del dispositivo: è il valore di massimo potenziale elettrochimico della cella. Mentre in un dispositivo fotovoltaico inorganico la  $V_{OC}$  è determinata dalla differenza del livello di *quasi Fermi* tra una giunzione di tipo *p* e di tipo *n*, in

una cella costituita da semiconduttori organici, essa è data dalla differenza di energia tra l'HOMO del componente elettron-donatore e il LUMO di quello elettron-accettore.

La  $J_{SC}$  (*short circuit current density*) è il valore massimo di densità di corrente (corrente elettrica passante per una superficie) che si ottiene in condizioni di corto circuito, ovvero quando sono assenti resistenze e, pertanto, non è presente alcuna polarizzazione. Il valore della  $J_{SC}$  dipende dall'efficienza di tutti gli step che compongono il processo fotovoltaico, vale a dire fotoassorbimento, diffusione e dissociazione degli eccitoni, trasporto e raccolta delle cariche.

Essendo, per la I legge di Ohm:

$$Potenza P = I \cdot V$$

la potenza generata da una cella in condizioni di circuito aperto o di corto circuito è nulla. Dalla  $J/V$  curve, in corrispondenza dei valori di massima densità di corrente  $J_{MP}$  e di massima tensione  $V_{MP}$ , è invece possibile individuare il punto di massima potenza estraibile dal dispositivo (MP).

Il rapporto tra il valore di massima potenza MP e il prodotto tra  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$  determina il *Fill Factor* FF, che dà un'indicazione di quanto le cariche siano facilmente estraibili dalla cella e, quindi, di quanto sia agevole la generazione di corrente all'interno del dispositivo. In assenza di fenomeni dissipativi (condizioni di idealità), il valore di FF sarebbe pari a 1 e, graficamente, corrisponderebbe all'intera area sottesa alla curva  $J/V$ . In altre parole, il FF indica lo scostamento dall'idealità delle prestazioni della cella.

$$Fill Factor FF = \frac{MP}{J_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}}$$

Una cella fotovoltaica può essere rappresentata come un circuito elettrico in cui sono presenti due tipi di resistenze, in serie e in parallelo, che provocano una parziale dissipazione della potenza generata dalla cella. La resistenza in serie  $R_S$  è data dall'opposizione al passaggio di corrente che si verifica nel cuore di ogni strato costituente il dispositivo e all'interfaccia tra i vari *layer*; la resistenza in parallelo  $R_{SH}$ , invece, consiste in perdite di corrente dovute a difetti nel materiale semiconduttore, quali presenza di impurezze ed effetto di bordo. Entrambi i tipi di resistenza influiscono sul valore del *Fill Factor*: in condizioni ideali (FF=1), la  $R_S$  deve essere nulla per permettere il passaggio della fotocorrente nel diodo, mentre la  $R_{SH}$  deve essere infinita per impedire il flusso di corrente attraverso il "circuito parallelo" dato dalla presenza di difetti.

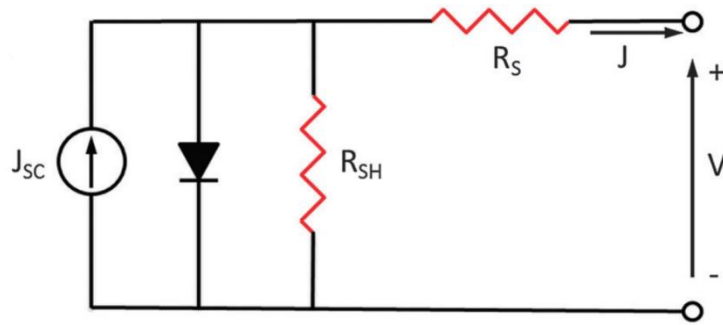


Figura 16: circuito equivalente di un OPV.

L'efficienza quantica esterna EQE (*external quantum efficiency*) è un parametro che indica quanta corrente elettrica può essere generata da una cella fotovoltaica come conseguenza dell'assorbimento di una radiazione di una determinata lunghezza d'onda: è il rapporto tra le cariche fotogenerate che vengono raccolte agli elettrodi e il numero dei fotoni assorbiti con una determinata  $\lambda$ . La EQE dipende dalla frazione dei fotoni assorbiti ( $\eta_{abs}$ ), dalla frazione degli eccitoni dissociati ( $\eta_{diss}$ ) e dalla frazione dei portatori di carica liberi che arrivano agli elettrodi ( $\eta_{out}$ ). Ciò determina l'efficienza globale dei quattro principali processi che portano alla generazione di una fotocorrente  $\eta_j$ :

$$\eta_j(\lambda) = \eta_{abs}(\lambda) \cdot \eta_{diss}(\lambda) \cdot \eta_{out}(\lambda)^{[4]}$$

L'efficienza globale del dispositivo, come visto in precedenza, viene determinata mediante la PCE ( $\eta_e$ ), in cui la potenza generata dalla cella viene rapportata alla potenza su di essa incidente  $P_{in}$ .

$$PCE \eta_e = \frac{MP}{P_{in}} \cdot 100 = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{P_{in}} \cdot 100 = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100$$

I fattori che determinano la PCE dipendono, dunque, dall'efficienza dei vari step del processo fotovoltaico, influenzati a loro volta dalle caratteristiche elettroniche dei materiali che costituiscono lo strato fotoattivo.

In particolare, il *band gap* tra la banda di valenza e quella di conduzione determina il limite di assorbimento per i polimeri  $\pi$ -coniugati: con un piccolo  $E_g$  e una ampia banda di assorbimento, il polimero è in grado di assorbire un numero elevato di fotoni, aumentando la  $J_{sc}$  che è direttamente proporzionale all'efficienza. Tuttavia, un restringimento troppo elevato del *band gap* causa una diminuzione della  $V_{oc}$ , correlata alla differenza di energia tra l'HOMO del



componente elettron-donatore e il LUMO di quello elettron-accettore: una diminuzione della tensione di circuito aperto determina, quindi, un altro possibile abbassamento dell'efficienza, a causa della dipendenza lineare che lega le due grandezze. Calcoli teorici indicano che l' $E_g$  ottimale, per ottenere un compromesso tra  $V_{OC}$  e  $J_{SC}$  che permetta di ottenere valori di efficienza elevati, è di circa 1,3 eV: è stato dimostrato da Brabec e i suoi collaboratori che, per ottenere valori di PCE maggiore del 10%, è necessario che il valore di *band gap* sia compreso tra 1,35 e 1,65 eV.<sup>[10]</sup>

Tuttavia, un  $E_g$  adeguato non è sufficiente a garantire un'efficienza soddisfacente: è necessario, infatti, che il LUMO del componente donatore sia di energia sufficientemente superiore al LUMO dell'accettore, al fine di permettere il trasferimento dell'elettrone all'interfaccia donatore/accettore e la conseguente formazione del complesso a trasferimento di carica.

### 2.5.3. Caratteristiche del materiale polimerico fotoattivo

Le prestazioni dei dispositivi, oltre a dipendere dalla morfologia dello strato fotoattivo e da solventi e tecniche utilizzate per la sua deposizione, dipendono dalle caratteristiche intrinseche del materiale polimerico utilizzato, quali peso, regioregolarità o polidispersità.

Un incremento della regioregolarità comporta un maggior ordine a livello macromolecolare, a causa di un aumento delle interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, determinando un miglioramento del fotoassorbimento e del trasporto di carica e risultando in un incremento della  $J_{SC}$  e, quindi, del rendimento della cella. Per questo motivo, al fine di garantire costanti caratteristiche di conduttività, è importante sviluppare tecniche di sintesi che permettano di limitare variazioni tra diversi *batch* per quanto riguarda il peso molecolare e la polidispersità dei polimeri  $\pi$ -coniugati.

Inoltre, per aumentare l'entità della fotocorrente generata, è necessario controllare la morfologia dello strato attivo, che deve consentire la presenza di un'area interfacciale donatore/accettore estesa per assicurare la dissociazione di un numero molto elevato di eccitoni. La formazione di domini compenetranti di materiale accettore e donatore, di dimensione pari alla lunghezza di diffusione dell'eccitone, può essere favorita dall'utilizzo di alcuni solventi per la deposizione dello strato attivo, a seconda delle caratteristiche del polimero. In generale, l'utilizzo di cattivi solventi provoca una maggiore aggregazione tra le diverse catene polimeriche, favorendone l'impaccamento e, conseguentemente, la mobilità dei portatori di

carica intercatena. È opportuno, dunque, scegliere un sistema solvente che sia in grado di solubilizzare il polimero per permetterne la deposizione, ma che favorisca un'ottimale aggregazione delle catene macromolecolari.

Una volta effettuata la deposizione dello strato fotoattivo, riscaldando nuovamente il polimero sopra la temperatura di transizione vetrosa (*thermal annealing*), si ha una nuova orientazione delle macromolecole in una conformazione più stabile che, promuovendo l'aumento del grado di cristallinità e quindi un maggiore impaccamento intercatena, favorisce la mobilità dei trasportatori di carica, causando un aumento della fotocorrente.

Lo sviluppo di dispositivi con valori di PCE elevati, che permettano di rendere le celle solari a base di polimeri  $\pi$ -coniugati concorrenziali ai dispositivi fotovoltaici tradizionali, non solo sul piano economico (LCOE ed EPBT), ma anche su quello dell'efficienza, richiede un'attenta modulazione di molteplici fattori. Per questo motivo, negli ultimi decenni, in questo campo si è concentrata una fervente attività di ricerca che ha consentito lo sviluppo di celle a base di materiali nuovi, sempre più efficienti, con geometrie che permettono di raggiungere risultati di rendimento considerevoli.

Proprio l'utilizzo di polimeri  $\pi$ -coniugati in celle fotovoltaiche organiche sarà l'argomento centrale della seguente trattazione.

Per questa applicazione, sono stati inizialmente impiegati derivati del poliparafenilenevinilene che, tuttavia, come verrà illustrato in seguito, mostrano alcune caratteristiche che limitano la possibilità di ottenere elevati valori di PCE. Al momento, il polimero che ha dimostrato possedere proprietà elettroniche e strutturali che consentono di raggiungere una buona efficienza è il poli(3-esiltiofene) (P3HT).

Il P3HT mostra buone proprietà di fotoassorbimento e consente una buona mobilità delle lacune elettroniche.<sup>[12]</sup> Inoltre, la catena alchilica a sei atomi di carbonio, inserita in posizione 3, risulta essere di una lunghezza tale da consentire una diminuzione delle interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* tra le catene macromolecolari, così da migliorare la processabilità in soluzione del polimero, pur mantenendo una buona mobilità dei portatori di carica. Le performances delle celle a base di P3HT dipendono in grande misura dalle proprietà dei materiali: in un polimero regioregolare con elevato peso molecolare e bassa polidispersità aumenta l'ordine macromolecolare, a causa di maggiori interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, risultando in un maggiore assorbimento e in un incremento della mobilità dei portatori di carica. Inoltre, trattamenti termici postproduzione (*thermal*

*annealing*), come visto in precedenza, permettono di raggiungere una conformazione macromolecolare più stabile, spesso planare, che consente una coniugazione più estesa.

Dato che il P3HT e i suoi derivati, variamente funzionalizzati in posizione 3, hanno mostrato le caratteristiche migliori per essere impiegati come strato fotoattivo all'interno di celle solari organiche, ne verranno illustrate le proprietà in dettaglio nel capitolo seguente.

### 3. POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI

#### 3.1. Struttura e caratteristiche

Come precedentemente illustrato, i politiofeni (PT) e i polialchiltiofeni (PAT) sono tra i polimeri conduttori maggiormente impiegati, in particolare nell'ambito delle nuove tecnologie fotovoltaiche. Ciò deriva dalla possibilità di sfruttare metodi di sintesi abbastanza semplici ed economici, dalle loro proprietà ottiche e conduttive uniche, dalla loro stabilità, anche a temperature elevate, e dalla bassa tossicità. In particolare, l'elevato potenziale redox ( $E^\circ = 0,70$  V) rende stabili i politiofeni, allo stato neutro, fino a 350°C in aria e fino a 700°C in atmosfera inerte.

Il politiofene è un polimero eterociclico aromatico, in cui i monomeri sono legati tramite le posizioni  $\alpha$ . Le elevatissime interazioni che si instaurano all'interno di una catena macromolecolare o tra diverse catene polimeriche non lo rendono utilizzabile in alcuna applicazione, in quanto insolubile e infusibile e quindi non processabile. Per poter sfruttare le proprietà del politiofene, occorre, dunque, renderlo lavorabile inserendo delle catene alchiliche flessibili in posizione  $\beta$ : in questo caso si parla di poli(3-alchiltiofeni) (P3AT). Le catene alchiliche fungono da plastificanti interni, allontanando le catene polimeriche e diminuendo così le interazioni intermolecolari: in questo modo, aumenta la solubilità del polimero che può, pertanto, essere lavorato e processato in soluzione.

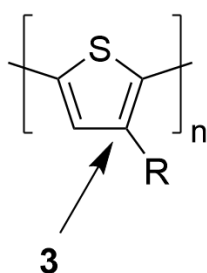


Figura 17: struttura dei poli(3-alchiltiofeni).

Tuttavia, l'inserimento di catene alchiliche in posizione  $\beta$  induce effetti secondari che modificano le proprietà di tali polimeri.

In primo luogo, esse introducono un ingombro sterico che diminuisce la stabilità della conformazione planare: la riduzione della planarizzazione e, conseguentemente, dell'estensione di coniugazione si riflette su una modifica del comportamento redox del polimero. È necessario

ricordare, infatti, che la conformazione planare è quella che favorisce una maggiore estensione di coniugazione e la stabilità della forma chinoide, che produce una diminuzione del *band gap*. Al contrario, diminuendo la possibilità di adottare una conformazione planare, si favorisce la forma aromatica, provocando un aumento dell'Eg e una diminuzione della conducibilità del sistema. È, pertanto, necessario che la lunghezza della catena alchilica consenta di raggiungere il giusto compromesso tra processabilità e conducibilità: maggiore è la lunghezza della catena alchilica, migliore è la solubilità, ma peggiore è la conducibilità del sistema. Si è visto che catene alchiliche contenenti 4-6 atomi di carbonio permettono di raggiungere un buon compromesso tra le due proprietà.

Inoltre, la presenza di un sostituente in posizione  $\beta$  introduce *regioisomeria* nel polimero, in quanto, durante la polimerizzazione, si possono verificare tre differenti tipi di concatenamento dei monomeri attraverso la formazione di legami in posizione  $\alpha$ <sup>[14]</sup>:

- testa-coda (*head-to-tail* H-T);
- testa-testa (*head-to-head* H-H);
- coda-coda (*tail-to-tail* T-T).

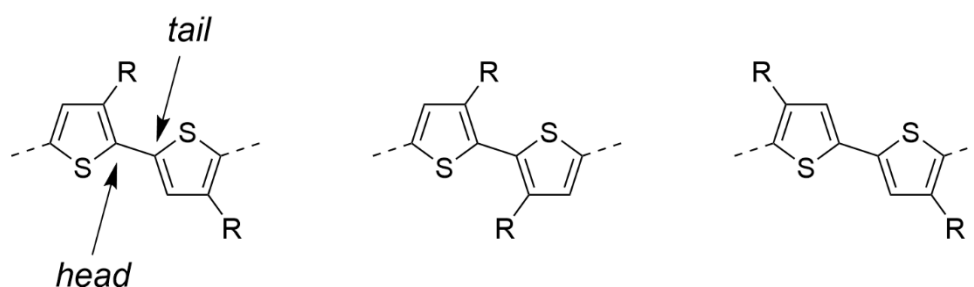


Figura 18: rappresentazione dei tre differenti tipi di concatenamento. Da sinistra a destra: H-T, H-H e T-T.

I polialchiltiofeni contenenti una significativa quantità di concatenamenti H-H e T-T sono detti *regioirregolari*, mentre quelli che contengono (quasi) esclusivamente accoppiamenti H-T sono definiti *regioregolari*.

La regioregolarità dei polialchiltiofeni influenza ulteriormente le caratteristiche di conducibilità del materiale, in quanto differenti effetti sterici hanno effetto sulla stabilità delle diverse conformazioni. Un elevato numero di concatenamenti H-H fa sì che i sostituenti vengano a trovarsi dalla stessa parte di anelli tiofenici adiacenti, causando una rotazione e una riduzione

della planarità della catena macromolecolare per ridurre le tensioni indotte dal maggiore ingombro sterico (Figura 19).



Figura 19: modificazioni conformazionali indotte da concatenamenti H-H rispetto all'accoppiamento H-T.

In questo modo, anche le interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* intermolecolari vengono ridotte, con una conseguente minore aggregazione, in quanto promossa solamente dalle interazioni tra le catene alchiliche laterali. Al contrario, concatenamenti H-T promuovono un'orientazione parallela dei sostituenti con trascurabili effetti sterici: questa maggiore libertà di movimento promuove l'assunzione di una conformazione planare e l'instaurarsi di interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, che favoriscono l'aggregazione intermolecolare. Come visto, la planarizzazione del sistema aumenta, inoltre, l'estensione di coniugazione, migliorando le proprietà elettriche finali del materiale.

Per questo motivo, è importante poter ottenere polialchiltiofeni regioregolari mediante specifici metodi di sintesi.

### 3.2. Metodi di sintesi

In letteratura sono presenti diversi metodi di sintesi di politiofeni e polialchiltiofeni che differiscono per le condizioni e i catalizzatori utilizzati: il loro impiego dipende, dunque, dalle caratteristiche che vogliono essere conferite al polimero.

In generale, tutti i metodi prevedono l'utilizzo di tiofeni con sostituenti in posizione  $\beta$  e funzionalizzati in  $\alpha$ , così da favorire la formazione dei legami tra i monomeri in quest'ultima posizione.

La polimerizzazione può essere di tipo elettrochimico o chimico. In particolare, le vie sintetiche chimiche possono essere ulteriormente distinte in *regiospecifiche* e *non-regiospecifiche*,

quando consentono di ottenere, rispettivamente, polimeri regioregolari o un numero considerevole di concatenamenti H-H e T-T.

### 3.2.1. Polimerizzazioni regiospecifiche

I metodi regiospecifici<sup>[15]</sup>, che prevedono spesso l'utilizzo di procedure complesse, contemplano il rispetto di basse temperature, condizioni rigorosamente anidre e controllate, oltre a tempi lunghi. Tuttavia, nonostante i numerosi svantaggi dal punto di vista pratico, consentono di ottenere poli(3-alciltiofeni) regioregolari che, grazie al loro scheletro macromolecolare planare e alle elevate interazioni intermolecolari, sono caratterizzati da elevata conducibilità.

#### *1) Metodo di McCullough*

La prima sintesi di P3AT regioregolari, messa a punto nel 1992 e conosciuta come “metodo di McCullough”, prevede la generazione regiospecifica dell'intermedio chiave 2-bromo-5-bromomagnesio-3-alciltiofene, mediante trattamento del 2-bromo-3-alciltiofene con LDA a  $-78^{\circ}\text{C}$  e successiva aggiunta di  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Analisi effettuate sull'intermedio hanno rivelato che il monomero desiderato è ottenuto al 98-99%, con solo l'1-2% dell'intermedio con scambio delle posizioni 2 e 5.

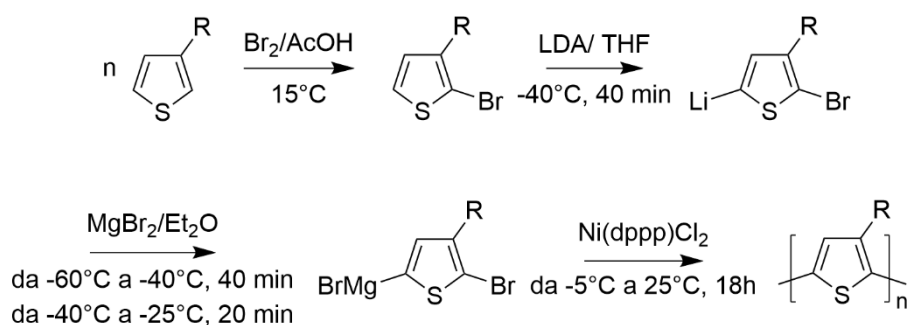


Figura 20: schema della polimerizzazione mediante metodo McCullough.

La polimerizzazione avviene *in situ* mediante una reazione di *cross-coupling*, utilizzando quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro ( $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ ). La resa della reazione è solitamente compresa tra il 40 e il 70% e il risultante P3AT ha una regioregolarità del 98-100%. Più tardi, la procedura è stata

modificata sostituendo  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  con  $\text{ZnCl}_2$ , per garantire una maggior solubilità dell'intermedio in tali condizioni criogeniche.

Per evitare l'utilizzo di temperature criogeniche e di composti altamente reattivi, che richiedono l'impiego di condizioni rigorosamente anidre, nel 1999 è stato introdotto un metodo nuovo e alternativo per la sintesi di P3AT regio regolari, ovvero il *metodo di metatesi di Grignard (GRIM)*. Il "metodo GRIM" offre una via sintetica semplice e veloce per la preparazione di P3AT regio regolari, che può essere impiegata per la produzione di materiali in scala di kg. Con questa metodologia, il 2,5-dibromo-3-alciltiofene è trattato con 1 equivalente di un reattivo di Grignard per formare una miscela di 2-bromo-5-bromomagnesio-3-alciltiofene e 5-bromo-2-bromomagnesio-3-alciltiofene in un rapporto che va da 85:15 a 75:25. Tale rapporto sembra non dipendere dal tempo di reazione, dalla temperatura o dal reattivo di Grignard utilizzato. Sebbene la percentuale dell'intermedio chiave sia inferiore rispetto al metodo McCullough, la procedura GRIM consente di ottenere concatenamenti H-T in quantità superiore al 99%.

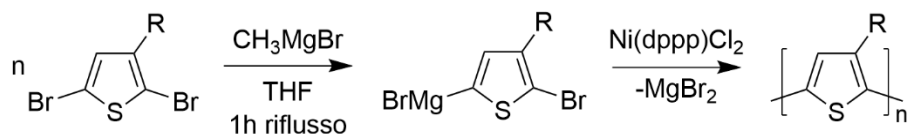


Figura 21: schema di polimerizzazione GRIM.

Entrambi i metodi di polimerizzazione sfruttano reazioni di *cross-coupling* Ni catalizzate, ma non sembrano seguire il ciclo catalitico caratteristico di questo tipo di reazioni (addizione ossidativa, transmetallazione, eliminazione riduttiva), bensì un meccanismo di crescita a catena. Inoltre, queste polimerizzazioni sembrano essere *sistemi viventi* che permettono di controllare il peso molecolare del polimero in funzione del tempo di reazione e della quantità di catalizzatore.

Come illustrato in Figura 22, la crescita della catena polimerica procede con l'inserimento di un monomero alla volta; nel dettaglio, il catalizzatore è sempre incorporato al polimero, come gruppo terminale, mediante formazione di un complesso  $\pi$ . In questo caso, il  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  funge più da iniziatore che da catalizzatore, limitando la crescita della catena polimerica ad una sola estremità. Sono



due le evidenze sperimentali che supportano l'ipotesi del meccanismo di polimerizzazione vivente: il grado di polimerizzazione è proporzionale alla conversione del monomero e può essere previsto dal rapporto molare tra il monomero e l'iniziatore a base di Ni; l'aggiunta di un secondo monomero opportunamente funzionalizzato nelle posizioni 2 e 5, dopo aver esaurito il tiofene utilizzato in partenza, risulta in un'estensione della catena polimerica ad una sola estremità contenente il solo monomero aggiunto successivamente.

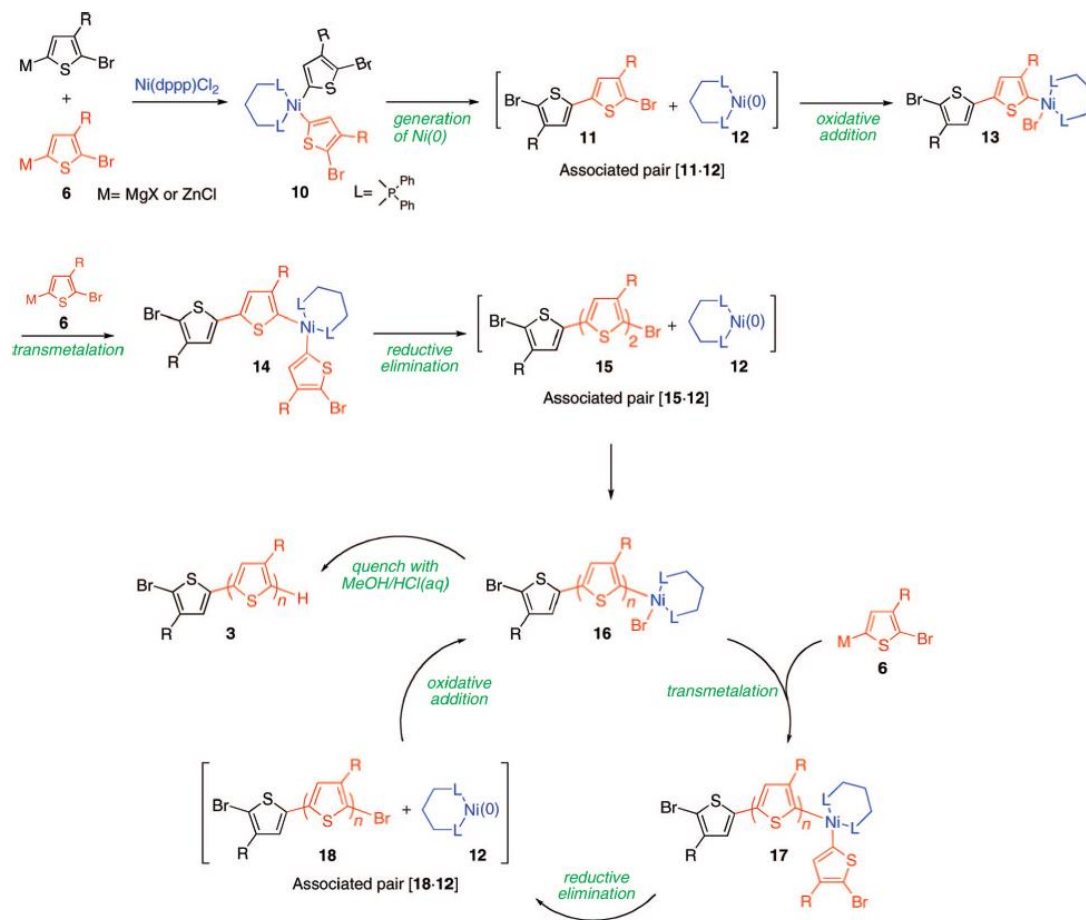


Figura 22: ciclo catalitico di polimerizzazione vivente Ni catalizzata.<sup>[15]</sup>

## II) Metodo di Rieke-Chen

Un altro approccio per la sintesi dei P3AT è stato elaborato poco dopo il metodo McCullough ed è detto "metodo Rieke-Chen": differisce dagli altri due prevalentemente per la sintesi dell'intermedio organometallico asimmetrico. Con questa procedura, il 2,5-dibromo-3-alciltiofene è aggiunto ad una soluzione di zinco

altamente reattivo (*Rieke zinc Zn\**), che reagisce quantitativamente, formando una miscela di 2-bromo-3-alcil-5-bromozincotiofene e 2-bromozinco-3-alcil-5-bromotiofene in un rapporto di circa 9:1. Tuttavia, il rapporto tra i due regioisomeri è fortemente dipendente dal tempo di reazione e dall'ingombro sterico dato dalla catena alchilica in posizione 3 che influenza la selettività del catalizzatore. Inoltre, sebbene non vi sia il rischio di uno scambio metallo-alogeno, è opportuno condurre la reazione in condizioni criogeniche, in quanto anche la temperatura può influire sul rapporto tra i due intermedi isomerici.

L'aggiunta di Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> come catalizzatore porta alla formazione di P3AT regioregolari, mentre aggiungendo un catalizzatore a base di Pd, come, ad esempio, il Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, si ha la formazione di un polialchiltiofene *regiorandom*.<sup>[16]</sup> Utilizzando catalizzatori al Ni, si ottiene un polimero con regioregolarità compresa tra il 97 e il 100%, con una resa di circa il 75%.

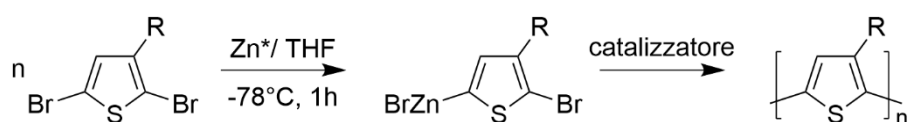


Figura 23: polimerizzazione di Rieke-Chen.

In Figura 24, si riportano schematicamente le differenze tra i tre metodi precedentemente illustrati.

Method	X, Y	Step 1	M (ratio / 6:7)	Step 2	HT Regioregularity
McCullough	H, Br	i) LDA/THF, -40 °C, 40 min ii) MgBr <sub>2</sub> ·OEt <sub>2</sub> (ZnCl <sub>2</sub> ), -60 to -40 °C, 40 min	MgBr (ZnCl) (~98:-2) <sup>a</sup>	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> , -5 to 25 °C, 18 h	98-100 %
Rieke	Br, Br	Zn*/THF, -78 °C to rt, 4 h	ZnBr (90:10)	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub> , 0 °C to rt, 24 h	97-100 %
GRIM	Br, Br	R'MgX <sup>b</sup> /THF, rt or reflux, 1 h	MgX' (~85:~15)	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> , rt or reflux, < 1 h	>99 %

a) X for intermediate 7 is Br (not H) in this case. b) R' = Alkyl, X' = Cl, Br

Figura 24: confronto tra i vari metodi sintetici illustrati (McCullough, GRIM, Rieke-Chen).<sup>[15]</sup>

### III) Metodi di Stille e Suzuki

Altre reazioni di *cross-coupling* catalizzate da Pd possono essere impiegate per la sintesi di P3AT regioregolari. Entrambi i metodi prevedono, come primo step della reazione, la sintesi di un intermedio organo metallico, il 3-alcil-2-iodo-5-(n-tributilstannil)tiofene per la reazione di Stille e il 3-alcil-2-iodo-5-boronatotiofene per la reazione di Suzuki, che, oltre a richiedere condizioni criogeniche per la loro preparazione, devono essere isolati e purificati prima dell'uso.

Il secondo step, invece, prevede la polimerizzazione di tali intermedi mediante reazione di *cross-coupling* Pd catalizzata.

Con entrambi gli approcci si ottengono poli(-3-alciltiofeni) con concatenamenti H-T superiori al 96%.

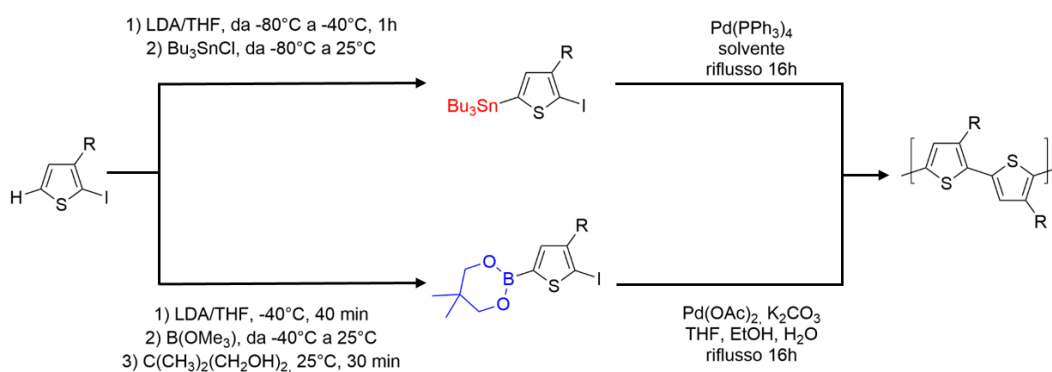


Figura 25: polimerizzazione con metodo di Stille (rosso) e di Suzuki (blu) mediante reazione di *cross-coupling* Pd catalizzata.

### 3.2.2. Polimerizzazioni non-regiospecifiche

Questi metodi offrono procedure più semplici e per le quali non è necessario adottare particolari accorgimenti per assicurare la buona riuscita della sintesi. Nonostante i vantaggi applicativi, questa tipologia di polimerizzazioni consente di ottenere poli(3-alciltiofeni) regioirregolari, che mostrano peggiori proprietà conduttive rispetto a polimeri regioregolari.

Le polimerizzazioni non-regiospecifiche comprendono metodologie di sintesi di tipo chimico ed elettrochimico.

#### *i) Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico $FeCl_3$*

Questo è il metodo più utilizzato, in quanto semplice ed economico, per la sintesi dei politiofeni e dei suoi derivati P3AT: adottando particolari condizioni di lavoro, è possibile effettuare questa sintesi anche a livello industriale. Questo approccio, sebbene non consenta di ottenere P3AT regioregolari, favorisce comunque concatenamenti di tipo H-T, che sono presenti con una percentuale di circa il 75%, e consente di ottenere rese elevate.<sup>[16]</sup>

La polimerizzazione avviene in presenza di tricloruro ferrico  $FeCl_3$ , acido di Lewis di basso costo: per essere attivo e promuovere la polimerizzazione ossidativa, esso deve essere presente in forma solida nell'ambiente di reazione. È, pertanto, necessario utilizzare la sua forma anidra ed utilizzare solventi anidri in cui esso risulti insolubile (solventi organici clorurati come  $CHCl_3$  e  $CCl_4$ ). La reazione deve essere condotta in condizioni inerti, sotto un leggero flusso di  $N_2$  o di Ar, per evitare che la presenza di acqua o di ossigeno interferisca con il meccanismo radicalico della reazione e per favorire l'eliminazione di HCl che, formandosi e concentrandosi con il procedere della reazione, potrebbe portare a degradazione del prodotto.

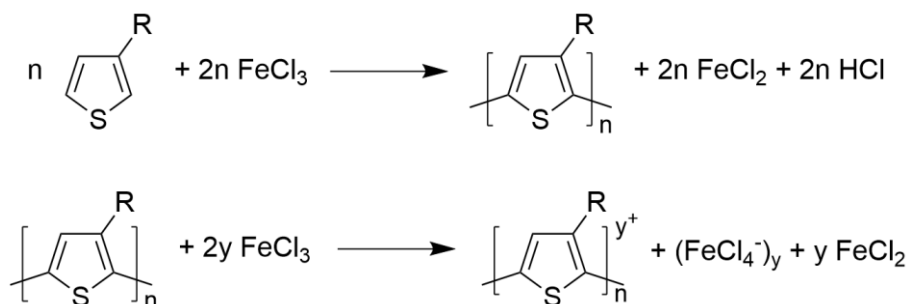


Figura 26: schema di polimerizzazione ossidativa promossa da tricloruro ferrico.

Affinché si raggiungano elevate conversioni, è necessario un largo eccesso di  $\text{FeCl}_3$ , solitamente 4 equivalenti rispetto al monomero tiofenico. Tale eccesso, oltre a garantire l'azione polimerizzante, permette di ottenere il polimero direttamente nella forma ossidata, quindi dopata e, pertanto, più conduttiva.

L'azione ossidante è svolta dagli atomi di Fe (III) presenti sulla superficie del reticolo cristallino. Infatti, al fine di assicurare l'elettroneutralità del cristallo, sulla superficie si verifica una deficienza di ioni cloruro: ciò fa sì che ogni ione Fe (III) mostri una vacanza coordinativa e un orbitale d libero. Proprio la lacuna coordinativa spiega l'elevata igroscopicità del  $\text{FeCl}_3$ : è, quindi, necessario operare in assenza di  $\text{H}_2\text{O}$  per evitare la sua coordinazione agli ioni ferrici, che causerebbe una disattivazione dei siti attivi. Inoltre, è importante che il tricloruro ferrico sia presente allo stato solido, in quanto la parte solubile in cloroformio, presente nella forma dimerica, risulta essere inerte, in quanto priva di orbitali liberi.

Gli ioni Fe (III) in superficie mostrano, dunque, una più forte acidità di Lewis a causa dell'orbitale libero: le molecole di tiofene in prossimità della superficie del solido si coordinano agli ioni  $\text{Fe}^{3+}$ , occupando la lacuna coordinativa con la coppia di elettroni libera sull'atomo di S. Si verifica, così, l'ossidazione del tiofene con formazione della specie radical-cationica.<sup>[17]</sup> Essa evolve a 5-tienilradicale, che reagisce accoppiandosi con un'altra molecola di monomero: l'eliminazione di un protone, con conseguente aromatizzazione e un'ulteriore ossidazione, consente la formazione del dimero. L'ossidazione della specie dimerica e un nuovo ciclo di reazione portano all'accrescimento della catena polimerica. Studi computazionali hanno confermato che il meccanismo di polimerizzazione ossidativa, riportato in Figura 27, è radicalico e non radical-cationico: se la specie che effettivamente porta alla crescita della catena polimerica non fosse quella radicalica, si otterrebbe un numero minore di accoppiamenti H-H.

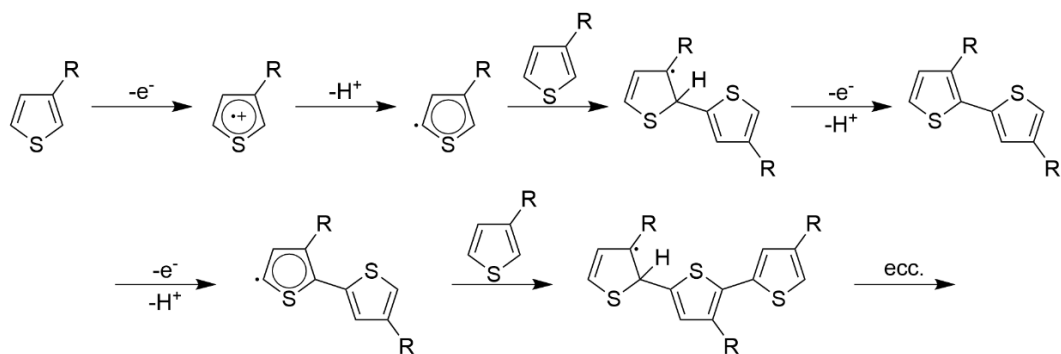


Figura 27: meccanismo di polimerizzazione ossidativa.

Oltre a ottenere il polimero direttamente nella forma drogata maggiormente conduttiva, il controllo delle condizioni di reazione (concentrazione di monomero, tempi di aggiunta del  $\text{FeCl}_3$ , temperatura) di questo metodo permette di ottenere accoppiamenti H-T con percentuali prossime al 90%.<sup>[18]</sup>

Utilizzando, inoltre, questo metodo con oligomeri simmetricamente sostituiti o recanti sostituenti arilici in posizione 3, quindi stericamente impediti, si ottengono polialchiltiofeni regioregolari.<sup>[14][16]</sup>

#### ii) Sintesi dealogenativa

Questo metodo consente di sintetizzare polialchiltiofeni regiorandom a partire da 2,5-diiodo-3-alchiltiofene o da 2,5-dibromo-3-alchiltiofene, utilizzando catalizzatori a base di Ni(0). Impiegando, per la sintesi, monomero,  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  e  $\text{PPh}_3$  in DMF, si ottengono polimeri con pesi molecolari adeguati e con una resa compresa tra il 60 e il 95%. Monomeri funzionalizzati con iodio in posizione 2 e 5 sembrano essere più reattivi di quelli bromurati. È riportato che questa polimerizzazione mediante *coupling* con catalizzatori organometallici procede prevalentemente con concatenamenti H-H e T-T: ciò può essere motivato dalla selettiva addizione ossidativa del Ni in posizione 5, stericamente meno ingombra e più distante dal sostituente alchilico in posizione 3.<sup>[16]</sup>

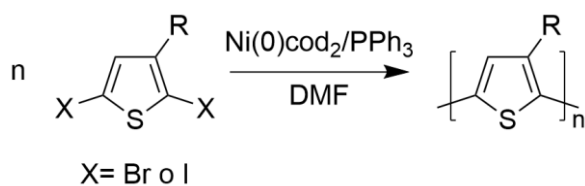


Figura 28: schema di polimerizzazione dealogenativa.

### *iii) Sintesi elettrochimica*

Questo metodo di sintesi, riportato già all'inizio degli anni '80<sup>[19]</sup>, consente di ottenere oligomeri e polimeri tiofenici con coniugazione più estesa e maggiore conducibilità rispetto a quelli sintetizzati con metodi chimici. Tuttavia, i prodotti vengono ottenuti con rese basse e modesti pesi molecolari. Il metodo prevede una polimerizzazione anodica che, con un susseguirsi di step elettrochimici e chimici, porta alla formazione di politiofeni nel loro stato drogato *p*.

Applicando un'opportuna polarizzazione all'anodo (generalmente ITO), si verifica l'ossidazione del tiofene con formazione della specie radical-catione. Poiché la reazione di ossidazione avviene più rapidamente della diffusione del monomero verso la superficie dell'elettrodo, all'interfaccia anodo/soluzione si mantiene sempre un'elevata concentrazione di specie radicaliche che accoppiano e formano un diidromero-dicatione. Questa specie subisce l'eliminazione di due protoni con conseguente aromatizzazione del sistema, generando un dimero tiofenico. Proprio l'aromatizzazione costituisce lo step chimico, nonché la *driving force* dell'intero processo. Essendo il dimero più facilmente ossidabile del monomero, esso, al potenziale di lavoro, subisce una nuova ossidazione, venendo convertito nel suo radical catione: si ha, dunque, un nuovo step elettrochimico, che viene seguito dalla reazione di accoppiamento chimico con un radical-catione tiofenico e successiva aromatizzazione. L'elettropolimerizzazione procede, dunque, con una serie alternata di step elettrochimici e chimici, in accordo con un meccanismo  $E(CE)^n$ , fino a quando l'oligomero formato non diviene insolubile e precipita sulla superficie elettrodica. Il numero *n* di unità monomeriche costituenti il polimero dipende dal numero di step elettrochimici (E) e chimici (C) che si susseguono prima della precipitazione dell'oligomero sull'elettrodo. Per questo motivo, è necessario scegliere con accuratezza un sistema solvente che garantisca una buona solubilità per il monomero, ma non sia in grado di solubilizzare le catene oligomeriche. Il solvente più comunemente utilizzato è acetonitrile anidro, che risulta essere stabile al potenziale di lavoro. Per effettuare l'elettropolimerizzazione, sono inoltre necessari un elettrodo di riferimento (calomelano saturo), un elettrodo ausiliario (Pt o Ni) e un elettrolita di supporto che fornisce gli anioni necessari al progredire della reazione ( $\text{NaClO}_4$ ).<sup>[20]</sup>

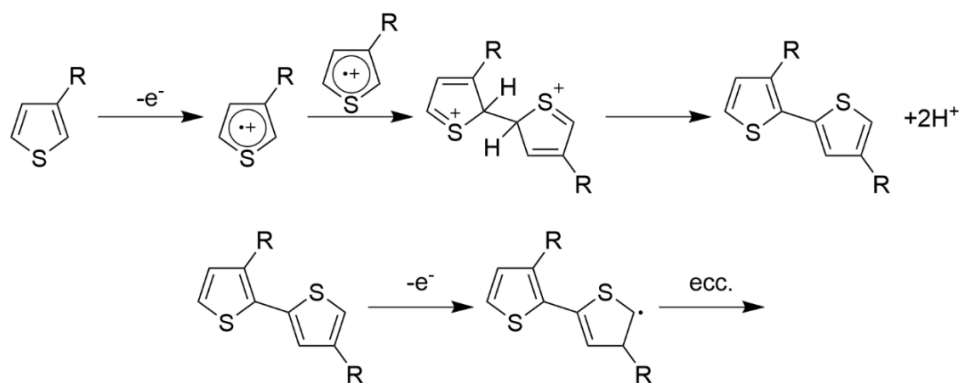


Figura 29: schema di polimerizzazione elettrochimica.

#### iv) Sintesi demercurativa o metodo di Curtis

Il metodo di polimerizzazione demercurativa, conosciuto anche come “metodo di Curtis”, ha un meccanismo di policondensazione simile alla sintesi dealogenativa. Questo approccio consente di ottenere PT e PAT mediante la polimerizzazione di 2,5-bis(cloromercurio)-3-alciltiofene, utilizzando polvere di rame e  $\text{PdCl}_2$  in quantità catalitiche e piridina come solvente. Proprio per la tossicità del solvente impiegato e degli intermedi di reazione, questo metodo è poco utilizzato.<sup>[42]</sup>

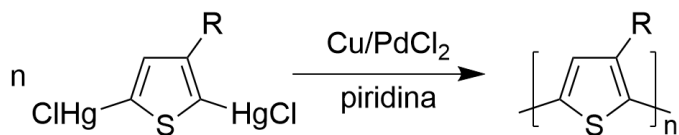


Figura 30: schema di polimerizzazione con metodo di Curtis.



### 3.3. Proprietà ottiche

Come già anticipato nel corso della trattazione, politiofeni e polialchiltiofeni sono caratterizzati da importanti proprietà ottiche<sup>[14]</sup> che vengono ampiamente sfruttate in diverse applicazioni.

Le proprietà ottiche, come quelle elettriche, dipendono dalla conformazione assunta dalle catene polimeriche e dalle interazioni intra e intermolecolari che si instaurano tra le macromolecole. Modulando le suddette interazioni, si inducono modificazioni nelle proprietà ottiche dei polimeri: ciò può essere effettuato modificando la lunghezza e l'ingombro dei sostituenti laterali, inserendo gruppi elettron-donatori o elettron-attrattori direttamente legati all'anello tiofenico, variando i controioni nel caso di polimeri ionici, ma anche applicando degli stimoli esterni. Si verificano, dunque, fenomeni di *cromismo*.

In particolare, si parla di:

- *elettrocromismo*, se il polimero subisce una variazione delle proprietà ottiche in seguito all'applicazione di un potenziale elettrico;
- *solvatocromismo*, se lo spettro di assorbimento del polimero viene modificato al variare del solvente;
- *termocromismo*, se le proprietà ottiche del polimero vengono modificate da una variazione di temperatura.

In tutti i casi, gli stimoli esterni vanno ad influire sulle interazioni intermolecolari e sull'impaccamento che le catene polimeriche assumono allo stato solido o in soluzione. La particolarità di questi fenomeni è data dalla loro reversibilità: rimuovendo la variazione esterna apportata, i polimeri riacquistano le proprietà ottiche di partenza.

#### 3.3.1. Elettrocromismo

I polimeri  $\pi$ -coniugati, e quindi anche i politiofeni, sono polimeri intrinsecamente elettrocromici: se sottoposti a ossidazione o riduzione elettrochimica, applicando un potenziale elettrico, essi subiscono un processo di drogaggio di tipo *p* o *n*. Come precedentemente illustrato, a seguito di questo processo redox, oltre a generarsi portatori di carica polaronici e bipolaronici, si creano degli stati energetici con energia intermedia tra la banda di valenza e quella di conduzione. In questo modo, diminuisce l'energia associata alla transizione elettronica  $\pi \rightarrow \pi^*$ , risultando in un *red-shift* del massimo di assorbimento. Il polimero drogato assumerà,

dunque, un colore diverso rispetto a quello nello stato neutro; rimuovendo l'agente dopante, il polimero torna a mostrare la colorazione originaria. Nel caso dei poltiofeni, essi mostrano un colore rosso allo stato neutro, blu se drogati. Questa proprietà viene sfruttata per dispositivi elettrocromici, già illustrati in precedenza.

### 3.3.2. Solvatocromismo

Una variazione del sistema solvente induce una modificazione delle interazioni intermolecolari che si verificano in soluzione. Utilizzando un buon solvente per il polimero, si induce una migliore solvatazione delle macromolecole che porta a una riduzione delle interazioni intercatena: ciò produce uno spostamento verso lunghezze d'onda minori del massimo di assorbimento. Se, invece, viene utilizzato un cattivo solvente, le catene polimeriche risentono di maggiori interazioni intermolecolari, andando a formare degli agglomerati (spesso, si osservano delle dispersioni e non delle soluzioni limpide): un aumento di tali interazioni provoca uno *shift batocromico* del massimo di assorbimento.

La natura del solvente influenza lo spettro di assorbimento anche allo stato solido: film depositati da diversi solventi mostrano conformazioni macromolecolari e interazioni differenti, dipendenti dal maggiore o minore grado di solvatazione presentato in soluzione.

### 3.3.3. Termocromismo

Anche la temperatura influenza le interazioni intermolecolari e, di conseguenza, le proprietà ottiche dei poltiofeni. Infatti, abbassando la temperatura, le macromolecole assumono uno stato più ordinato che consente l'instaurarsi di interazioni intermolecolari più forti: ciò provoca una diminuzione dell'energia associata alla transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$ , a causa di una riduzione della distanza tra HOMO e LUMO. Questo comporta un *red-shift* del massimo di assorbimento. Al contrario, un aumento della temperatura consente maggior libertà di movimento alle catene polimeriche che, trovandosi in uno stato di maggior disordine, instaurano interazioni di minore intensità. Ciò risulta in uno *shift ipsocromico* del massimo di assorbimento.

### 3.3.4. Proprietà chirottiche

Funzionalizzando politiofeni con sostituenti enantiomericamente puri, si possono ottenere polimeri chirali con interessanti proprietà ottiche che possono essere impiegati per diverse applicazioni (membrane, catalisi, superfici chirali elettroattive, cromatografia).<sup>[21]</sup>

Polimeri  $\pi$ -coniugati con catene laterali enantiomericamente pure o agenti droganti chirali mostrano attività ottica legata alla transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$ : tali proprietà possono essere investigate con differenti tecniche chirottiche come dicroismo circolare (CD) o polarizzazione di luminescenza circolare (CPL).

Queste proprietà si manifestano, però, solo in determinate condizioni, in cui le macromolecole si trovano in uno strato aggregato, con un elevato ordine intra e intercatena che permette loro di instaurare interazioni di elevata intensità. Esse sono, pertanto, evidenti allo stato solido o in soluzione con miscele di solvente/non-solvente in precise percentuali. In particolare, l'attività ottica sembra essere originata dall'impaccamento elicoidale di catene macromolecolari prevalentemente planari. La forte dipendenza di queste proprietà dalle condizioni esterne, che consentono una migliore o peggiore aggregazione, indica che tale attività ottica non è imputabile a caratteristiche del *core* macromolecolare.

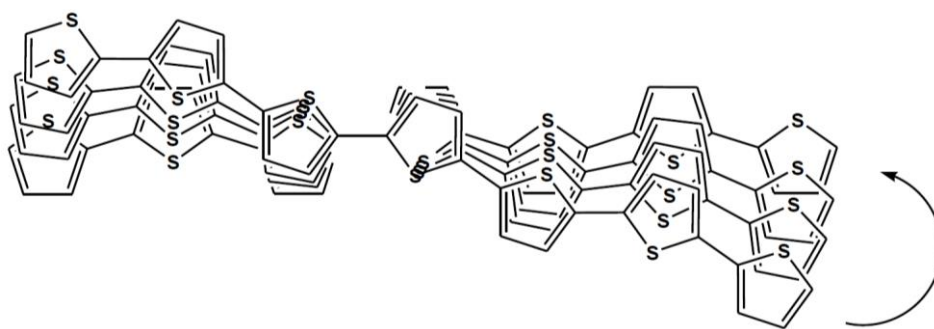


Figura 31: impaccamento elicoidale tra macromolecole con conformazione planare dovute a interazioni di tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking.

Tutte le proprietà illustrate nel corso della trattazione rendono, pertanto, i politiofeni e i polialchiltiofeni materiali molto interessanti, che possono essere impiegati in numerose applicazioni. Per questo motivo, intense attività di ricerca si stanno concentrando su questa classe di polimeri per poterne studiare ed approfondire le loro potenzialità in differenti ambiti.

## 4. DISPOSITIVI OPV: RECENTI SVILUPPI

### 4.1. Celle single layer, bilayer, BHJ e SMOSCs

Le prime celle solari organiche erano costituite da un single layer di materiale fotoattivo, depositato mediante evaporazione, compreso tra due elettrodi metallici con differenti funzioni lavoro. In questo tipo di dispositivi, la formazione di un campo elettrico sufficiente alla dissociazione dell'eccitone è garantita dalla differenza delle funzioni lavoro degli elettrodi e dalla *Schottky barrier* (barriera energetica) che si forma alla giunzione metallo/strato organico semiconduttore. Un grande limite di questo tipo di celle è dato dalla limitata lunghezza di diffusione degli eccitoni in materiali organici (minore di 20 nm): solo gli eccitoni generati in una regione entro i 20 nm dagli elettrodi contribuiscono alla fotocorrente. Oltre a mostrare un basso *Fill Factor*, a causa di elevate resistenze in serie  $R_s$ , in questi dispositivi la raccolta di cariche agli elettrodi è fortemente dipendente dal campo elettrico presente nella cella.<sup>[4]</sup>

Per superare questi limiti, nel 1986, Tang<sup>[22]</sup> introdusse il primo esempio di cella fotovoltaica costituita da film sottili di due materiali organici, uno elettron-accettore e uno elettron-donatore, uniti da un'interfaccia planare e compresi tra due elettrodi (cella bilayer). In questo caso, le proprietà del dispositivo dipendono principalmente dall'interfaccia tra i due diversi materiali organici: la generazione di cariche libere non è più legata alla polarizzazione creata dai due elettrodi, che fungono unicamente da contatti ohmici per i materiali organici, ma al gradiente di potenziale elettrochimico che si crea all'interfaccia tra i due film. Un ulteriore vantaggio rispetto ad un dispositivo *single layer* è la diminuzione del fenomeno di ricombinazione delle cariche libere a seguito della dissociazione del CT, in quanto gli elettroni arrivano al catodo a seguito del trasporto nel materiale accettore, mentre le lacune migrano all'interno del componente donatore. In questo modo, lacune ed elettroni sono effettivamente separate e la ricombinazione è limitata alla presenza di eventuali difetti nella struttura dei materiali semiconduttori. Ne consegue l'incremento del FF, dovuto alla diminuzione delle  $R_s$ , e, dunque, dell'efficienza della cella (1%, maggiore di più di un ordine di grandezza rispetto ai risultati precedentemente ottenuti).

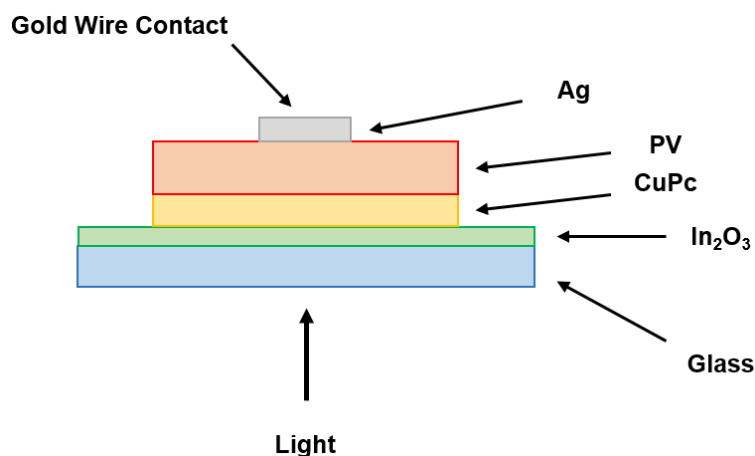


Figura 32: cella bilayer riportata da Tang nel 1986.

Il lavoro di Tang aprì la strada a nuove ricerche e allo sviluppo di nuovi dispositivi OPV in grado di superare i limiti che, comunque, questa geometria poneva: nonostante le prestazioni delle celle *bilayer* vengano ancora studiate, esse sono limitate dalla lunghezza di diffusione dell'eccitone che, come visto in precedenza, è di circa 10-20 nm. Essendo il processo di dissociazione dell'eccitone confinato nella zona interfacciale tra componente donatore e accettore, solo gli eccitoni generati ad una distanza inferiore ai 20 nm dall'interfaccia hanno una buona probabilità di portare alla formazione di cariche libere. Ciò impone un limite allo spessore dei film di materiale fotoattivo, riducendo, però, la quantità di fotoni assorbibili dal materiale e, di conseguenza, l'efficienza del dispositivo.<sup>[13]</sup>

Un reale progresso arrivò nel 1995, quando Heeger<sup>[23]</sup> e i suoi collaboratori svilupparono una nuova geometria per le celle fotovoltaiche a base di polimeri  $\pi$ -coniugati, nota come struttura ***bulk heterojunction (BHJ)***, che ha consentito un considerevole miglioramento sia dei valori di EQE che di PCE.

Essi osservarono che, depositando un film composito, ottenuto mediante una lega tra poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) e fullerene C<sub>60</sub> (o i suoi derivati funzionalizzati), la cella fotovoltaica mostrava un'efficienza di circa due ordini di grandezza maggiore rispetto al dispositivo analogo costituito dal solo MEH-PPV.

Il fullerene è una specie di carattere elettronegativo: esso può acquisire fino a un massimo di sei elettroni (C<sub>60</sub><sup>6-</sup>) che vanno a completare il LUMO, di simmetria t<sub>1u</sub>, di carattere quasi *non-bonding* e, quindi, più facilmente accessibile.<sup>[24]</sup> Esso è, dunque, un buon materiale elettronaccettore che consente un rapido ed efficiente trasferimento di elettroni a seguito della

formazione fotoindotta di eccitoni: il trasferimento di carica all'interfaccia donatore/accettore, mille volte più rapido del decadimento radiativo o non radiativo dell'eccitone, raggiunge un'efficienza quantica prossima all'unità, impedendo la ricombinazione dei portatori di carica e risultando in un incremento dell'EQE.<sup>[23]</sup>

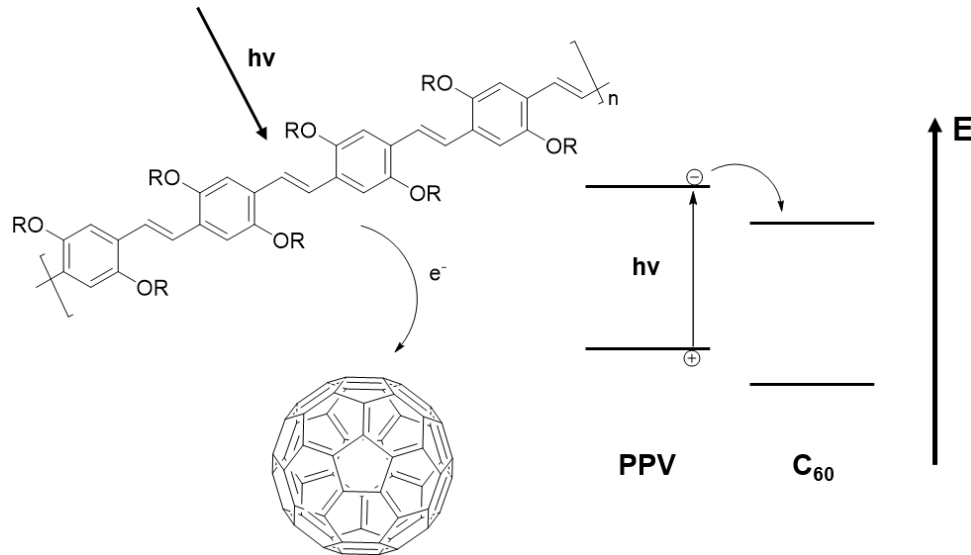


Figura 33: trasferimento elettronico dal MEH-PPV al C<sub>60</sub> nella cella BHJ; a destra vengono rappresentati i livelli energetici di entrambi i componenti.

L'enorme vantaggio delle celle BHJ rispetto alla tipologia *bilayer* è dato dalla proliferazione dell'area interfacciale tra il polimero  $\pi$ -coniugato donatore e il materiale accettore: creando una *blend* tra i due componenti, si formano dei microdomini dei due materiali intimamente interconnessi tra loro. In questo modo, si verifica l'aumento dell'estensione della superficie interfacciale, rispetto all'utilizzo di due film distinti sovrapposti con interfaccia planare, utilizzati nella geometria *bilayer*.

Adottando la geometria BHJ, è, dunque, più probabile che l'eccitone si trovi a una distanza inferiore ai 20 nm (massima lunghezza del cammino di diffusione) dall'interfaccia donatore/accettore: ciò consente una migliore efficienza dello step di separazione di carica, risultando in migliori prestazioni del dispositivo.

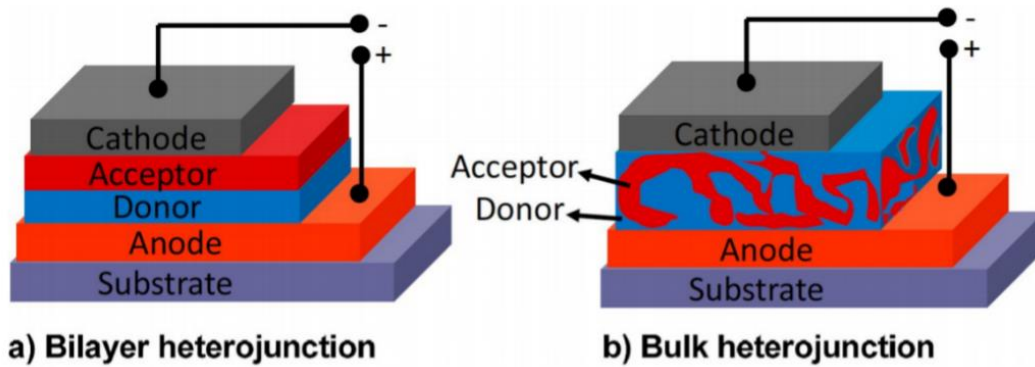


Figura 34: confronto tra celle di tipologia bilayer (a) e BHJ (b). Nella cella BHJ, è evidente come la presenza di domini compenetranti tra polimero donatore e materiale accettore provochi un aumento della superficie interfacciale.

Il lavoro di Heeger ha dato il via ad un'intensa attività di ricerca per l'ottimizzazione delle celle BHJ, sia per quanto riguarda l'utilizzo di geometrie differenti, sia per lo sviluppo di materiali donatori ed accettori che consentano di raggiungere valori di rendimento maggiori.

In generale, i dispositivi OPV presentano una struttura stratificata che include la presenza di uno strato fotoattivo, in cui si verifica il fotoassorbimento e la generazione di portatori di carica, compreso tra due elettrodi, uno trasparente e uno riflettente (solitamente metallico).

Per le celle BHJ, esistono tre differenti tipi di geometrie che, rispondendo ad esigenze diverse, mirano a migliorare le prestazioni del dispositivo<sup>[11][25]</sup>:

- La *geometria standard* presenta l'anodo costituito da ITO (ossido di indio e stagno), in cui vengono raccolte le lacune, e il catodo metallico, generalmente di alluminio, a cui arrivano gli elettroni; lo strato fotoattivo, che viene depositato mediante varie tecniche (*spin coating*, *blade coating*, *spray coating*), è tipicamente molto sottile, di uno spessore compreso tra i 50 e i 300 nm. Tra gli elettrodi e lo strato fotoattivo, sono inseriti degli strati che favoriscono la mobilità delle cariche libere e preservano la stabilità degli altri *layers*. Tra l'ITO e lo strato fotoattivo viene solitamente depositato un film di circa 40 nm di PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenediossitiotofene):poli(stirenesulfonato)) (Figura 35), un polimero conduttore semitrasparente che favorisce il trasporto delle lacune elettroniche e previene l'ossidazione dello strato foto attivo, evitando il contatto diretto con l'anodo. Infine, tra lo strato attivo e il catodo è solitamente inserito un film di LiF o Ca.

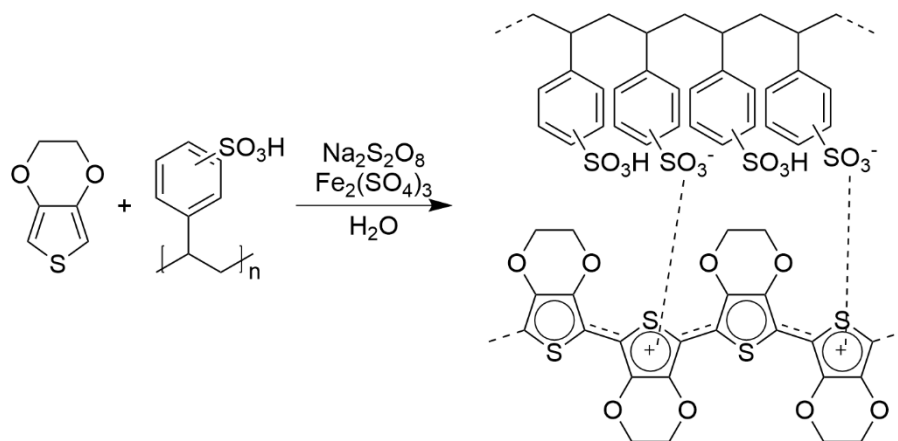


Figura 35: sintesi e struttura del PEDOT:PSS.

- La *geometria invertita* presenta, appunto, un'inversione della natura degli elettrodi rispetto alla struttura standard. Il catodo semitrasparente costituito da ITO, in cui vengono raccolti gli elettroni, viene depositato per primo e viene ricoperto da uno strato di ZnO o ossidi di altri metalli di transizione. Il film di PEDOT:PSS viene rimosso per limitare la degradazione morfologica dell'ITO a causa della sua natura acida.<sup>[26]</sup> Il *layer* fotoattivo viene, quindi, ricoperto da uno strato di ossidi di metalli di transizione stabili all'ossidazione ( $V_2O_5$  o  $MoO_3$ ) e, infine, dall'anodo riflettente costituito da metalli stabili con elevate funzioni lavoro, come Ag e Au. Questa geometria, oltre a garantire una maggiore stabilità, è più compatibile con processi che consentono di ottenere una maggior produttività (tecnologia R2R).
- La *geometria tandem* permette di ampliare la finestra di assorbimento del dispositivo utilizzando due o più strati fotoattivi indipendenti. In particolare, un *layer*, in grado di assorbire fotoni con elevata energia, trasmette quelli di energia inferiore ad un secondo strato fotoattivo, capace di assorbirli. I due strati sono generalmente separati da un film che favorisce la ricombinazione tra le cariche libere provenienti dai due diversi strati. Questa tipologia permette un notevole miglioramento delle prestazioni del dispositivo, sia superando i limiti imposti dal piccolo spessore consentito al *layer* attivo, dovuto alla mobilità relativamente bassa delle cariche libere, sia consentendo un maggior assorbimento di energia ed evitandone la perdita mediante trasmissione. Con questa configurazione, infatti, la cella è in grado di assorbire una quantità maggiore di energia senza modificare lo spessore degli strati: celle solari organiche di tipologia *tandem* hanno raggiunto valori di PCE compresi tra il 12 e il 14%.<sup>[11][27]</sup>



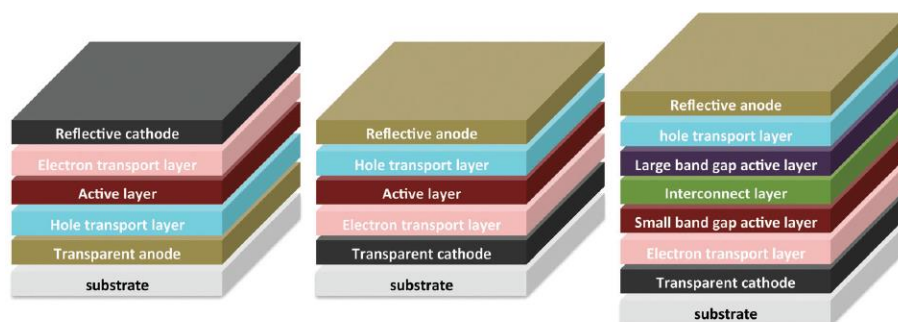


Figura 36: rappresentazione, da sinistra a destra, di una cella con geometria standard, invertita e tandem.

Oltre all'adozione di particolari accorgimenti strutturali per l'ottenimento di dispositivi OPV più efficienti, l'attenzione si è focalizzata sullo sviluppo di materiali donatori e accettori che, oltre a mostrare valori di  $E_g$  e livelli energetici appropriati per massimizzare la  $J_{sc}$  e la  $V_{oc}$ , siano stabili e mantengano la loro processabilità in soluzione. Inoltre, lo studio approfondito dei fattori che influenzano le caratteristiche energetiche dei polimeri  $\pi$ -coniugati (influenza di sostituenti ed eteroatomi in catena laterale, estensione di coniugazione, regioregolarità) ha consentito una corretta modulazione delle loro proprietà.

Celle solari con valori di PCE prossimi al 3% sono state ottenute utilizzando il MDMO-PPV (poli(2-metil-5-3,7-dimetilossiparafenilenevinilene) come polimero donatore e un derivato del fullerene come materiale accettore.<sup>[28]</sup> L'impiego del MDMO-PPV, rispetto al MEH-PPV utilizzato da Heeger, non comporta modificazioni dei livelli energetici dei due componenti, ma la variazione del sostituente alifatico migliora la solubilità del polimero nei solventi organici e la miscibilità con l'accettore PCBM (fenil- $C_{61}$ -metilestere dell'acido butirrico, le cui caratteristiche verranno illustrate in seguito). Il miglioramento delle interazioni tra componente donatore e accettore e di quelle intercatena tra le macromolecole polimeriche comporta non solo un miglioramento della morfologia dello strato composito fotoattivo, ma consente, inoltre, un innalzamento dei valori di PCE. Tuttavia, l'utilizzo di derivati del poliparafenilenevinilene limita un ulteriore incremento dei valori di efficienza a causa del suo elevato  $E_g$  (maggiore di 2 eV) e della bassa fotocorrente generata. Per questo motivo, la ricerca si è presto focalizzata sulla classe dei politiofeni, in particolare sul poli(3-esiltiofene) (P3HT), il cui *band gap* è di 1,9 eV e può essere ulteriormente abbassato introducendo modificazioni a livello macromolecolare (favorendo, ad esempio, la forma chinoide rispetto a quella aromatica).<sup>[12]</sup> Sul politiofene e i suoi derivati, che consentono di raggiungere risultati più promettenti nell'ambito dello sviluppo

di dispositivi OPV e le cui caratteristiche sono state illustrate nel dettaglio in precedenza, si concentrerà gran parte del resto della trattazione.

Se gran parte della ricerca è focalizzata nell'ottimizzazione di materiali donatori che consentano di ottenere prestazioni più elevate, anche lo studio di materiali accettori con buone proprietà ottiche e livelli energetici modulabili in rapporto a quelli del polimero  $\pi$ -coniugato può portare all'ottenimento di maggiori  $J_{SC}$  e  $V_{OC}$ .

Il fullerene  $C_{60}$  è un materiale accettore non ottimale a causa della sua scarsa solubilità nei comuni solventi organici: per superare questo limite, il  $C_{60}$  è stato funzionalizzato con gruppi che ne incrementassero la solubilità.

Il  $PC_{61}BM$  (fenil- $C_{61}$ -metilestere dell'acido butirrico) è un materiale accettore molto utilizzato, in quanto è caratterizzato da una maggiore solubilità nei solventi organici, buona mobilità elettronica ed elevata EA. Tuttavia, esso dimostra un limitato assorbimento nella regione del visibile e un LUMO ad energia relativamente bassa (-4,2 eV circa): ciò determina l'ottenimento di bassi valori di  $J_{SC}$  e un vincolo per i livelli energetici del materiale donatore al fine di raggiungere un buon potenziale di circuito aperto. Per migliorare le caratteristiche del materiale accettore, il  $PC_{61}BM$  è stato sostituito con il suo analogo del  $C_{70}$ : il  $PC_{71}BM$ , a causa di una minor simmetria, presenta un numero maggiore di transizioni ottiche permesse, estendendo, così, il suo spettro di assorbimento nella regione del visibile. Esso offre, dunque, la possibilità di ottenere una  $J_{SC}$  più elevata e una buona morfologia dello strato attivo, data la sua relativamente buona solubilità nei solventi organici, anche in presenza di piccole quantità di additivi compatibilizzanti: ciò rende il  $PC_{71}BM$  il materiale accettore maggiormente utilizzato.

Un altro derivato del fullerene impiegato come accettore nei dispositivi BHJ è il bis-addotto dell'indene- $C_{60}$  (ICBA): sintetizzato con una procedura più semplice rispetto ad altri derivati del  $C_{60}$ , presenta un LUMO ad un livello energetico (-4 eV circa) maggiormente compatibile con il LUMO dei polimeri  $\pi$ -coniugati. Infatti, pur mantenendo una differenza energetica con il LUMO del materiale donatore tale da consentire un *hopping* efficace, il LUMO dell'ICBA presenta un'energia di poco superiore che, tuttavia, permette di ottenere valori più elevati di  $V_{OC}$ .<sup>[11]</sup>

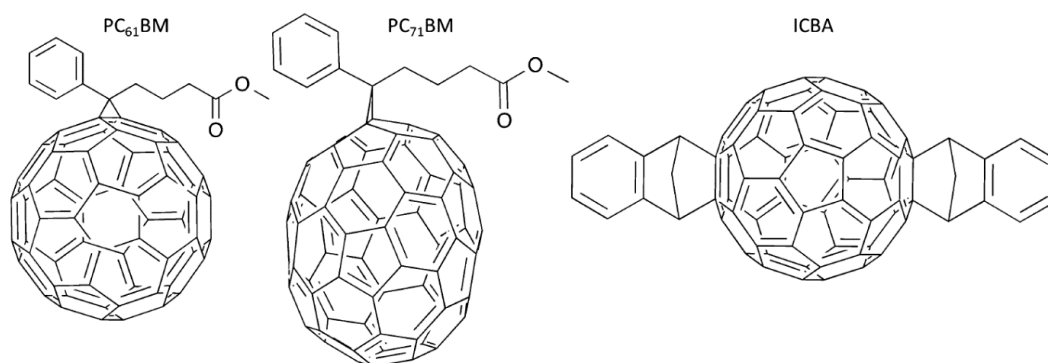


Figura 37: i derivati del fullerene più utilizzati come materiali accettori in celle solari organiche BHJ.

Nonostante i notevoli miglioramenti riguardo allo sviluppo di celle BHJ, con valori di efficienza ben superiori al 5% raggiunti, un limite posto da questa tipologia di dispositivi è dato dalla stabilità a livello morfologico. Sebbene il maggiore vantaggio introdotto dalle celle BHJ sia dato dalla presenza di domini di materiale donatore e accettore intimamente interconnessi tra loro, tali da provocare un aumento della superficie interfacciale, è anche vero che questa morfologia ottimizzata è termodinamicamente instabile e la progressiva separazione di macrofase di componente donatore e accettore induce una diminuzione di PCE. Per questo motivo, sono state introdotte e sviluppate celle solari organiche con materiale singolo (***single material organic solar cells SMOSCs***) che, oltre a ridurre la complessità e il costo di fabbricazione delle celle, potrebbero essere la soluzione definitiva all'instabilità morfologica dei dispositivi multicomponente.<sup>[29]</sup>

Queste celle sono costituite da materiali contenenti unità elettrone-donatrici (D) ed elettrone-accettrici (A) chimicamente legate tra loro che, analogamente ai film compositi, permettono di svolgere gli step di fotoassorbimento, dissociazione di eccitoni e trasporto di carica, consentendo la generazione di fotocorrente.

Esistono due tipi di SMOSCs che differiscono per la modalità in cui le unità donatrici e accettrici sono legate tra loro. Nella prima tipologia, mutuata direttamente dalle celle BHJ, i gruppi D e A sono covalentemente legati mediante uno spaziatore flessibile L di lunghezza tale da consentire l'organizzazione dei gruppi accettori e donatori in domini separati. Questi materiali possono essere sintetizzati utilizzando vari approcci che, in generale, prevedono l'aggraffaggio di derivati del fullerene a polimeri coniugati contenenti sostituenti ω-bromoalchilici (o catene alchiliche terminanti con un buon gruppo uscente). Ideati e preparati

mediante *side-chain approach*, il polimero  $\pi$ -coniugato funge da componente donatore, mentre i derivati del C<sub>60</sub> da gruppi accettori. In questi polimeri, detti **double-cable**, le lacune si muovono con una veloce migrazione intracatena, seguita da un trasferimento intercatena, lungo lo scheletro macromolecolare, mentre gli elettroni arrivano al catodo mediante *hopping* attraverso i fullereni aggraffati alla catena.

Diversi polimeri *double-cable* a base tiofenica sono stati sintetizzati utilizzando diverse tecniche di polimerizzazione (ossidativa con FeCl<sub>3</sub>, mediante coupling con reazione di Stille o elettropolimerizzazione); la sintesi di copolimeri a blocchi, rispetto a copolimeri *random*, permette una migliore organizzazione a livello microscopico dei domini di D e A. Infatti, l'ottimizzazione della separazione nanofasica dei domini delle unità donatrici e accettrici, accompagnata da cristallizzazione specifica dei due componenti, mira a favorire la diffusione degli eccitoni, la separazione di carica e il trasporto di lacune ed elettroni agli elettrodi, limitando la ricombinazione dei portatori di carica.<sup>[30][31]</sup>

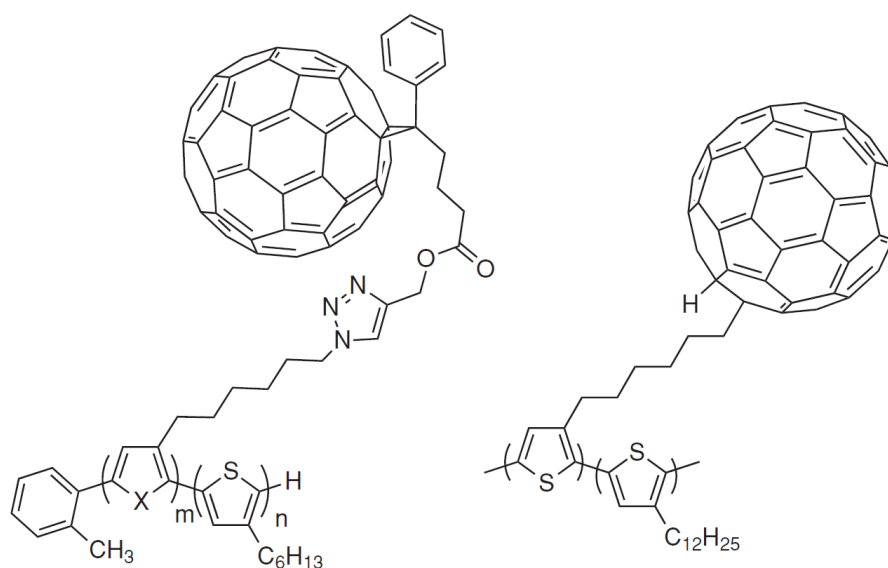


Figura 38: esempi di polimeri *double-cable*.<sup>[29]</sup>

La seconda tipologia di materiali utilizzati per SMOSCs segue un approccio differente che consiste nell'inserimento di unità donatrici ed accettrici **in chain**, ovvero all'interno di un unico e lineare scheletro polimerico, in genere interamente coniugato. Questi copolimeri vanno incontro a *self-assembling* che portano alla formazione di lamelle planari con domini D e A alternati; per l'organizzazione macromolecolare, da cui dipende l'efficienza della cella, hanno una forte influenza la durata e la temperatura del trattamento termico post-produzione.<sup>[29]</sup>

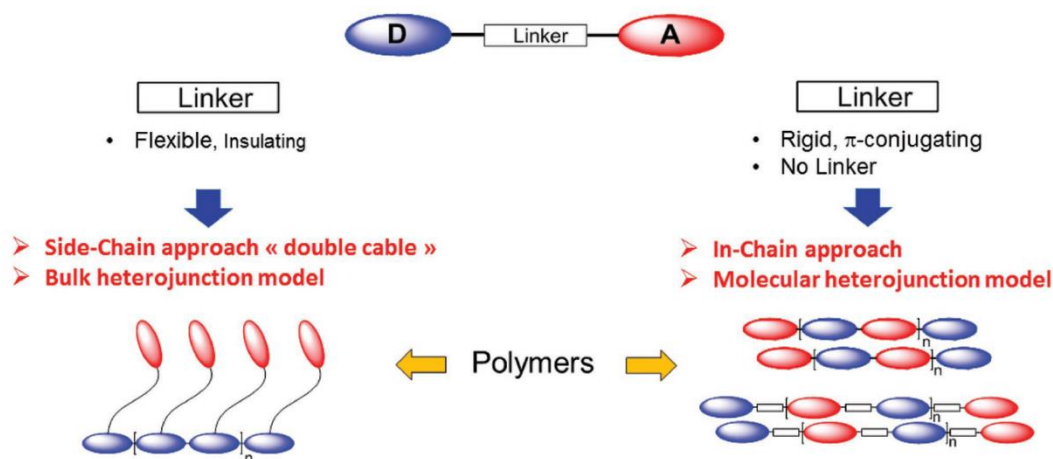


Figura 39: schematizzazione dei due differenti approcci per la sintesi di polimeri utilizzabili in SMOSCs.<sup>[29]</sup>

Un vantaggio dato dall'alternanza di unità D-A lungo lo scheletro macromolecolare è la conseguente riduzione del *band gap*. Poiché i livelli energetici HOMO e LUMO sono largamente dipendenti rispettivamente dall'HOMO dell'unità donatrice e dal LUMO dell'unità accettrice, la combinazione dei livelli energetici dei due componenti porta a una complessiva riduzione dell'Eg. I livelli energetici del polimero possono essere modulati, dunque, modificando separatamente l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore. Uno dei comonomeri più utilizzati come unità accettrice è, ad esempio, il benzotiadiazolo (BT): sostituendo l'anello benzenico con un più elettrone-deficiente anello piridinico (PyT), si ottiene il tiadiazolo(3,4-c)piridina. Per la presenza di un atomo più elettronegativo come l'azoto, esso presenta un LUMO ad energia inferiore: i polimeri in cui si utilizza PyT come comonomero accettore hanno un Eg ridotto rispetto ai loro analoghi contenenti il BT, con un conseguente miglioramento dello step di fotoassorbimento.

Inoltre, questa classe di polimeri presenta un fenomeno conosciuto come “*quinoidal effect*”: la forma di risonanza, in cui il gruppo donatore assume una carica positiva e quello accettore una negativa, aumenta il carattere di doppio legame dei legami singoli che connettono i vari monomeri lungo la catena macromolecolare. Ciò comporta una riduzione della lunghezza di legame e una modifica dei livelli energetici: ricordando quanto detto in precedenza, la forma chinoide presenta un minor Eg rispetto a quella aromatica e, favorendo la conformazione planare, migliora la mobilità dei portatori di carica.<sup>[10]</sup>

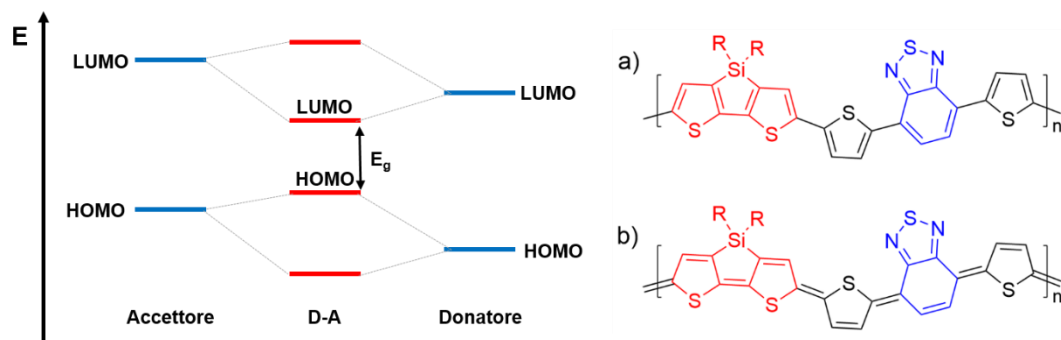


Figura 40: a sinistra, la rappresentazione della riduzione del band gap in polimeri D-A secondo la teoria degli orbitali molecolari; a destra, la struttura di un polimero con unità D (in rosso) e A (in blu) in chain, nella forma aromatica (a) e in quella chinoide (b).

Un'ulteriore stabilizzazione della forma chinoide può essere apportata riducendo l'aromaticità dell'anello benzenico del BT direttamente connesso allo scheletro polimerico: l'anello a sei termini presenta un'aromaticità maggiore rispetto al ciclo aromatico a cinque termini del tiofene, rendendo più probabile l'adozione della forma aromatica che risulta in un ampliamento dell' $E_g$ . Fondendo un anello tiofenico nelle posizioni 5 e 6 del benzene del BT, si ha una riduzione dell'aromaticità, inducendo una maggiore stabilità della forma chinoide attraverso la delocalizzazione degli elettroni  $\pi$ . Si ottiene in questo modo il tieno(2,3-f)-2,1,3-benzotiadiazolo (BTT) che, oltre ad essere un miglior gruppo accettore rispetto al BT, riduce l' $E_g$  del sistema polimerico e aumenta le interazioni intermolecolari di tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking, migliorando la mobilità dei portatori di carica.<sup>[32]</sup>

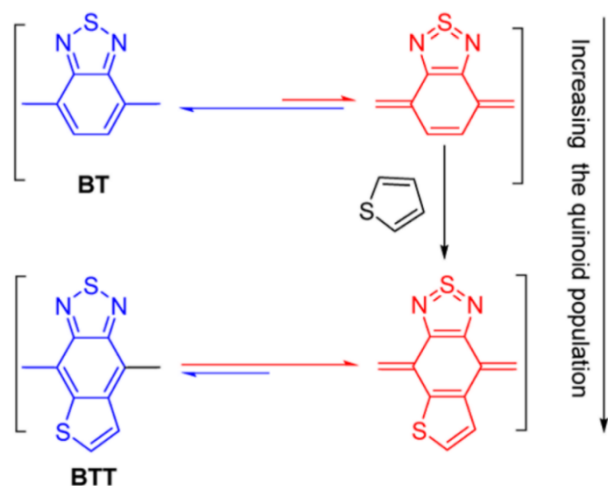


Figura 41: confronto tra le forme aromatiche e chinoidi del BT e del BTT.<sup>[32]</sup>

Nonostante i grandi passi in avanti nella ricerca di nuovi materiali donatori e accettori abbiano portato a soddisfacenti risultati in merito all'efficienza di SMOSCs, con valori di PCE che si attestano attorno al 5%<sup>[29]</sup>, il “paradosso” dei dispositivi OPV è che gli avanzamenti tecnologici e il miglioramento del rendimento delle celle sviluppate non apre le porte all'industrializzazione di tali dispositivi, ma li relega ad un argomento di pura ricerca accademica. Ciò può essere spiegato dall'eccessivo ottimismo e il focus quasi esclusivo sul raggiungimento di valori di PCE sempre più elevati, trascurando questioni importanti, come il costo, l'impatto ambientale e la scalabilità dei metodi di sintesi, la stabilità dei materiali e dei dispositivi. Le celle solari organiche con materiale singolo vengono considerate l'ultimo stadio di semplificazione dei dispositivi OPV e rappresentano un target con implicazioni tecnologiche promettenti. È, tuttavia, importante che venga fatto uno sforzo nella ricerca di metodi di sintesi scalabili e meno impattanti a livello ambientale, in modo tale da permettere l'ingresso dei dispositivi OPV nel mercato a livello competitivo.<sup>[29]</sup>

## 4.2. Polimeri elettroattivi water-soluble

Uno dei maggiori inconvenienti da risolvere è dato dalla necessità di utilizzare, non solo per la sintesi, ma soprattutto per la lavorazione dei polimeri  $\pi$ -coniugati, solventi aromatici o clorurati, caratterizzati da elevata tossicità, volatilità e infiammabilità. Ciò implica un rischio per la salubrità degli ambienti di lavoro e un elevato impatto a livello ambientale. Il loro uso è, dunque, limitato da queste gravi problematiche, ma anche dagli oneri finanziari e burocratici associati alle disposizioni legislative ad essi relative. Si stima che, con gli attuali metodi di lavorazione utilizzabili per la produzione di dispositivi OPV, siano necessari 16 milioni di litri (più di sei piscine olimpioniche) di clorobenzene per la produzione di pannelli solari che forniscano 1 GW di potenza.<sup>[33]</sup> È evidente che queste nuove e promettenti tecnologie non possono trovare applicazione industriale, a causa di un uso così elevato di solventi aromatici e clorurati: è, pertanto, necessario sviluppare polimeri  $\pi$ -coniugati processabili in acqua, o in solventi polari meno impattanti a livello ambientale (alcoli), per evitare, o almeno limitare, le problematiche economiche e di sicurezza precedentemente illustrate.

Un altro fattore che limita l'introduzione di dispositivi OPV sul mercato è l'elevata quantità di energia necessaria per la produzione dei materiali che, a causa del limitato range di metodologie di processo disponibili, potrebbe gravare sull'EPBT delle celle solari organiche. *Life cycle analyses* (LCAs) hanno confermato che l'acqua è il solvente dal cui utilizzo si possono trarre i maggiori benefici, in quanto richiede un piccolo input energetico durante la produzione. Infatti, comparando l'energia termica, accumulata in un ciclo produttivo esemplificativo a carico di diversi solventi, si è visto che per il clorobenzene essa ammonta a 880 TJ, mentre per l'acqua a 17 TJ. Questo peserebbe sull'*energy pay back time*, rispettivamente, con un'aggiunta di 10 giorni e di sole 4 ore, confermando i benefici economici apportati dall'utilizzo di acqua.<sup>[34]</sup>

Se è complesso trovare vie di sintesi alternative che non prevedano l'utilizzo di solventi organici clorurati o aromatici, in quanto le reazioni di polimerizzazione o di *coupling* impiegate non possono generalmente essere condotte in soluzione acquosa, è importante lavorare allo sviluppo di polimeri elettroattivi *water-soluble* che possano essere processati in acqua. Per rispondere a questa esigenza, già dai primi anni '90, sono apparsi in letteratura esempi di polimeri conduttori, in particolare derivati di poliachiltiofeni, solubili in acqua; per la loro sintesi sono stati seguiti principalmente tre differenti approcci.<sup>[35]</sup>

La prima e più comune strategia consiste nella sintesi di **polimeri ionici**, ovvero polialchiltiofeni le cui catene alchiliche sono terminanti con gruppi ionici (es. carbossilici, solfonici, fosfonici,



sali di ammonio quaternari). L'inserimento di gruppi funzionali ionici aumenta la polarità della macromolecola, conferendole solubilità in solventi polari e, auspicabilmente, anche in acqua. Proprio grazie alla loro idrosolubilità e alle caratteristiche conduttive e ottiche, date dallo scheletro politiofenico, questa tipologia di polimeri ha trovato applicazione come biosensori,<sup>[36][37]</sup> ma le stesse proprietà possono essere sfruttate anche in dispositivi OPV.

Già nel 1997, Leclerc<sup>[38]</sup> e i suoi collaboratori hanno presentato la sintesi e la caratterizzazione di due polialchiltiofeni contenenti gruppi solfonici al termine della catena alchilica, legata all'anello tiofenico mediante una funzionalità eterea. Sia il poli(2-(3-tienilossi)etansolfonato) di sodio che il poli(2-(4-metil-3-tienilossi)etansolfonato) di sodio sono solubili in acqua e mostrano buone proprietà ottiche e di conducibilità che risultano modulabili con il pH. A seguito della protonazione dei gruppi solfonici e l'ottenimento della loro forma acida, a cui si accompagna l'ossidazione dello scheletro politiofenico, si verifica uno *shift batocromico* del massimo di assorbimento e un aumento della conducibilità.

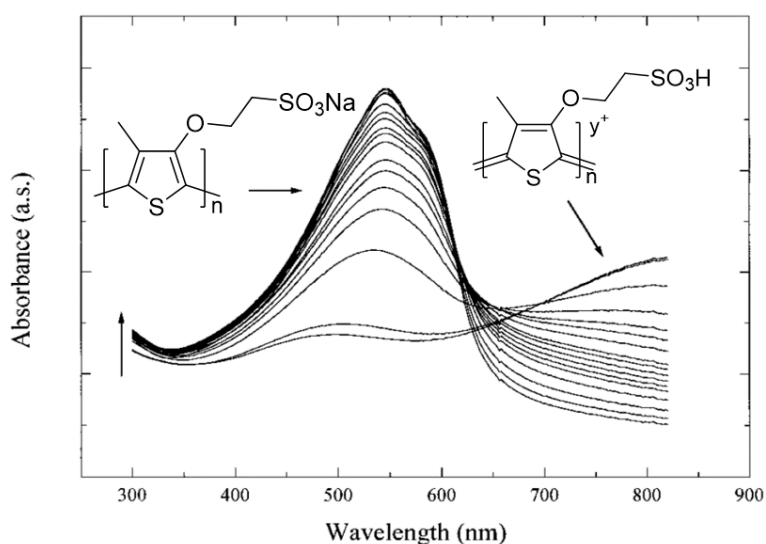


Figura 42: spettro di assorbimento del poli(2-(4-metil-3-tienilossi)etansolfonato) di sodio.<sup>[38]</sup>

A questo lavoro, ne sono seguiti altri che hanno portato alla sintesi di politiofeni *water-soluble* recanti gruppi ionici in catena laterale: essi sono stati ottenuti sfruttando procedure differenti e innovative (reazioni di aggraffaggio, di click, di post-funzionalizzazione), permettendo di ottenere un ampio range di polimeri regioregolari o copolimeri a blocchi, di cui si riportano alcuni esempi in Figura 43, che sono stati testati per varie applicazioni (bio e chemosensori, dispositivi OPV e OFET).<sup>[39]</sup>

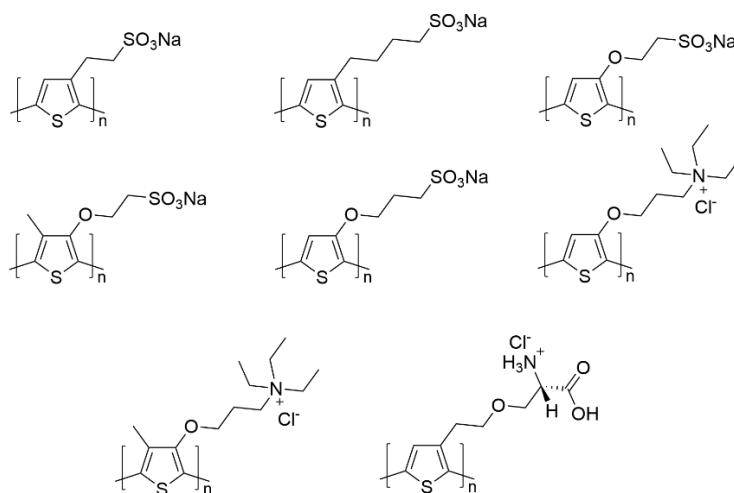


Figura 43: alcuni esempi di polimeri ionici water-soluble con scheletro politiofenico.

Per quanto riguarda l'utilizzo di questi polimeri in dispositivi OPV, essi sono stati inizialmente testati come *interlayer* tra lo strato fotoattivo e gli elettrodi, per favorire il trasporto di lacune o elettroni: l'aumento delle interazioni intermolecolari, dato dalla presenza dei gruppi ionici, dovrebbe migliorare il contatto tra lo strato attivo e l'elettrodo, migliorando l'efficienza dell'estrazione dei portatori di carica all'interfaccia con gli elettrodi.<sup>[40]</sup> Un esempio valido è dato dallo studio di Ghos<sup>[41]</sup> e dei suoi collaboratori, che, mediante polimerizzazione GRIM, hanno sintetizzato una serie di omopolimeri e copolimeri random aventi una catena eterea o polieterea in posizione 3 dell'anello tiofenico; in alcuni casi, tramite post-funzionalizzazione, è stato inserito un anello imidazolico per rendere ionico e maggiormente solubile in acqua il polimero (Figura 44).

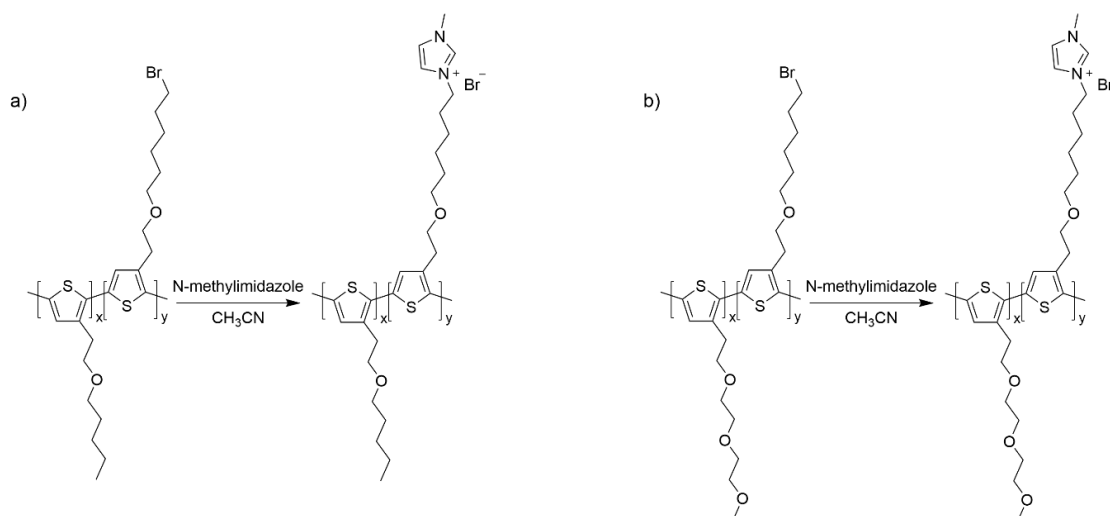


Figura 44: politiofeni idrosolubili.

È interessante notare come solo i copolimeri con almeno il 50% delle unità terminate con un gruppo imidazolico siano solubili in solventi polari (EtOH, MeOH e H<sub>2</sub>O), mentre quelli caratterizzati da una percentuale inferiore di questa funzionalità debbano essere solubilizzati in una miscela di solvente polare e apolare. Inoltre, la percentuale di gruppi ionici influenza anche le proprietà ottiche dei polimeri, sia in soluzione che allo stato solido, in quanto determina variazioni nelle interazioni intermolecolari che causano un differente impaccamento tra le catene polimeriche. Negli spettri UV-vis, si osserva un fenomeno comune a questa tipologia di polimeri, il *solvatocromismo*, fenomeno precedentemente descritto. Solubilizzando il polimero in miscele contenenti quantità rilevanti di “cattivi solventi” (miscele di THF/H<sub>2</sub>O con rapporto fino a 1:9), si osserva uno *shift batocromico* a causa della formazione di maggiori interazioni intermolecolari. Il massimo di assorbimento è, invece, spostato a lunghezze d’onda inferiori se l’analisi è effettuata in “buoni solventi”, in quanto le catene polimeriche sono maggiormente disaggregate grazie a una migliore solvatazione. Un fenomeno analogo si verifica anche nel caso dell’analisi sullo stato solido, a seconda del solvente da cui avviene la deposizione. Un ruolo importante è svolto anche dai controioni che assicurano l’elettroneutralità del sistema: a seconda delle loro dimensioni favoriscono o meno le interazioni intermolecolari, influenzando, così, le caratteristiche termiche e ottiche dei differenti polimeri.

Generalmente, le proprietà ottiche degli ICPs riflettono le caratteristiche elettroniche dello scheletro macromolecolare coniugato: teoricamente, politiofeni con diversi sostituenti laterali dovrebbero mostrare un simile comportamento ottico. In realtà, lo spettro di assorbimento è fortemente influenzato da tutti i parametri che incidono sulle interazioni intra e intermolecolari. Infatti, una caratteristica generale e importante dei politiofeni ionici *water-soluble* è la dipendenza delle proprietà ottiche dall’aggregazione in soluzione o allo stato solido, dalla regioregolarità e dalle conformazioni dello scheletro polimerico e anche dalla tipologia dei controioni presenti del sistema. Con una variazione dei fattori sopra citati, è possibile operare una modulazione delle proprietà ottiche.<sup>[42]</sup>

L’inserimento di gruppi cationici come terminazione dei sostituenti dell’anello politiofenico, come dimostra il lavoro di Jurin e dei suoi collaboratori<sup>[43]</sup>, dà la possibilità di sfruttare interazioni elettrostatiche per la formazione di un *interlayer* mediante *self-assembling* tra il politiofene cationico e il PEDOT:PSS, anionico per la presenza di gruppi solfonici deprotonati. Questo strato intermedio auto-assemblato dovrebbe migliorare il trasporto di lacune elettroniche all’anodo di una cella OPV. In particolare, sono stati sintetizzati con polimerizzazione vivente di Kumada tre differenti polimeri con diversi gruppi ionici; mediante

*layer-by-layer assembly*, sono stati prodotti tre differenti film multistrato flessibili di cui sono state testate le caratteristiche conduttive.

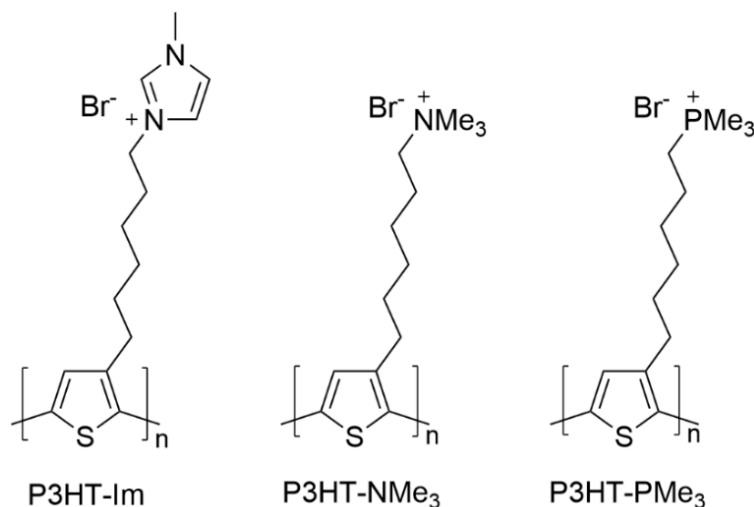


Figura 45: politiofeni cationici con differenti gruppi funzionali utilizzati per la formazione di film multilayer flessibili e conduttivi.

Sebbene tutti e tre i film abbiano dimostrato buoni valori di conducibilità, dipendenti dalla temperatura ma indipendenti dalla curvatura impressa al film flessibile, il multilayer che ha mostrato le migliori proprietà conduttive è risultato essere quello funzionalizzato con la trimetilammina (P3HT-NMe<sub>3</sub> in Figura 45).

Dopo essere stati testati con successo come trasportatori di cariche elettriche, ulteriori proprietà dei politiofeni ionici idrosolubili sono state investigate, al fine di utilizzare tali materiali come strati fotoattivi all'interno di dispositivi OPV. Già nel 2005, una cella *bilayer* con interfaccia planare, in cui il poli(2-(3-tienil)etossi-4-butilsulfonato) di sodio funge da elettrone-donatore e il TiO<sub>2</sub> nanocristallino da elettrone-accettore (Figura 46), è stata presentata da Qiao e McLeskey.<sup>[44]</sup> In questo sistema, a causa della bassa viscosità della soluzione acquosa, lo strato polimerico non è stato depositato mediante *spin-coating*, bensì con un adattamento della tecnica *doctor blade* direttamente sullo strato accettore inorganico; la cella ha, tuttavia, dimostrato un'efficienza solamente dello 0,13%.

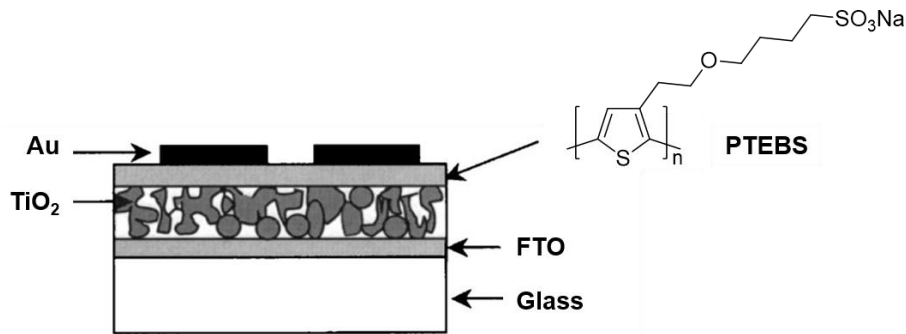


Figura 46: rappresentazione di cella con geometria bilayer.

Altri politiofeni funzionalizzati con gruppi ionici sono stati utilizzati come strato attivo all'interno di celle BHJ. Il poli(3-(sodio solfonato)esiltiofene) e il poli(3-(6-N,N,N-trimetilammonio)esiltiofene) sono stati sintetizzati e utilizzati come materiale elettron-donatore, insieme al PC<sub>61</sub>BM, nello strato attivo di dispositivi OPV *bulk heterojunction*: ancora una volta, l'efficienza di questi dispositivi è risultata essere inferiore rispetto alla cella di riferimento a base di P3HT, confermando che le prestazioni fotovoltaiche di questa tipologia di polimeri sono peggiori rispetto alla controparte non solubile in solventi polari. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la presenza di gruppi carichi funge da *quenching* per gli eccitoni e ostacoli la mobilità dei trasportatori di carica, oltre alla scarsa solubilità del PC<sub>61</sub>BM in solventi polari, che costituisce un importante limite per il raggiungimento di migliori prestazioni di questi sistemi.<sup>[45]</sup>

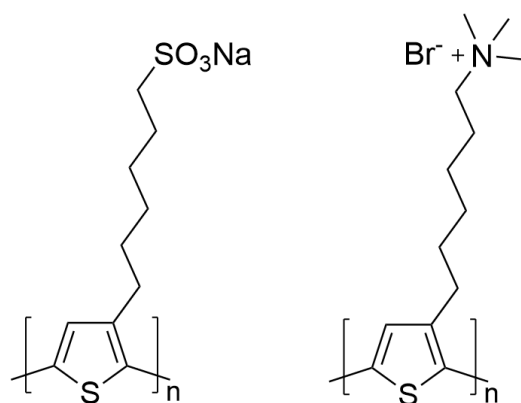


Figura 47: polimeri testati come strato fotoattivo in celle BHJ.

Tuttavia, utilizzando gli stessi polimeri come film sottili per migliorare il trasporto dei portatori di carica si ha un notevole miglioramento delle prestazioni del dispositivo. Il risultato migliore è stato ottenuto utilizzando questi politiofeni ionici come *interlayer*, sia per rendere più efficiente il trasporto di lacune in sostituzione del PEDOT:PSS, sia per migliorare l'interfaccia tra lo strato attivo e il catodo, ottimizzando così il trasporto di elettroni. Tali polimeri risultano particolarmente adatti a questo scopo, in quanto sono in grado di trasportare selettivamente lacune ed elettroni verso anodo e catodo rispettivamente, limitando la diffusione e la reattività dello strato attivo nei confronti degli elettrodi: ciò consente di ottenere un incremento del PCE del 31% rispetto alla cella di riferimento.

Ulteriori passi avanti nell'impiego dei politiofeni *water-soluble* ionici come materiali fotoattivi all'interno di dispositivi OPV sono stati fatti con la sintesi di poli(3-(6-trietilammonio bromuro)esiltiofene) e poli(3-(6-pirrolidinio)esiltiofene bromuro), che hanno mostrato buone proprietà fotovoltaiche. Celle con geometria standard e *layer* fotoattivo costituito dai suddetti polimeri hanno mostrato, infatti, un'efficienza di conversione energetica pari rispettivamente a 4,85% e 4,03%.<sup>[46]</sup>

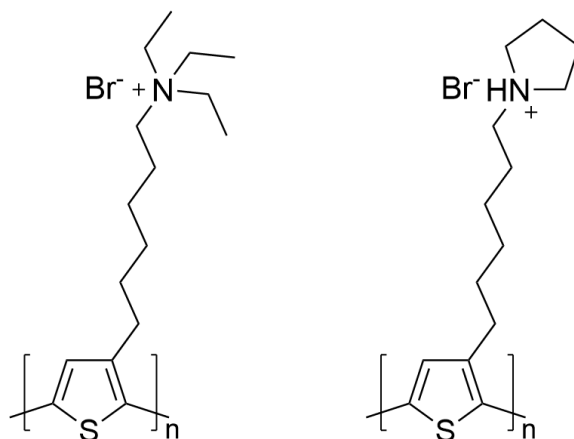


Figura 48: poli(3-(6-trietilammonio bromuro)esiltiofene) e poli(3-(6-pirrolidinio)esiltiofene bromuro).

In particolare, un miglioramento delle prestazioni di tali celle BHJ è stato ottenuto incorporando un film di Ag nanoparticellare, depositato da toluene, tra lo strato fotoattivo e il *layer* costituito da PEDOT:PSS. La presenza di nanoparticelle metalliche aumenta l'intensità del campo elettromagnetico interno, incrementando l'assorbimento di radiazione e favorendo, dunque, la diffusione e migrazione dei fotoni incidenti all'interno dello strato attivo, aumentando, così,

l'EQE finale della cella. Si verifica, infatti, un incremento del 10% della fotocorrente generata, dovuto a un aumento della radiazione assorbita tra i 450-550 nm, in corrispondenza del massimo di risonanza plasmonica (486) nm delle nanoparticelle di Ag, e alla diminuzione delle resistenze interne grazie all'elevata conducibilità del film di natura metallica. Ciò comporta il raggiungimento di valori di PCE del 5,51% e del 4,69%.

È importante osservare come questo ambito della ricerca sia in continua evoluzione ed è auspicabile pensare che nell'immediato futuro si verifichino ulteriori progressi, anche testando in dispositivi OPV politiofeni *water-soluble* fino ad ora utilizzati per altre applicazioni.

Ad esempio, il poli(N,N,N-trimetil-3-(2-tiofen-3-il)acetammide)propan-1-ammino ioduro è agevolmente sintetizzabile mediante post-funzionalizzazione a partire da reagenti commerciali. Normalmente utilizzato come polimero in grado di legare il DNA, la presenza del gruppo ammidico e di un gruppo ammonio quaternario in catena laterale lo rende un materiale semiconduttore organico solubile in acqua.<sup>[36]</sup>

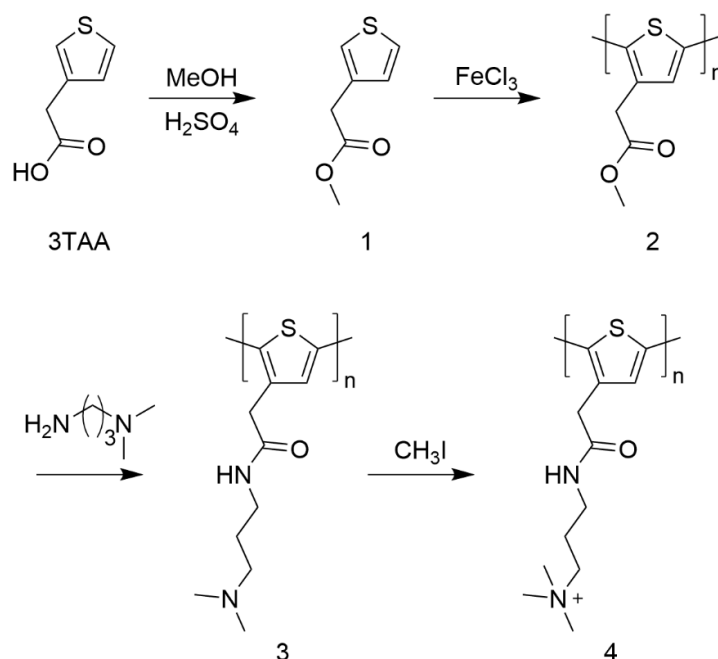


Figura 49: schema di sintesi del poli(N,N,N-trimetil-3-(2-tiofen-3-il)acetammide)propan-1-ammino ioduro (4).<sup>[36]</sup>

Apportando opportune variazioni al polimero 4 riportato in Figura 49 (quali l'utilizzo di una sintesi che consenta l'ottenimento di un polimero regioregolare, la modifica del sostituente in posizione 3, lo studio di differenti controioni), si potrebbero verificare modificazioni, come, ad

esempio, lo spostamento del massimo di assorbimento (404 nm) del polimero verso lunghezze d'onda maggiori, che, unite alle caratteristiche conduttive dello scheletro politiofenico, potrebbero rendere il materiale utile ad applicazioni fotovoltaiche.

Dalla modifica di polimeri utilizzati per altre applicazioni e dal miglioramento delle prestazioni di polimeri già in uso per questo tipo di applicazioni, si potranno trarre ulteriori benefici per lo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche green. Tuttavia, una problematica associata a questa tipologia di materiali aventi gruppi carichi in catena laterale è rappresentata dalla loro complessa purificazione e caratterizzazione; i gruppi ionici possono, inoltre, indurre disordine a livello macromolecolare allo stato solido e schermare la polarizzazione elettrodica.

Per superare questi inconvenienti, un secondo approccio per la sintesi di politiofeni *water-soluble* è quello di inserire, in posizione 3 dell'anello tiofenico, **catene polari non ioniche**, contenenti, ad esempio, funzionalità eteree.

In letteratura è riportata la sintesi di diversi politiofeni con catena polieterea come sostituente laterale. Essa può essere legata all'anello eteroaromatico direttamente con un atomo di ossigeno o mediante un ponte metilenico. La presenza di un atomo di ossigeno direttamente legato al tiofene, data la sua natura di elettrone-donatore per effetto mesomerico, innalza il livello dell'HOMO, riducendo l'Eg e spostando il massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori. La presenza dello spaziatore metilenico, invece, ha effetti importanti sulla mobilità della catena laterale che influenza la stabilità delle differenti conformazioni macromolecolari. In Figura 50, si riportano le strutture del poli(3-(metossietossietossi)tiofene) (P3MEET) e del poli(3-metossietossietossimetil)tiofene) (P3MEEMT), che differiscono per un solo ponte metilenico tra la funzionalità eterea e l'anello eteroaromatico.<sup>[47]</sup> Come è evidente dallo spettro UV-vis, la presenza del -CH<sub>2</sub>- direttamente legato all'anello provoca uno *shift ipsocromico* del massimo di assorbimento: l'utilizzo di tali polimeri come strato fotoattivo di una cella BHJ tandem potrebbe portare allo sviluppo di un dispositivo con un valore di efficienza elevato, in quanto il P3MEET è in grado di assorbire fotoni di energia elevata e l'accoppiamento con il P3MEEMT permetterebbe di coprire un'elevata regione dello spettro del visibile.



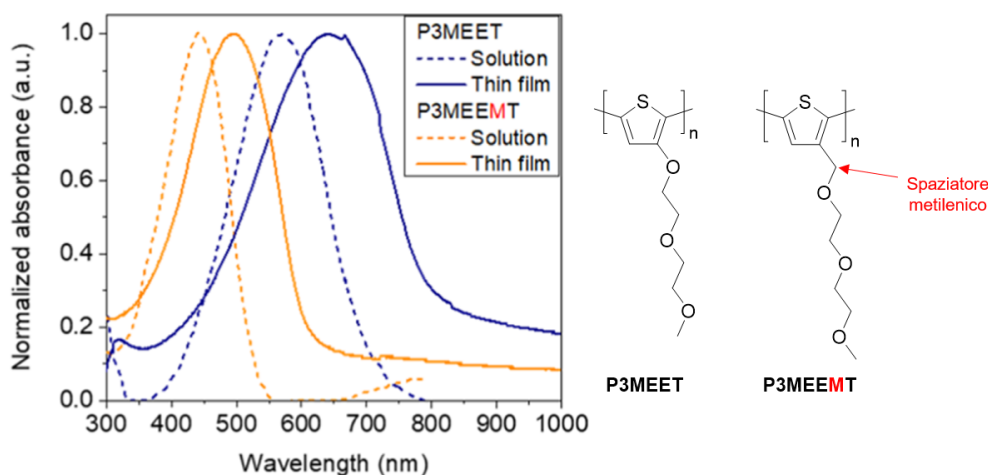


Figura 50: strutture di P3MEET e di P3MEEMT a confronto e spettri di assorbimento UV-vis in soluzione e in solido.<sup>[47]</sup>

Anche il poli(3-(2-(2-(2-metossietossi)etossi)etossimetiltiofene) (P3TEGT) ha dimostrato buone proprietà ottiche in film depositati da H<sub>2</sub>O che, dopo trattamento termico, mostrano una nanostruttura lamellare ben organizzata dovuta alle forti interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* instaurate tra gli anelli tiofenici. Il film polimerico, inserito in un dispositivo OFET, consente di ottenere buoni valori di conducibilità, seppur inferiori rispetto a quelli del P3HT: è possibile, però, ottenere un incremento di conducibilità modificando la catena laterale, in particolare diminuendone la lunghezza.<sup>[48]</sup>

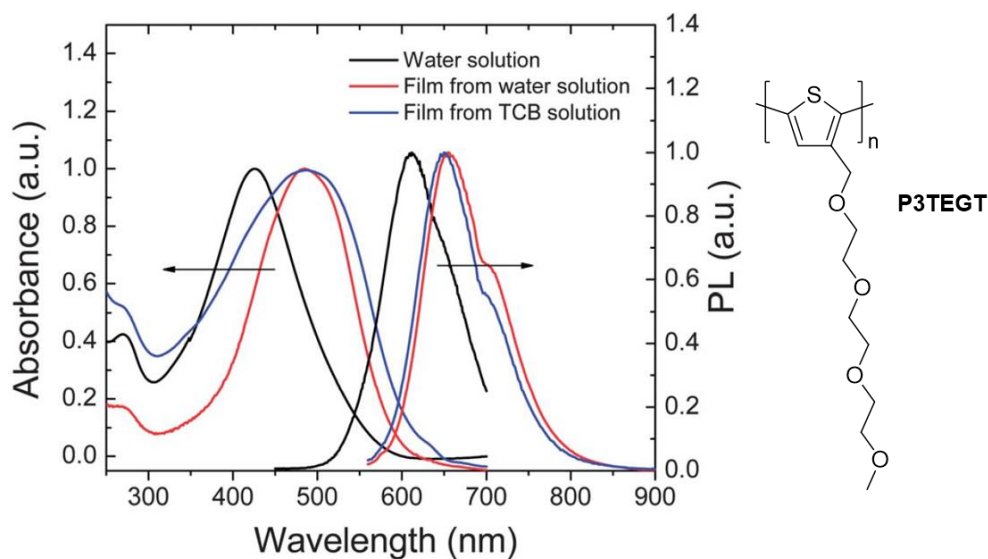


Figura 51: struttura e spettri di assorbimento UV-vis in soluzione e in solido di P3TEGT.<sup>[48]</sup>

Questi polimeri, tuttavia, non hanno mai raggiunto prestazioni di conducibilità adeguate, né per applicazioni fotovoltaiche, né per essere impiegati in altri dispositivi, come OFET o dispositivi bioelettronici. Per questo motivo, sono state investigate nuove molecole da impiegare come sostanze droganti, come il tetrafluoro-tetraciano-chinodimetano, per cercare di incrementarne la conducibilità.<sup>[49]</sup> Anche in questo caso, i risultati ottenuti sono inferiori rispetto a quelli riportati per il P3HT, probabilmente a causa di un inferiore ordine strutturale e una maggiore localizzazione dei portatori di carica, dovuti alla maggior flessibilità delle catene laterali. Per cercare di superare questa limitazione, sono stati sintetizzati dei copolimeri costituiti da 3-etossietossietossimetiltiofene e 3-esiltiofene: film di questi copolimeri, a seguito di esposizione a vapori di I<sub>2</sub>, hanno mostrato buona conducibilità anche dopo 30 giorni di trattamento all'aria, suggerendo una buona stabilità. Grazie alla loro trasparenza, possono essere utilizzati come *interlayer* in celle solari in sostituzione di PEDOT:PSS.<sup>[50]</sup>

Oltre all'ottenimento di valori modesti di conducibilità, il problema dei politiofeni recanti catene eteree in posizione 3 è, spesso, la scarsa solubilità sia in solventi organici che in acqua. Infatti, per ottenere film è spesso necessario utilizzare miscele solventi, come H<sub>2</sub>O/THF: se ciò non impedisce la creazione di film per *spin-coating* di dispersioni, rende più complesse la caratterizzazione di tali polimeri, ad esempio, mediante GPC.

Il terzo approccio per ottenere politiofeni *water-soluble* consiste, infine, nell'utilizzo di **dispersioni di colloidali polimerici** ottenute mediante surfattanti. In questo modo, non solo è possibile ottenere film utilizzabili in dispositivi OPV, ma ciò avviene a partire da polimeri conduttori che non hanno subito particolari modificazioni strutturali e processabili in soluzioni acquose. Un parametro chiave è l'ottimizzazione di surfattanti che possano stabilizzare le dispersioni colloidali polimeriche durante la lavorazione, così da ottenere film con una morfologia adeguata al conseguimento di buone prestazioni all'interno di celle fotovoltaiche. Nel 2011, Anderesen e i suoi collaboratori hanno utilizzato questo approccio per testare tre polimeri aventi piccolo *band gap*, quindi semiconduttori, con unità elettrone-accettrici e donatrici in catena principale (Figura 52). A partire da dispersioni in acqua di nanoparticelle di tali polimeri, è stato possibile ottenere dei film da testare come strato fotoattivo. Tutti i *layer* costituenti il dispositivo OPV sono stati prodotti mediante *spin coating* e simulando la tecnologia industriale *roll to roll*.<sup>[33]</sup>

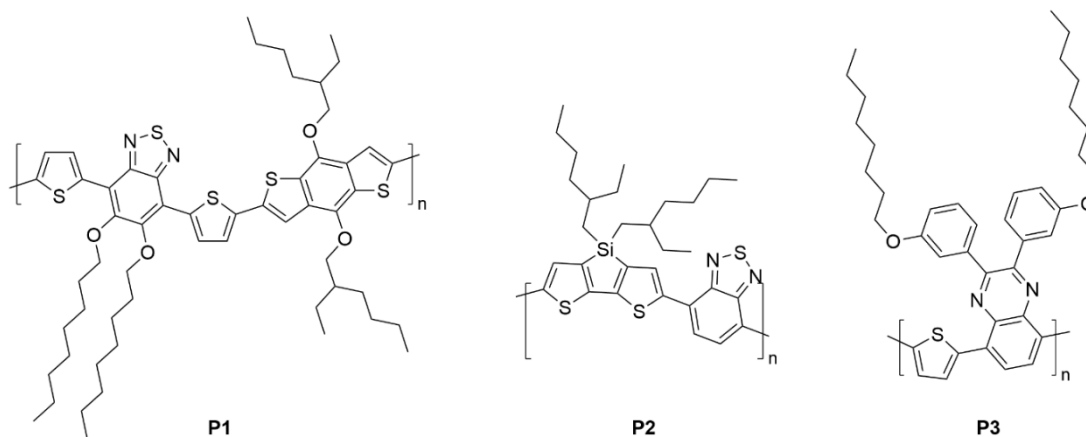


Figura 52: polimeri utilizzati in forma nanoparticellare come dispersione in soluzione acquosa.

Come emerso da analisi AFM (Atomic Force Microscopy), i film ottenuti con i due differenti metodi presentano una ben diversa morfologia: mentre nei film ottenuti mediante *spin coating* le nanoparticelle risultano osservabili, in quelli ottenuti con *roll-to-roll processing* esse non sono più distinguibili. Le celle hanno inoltre mostrato valori di efficienza inferiori rispetto a quelle contenenti gli stessi polimeri, ma processati da soluzioni in clorobenzene. Si ipotizza che i bassi valori di PCE (0,07%, 0,55% e 0,15%) siano dovuti alle elevate resistenze presenti nel film, date dalla natura nanoparticellare della dispersione, e alla struttura porosa del film, che sembra impedire una stratificazione ottimale per la costituzione del dispositivo. Proprio un miglioramento della morfologia, con l'ottenimento di nanoparticelle di minori dimensioni e di film più sottili, potrebbe consentire il raggiungimento di migliori prestazioni.

Sfruttando un approccio simile, risultati più promettenti sono stati raggiunti da Cho e dai suoi collaboratori<sup>[51]</sup>, utilizzando film ottenuti a partire da colloidali di un polimero D-A, stabilizzati impiegando differenti surfattanti, come *layer* conduttivo all'interno di OFET (Figura 53).

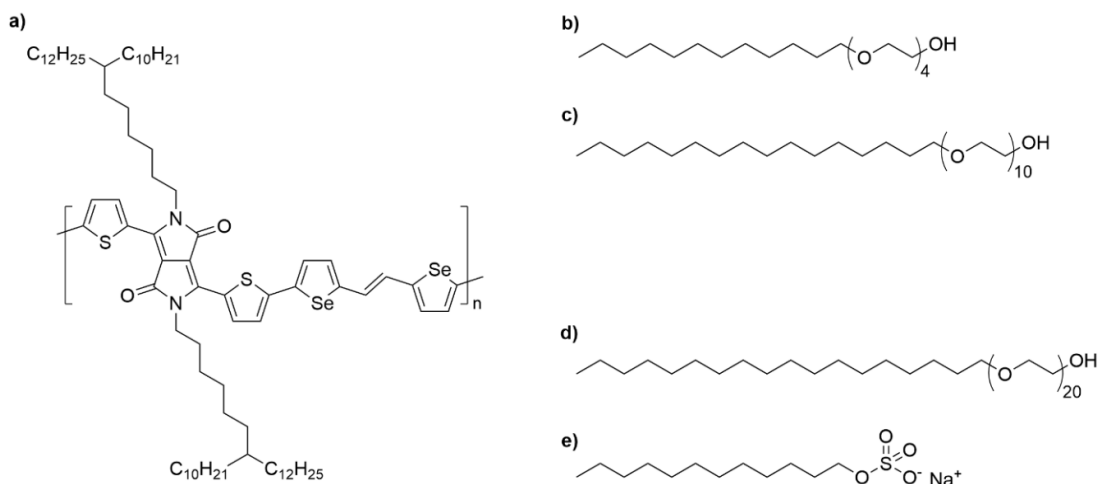


Figura 53: polimero D-A (a) e i surfattanti (b, c, d, e) utilizzati per lo sviluppo di un OFET da una dispersione colloidale in acqua.

In particolare, il dispositivo, ottenuto a partire da una dispersione colloidale in acqua del polimero e del surfattante c, ha consentito di raggiungere valori di conducibilità molto simili a quelli ottenuti da film depositati da cloroformio, mostrando un'elevata mobilità di carica. Ciò apre prospettive interessanti sia per future applicazioni in OFET che, a seguito di opportune modificazioni, in ambito fotovoltaico.

In conclusione, come è stato dettagliatamente descritto, sono diversi gli approcci per poter sviluppare materiali che consentano di ottenere celle fotovoltaiche organiche in maniera *green*, ovvero limitando l'utilizzo di solventi organici aromatici e clorurati, sebbene non siano stati ancora raggiunti valori di efficienza soddisfacente.

Un'altra interessante modalità di affrontare la questione potrebbe essere costituita dalla sintesi di polimeri contenenti unità elettron-donatrici e accettrici in catena principale e gruppi polari come sostituenti laterali, così da poter sviluppare SMOSCs con polimeri *water-soluble*. In questo modo, si potrebbero sfruttare i vantaggi dati dall'utilizzo di polimeri con piccolo Eg, come la semplice geometria della cella, evitando l'introduzione di derivati del C<sub>60</sub> come materiale accettore, vista la loro scarsa solubilità in acqua.



## ***RISULTATI E DISCUSSIONE***



## 5. SCOPO DELLA TESI

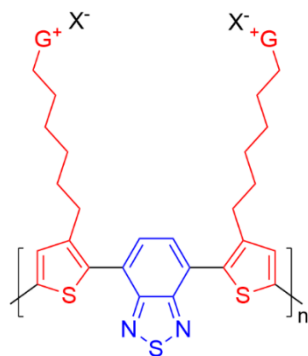
Il presente lavoro di tesi magistrale, svolto presso il gruppo Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”, è stato volto alla sintesi di un polimero semiconduttore di tipo ionico, quindi *water-soluble*, contenente unità elettron-donatrici ed accettrici in catena principale.

Come precedentemente illustrato, un polimero con tali caratteristiche potrebbe essere utilizzato all'interno di dispositivi OPV, apportando i seguenti vantaggi:

- la presenza di gruppi elettron-donatori e accettori in catena principale fa in modo che lo strato fotoattivo della cella fotovoltaica sia costituito da un singolo materiale, rendendo quindi possibile l'ottenimento di dispositivi a geometria semplificata (SMOSCs);
- l'inserimento di gruppi ionici come sostituenti laterali rende il polimero solubile in acqua o in solventi polari. In questo modo, è possibile evitare l'utilizzo di solventi aromatici o clorurati per la deposizione del polimero durante l'assemblaggio della cella. Ciò comporterebbe, nell'ottica di una produzione su larga scala, una diminuzione dell'impatto ambientale dovuto alla lavorazione del materiale fotoattivo e delle problematiche economiche e relative alla sicurezza precedentemente illustrate;
- l'alternanza di gruppi donatori ed accettori in catena principale riduce, inoltre, l'Eg del polimero, non rendendo, dunque, necessario l'utilizzo di ulteriori componenti elettron-accettori quali, ad esempio, il fullerene e i suoi derivati. In questo modo, si eliminano i problemi di solubilizzazione in solventi polari e di separazione di fase causati dalla presenza del C<sub>60</sub> o del PCBM.

In Figura 54, si riporta la struttura del polimero tiofenico 3-alcil-sostituito contenente un'unità elettron-accettrice di benzotriadiazolo, molecola *target* del lavoro di ricerca e sintesi alla base di questa tesi. Con G<sup>+</sup> si rappresenta un generico gruppo polare cationico che si lega alla catena macromolecolare mediante post-funzionalizzazione. Per rendere il polimero solubile in acqua e in solventi polari, è, infatti, possibile inserire come sostituenti laterali diversi gruppi funzionali ionici (ammine terziarie, imidazolo, fosfine) che, introducendo cariche positive lungo la struttura macromolecolare, aumentano la polarità della catena polimerica.

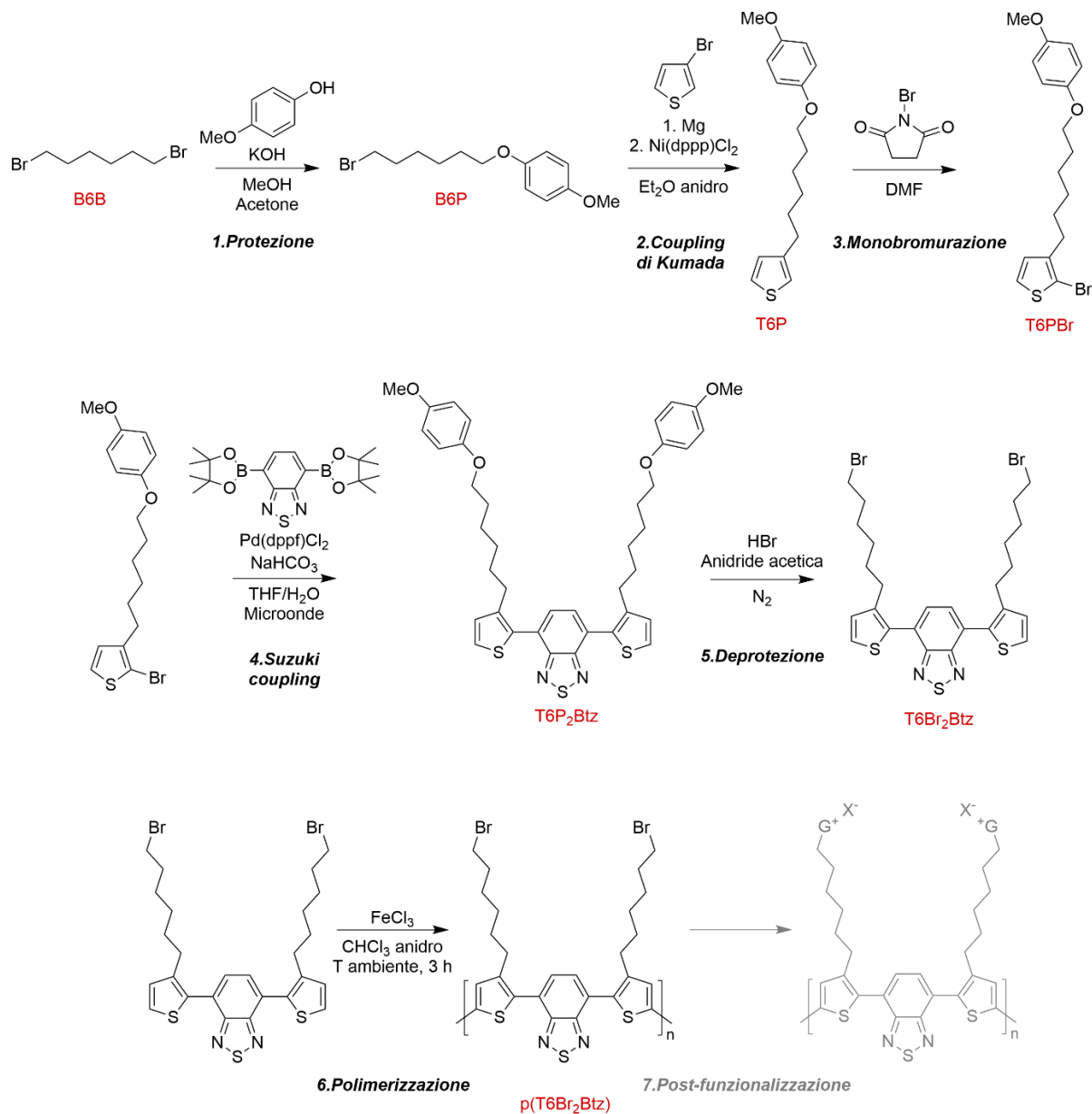




*Figura 54: struttura del polimero target. In rosso, si riportano le unità elettron-donatrici, mentre, in blu, l'unità accettrice costituita dal benzotriadiazolo.*

## 6. STRATEGIA DI SINTESI

Nello Schema 1 riportato di seguito, si rappresenta la via sintetica impiegata per ottenere il polimero rappresentato in Figura 54.



Schema 1: via sintetica impiegata per ottenere il polimero target.

Il lavoro svolto in laboratorio è stato limitato alla sintesi e alla caratterizzazione del poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiufen-2-il)-2,1,3-benzotriadiazolo) (p(T6Br2Btz)): questo polimero precursore verrà, in seguito, sottoposto a una reazione di post-funzionalizzazione necessaria a rendere ionico e, di conseguenza, water-soluble il materiale polimerico.

## 6.1. Sintesi del monomero

L'unità di partenza per la sintesi del polimero precursore contiene due unità tiofeniche, funzionalizzate in posizione 3 da una catena 6-bromo-esilica, connesse tra loro mediante un'unità di benzotiadiazolo (Btz). La presenza dell'atomo di bromo al termine della catena alchilica rende la struttura post-funzionalizzabile e, pertanto, adatta per l'ottenimento di un polimero ionico. La sintesi del suddetto monomero, 4,7-bis(3-(6-(bromo)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz), si compone di vari step sintetici che verranno illustrati a seguire.

### 6.1.1. Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P): protezione

La prima sintesi è una reazione di protezione del 1,6-dibromoesano, affinché sia presente una sola funzionalità reattiva (atomo di bromo terminale) per lo step sintetico successivo. Durante la reazione, la cui procedura è descritta nel dettaglio nella Parte sperimentale, è importante controllare l'aggiunta del p-metossifenolo, affinché la sostituzione avvenga solamente a discapito di uno dei due atomi di bromo e si eviti la formazione del 1,6-di(p-metossifenossi)esano, composto in cui sono presenti due gruppi protettori e, pertanto, non reattivo. La purificazione del B6P richiede, inoltre, la completa eliminazione del reagente di partenza, in quanto, nei passaggi successivi, tale composto potrebbe causare la formazione del bis-reattivo di Grignard e, quindi, originare reazioni collaterali non gradite.

### 6.1.2. Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P): coupling di Kumada

La sintesi del 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene è costituita da due step distinti: il primo consiste nella formazione del reattivo di Grignard, a partire da 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano e Mg, che funge da reagente nel secondo step, ovvero una reazione di *coupling* Ni catalizzata con 3-bromotiofene per ottenere il prodotto desiderato. Ciò spiega la necessità di effettuare la precedente reazione di protezione, in quanto è possibile ottenere il reattivo di Grignard, necessario per il successivo *coupling* di Kumada, pur mantenendo la possibilità di ripristinare, in seguito, l'alogeno al termine della catena laterale.

La sintesi viene eseguita in due sistemi distinti, uno per ogni reazione. Vista l'elevata sensibilità del reattivo di Grignard nei confronti dell'umidità, è necessario operare in condizioni anidre e in atmosfera inerte.

Una volta ottenuto il T6P, è possibile proseguire con vie sintetiche alternative: il ripristino dell'atomo di bromo al termine della catena esilica mediante reazione di deprotezione, infatti, può essere eseguito sullo stesso T6P o come ultimo step sintetico per l'ottenimento del monomero. Vista l'elevata instabilità degli intermedi bromurati durante le necessarie purificazioni mediante cromatografia su silice, che potrebbero causare reazioni indesiderate di deidroalogenazione, è stato ritenuto opportuno ritardare la reazione di deprotezione, così da limitare il più possibile il numero di purificazioni effettuate su composti bromurati in catena alifatica laterale.

È stato, dunque, ritenuto conveniente procedere con la reazione di monobromurazione del 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene tal quale per ottenere il 2-bromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene, *building block* che verrà poi utilizzato nella reazione di *coupling* di Suzuki.

### 6.1.3. Sintesi di 2-bromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr): monobromurazione

Il terzo step sintetico consiste, dunque, nella monobromurazione del T6P: l'agente bromurante utilizzato è N-Bromosuccinimide, solido facilmente maneggiabile.

La bromurazione deve avvenire in posizione 2 dell'anello tiofenico: è importante evitare la formazione di isomeri, affinché le sintesi successive portino alla formazione del monomero desiderato. Per evitare la formazione del composto dibromurato in posizione 2 e 5, è necessario eseguire l'aggiunta di NBS molto lentamente, protetta dalla luce e a bassa temperatura (-20°C).

### 6.1.4. Sintesi di 4,7-bis(3-(6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P<sub>2</sub>Btz): coupling di Suzuki

La quarta reazione è cruciale per la sintesi del monomero: mediante una reazione di *cross-coupling* di Suzuki, si ottiene il monomero protetto costituito da due anelli tiofenici 3-alcil sostituiti, derivanti dal T6PBr, alternati al benzotiadiazolo, componente elettrone-accettore del polimero.

Questo sistema eterociclico possiede un forte carattere di elettrone-attrattore ed è particolarmente adatto a svolgere il ruolo di trasportatore di elettroni grazie ai suoi elevati potenziale di

riduzione ed affinità elettronica. Inoltre, essendo un sistema polarizzato, il benzotiadiazolo è in grado di promuovere la formazione di strutture altamente ordinate a causa di elevate interazioni di carattere  $\pi$ - $\pi$  tra eteroatomi. Le proprietà dei polimeri contenenti questo efficiente fluoroforo sono altamente influenzate dalle sue caratteristiche molecolari.<sup>[52]</sup>

Nel caso studio qui esaminato, il Btz viene inserito nella struttura mediante una reazione di *cross-coupling* di Suzuki a partire da 2-bromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene e 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(pinacolborano).

Quella di Suzuki<sup>[53]</sup> è una reazione di *cross-coupling* palladio catalizzata tra organoborani e alogenuri o triflati organici, in questo caso arilici, che risulta essere un metodo efficace per la formazione di nuovi legami C-C.

La reazione si compone di tre step<sup>[54]</sup>:

- addizione ossidativa
- transmetallazione
- eliminazione riduttiva

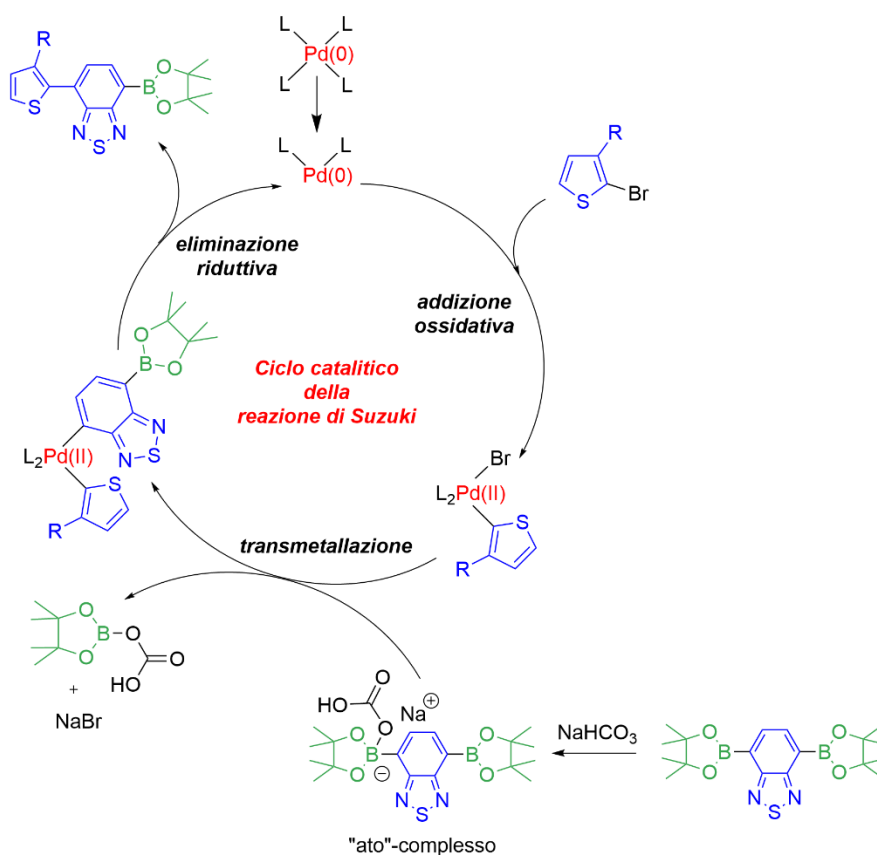


Figura 55: ciclo catalitico della reazione di Suzuki.

Durante lo step di *addizione ossidativa*, l'alogenuro (o triflato) organico si addiziona al complesso di Pd(0) a 14 elettroni, ossidando il metallo a Pd(II): il Pd(0) agisce da nucleofilo donando due elettroni ad un orbitale di antilegame dell'alogenuro e indebolendo, così, il legame C-X. Un requisito fondamentale della specie che si addiziona al complesso di palladio è l'assenza di atomi di idrogeno  $\beta$  eliminabili, che causerebbero la scomparsa del complesso formatosi a seguito dell'addizione ossidativa.

Lo step successivo è lo stadio lento della reazione e consiste in una reazione di *transmetallazione*: si verifica uno scambio di leganti tra il Pd(II) e il boro, che si intercambiano rispettivamente l'alogeno ed il gruppo organico. Rispetto ad altre reazioni di *cross-coupling* che coinvolgono composti organometallici, per la Suzuki si richiede la presenza di una base. Infatti, il boro trisostituito è una specie elettrone-povera, in quanto possiede un orbitale p vuoto: la cessione del gruppo organico, con i suoi elettroni, al complesso di palladio richiederebbe una spesa energetica molto elevata. L'aggiunta di una base comporta l'attivazione del boro, facilitando, così, lo step di transmetallazione. Infatti, la base, con carattere nucleofilo, si coordina al boro che, assumendo una carica negativa, forma il più attivo "ato"-complesso: in questo modo, la cessione del gruppo organico al complesso di Pd avviene più velocemente, in quanto, ripristinando l'orbitale p vuoto dell'atomo di boro, richiede una minore spesa energetica.

L'ultimo step del ciclo catalitico consiste nell'*eliminazione riduttiva*. Reazione opposta all'addizione ossidativa, prevede un riarrangiamento elettronico intorno al complesso di palladio a geometria quadrato-planare con conseguente formazione di un nuovo legame C-C: ciò porta all'eliminazione della nuova specie organica formata a seguito del *coupling* e il ripristino del catalizzatore, che risulta essere disponibile per un nuovo ciclo.

Un'utile variante della Suzuki è data dalla reazione di Suzuki-Miyaura: essa differisce dalla precedente per la presenza di un acido o un estere diboronico come, ad esempio, il bispinacolato di diboro.

La disponibilità commerciale dei reagenti impiegati e le blande condizioni necessarie rendono il *coupling* di Suzuki una reazione estremamente versatile. Inoltre, la Suzuki presenta diversi ulteriori vantaggi: la reazione procede, generalmente, regio e stereoselettivamente, non è influenzata dalla presenza di acqua che, al contrario, può essere utilizzata come solvente, e tollera un numero elevato di gruppi funzionali, avendo, dunque, un vasto campo di applicazione anche in processi industriali.<sup>[53]</sup> L'organoborano può presentarsi come acido o estere: la scelta

di utilizzare l'una o l'altra forma può essere effettuata sulla base della solubilità delle due specie nei solventi impiegati per la reazione. Il *coupling* risulta efficace anche con substrati stericamente molto ingombrati ed è, pertanto, una valida opzione per la formazione di nuovi legami arile-arile, come nel caso della sintesi qui presa in esame. Infine, i coprodotti inorganici che si formano sono non tossici e possono facilmente essere eliminati dalla miscela di reazione.

Un ulteriore potenziamento del *cross-coupling* di Suzuki è derivato dall'utilizzo delle microonde per lo svolgimento della sintesi. Questo metodo si è dimostrato molto vantaggioso ed efficace rispetto ai tradizionali metodi di riscaldamento, consentendo, non solo di operare in condizioni termiche più blande, ma anche di ridurre i tempi di reazione da ore a minuti e di ottenere il prodotto desiderato con rese più elevate. La bontà del metodo risiede proprio nella tipologia di riscaldamento promosso dalla presenza delle microonde. Se, durante il riscaldamento convenzionale, il trasferimento di calore avviene dal dispositivo riscaldante al mezzo (miscela di reazione) in maniera dipendente da conducibilità termica, differenza di temperatura attraverso i materiali e moti convettivi, le microonde inducono un riscaldamento in massa, in cui il calore è dissipato all'interno del mezzo irradiato, trasferendosi da esso all'ambiente esterno.<sup>[55]</sup>

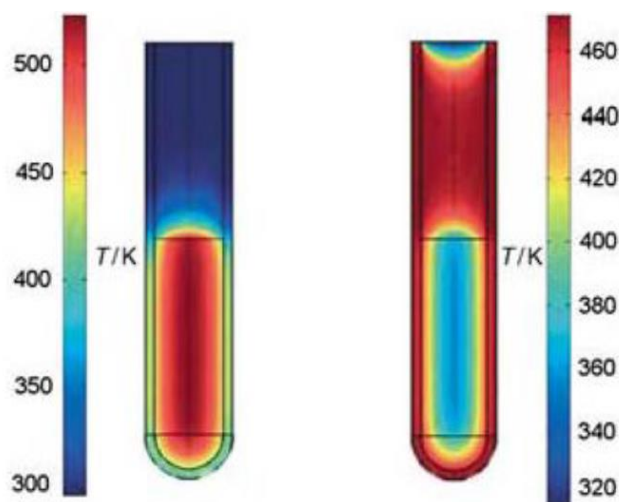


Figura 56: profili di temperatura dati dal riscaldamento con microonde (a sinistra) e con metodi convenzionali (a destra).

In particolare, la componente elettrica della radiazione elettromagnetica delle microonde (0,3-300 GHz) genera calore attraverso due principali meccanismi: la polarizzazione dipolare e la conduzione ionica. Irradiando il campione, si induce l'allineamento dei dipoli e degli ioni con il campo elettrico applicato: variando il campo, le specie che possiedono momento di dipolo

tendono a riallinearsi con esso. In questo modo, l'attrito tra le molecole e il cambiamento della costante dielettrica provocano una perdita di energia sotto forma di calore. La quantità di calore generata è direttamente proporzionale all'abilità della matrice di allinearsi alla frequenza del campo applicato (2,45 GHz) e, dunque, dalle proprietà dielettriche del solvente.<sup>[56]</sup>

Per eseguire reazioni di Suzuki assistite da microonde, si rende, pertanto, necessario utilizzare solventi polari, come, ad esempio, la miscela binaria H<sub>2</sub>O/THF. L'utilizzo di acqua come solvente porta con sé vantaggi quali basso costo, facile disponibilità, nessuna tossicità e infiammabilità.

Per la sintesi del 4,7-bis(3-(6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo, si è, dunque, deciso di adottare la sintesi di Suzuki assistita da microonde, che ha permesso di operare ad 80°C e ha ridotto i tempi di reazione a 40 minuti. In questo caso, per ottenere il prodotto, è necessaria una doppia reazione di *coupling* che porta alla formazione del legame in posizione 4 e 7 con il 3-alciltiofene.

#### 6.1.5. Sintesi di 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz): deprotezione

Il successivo e finale step sintetico di preparazione del monomero consiste in una reazione di deprotezione necessaria a sostituire il gruppo in posizione 6 della catena alchilica e a ripristinare l'atomo di bromo nella stessa posizione: quest'ultimo consentirà, poi, la post-funzionalizzazione del polimero con gruppi ionici.

La reazione viene eseguita impiegando una miscela di HBr ed anidride acetica, utile a favorire la sostituzione.

In alternativa, sarebbe stato possibile procedere con la polimerizzazione ed effettuare solo in seguito la deprotezione. In questo modo, però, sarebbe aumentato l'ingombro sterico a causa della formazione delle catene macromolecolari, rendendo, probabilmente, più difficoltosa la reazione di sostituzione nucleofila.

Per agevolare la buona riuscita della sintesi del monomero, si è, dunque, deciso di procedere effettuando, in primo luogo, la reazione di deprotezione e, solo successivamente, la polimerizzazione.



## 6.2. Sintesi del polimero

### 6.2.1. Sintesi di poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo)

#### *p(T6Br<sub>2</sub>Btz): polimerizzazione ossidativa*

Dopo aver ottenuto il monomero, si procede con la reazione di polimerizzazione al fine di ottenere il polimero precursore poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo).

Il 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo, essendo una molecola simmetrica, non rende necessaria l'adozione di un metodo sintetico regiospecifico per ottenere un polimero regioregolare. È, dunque, sufficiente effettuare una polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub>, il cui meccanismo è stato precedentemente descritto nel dettaglio e che presenta notevoli vantaggi a livello pratico. La reazione viene eseguita sotto leggero e costante flusso di N<sub>2</sub> per consentire l'eliminazione di HCl che, formatosi come coprodotto, potrebbe provocare la degradazione delle catene polimeriche.

Una problematica a livello operativo di questo tipo di polimerizzazione è, tuttavia, la difficoltà di controllare l'avanzamento della reazione. La polimerizzazione ossidativa, infatti, a differenza del metodo McCullough, GRIM o altre procedure sintetiche regiospecifiche, non prevede cicli catalitici selettivi, che comportano una crescita a catena della macromolecola e rendono l'accrescimento del polimero direttamente correlabile al tempo di reazione e alla quantità di catalizzatore. Per poter esercitare un controllo sull'avanzamento della reazione, nel caso della polimerizzazione ossidativa, è necessario, dunque, conoscere la reattività del monomero nei confronti di questo tipo di reazione. In questo caso, il 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo si è mostrato molto reattivo, in quanto, a seguito della sintesi, sono state ottenute due frazioni: la prima, ottenuta in quantità minoritaria, è un solido rosso scuro che risulta essere ben solubile in THF e in solventi organici clorurati; la seconda, invece, è un solido scuro insolubile nei solventi organici più comunemente utilizzati per la caratterizzazione e per le reazioni di post-funzionalizzazione (es. CHCl<sub>3</sub>, DMSO, DMF). La presenza pressoché totale di tale residuo solido è probabilmente dovuta ad un avanzamento della reazione molto spinto ed eccessivo che ha causato la formazione di catene macromolecolari con peso troppo elevato e che risultano, pertanto, insolubili.

Sarà, dunque, opportuno ripetere la polimerizzazione riducendo i tempi di reazione (30, 45 o 60 minuti) per verificare se, in questo modo, è possibile controllare maggiormente l'accrescimento delle catene macromolecolari, così da sintetizzare un polimero con minore

peso molecolare e migliore solubilità. In caso affermativo, sarà possibile ottenere una maggior quantità della frazione solubile utilizzabile per la post-funzionalizzazione e per il successivo utilizzo come strato fotoattivo all'interno di un dispositivo fotovoltaico.

Per il calcolo della resa, dunque, è stata considerata la sola frazione solubile, quindi post-funzionalizzabile, la cui struttura e principali caratteristiche sono state investigate, sia in soluzione che in solido, mediante i principali metodi analitici impiegati per la caratterizzazione dei polimeri (GPC e spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ , UV-Vis e FT-IR). Lo studio della frazione insolubile, invece, è stato limitato alle sole analisi eseguibili in solido (TGA, DSC e FTIR-ATR).

### 6.2.2. Sintesi del polimero target water-soluble: post-funzionalizzazione

Dopo aver sintetizzato e caratterizzato il poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo), è necessario effettuare una reazione di post-funzionalizzazione per rendere il polimero solubile in acqua e in solventi polari. Come precedentemente illustrato, una strategia efficace per aumentare la polarità della catena polimerica, così da incrementarne la solubilità in solventi polari, consiste nell'inserire gruppi ionici come sostituenti laterali. Tali gruppi funzionali possono essere carichi positivamente o negativamente.

I gruppi anionici più comunemente utilizzati sono i carbossilici, i fosfonici o i solfonici e vengono introdotti nella catena polimerica mediante reazioni di sostituzione nucleofila.

Le funzionalità cationiche più comuni sono, invece, sali di ammonio o di fosfonio quaternari: l'introduzione nella catena macromolecolare avviene grazie a reazioni di quaternarizzazione di ammine terziarie o di fosfine trisostituite.

Data la maggiore solubilità in acqua, riscontrata in letteratura, di polimeri contenenti funzionalità cationiche rispetto a gruppi anionici,<sup>[45]</sup> si è deciso di rendere il polimero *target* un polielettrolita cationico. Poiché esso potrebbe presentare una minore solubilità in THF rispetto a polimeri contenenti funzionalità anioniche, con una conseguente maggiore difficoltà nella diretta determinazione del peso molecolare mediante GPC (cromatografia a permeazione di gel), è possibile calcolarne il peso molecolare medio numerale conoscendo tramite GPC il grado di polimerizzazione medio numerale del polimero precursore e tramite  $^1\text{H-NMR}$  il contenuto molare effettivo di gruppo ionico.

Come anticipato, la reazione di post-funzionalizzazione può avvenire mediante una reazione di quaternarizzazione di ammine terziarie o fosfine trisostituite. Sebbene entrambi i gruppi consentano di eseguire reazioni senza particolari difficoltà pratiche, le fosfine permettono di ottenere la completa funzionalizzazione dei sostituenti laterali, aumentando, così, la solubilità del polimero in acqua e migliorandone le proprietà. Al contrario, la reazione con ammine terziarie non consente la completa sostituzione degli atomi di bromo presenti in catena laterale: dato che l'aumento del tempo di reazione non sembra influire particolarmente sul completamento della quaternarizzazione,<sup>[57]</sup> si è, pertanto, deciso di post-funzionalizzare il polimero *target* con la tributilfosfina.

Tale reazione di post-funzionalizzazione non sarà, tuttavia, oggetto di questa tesi: la sintesi e la caratterizzazione del polimero *target* verranno sicuramente approfondite in future trattazioni.

## 7. CARATTERIZZAZIONE

### 7.1. Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

La determinazione del peso molecolare del polimero ottenuto è stata effettuata mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC). Come precedentemente detto, in quanto la frazione con ipotetico peso molecolare più elevato è risultata insolubile nei solventi comunemente usati in GPC (THF, CHCl<sub>3</sub> e DMF), anche mediante l'ausilio di sonicazione o riscaldamento, è stato possibile determinare il peso molecolare della sola frazione solubile di p(T6Br<sub>2</sub>Btz).

In Tabella 1, si riportano i dati ottenuti dall'analisi GPC in THF.

Tabella 1

Polimero	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> (g/mol)	PD <sup>c</sup>	X <sub>n</sub> <sup>d</sup>
p(T6Br <sub>2</sub> Btz)	10400	17200	1,7	27,6

<sup>a</sup> Peso molecolare medio numerale; <sup>b</sup> Peso molecolare medio ponderale; <sup>c</sup> Indice di polidispersità (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>); <sup>d</sup> Grado di polimerizzazione medio (M<sub>n</sub>/PM unità ripetente).

Il peso molecolare medio numerale M<sub>n</sub> è in linea con quello di altri polimeri con struttura macromolecolare analoga e differenti sostituenti laterali precedentemente sintetizzati.<sup>[58]</sup> Tale M<sub>n</sub>, direttamente correlabile alla lunghezza della catena macromolecolare, sembra essere sufficiente a garantire una adeguata estensione di coniugazione, come è stato confermato anche dalle analisi di spettrofotometria UV-Vis che verranno illustrate in seguito.

### 7.2. Analisi <sup>1</sup>H-NMR

Per confermare l'identità e la struttura del monomero (T6Br<sub>2</sub>Btz) e l'effettiva formazione del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz), è stata eseguita una caratterizzazione mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR su campioni solubilizzati in cloroformio deuterato CDCl<sub>3</sub> (7,26 ppm).

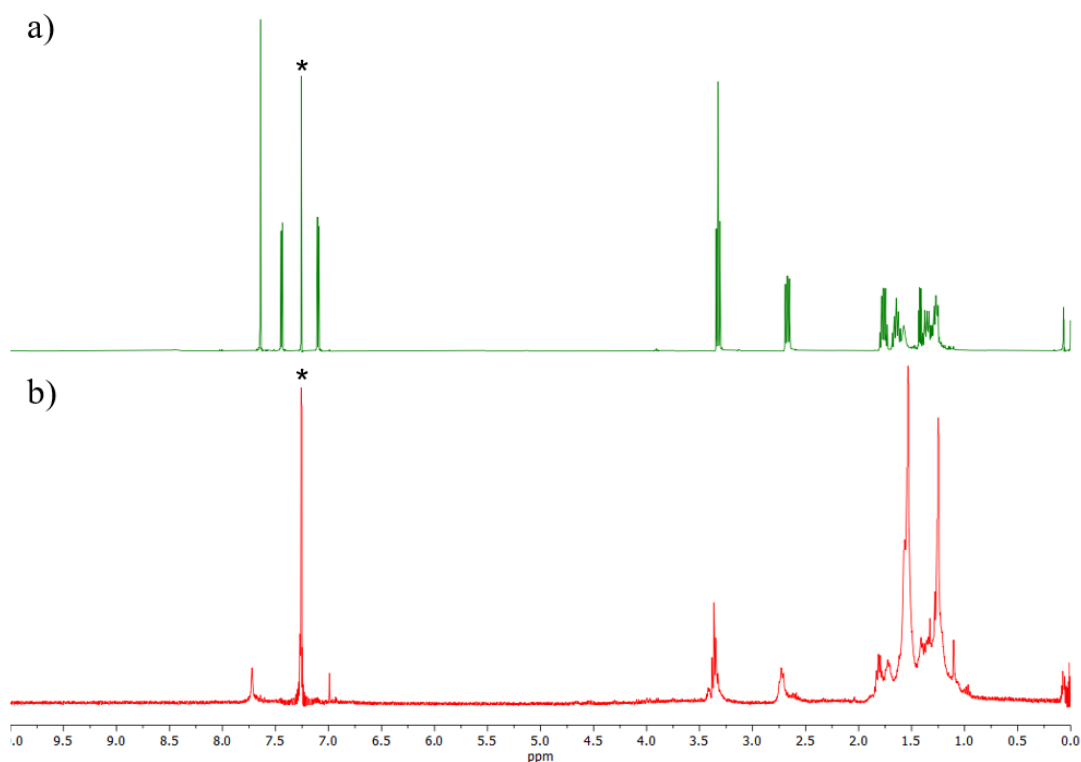


Figura 57: spettro  $^1\text{H-NMR}$  di  $\text{T6Br}_2\text{Btz}$  (a) e  $p(\text{T6Br}_2\text{Btz})$  (b) registrati in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

Dal confronto tra gli spettri (Figura 57), come atteso, a seguito della polimerizzazione si verifica una diminuzione del numero dei segnali nella zona di risonanza a campi bassi, caratteristica dei gruppi aromatici. Infatti, in Figura 57 b, è possibile osservare l'assenza del segnale attribuibile all'atomo di idrogeno presente in posizione 5 dell'anello tiofenico, poiché coinvolto nella polimerizzazione ossidativa, che è invece riscontrabile a 7.44 ppm nello spettro del monomero (Figura 57 a).

Inoltre, come caratteristico degli spettri  $^1\text{H-NMR}$  di specie polimeriche, si verifica un allargamento dei segnali, sia nella zona aromatica che in quella alifatica, dove non sono più distinguibili i segnali attribuibili agli atomi di idrogeno della catena alifatica presente in posizione 3 del tiofene. Questo fenomeno è ascrivibile all'aumento di estensione di coniugazione nella specie polimerica, che provoca un allungamento dei tempi di rilassamento a seguito dell'impulso di radiofrequenze.

Due segnali caratteristici presenti sia nello spettro del monomero  $\text{T6Br}_2\text{Btz}$  che del polimero  $p(\text{T6Br}_2\text{Btz})$  sono quelli a circa 3.3 e 2.7 ppm, che sono attribuibili, rispettivamente, ai  $-\text{CH}_2-$  legati all'atomo di bromo e all'anello tiofenico. Entrambi i gruppi, a causa della maggior

elettronegatività nel primo caso e alla corrente di anello, generata dall'aromaticità, nel secondo, deschermano questi idrogeni alifatici, i cui segnali, dunque, si trovano a campi più bassi rispetto a quelli degli altri gruppi metilenici della catena alifatica.

### 7.3. Spettroscopia FTIR e FTIR-ATR

Per poter confermare l'ipotesi che la componente insolubile fosse realmente costituita dal polimero con un maggior peso molecolare, lo spettro ATR di tale frazione è stato registrato e confrontato con lo spettro FTIR del film sottile del polimero solubile p(T6Br<sub>2</sub>Btz), ottenuto per *drop casting* di una soluzione di CHCl<sub>3</sub> su disco di Ge.

Gli spettri ottenuti hanno confermato la corrispondenza delle due frazioni, in quanto presentano le stesse bande caratteristiche.

In particolare, oltre alle bande a 2919,77 cm<sup>-1</sup> e 2847,80 cm<sup>-1</sup> attribuibili rispettivamente allo *stretching* antisimmetrico e simmetrico dei C-H alifatici, sono riconoscibili le bande caratteristiche dei sistemi tiofenici. Nello specifico, le bande a 1534,20 cm<sup>-1</sup> e 1441,07 cm<sup>-1</sup> possono essere attribuite rispettivamente allo *stretching* antisimmetrico e simmetrico dei C=C del tiofene, mentre la banda a 837,47 cm<sup>-1</sup> è caratteristica del *bending out of plane* del C-H eteroaromatico.<sup>[59]</sup> Inoltre, le bande comprese tra i 724,67 e i 511,31 cm<sup>-1</sup> sono caratteristiche dei moti vibrazionali del legame C-Br.

### 7.4. Spettrofotometria UV-Vis

Per la determinazione delle proprietà ottiche del monomero T6Br<sub>2</sub>Btz e del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz), sono state effettuate delle analisi di assorbimento UV-Vis in soluzione di CHCl<sub>3</sub>; nel caso del polimero, è stata effettuata anche un'analisi su film sottile, ottenuto per *drop-casting* di una soluzione in cloroformio su substrato di vetro.

Si riportano, in Figura 58, gli spettri di assorbimento del monomero e del polimero in soluzione (a) e del polimero in CHCl<sub>3</sub> e su film sottile (b) a confronto.

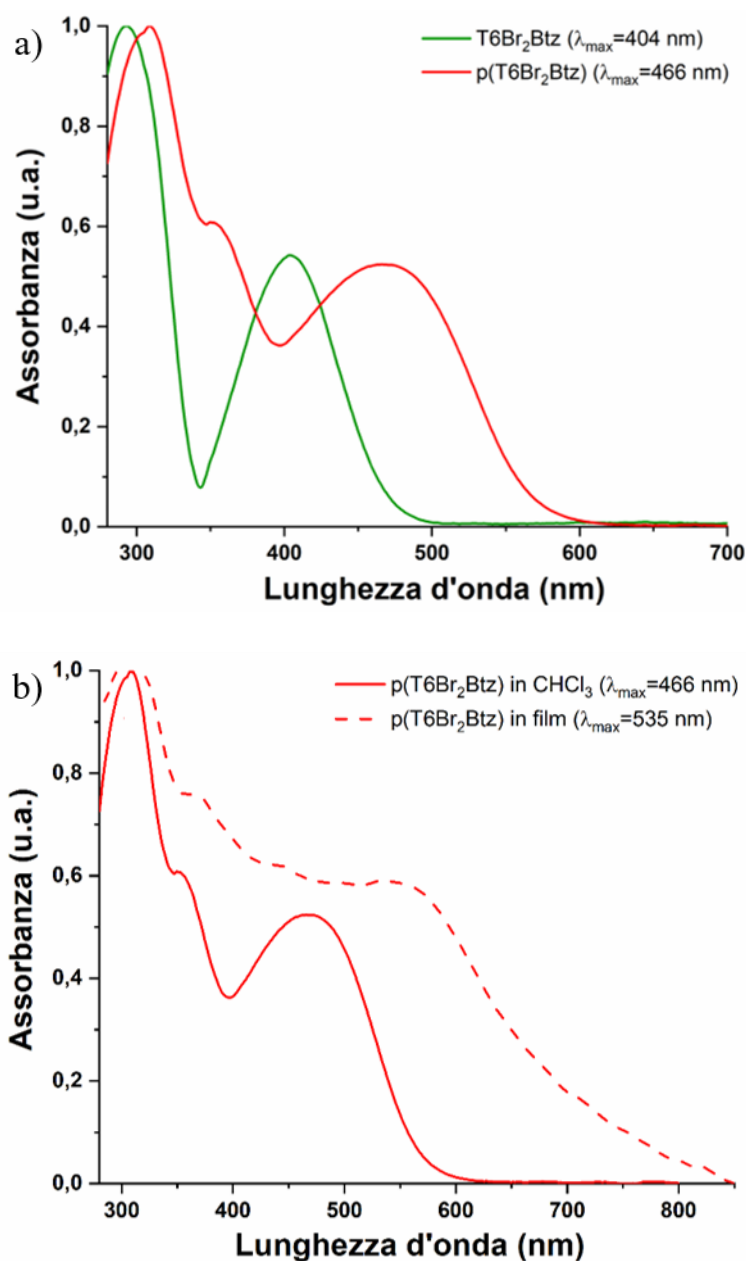


Figura 58: spettri di assorbimento di T6Br<sub>2</sub>Btz e p(T6Br<sub>2</sub>Btz) in CHCl<sub>3</sub> (a); spettri di assorbimento di p(T6Br<sub>2</sub>Btz) in soluzione e su film sottile (b).

In accordo con quanto osservato per composti con analoga struttura,<sup>[58]</sup> il polimero è caratterizzato da due bande di assorbimento: la prima, a lunghezze d'onda inferiori ai 400 nm, è causata dalla transizione elettronica  $\pi$ - $\pi^*$  delle unità tiofeniche donatrici; l'altra, a lunghezze d'onda maggiori con massimo a 466 nm, è imputabile alla transizione elettronica intramolecolare  $\pi$ - $\pi^*$  dallo stato fondamentale a quello eccitato del complesso a trasferimento di carica donatore-accettore. È evidente come, a seguito della polimerizzazione, il massimo di

assorbimento  $\lambda_{\max}$  subisca uno *shift* a lunghezze d'onda maggiori, da 404 nm a 466 nm, a causa della maggiore estensione di coniugazione che comporta una diminuzione del *band-gap*.

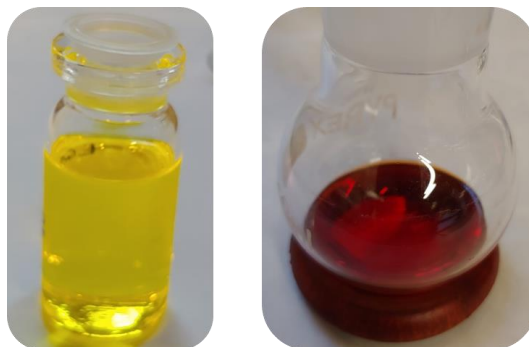


Figura 59: *T6Br<sub>2</sub>Btz* (a sinistra) e *p(T6Br<sub>2</sub>Btz)* (a destra) in  $CHCl_3$ .

Lo spettro di assorbimento del polimero su film sottile, riportato in Figura 58 b, presenta, invece, un andamento particolare con una banda di assorbimento molto ampia ed il massimo non facilmente individuabile, ma spostato a lunghezze d'onda maggiori (circa 535 nm). Tale andamento può essere spiegato con l'ipotesi che le catene macromolecolari, allo stato solido, formino degli aggregati a causa di numerose e intense interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, che provocano un elevato impaccamento delle catene polimeriche. L'aggregazione potrebbe comportare, dunque, sia l'allargamento della banda di assorbimento, sia lo *shift* batocromico della  $\lambda_{\max}$ , in quanto, le intense interazioni intermolecolari possono causare una diminuzione del *band-gap* tra lo stato fondamentale e quello eccitato.

## 7.5. Analisi termiche DSC e TGA

Le proprietà termiche del polimero sono state investigate, utilizzando la frazione insolubile, mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA) per determinare, rispettivamente, la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e la temperatura di decomposizione ( $T_d$ ) del materiale.

La misura DSC (Figura 60) è stata effettuata 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: è evidente una sola transizione termica del secondo ordine, attribuita a una transizione vetrosa, a  $45,75^\circ\text{C}$ . La  $T_g$  a una temperatura superiore rispetto a quella ambiente è in accordo con la natura solida della



frazione insolubile di p(T6Br<sub>2</sub>Btz). Non sono presenti picchi di fusione cristallina, confermando il carattere sostanzialmente amorfo del polimero.

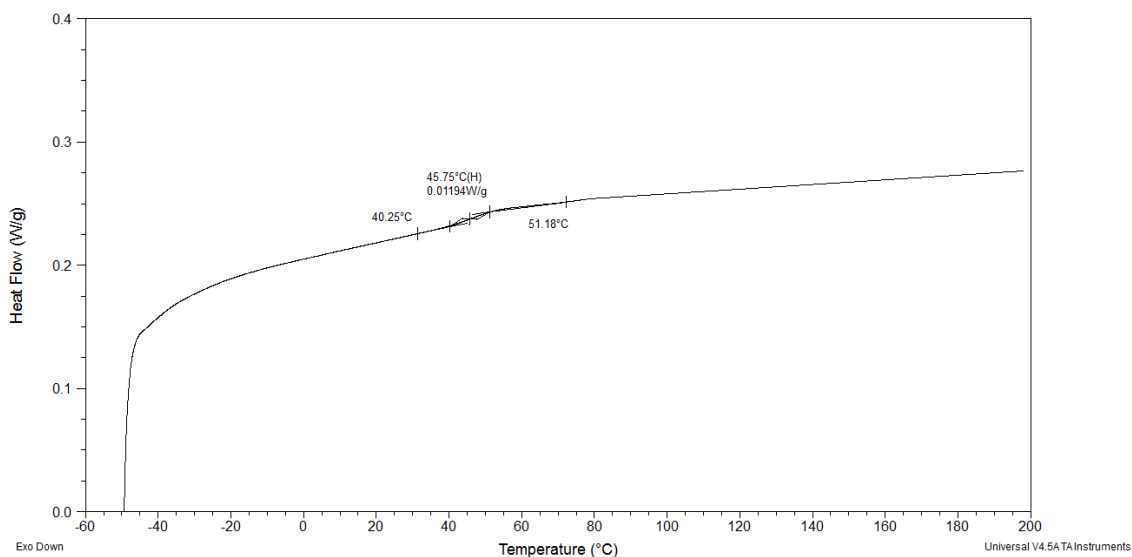
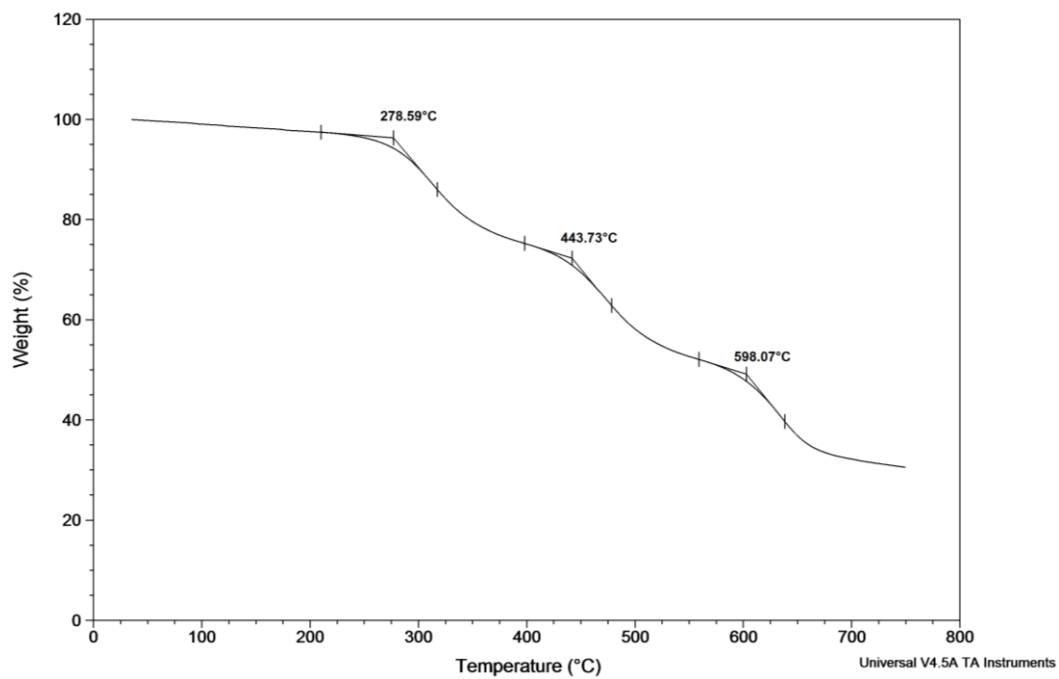


Figura 60: termogramma DSC di p(T6Br<sub>2</sub>Btz).

La curva termogravimetrica (Figura 61) è stata ottenuta riscaldando il campione, in atmosfera di azoto, da 25°C a 750°C alla velocità di 10°C/min.

Come si può osservare dal termogramma, si ha una prima perdita di peso a 278,59°C, imputabile all'eliminazione degli atomi di bromo dalle catene laterali (residuo teorico del 74,7% circa). A 443,73°C, si verifica un'ulteriore diminuzione di peso, dovuta, probabilmente, alla degradazione della catena esilica laterale, in accordo con un residuo teorico del 48% circa rappresentato dallo scheletro politiofenico. Quest'ultimo comincia a decomporre a 598,07°C, lasciando un residuo di circa il 30%.



*Figura 61: analisi termogravimetrica relativa a p(T6Br<sub>2</sub>Btz).*

## 8. CONCLUSIONI

A partire da B6P e da 3-bromotiofene, mediante *coupling* di Suzuki con l'estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic), è stato sintetizzato e, successivamente, caratterizzato il monomero 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz).

Vista la natura simmetrica dell'unità monomerica, il polimero, un politiofene contenente unità elettrone-donatrici ed accettrici in catena principale, è stato sintetizzato mediante il metodo non-regiospecifico di polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub>.

Il polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz) è stato ottenuto in due frazioni, una a peso molecolare inferiore e solubile nei solventi organici più comunemente utilizzati per la caratterizzazione (es. CHCl<sub>3</sub>, DMSO, DMF) e una insolubile, a peso molecolare maggiore e caratterizzata mediante analisi eseguibili in solido (TGA, DSC e FTIR-ATR).

L'analisi strutturale eseguita mediante analisi <sup>1</sup>H-NMR ha confermato per monomero e polimero la struttura prevista. L'analisi GPC ha mostrato un peso molecolare della frazione solubile in linea con quello di politiofeni con struttura macromolecolare analoga.

L'analisi di calorimetria differenziale a scansione ha mostrato una singola transizione termica del secondo ordine, attribuibile ad una transizione vetrosa, confermando il carattere sostanzialmente amorfo del polimero. L'analisi termogravimetrica, inoltre, ha dimostrato che il p(T6Br<sub>2</sub>Btz) è stabile termicamente fino a 278,59°C.

Le proprietà ottiche del monomero T6Br<sub>2</sub>Btz e del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz) sono state determinate tramite analisi di assorbimento UV-Vis in soluzione di CHCl<sub>3</sub>; nel caso del polimero, è stata effettuata anche un'analisi su film sottile. Gli spettri hanno mostrato un *red-shift* del massimo di assorbimento per il polimero rispetto alla specie monomerica, confermando un aumento dell'estensione di coniugazione elettronica.

Visti i risultati raggiunti, sarà opportuno ripetere la sintesi di polimerizzazione ossidativa con tempi di reazione più brevi, così da ottenere una maggior quantità di frazione solubile, che verrà, successivamente, post-funzionalizzata con tributilfosfina. La reazione di post-funzionalizzazione consentirà di ottenere un polimero solubile in acqua o in solventi polari, grazie alla presenza di gruppi ionici in catena laterale. Il polimero *target* verrà, dunque, testato come materiale fotoattivo all'interno di dispositivi SMOSCs.



## ***PARTE SPERIMENTALE***



## 9. STRUMENTI

La reazione di *cross-coupling* di Suzuki-Miyaura è stata condotta utilizzando un forno a microonde Milestone Microsynth Labstation operante a 2450 MHz, interfacciato a un terminale di controllo touch screen con ATC (controllo automatico della temperatura) ed equipaggiato di agitazione magnetica e sensori di pressione e temperatura.

Il peso molecolare del polimero è stato determinato da soluzione 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 RI K-2301 KNAUER. La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando campioni di polistirene standard monodisperso.

Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  di intermedi, monomero e polimero 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, utilizzando cuvette di quarzo da 1 cm e preparando i campioni in  $\text{CHCl}_3$ . La soluzione del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz) ha una concentrazione di  $1,9 \cdot 10^{-4}$  M.

Gli spettri IR sono stati registrati tramite spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One e Alpha Bruker, interfacciati con elaboratore dati.

Le analisi termiche sono state effettuate utilizzando un calorimetro differenziale Thermal Analysis TA Instrument Q2000, mediante un programma di temperatura diviso in due riscaldamenti e due raffreddamenti consecutivi, in un intervallo di temperatura compreso tra i -50°C e i 200°C, con rampe di temperature di 10°C/minuto in atmosfera di azoto e mediante l'utilizzo di una termobilancia TA Instrument Q600, da 25°C a 750°C con velocità di riscaldamento di 10°C/minuto in atmosfera di azoto.

## 10. SOLVENTI E REAGENTI

**Etere etilico** Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato distillato in presenza di Na/K metallico e raccolto su setacci molecolari in atmosfera inerte. Per verificare la presenza di eventuali tracce di acqua, è stato usato benzofenone come indicatore.

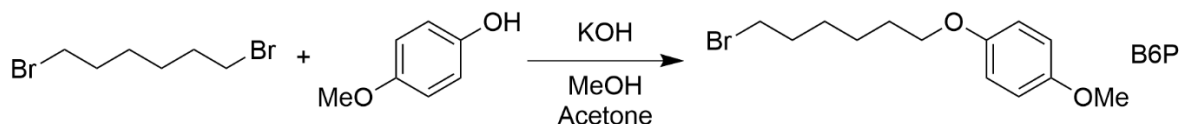
**Cloroformio** Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich, dopo agitazione per un paio di ore con l'agente anidrificante  $P_2O_5$ , è stato distillato in flusso di argon e conservato su setacci molecolari.

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.



## 11. SINTESI DEL MONOMERO

### 11.1. Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P)



REAGENTI	NUMERO DI MOLI (mol)	PM (g/mol)	QUANTITÀ	RAPPORTI MOLARI
KOH	0,5761	56,11	32,32 g	1,5
p-metossifenolo	0,3917	124,24	48,67 g	1
MeOH			80 mL	
1,6-dibromoesano	0,8197	243,98	126 mL	2
acetone			160 mL	

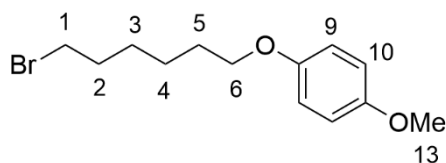
In una beuta, si aggiunge gradualmente il p-metossifenolo ad una soluzione di KOH in MeOH. In un pallone a tre colli, contenente acetone e 1,6-dibromoesano, si aggiunge, mantenendo la miscela sotto agitazione, la soluzione di KOH e p-metossifenolo mediante un imbuto gocciolatore. Dopo aver terminato l'aggiunta (circa 90 minuti), si porta la reazione a riflusso per un'ora; raffreddato il sistema a temperatura ambiente, si filtra su imbuto buchner il KBr formatosi come coprodotto, lavando ripetutamente con acetone.

Si eliminano i solventi al rotavapor e si riprende il contenuto del pallone con Et<sub>2</sub>O; filtrata la miscela mediante filtro a pieghe, si lava la fase organica con una soluzione di NaOH al 2% in peso (3x300 mL), e successivamente con acqua distillata (3x300 mL) per portare la soluzione a neutralità. Si anidrifica la fase organica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si filtra con filtro a pieghe e si elimina il solvente al rotavapor.

Si procede con la distillazione in vuoto del grezzo di reazione per eliminare 1,6-dibromoesano (P = 6,6 mbar, T = 56-72°C), presente in eccesso nella miscela di reazione, e con un successivo clean up a caldo del residuo solido ottenuto con etere di petrolio e silice da cromatografia.

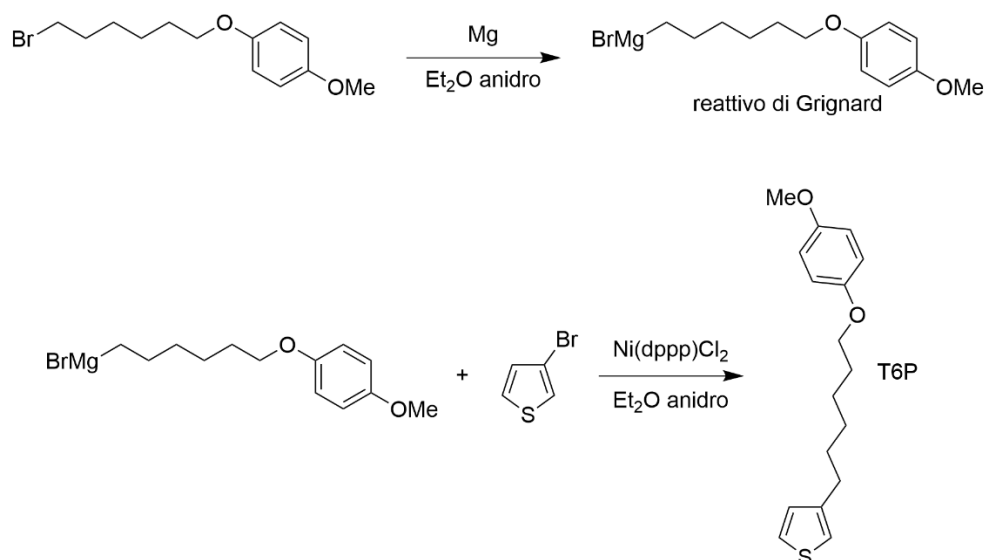
Il prodotto ottenuto viene ulteriormente purificato mediante cristallizzazione a freddo da etere di petrolio. Si ottengono 46,46 g di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P), che si presenta come solido bianco lanuginoso, con una resa del 41,3%.

Di seguito, si riportano i risultati dell'analisi  $^1\text{H-NMR}$  relativa al B6P:



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 6.83 (s, 4H, 9-H e 10-H); 3.91 (t, 2H, 6-H); 3.77 (s, 3H, 13-H); 3.42 (t, 2H, 1-H); 1.94-1.85 (m, 2H, 5-H); 1.82-1.71 (m, 2H, 2-H); 1.53-1.46 (m, 4H, 3-H e 4-H).

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



*1 step: preparazione del reattivo di Grignard*

REAGENTI	NUMERO DI MOLI (mol)	PM (g/mol)	QUANTITÀ	RAPPORTI MOLARI
B6P	0,0696	287,19	20,00 g	1
Mg metallico	0,0720	24,30	1,75 g	1,05
$\text{Et}_2\text{O}$ anidro			150 mL	

Dopo aver effettuato 3 cicli vuoto-azoto nel primo sistema, verificandone la tenuta, si inserisce l'1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano e il Mg nel pallone a tre colli. Mediante una cannula, si trasferisce  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro nell'imbuto gocciolatore e si lascia gocciolare rapidamente nel pallone.

Per favorire la formazione del reattivo di Grignard, sotto flusso di N<sub>2</sub>, si aggiunge un granello di I<sub>2</sub> e MeI (0,5 mL). Si porta la reazione a riflusso fino a quando non si osserva la scomparsa del Mg metallico.

Al termine della reazione (circa 24 ore), si porta il sistema a temperatura ambiente per effettuare il trasferimento.

II step: reazione di coupling Ni catalizzata

REAGENTI	NUMERO DI MOLI (mol)	PM (g/mol)	QUANTITÀ	RAPPORTI MOLARI
3-bromotiofene	0,0590	163,00	5,70 mL	1
Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	1,044*10 <sup>-4</sup>	542,10	0,0566 g	3% mol

Si effettuano tre cicli vuoto-azoto nel secondo sistema e si inseriscono i reagenti nel pallone a tre colli facendo flussare N<sub>2</sub>.

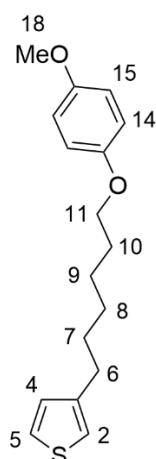
Mediante cannula, si trasferisce il reattivo di Grignard dal primo sistema nell'imbuto gocciolatore del secondo. Durante il gocciolamento del reattivo, con durata di circa 60 minuti, il pallone deve essere mantenuto a una temperatura di circa -10°C. Terminato il gocciolamento, si porta la reazione a riflusso, sotto agitazione, per 16 ore.

Al termine della reazione, si porta la miscela a temperatura ambiente e si spegne la reazione versando la miscela in 300 mL di HCl 2%; si lascia sotto agitazione per 20 minuti. In un imbuto separatore, si separa la fase organica da quella acquosa, che viene lavata con Et<sub>2</sub>O (3x150 mL). Si riuniscono le frazioni organiche e si effettuano dei lavaggi con 150 mL di acqua distillata fino a neutralità. Si anidrifica la fase organica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si filtra e si elimina il solvente al rotavapor. Si ottiene un liquido denso di colore rosso-arancione.

Disciogliendo il prodotto in circa 1,4 L di etere di petrolio, si effettua un clean up a caldo con silice da cromatografia, si filtra e si concentra la soluzione al rotavapor. Si lascia cristallizzare il prodotto a freddo e si filtra il solido su imbuto buchner. Si effettua una seconda cristallizzazione ridisciogliendo il solido in 0,7 L di etere di petrolio a caldo e lasciando cristallizzare a freddo.

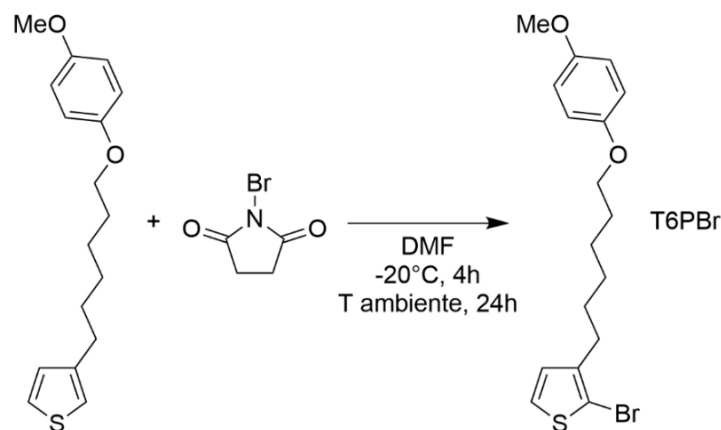
Si ottengono 7,86 g di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P), che si presenta come un solido bianco, con una resa del 45,9%.

Di seguito, si riportano i risultati dell'analisi  $^1\text{H-NMR}$  relativa al T6P:



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.25-7.22 (dd,  $^3J=5.1$  Hz,  $^4J=2.0$  Hz, 1H, 5-H); 6.95-6.90 (m, 2H, 2-H e 4-H); 6.82 (s, 4H, 14-H e 15-H); 3.90 (t, 2H, 11-H); 3.77 (s, 3H, 18-H); 2.64 (t, 2H, 6-H); 1.80-1.71 (m, 2H, 10-H); 1.70-1.61 (m, 2H, 7-H); 1.52 -1.35(m, 4H, 8-H e 9-H).

### 11.3.Sintesi di 2-bromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr)



REAGENTI	NUMERO DI MOLI (mol)	PM (g/mol)	QUANTITÀ	RAPPORTI MOLARI
T6P	0,0052	290,42	1,50 g	1
NBS	0,0049	177,98	0,87 g	0,95
DMF			18 mL	

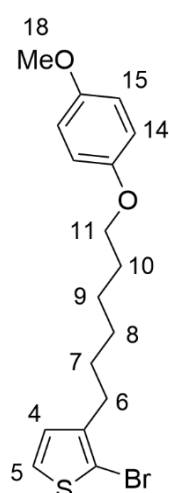
Nel pallone di reazione, si discioglie il T6P in circa 10 mL di DMF. Sotto agitazione, si aggiunge molto lentamente, mediante imbuto gocciolatore, una soluzione di N-Bromosuccinimide (NBS) in circa 8 mL di DMF. Il gocciolamento, che viene effettuato al buio e a -20°C, ha una durata complessiva di circa 4 ore. Terminata l'aggiunta, si lascia la miscela di reazione sotto agitazione per altre 24 ore.

Trascorso il tempo di reazione, si versa la miscela in un imbuto separatore contenente circa 400 mL di soluzione mezza satura di NaCl e si effettuano delle estrazioni con n-pentano (5x200 mL). Si lava la fase organica con una soluzione mezza satura di KCl fino a neutralità (circa 400 mL), si anidrifca, si filtra su filtro a pieghe e si elimina il solvente al rotavapor.

Si effettua la purificazione del grezzo mediante una colonna cromatografica utilizzando la miscela eluente eptano: THF= 9: 1.

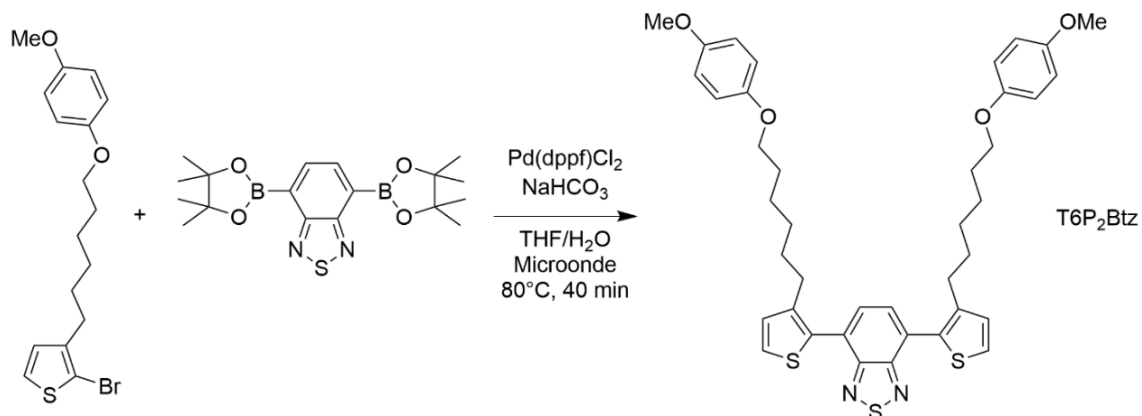
Si ottengono 1,36 g di prodotto, che si presenta come un liquido denso di colore giallo chiaro, con una resa del 75,1%.

Di seguito, si riportano i risultati dell'analisi <sup>1</sup>H-NMR relativa al T6PBr:



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.18 (d, 1H, <sup>3</sup>J= 5.6 Hz, 5-H); 6.83 (s, 4H, 14-H e 15-H); 6.79 (d, 1H, <sup>3</sup>J= 5.6 Hz, 4-H); 3.90 (t, 2H, 11-H); 3.77 (s, 3H, 18-H); 2.58 (t, 2H, 6-H); 1.80-1.71 (m, 2H, 10-H); 1.66-1.56 (m, 2H, 7-H); 1.52-1.34 (m, 4H, 8-H e 9-H).

## 11.4.Sintesi di 4,7-bis(3-(6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P<sub>2</sub>Btz)



REAGENTI	NUMERO DI MOLI (mol)	PM (g/mol)	QUANTITÀ	RAPPORTI MOLARI
T6PBr	0,001503	369,32	0,555 g	1
Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronico)	0,000902	388,10	0,350 g	0,6
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	0,000075	816,64	0,061 g	5% mol
NaHCO <sub>3</sub>	0,004509	84,01	0,379 g	3
THF/H <sub>2</sub> O= 2/1				15 mL (10 mL THF, 5 mL H <sub>2</sub> O)

Si inseriscono tutti i reagenti nell'apposito vial per eseguire la reazione con l'ausilio delle microonde; la miscela viene lasciata sotto agitazione a 80°C per 40 minuti.

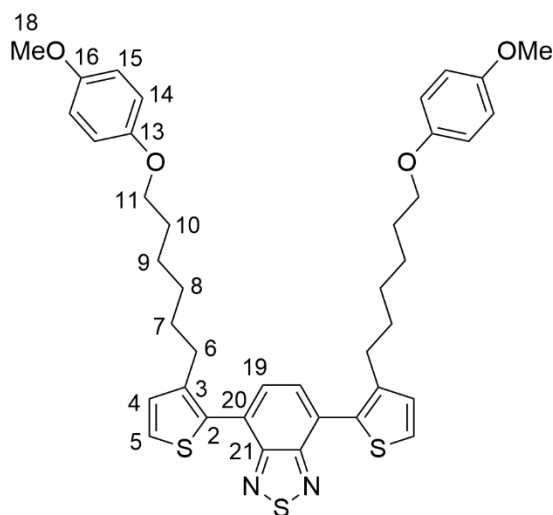
Una volta trascorso il tempo di reazione, si porta la miscela a temperatura ambiente e si versa in un imbuto separatore con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si effettuano dei lavaggi della fase organica con soluzione mezza satura di NaCl (3x250 mL).

Si anidrifca la fase organica, si filtra su filtro a pieghe e si eliminano i solventi al rotavapor.

Si effettua la purificazione del grezzo mediante colonna cromatografica, utilizzando la miscela eluente cicloesano: acetato di etile= 83: 17.

Si ottengono 0,470 g di prodotto, che si presenta come un liquido denso di colore arancione acceso, con una resa del 87,7%.

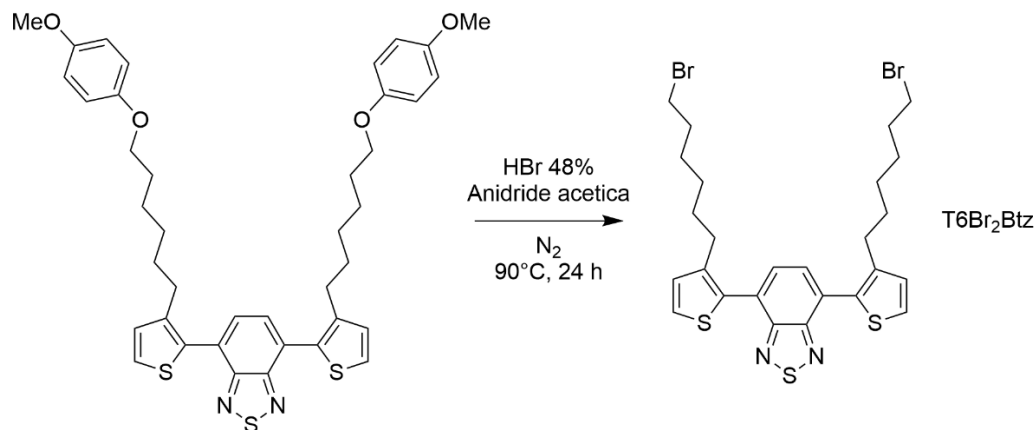
Di seguito, si riportano i risultati delle analisi  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  relative al T6P<sub>2</sub>Btz:



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.64 (s, 2H, 19-H); 7.44 (d,  $^3J= 5.2$  Hz, 2H, 5-H); 7.10 (d,  $^3J= 5.2$  Hz, 2H, 4-H); 6.79 (s, 8H, 14-H e 15-H); 3.83 (t, 4H, 11-H); 3.75 (s, 6H, 18-H); 2.68 (t, 4H, 6-H); 1.72-1.61 (m, 8H, 7-H e 10-H); 1.42-1.24 (m, 8H, 8-H e 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 154.27 (C-21); 153.66 (C-16); 153.20 (C-13); 141.48 (C-3); 132.23 (C-2); 129.92 (C-20); 129.18 (C-19); 127.45 (C-4); 125.94 (C-5); 115.39 (C-14); 114.60 (C-15); 68.47 (C-11); 55.72 (C-18); 30.59; 29.24; 29.24; 26.90 25.83 (C-6-10).

## 11.5.Sintesi di 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz)



REAGENTI	NUMERO DI MOLI (mol)	PM (g/mol)	QUANTITÀ	RAPPORTI MOLARI
T6P <sub>2</sub> Btz	0,000659	712,98	0,470 g	1
HBr 48%	0,00791		0,9 mL	12
Anidride acetica			2,5 mL	

In un vial raffreddato con ghiaccio e contenente HBr, si lascia gocciolare anidride acetica. Si trasferisce, sotto flusso di N<sub>2</sub>, la soluzione ottenuta in un pallone a tre colli, contenente T6P<sub>2</sub>Btz. Si riscalda la miscela di reazione fino a una temperatura di 90°C e si lascia sotto agitazione per 24 ore.

Una volta trascorso il tempo necessario, si raffredda la miscela fino a temperatura ambiente e la si versa in circa 70 mL di acqua distillata e ghiaccio. Si eseguono ripetute estrazioni con etere di petrolio (5x100 mL) e con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si effettuano dei lavaggi della fase organica con 250 mL di soluzione satura di NaHCO<sub>3</sub> e con acqua distillata fino a neutralità (2x100 mL).

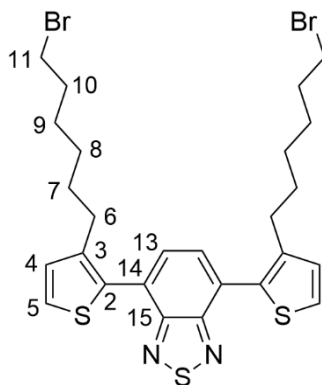
Si anidrifca la fase organica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si filtra su filtro a pieghe e si elimina il solvente al rotavapor.

Si effettua la purificazione del grezzo mediante colonna cromatografica, utilizzando la miscela eluente cicloesano: acetato di etile= 97: 3.



Si ottengono 0,262 g di prodotto, che si presenta come un liquido denso di colore arancione acceso, con una resa del 63,4%.

Di seguito, si riportano i risultati delle analisi  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  relative al monomero T6Br<sub>2</sub>Btz:

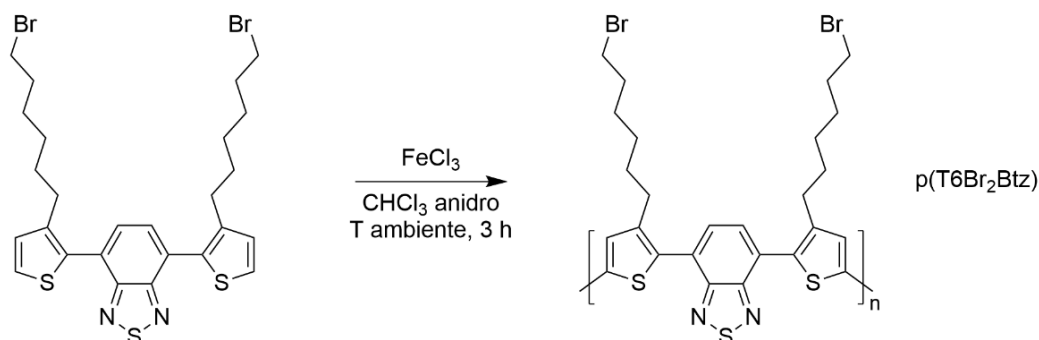


$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.65 (s, 2H, 13-H); 7.44 (d,  $^3J=5.1$  Hz, 2H, 5-H); 7.11 (d,  $^3J=5.1$  Hz, 2H, 4-H); 3.33 (t, 4H, 11-H); 2.68 (t, 4H, 6-H); 1.82-1.72 (m, 4H, 10-H); 1.70-1.60 (m, 4H, 7-H); 1.42-1.24 (m, 8H, 8-H 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 154.26 (C-15); 141.31 (C-3); 132.29 (C-2); 129.95 (C-14); 129.11 (C-13); 127.46 (C-4); 126.00 (C-5); 33.85 (C-11); 32.58; 30.39; 29.18; 28.46; 27.85 (C-6-10).

## 12. SINTESI DEL POLIMERO

### 12.1. Sintesi di poli(4,7-bis(3-(6-bromoetil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) (p(T6Br<sub>2</sub>Btz))



REAGENTI	NUMERO DI MOLI (mol)	PM (g/mol)	QUANTITÀ	RAPPORTI MOLARI
T6Br <sub>2</sub> Btz	0,000418	626,53	0,262 g	1
FeCl <sub>3</sub>	0,001671	162,20	0,271 g	4
CHCl <sub>3</sub> anidro			16,7 mL	

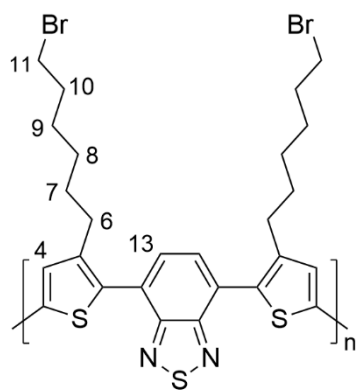
In un pallone a tre colli contenente una soluzione 0,025 M di monomero (T6Br<sub>2</sub>Btz) in CHCl<sub>3</sub> anidro, si aggiunge, sotto flusso di N<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>. Si lascia la reazione sotto agitazione e leggero flusso di N<sub>2</sub>, a temperatura ambiente, per circa 3 ore.

Si spegne la reazione versando nel pallone circa 20 mL di THF; si lascia sotto agitazione per un'ora. Si diluisce la soluzione con 100 mL di CHCl<sub>3</sub> e si eseguono ripetuti lavaggi della fase organica con HCl 2% (5x150 mL) fino a completa eliminazione del ferro, verificata mediante saggio con NH<sub>4</sub>SCN. Si effettuano ulteriori lavaggi della fase organica con soluzione mezza satura di NaCl fino a neutralità (3x200 mL).

Si anidrifca la fase organica, si filtra e si elimina il solvente al rotavapor.

Si ottengono 0,036 g di prodotto solubile, che si presenta come un solido di colore rosso, con una resa del 13,7%.

Di seguito, si riportano i risultati dell'analisi <sup>1</sup>H-NMR relativa al polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz):



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.73 (bs, 2H, 13-H); 7.13 (s, 2H, 4-H); 3.37 (bt, 4H, 11-H); 2.73 (bt, 4H, 6-H); 1.86-1.00 (m, 16H, 7-H 8-H 9-H 10-H).

FT-IR (disco Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2917.77; 2847.80; 1534.20; 1441.07; 837.47; 724.77; 511.31.



## BIBLIOGRAFIA

---

- [<sup>1</sup>] Caretti, D., (2019). *Polimeri per usi speciali: polimeri elettroattivi*. Materiale didattico. ALMA MATER STUDIORUM Università degli Studi di Bologna. Accessibile dal sito web: [https://iol.unibo.it/pluginfile.php/394416/mod\\_resource/content/0/PUS%20Modulo%204%20Polimeri%20elettroattivi.pdf](https://iol.unibo.it/pluginfile.php/394416/mod_resource/content/0/PUS%20Modulo%204%20Polimeri%20elettroattivi.pdf)
- [<sup>2</sup>] Di Terje, A., Skotheim, A., & Reynold, J. R., (2007). *Handbook of conducting polymers*. Broken Sound Parkway NW: CRC Press.
- [<sup>3</sup>] Aglietto, M., Bongiovanni, R., Filippini Fantoni, R., & Polo, E. (2016). *Caratterizzazione di materiali polimerici: Tecniche per polimeri fusi e allo stato solido*. (p.359). Roma: Edizioni Nuova Cultura.
- [<sup>4</sup>] Hoppe, H., & Sariciftci, N. S. (2004). Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.*, 19, 1924-1945.
- [<sup>5</sup>] Rosa Palacín, M., (2009). Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective. *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2565-2575.
- [<sup>6</sup>] Naegele, D., & Bittihn, R., (1988). Electrically conductive polymers as rechargeable battery electrodes. *Solid State Ionics*, 28-30, 983-989.
- [<sup>7</sup>] Dal sito web: <http://www2.mater.unimib.it/utenti/pagani/studenti/MATERIALI%20MOLECOLARI%201%20MOD%20AL%2009-10/Cap%209%20rey%20x%20lez%20bis.pdf>
- [<sup>8</sup>] Cowie, J.M.G., & Arrighi, V., (1991). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Broken Sound Parkway NW: CRC Press.
- [<sup>9</sup>] Yanming, S., Yungi, L., & Daoben, Z., (2005). Advances in organic field-effect transistors. *J. Mater. Chem.*, 15, 53-65.
- [<sup>10</sup>] Luyao, L., Tianyue, Z., Oinghe, W., Schneider, A. M., Donglin, Z., & Luping Y., (2015). Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chem. Rev.*, 115, 12666-12731.
- [<sup>11</sup>] Mazzio, A. K., & Luscombe, C. K., (2015). The future of organic photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 78.
- [<sup>12</sup>] Gunes, S., Neugebauer, H., & Sariciftci, N. S., (2007). Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.*, 107, 1324-1338.
- [<sup>13</sup>] Roncali, J., (2009). Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach to Organic Solar Cells. *Accounts of chemical research*, 42, 1719-1730.

- 
- [14] Perepichka, I. F., & Perepichka, D. F., (2009). *Handbook of thiophene-based materials: Application in Organic Electronics and Photonics*. Chichester: Wiley.
- [15] Osaka, I., & McCullough, R., (2008). Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. *Accounts of Chemical Research*, 41, (9), 1202-1214.
- [16] McCullough, R. D., (1998). The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.*, 10, (2), 93-116.
- [17] Niemi, V. M., Knuutila, P., Österholm, J. E., & Korvola, J., (1992). Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl<sub>3</sub>. *Polymer*, 33, (7), 1559-1562.
- [18] Amou, S., Haba, O., Shirato, K., Hayakawa, T., Ueda, M., Takeuchi, K., & Asai, M., (1999). Head-to-Tail Regioregularity of Poly(3-hexylthiophene) in Oxidative Coupling Polymerization with FeCl<sub>3</sub>. *Journal of Polymer Science*, 37, 1943-1948.
- [19] Waltman, R. J., Bargon, J., & Diaz, A. F., (1983). Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films. *J. Phys. Chem.*, 87, 1459-1463.
- [20] Tonelli, D., (2019) *Chimica Analitica Industriale con Laboratorio M: Elettrodi chimicamente modificati, CMEs*. Materiale didattico. ALMA MATER STUDIORUM Università degli Studi di Bologna. Accessibile dal sito web: [https://iol.unibo.it/pluginfile.php/301833/mod\\_resource/content/1/CME2018-19.pdf](https://iol.unibo.it/pluginfile.php/301833/mod_resource/content/1/CME2018-19.pdf)
- [21] Langeveld-Voss, B. M. V., Janssen, R. A. J., & Meijer, E. W., (2000). On the origin of optical activity in polythiophenes. *Journal of molecular structure*, 521, 285-301.
- [22] Tang, C. W., (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183-185.
- [23] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J., (1995). Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270, 1789-1791.
- [24] Dal sito web: <http://www.chimdocet.it/solido/file3f.htm>.
- [25] Inganäs, O., (2018). Organic Photovoltaics over Three Decades. *Adv. Mater.*, 1800388.
- [26] Cameron, J., & Skabara, P. J., (2020). The damaging effects of the acidity in PEDOT:PSS on semiconductor device performance and solutions based on non-acidic alternatives. *RSC, Mater. Horiz.*
- [27] Zhang, Y., Kan, B., Sun, Y., Wang, Y., Xia, R., Ke, X., Yi, Y. Q. Q., Li, C., Yip, H. L., Wan, X., Cao, Y., & Chen, T., (2018). Nonfullerene Tandem Organic Solar Cells with High Performance of 14.11%. *Adv. Mater.*, 1707508.
- [28] Shaheen, S., Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Padinger, F., Fromherz, T., & Hummelen, J. C., (2001). 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 841-843.

- 
- [29] Roncali, J., & Grosu, I., (2019). The Dawn of Single Material Organic Solar Cells. *Adv. Sci.*, 6, 1801026.
- [30] Cravino, A., & Sariciftci, N. S., (2002). Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications. *J. Mater. Chem.*, 12, 1931-1943.
- [31] Ouhib, F., Khoukh, A., Ledeuil, J. B., Martinez, H., Desbrières, J., & Dagrón-Lartigau, C., (2008). Diblock and Random Donor/Acceptor “Double Cable” Polythiophene Copolymers Via the GRIM Method. *Macromolecules*, 41, 9736-9743.
- [32] Pengcheng, Z., Zhi-Guo, Z., Yongfang, L., Xingguo, C., & Jingui, Q., (2014). Thiophene-Fused Benzothiadiazole: A Strong Electron-Acceptor Unit to Build D-A Copolymer for Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Chem. Mater.*, 26, 3495-3501.
- [33] Andersen, T. R., Larsen-Olsen, T. T., Andreasen, B., Böttiger, A. P. L., Carlé, J. E., Helgesen, M., Bundgaard, E., Norrman, K., Andreasen, J. W., Jørgensen, M., & Krebs, F. C., (2011). Aqueous Processing of Low-Band-Gap Polymer Solar Cells Using Roll-to-Roll Methods. *ACS Nano*, 5 (5), 4188-4196.
- [34] Espinosa, N., García-Valverde, R., Urbina, A., & Krebs, F. C., (2011). A Life Cycle Analysis of Polymer Solar Cell Modules Prepared Using Roll-to-Roll Methods Under Ambient Conditions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 1293-1302.
- [35] Schmatz, B., Yuan, Z., Lang, A. W., Hernandez, J. L., Reichmanis, E., & Reynolds J. R., (2017). Aqueous Processing for Printed Organic Electronics: Conjugated Polymers with Multistage Cleavable Side Chains. *ACS Cent. Sci.*, 3, 961-967.
- [36] Carreon, A. C., Santos, W. L., Matson, J. B., & So, R. C., (2014). Cationic polythiophenes as responsive DNA-binding polymers. *Polym. Chem.*, 5, 314-317.
- [37] Fossépré, M., Trévisan, M. E., Cyriaque, V., Wattiez, R., Beljonne, D., Richeter, S., Clément, S., & Surin, M., (2019). Detection of the Enzymatic Cleavage of DNA through Supramolecular Chiral Induction to a Cationic Polythiophene. *ACS Appl. Bio Mater.*, 2, 2125-2136.
- [38] Chayer, M., Faïd, K., & Leclerc, M., (1997). Highly Conducting Water-Soluble Polythiophene Derivatives. *Chem. Mater.*, 9, 2902-2905.
- [39] Das, S., Chatterjee, D. P., Ghosh, R., & Nandi, A. K., (2015). Water soluble polythiophenes: preparation and applications. *RSC Adv.*, 5, 20160-20177.
- [40] Yao, K., Chen, L., Chen, Y., Li, F., & Wang, P., (2011). Influence of water-soluble polythiophene as an interfacial layer on the P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.*, 21, 13780-13784.

- 
- [41] Ghoos, T., Brassinne, J., Fustin, C. A., Gohy, J. F., Defour, M., Van den Brande, N., Van Mele, B., Lutsen, L., Vanderzande, D. J., & Maes, W., (2013). Imidazolium-substituted ionic (co)polythiophenes: Compositional influence on solution behavior and thermal properties. *Polymer*, 54, 6293-6304.
- [42] Kaloni, T. P., Giesbrecht, P. K., Schreckenbach, G., Freund, M. S., (2017). Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. *Chem. Mater.*, 29, 10248-10283.
- [43] Jurin, F. E., Buron, C. C., Clément, S., Mehdi, A., Viau, L., Lakard, B., Martin, N., Filiâtre, C., (2017). Flexible and conductive multilayer films based on the assembly of PEDOT:PSS and water soluble polythiophenes. *Organic Electronics*, 46, 263-269.
- [44] Qiao, Q., & McLeskey, J. T. J., (2005). Water-soluble polythiophene/nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 86, 153501.
- [45] Lanzi, M., Salatelli, E., Giorgini, L., Mucci, A., Pierini, F., & Di-Nicola, F. P., (2017). Water-soluble polythiophenes as efficient charge-transport layers for the improvement of photovoltaic performance in bulk heterojunction polymeric solar cells. *European Polymer Journal*, 97, 378-388.
- [46] Lanzi, M., Salatelli, E., Giorgini, L., Marinelli, M., & Pierini, F., (2018). Effect of the incorporation of an Ag nanoparticle interlayer on the photovoltaic performance of green bulk heterojunction water-soluble polythiophene solar cells. *Polymer*, 149, 273-285.
- [47] Dong, B. X., Nowak, C., Onorato, J. W., Strzalka, J., Escobedo, F. A., Luscombe, C. K., Nealey, P. F., & Patel, S. N., (2019). Influence of Side-Chain Chemistry on Structure and Ionic Conduction Characteristics of Polythiophene Derivatives: A Computational and Experimental Study. *Chem. Mater.*, 31, 1418-1429.
- [48] Shao, M., He, Y., Hong, K., Rouleau, C. M., Geohegan D. B., & Xiao, K., (2013). A water-soluble polythiophene for organic field-effect transistors. *Polym. Chem.*, 4, 5270-5274.
- [49] Zessin, J., Bittrich, E., Zessin, J., Malanin, M., Posseckardt, J., Voit, B., Eichhorn, K. J., Kiriya, A., & Mertig, M., (2019). Molecular Doping of a Water-Soluble Polythiophene Derivative. *Phys. Status Solidi A*, 1800772.
- [50] Dissanayake, D. S., Gunathilake, S. S., Gedara, C. M. U., Du, J. Yoo, S. H., Lee, Y., Wang, Q., Gomez, E. D., Biewer, M. C., & Stefan, M. C., (2019). Conductive Triethylene Glycol Monomethyl Ether Substituted Polythiophenes with High Stability in the Doped State. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 1-8.
- [51] Cho, J., Cheon, K. H., Ahn, H., Park, K. H., Kwon, S. K., Kim, Y. H., & Chung, D. S., (2015). High Charge-Carrier Mobility of 2.5 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> from a Water-Borne Colloid of a Polymeric Semiconductor via Smart Surfactant Engineering. *Adv. Mater.*, 27, 5587-5592.



- 
- [52] Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; & Dupont, J.; (2013). 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. *Eur. J. Org. Chem.*, 228-255.
- [53] Suzuki, A.; (1999). Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995-1998. *Journal of Organometallic Chemistry*, 576, 147-168.
- [54] Clayden, J.; Greeves, N.; & Warren, S.; (2012). *Organic Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- [55] Berlan, J.; (1995). Microwaves in Chemistry: another way of heating reaction mixtures. *Radiat. Phys. Chem.*, 45, 4, 581-589.
- [56] Kappe, C. O.; Stadler, A.; & Dallinger, D.; (2012). *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [57] Hladysh, S.; Murmiliuk, A.; Vohlídal, J.; Havlíček, D.; Sedlařík, V.; Štěpánek, M.; & Zedník, J.; (2018). Combination of phosphonium and ammonium pendant groups in cationic conjugated polyelectrolytes based on regioregular poly(3-hexylthiophene) polymer chains. *European Polymer Journal*, 100, 200-208.
- [58] Marinelli, M.; Lanzi, M.; Liscio, A.; Zanelli, A.; Zangoli, M.; Di Maria, F.; & Salatelli, E.; (2020). Single-material organic solar cells with fully conjugated electron-donor alkoxy-substituted bithiophene units and electron-acceptor benzothiadiazole moieties alternating in the main chain. *J. Mater. Chem. C*.
- [59] Tamanai, A.; Beck, S.; & Pucci, A.; (2013). Mid-infrared characterization of thiophene-based thin polymer films. *Displays*, 34, 399-405.