

*Facoltà di Chimica Industriale*

*Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali*

**Laurea Magistrale in Chimica Industriale**

**Polialchiltiofeni contenenti derivati porfirinici per  
applicazioni in celle solari polimeriche**

*Tesi di Laurea Sperimentale*

*Presentata da:*

**Maurizio Liberatori**

*Relatore:*

**Prof.ssa Elisabetta Salatelli**

*Correlatori:*

**Prof. Massimiliano Lanzi**

**Dott.ssa Valentina Cocchi**

*II sessione*

---

**Anno Accademico 2010/11**

---

# INDICE

## *Introduzione*

### *1. Fonti energetiche*

1.1 Quadro generale	3
1.2 Energia nucleare	4
1.3 Energia da fonti rinnovabili	6
<i>1.3.1 Energia ricavata da biomasse</i>	7
<i>1.3.2 Energia idroelettrica</i>	7
<i>1.3.3 Energia geotermica</i>	8
<i>1.3.4 Energia eolica</i>	8
<i>1.3.5 Energia solare</i>	9

### *2. Celle fotovoltaiche*

2.1 Funzionamento delle celle fotovoltaiche	11
2.2 Tipologie di celle solari	12
2.3 Celle fotovoltaiche organiche	14
2.4 Morfologie dei pannelli solari organici	16
<i>2.4.1 Single Layer OPV</i>	16
<i>2.4.2 Bilayer organic (o multilayer)</i>	16
<i>2.4.3 Bulk Heterojunction</i>	17
<i>2.4.4 Multijunction</i>	18
2.5 Parametri tipici di un dispositivo fotovoltaico	19

### *3. I Polimeri Conduttori*

3.1 Introduzione	22
3.2 Proprietà elettriche	23
3.3 Drogaggio	24
3.4 Applicazioni	26
<i>3.4.1 Batterie ricaricabili ad alta potenza</i>	28
<i>3.4.2 Dispositivi elettronici</i>	29
3.5. Politiofeni	32
<i>3.5.1 Caratteristiche generali</i>	32
<i>3.5.2. Metodi di polimerizzazione di tiofeni</i>	34

### *4. Le porfirine*

4.1 Introduzione	40
4.2 Proprietà	41
4.3 Spettri UV-vis di porfirine e metalloporfirine	42
4.4 Sviluppi e applicazioni di derivati polimerici porfirinici	42
4.5 Porfirina e polimeri conduttori	44
Bibliografia	46

## ***Risultati e discussione***

1.Scopo dell'elaborato	51
2.Preparazione dei monomeri	55
2.1 Sintesi di T6Br	55
2.2 Sintesi di T6TPP	57
3. Preparazione dei polimeri	59
4. Caratterizzazione di monomeri e polimeri	64
4.1 Spettroscopia <sup>1</sup> H-NMR	64
4.2 Spettroscopia FT-IR	67
4.3 Analisi termiche TGA e DSC	69
4.4 Caratterizzazione UV-Vis	71
4.5 Caratterizzazione di un dispositivo fotovoltaico standard	74
5. Conclusioni	78
Bibliografia	80

## ***Parte Sperimentale***

1.Caratterizzazione dei prodotti	83
2. Solventi e reagenti	84
3. Preparazione del monomero 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br]	85
3.1 Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano [B6P]	85
3.2 Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]	86
3.3 Sintesi di 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br]	88
4. Preparazione del monomero 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP]	89
4.1 Sintesi di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH)	89
4.2 Sintesi di 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP]	91
5. Sintesi di poli[3-(6-bromoesil)tiofene] [PT6Br]	93
6. Sintesi di poli[3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene] [PT6TPP]	94
7. Sintesi del copolimero poli[(3-(6-bromoesil)tiofene)-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] [P(T6Br-co-T6TPP)]	96
8. Preparazione della cella fotovoltaica polimerica	97
8.1 Schema della cella e suo design	97
8.2 Supporto	97
8.3 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	97
8.4 Deposizione del film di PEDOT:PSS	98
8.5 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend)	100
8.6 Realizzazione del catodo in alluminio	100
Bibliografia	101



## **Introduzione**



# 1. Fonti energetiche

## 1.1 Quadro generale <sup>[1, 2]</sup>

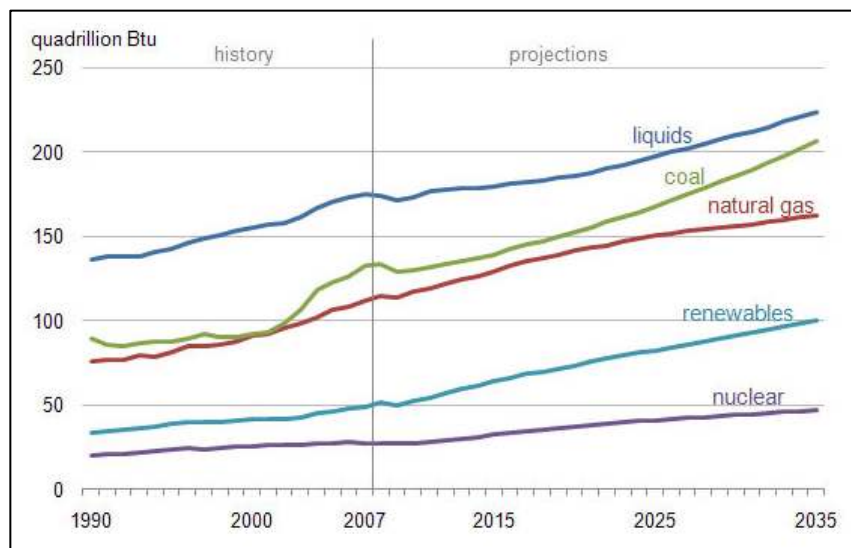
Una delle più grandi sfide per la nostra società è trovare il modo per sostituire i combustibili fossili, che lentamente ma inevitabilmente stanno scomparendo, con risorse più pulite nonché rinnovabili e allo stesso tempo evitare gli effetti negativi che ha l'odierno sistema energetico sul clima, sull'ambiente e sulla salute.

Negli ultimi 150 anni la risorsa principale per la produzione di energia è costituita dai combustibili fossili (petrolio, carbone e gas), che hanno contribuito allo sviluppo tecnologico ed al miglioramento del tenore di vita della maggior parte della popolazione mondiale. Il consumo mondiale di energia è destinato a raddoppiare nei prossimi decenni e a triplicare per la fine del secolo. Tutti gli abitanti della terra (circa 7 miliardi di persone, che diventeranno 8 fra 20 anni) aspirano a un maggior benessere materiale e, di conseguenza, richiedono una maggiore quantità di energia. Ciò implica l'esaurimento delle riserve dei combustibili fossili, con l'ulteriore aggravamento dell'inquinamento ambientale.

Le riserve di petrolio stanno finendo e, a causa di questo, dell'aumento della popolazione mondiale e della crescente domanda di energia nei paesi in via di sviluppo, nel 2050 è previsto un enorme gap di alimentazione di 14 terawatt rispetto al consumo energetico di oggi, minacciando così di creare una emergenza planetaria di dimensioni gigantesche.

La qualità della vita umana in larga misura dipende dalla disponibilità di energia da fonti rinnovabili e quindi pulite.

Il concetto di gap energetico espresso in precedenza è una previsione tutt'altro che fuori luogo: infatti il consumo mondiale di energia primaria è in continuo aumento dal 1982, fatta eccezione per il 2009 (anno in cui la crisi economica era al suo apice) dove c'è stato un calo del 1.1%. In quell'anno, il consumo di petrolio, gas naturale e d'energia nucleare si era abbassato, il consumo di carbone era rimasto circa lo stesso, solo il consumo da fonti di energia rinnovabile aveva subito un leggero aumento. A parte questa eccezione, il consumo mondiale di energia commercializzata da tutte le fonti di combustibile è destinato ad aumentare nei prossimi 25 anni.



**Figura 1.** Uso di energia per tipo di combustibile: dati fino al 2007, previsioni fino al 2035 espresse in “quadrillion Btu” (circa  $1.055 \cdot 10^{18}$  J).

Tutti i combustibili fossili continueranno a fornire gran parte dell'energia utilizzata in tutto il mondo anche se i combustibili liquidi sono e saranno i più importanti. La loro quota di consumo energetico mondiale dovrebbe scendere dal 35% del 2007 al 30% nel 2035; il calo è dovuto all'aumento del prezzo del petrolio che indurrà le persone ad energie alternative. Per fonte di energia alternativa si intende un modo di ottenere energia elettrica differente rispetto a quello che prevede il consumo di combustibili fossili ed è rappresentata principalmente da energia nucleare ed energia da fonti rinnovabili.

### 1.2 Energia nucleare <sup>[3]</sup>

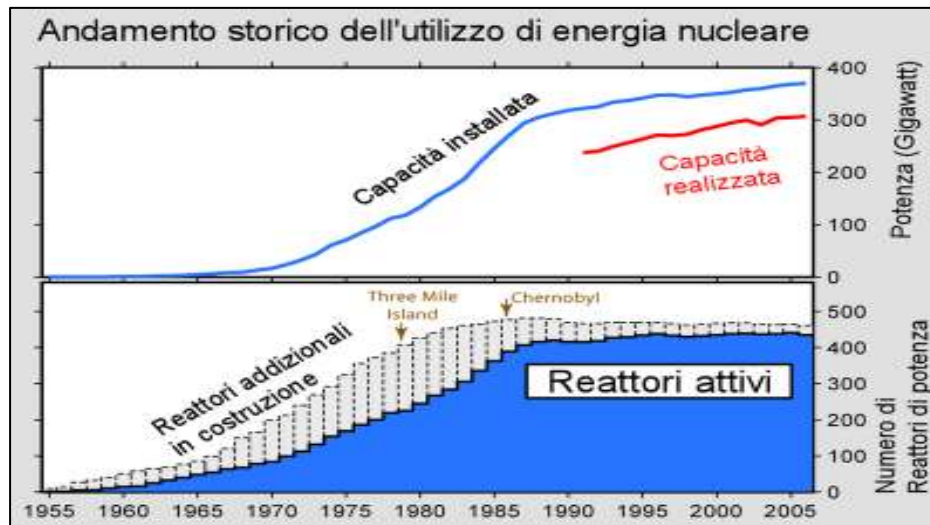
L'energia nucleare è un modo di produrre elettricità utilizzando una trasformazione di nuclei atomici; non è rinnovabile per il suo consumo di materiale. Nei paesi dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) costituisce il 30% dell'energia totale prodotta ed è considerata una fonte primaria di energia, in quanto è presente in natura e non deriva dalla trasformazione di altra energia.

Nelle reazioni di fissione il nucleo di un atomo pesante (di solito  $^{235}\text{U}$ ) viene colpito da un neutrone. La scissione conseguente porta alla formazione di due nuclei più leggeri con liberazione di energia e di due o tre nuovi neutroni che, a loro volta, sono in grado di scindere un nuovo atomo, instaurando un meccanismo detto ‘reazione a catena’.

Il maggior problema di questa fonte di energia sono le scorie radioattive, che rimangono pericolose sia per l'uomo che per l'ambiente per milioni di anni. Anche il rischio di incidenti è un enorme problema, come dimostrano il disastro di Chernobyl, avvenuto per errore umano, e quello di Fukushima, a seguito del terremoto e maremoto del Tōhoku.



In 32 paesi nel mondo ci sono 438 reattori nucleari, più quelli in fase di progetto e quelli in fase di costruzione: i reattori nucleari sono 128 nelle Americhe, 114 in Asia e 196 in Europa.



**Figura 2.** In funzione degli anni vengono esplicitati la capacità installata, quella realizzata, i reattori attivi ed in costruzione.

I costi di generazione di un kWh sono difficili da stabilire, in quanto devono essere considerati più fattori, tra cui il costo della materia prima e il costo di gestione dell'impianto.

**L'Energy Amplifier** (o Rubbiatron) <sup>[4]</sup> è una proposta per un reattore nucleare sub-critico, cioè un reattore che non può dar luogo a una reazione incontrollata perché la reazione a catena non si può sostenere autonomamente. L'impianto è formato da due blocchi: il primo costituito da un sincrotrone dove viene creato un fascio di protoni, mentre il secondo è un reattore dove alloggia il materiale fissile (di solito è torio) da cui parte la reazione di fissione.

Questo tipo di reattore ha diversi vantaggi:

- ♣ la reazione nucleare è più controllabile, anche se la fusione del nocciolo può avvenire in caso di un errato raffreddamento;
- ♣ il torio è più abbondante dell'uranio (0.06 contro 0.02 microg/g): allo stato attuale si prevede che le riserve di torio siano sufficienti alla produzione di energia per molte centinaia di anni;
- ♣ si ottengono pochissime quantità di plutonio come sottoprodotto;
- ♣ vengono prodotti meno rifiuti radioattivi a lungo tempo di dimezzamento;

- ⤴ non è necessaria ulteriore ricerca o innovazione tecnologica;
- ⤴ la produzione di energia potrebbe essere economica considerando non solo il reattore ma anche l'approvvigionamento di materiale e lo stoccaggio dei rifiuti;
- ⤴ la sicurezza intrinseca e il trasporto in sicurezza del combustibile potrebbero rendere la tecnologia più adeguata ai paesi in via di sviluppo, oltre che ad aree densamente popolate.

Il grosso svantaggio, invece, consiste nel fatto che ad ogni reattore nucleare va affiancato un costosissimo sincrotrone.

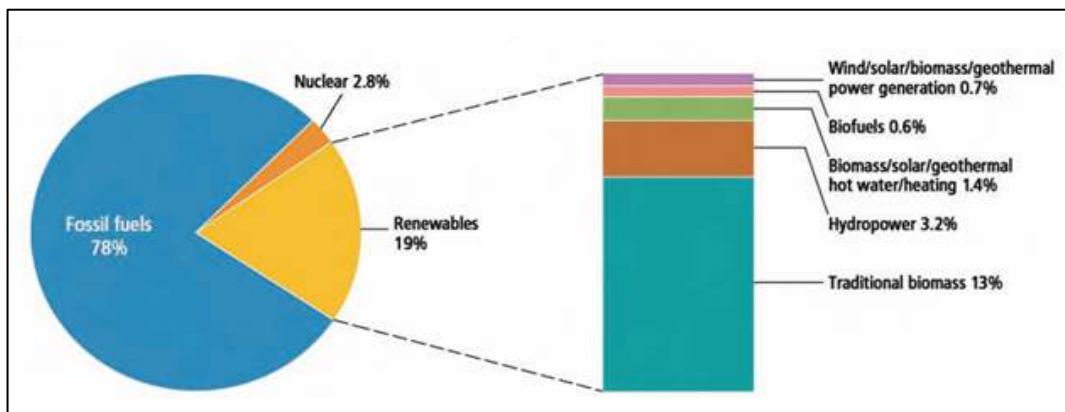
### 1.3 Energia da fonti rinnovabili <sup>[1, 5, 6]</sup>

Per energie rinnovabili si intendono quelle forme di energia generate da fonti che per loro caratteristica intrinseca si rigenerano o non sono "esauribili" nella scala dei tempi "umani" e il cui utilizzo non pregiudica le risorse naturali per le generazioni future.

Le più comuni sono:

- ⤴ Energia ricavata da biomasse
- ⤴ Energia idroelettrica
- ⤴ Energia geotermica
- ⤴ Energia eolica
- ⤴ Energia solare

Le fonti energetiche rinnovabili rappresentano il 19% della domanda globale di energia nel 2008. L'energia derivante da biomassa tradizionale rappresenta la maggior parte di tale domanda, mentre l'energia idroelettrica è al secondo posto con una quota di mercato del 3.2%.



**Figura 3.** Grafico della quota di energie rinnovabili rispetto al consumo energetico globale (valori relativi al 2008).

### ***1.3.1 Energia ricavata da biomasse<sup>[7]</sup>***

Per biomassa si intende un insieme di materiali vegetali ed animali che non hanno subito fossilizzazione e che vengono utilizzati per produrre energia sotto forma di calore, elettricità e carburanti.

Le materie prime sono principalmente materiale di scarto derivante da legname, residui forestali e agricoli, scarti di industrie agroalimentari, reflui animali ed urbani (biomassa tradizionale) e specie coltivate a tale scopo (biomassa moderna).

Il sistema può essere definito rinnovabile perchè la CO<sub>2</sub> che viene liberata durante il processo è la stessa che il materiale di partenza avrebbe emesso per crescere o per decomporsi.

Al giorno d'oggi, questa tecnologia copre il 13% dell'energia elettrica utilizzata a livello mondiale, producendo 55 milioni di TJ/anno, ed è la principale fonte rinnovabile utilizzata globalmente.

### ***1.3.2 Energia idroelettrica***

L'energia idroelettrica deriva dalla trasformazione dell'energia potenziale gravitazionale di una massa di acqua in energia cinetica che, grazie ad una turbina ed ad un alternatore, viene trasformata in energia elettrica. Per l'Italia questa è stata la principale risorsa nei primi anni del '900; ad oggi soddisfa circa il 15% del fabbisogno nazionale.

La potenza dell'impianto, oltre che dal salto dell'acqua e dalla sua portata, dipende anche dal suo rendimento: per grandi impianti con potenze maggiori di 10 MW è 75-80%, mentre per piccoli impianti con potenze comprese tra 1 e 10 MW il rendimento è di 50-78%.

Il costo del KWh ottenuto è sempre stato competitivo nei confronti dei combustibili fossili. Questo è evidente in quanto i costi per lo sfruttamento delle risorse idriche sono imputabili ai soli costi di produzione dell'impianto e di manutenzione, che sono paragonabili a quelli degli impianti termoelettrici. L'energia idroelettrica è un'energia pulita ad impatto zero perché non ci sono emissioni, tuttavia la costruzione di una diga porta all'allagamento di una grande quantità di terreno causando un certo impatto ambientale.

L'acqua può formare energia elettrica anche tramite le onde (energia del moto ondoso), le maree (energia mare motrice) e il gradiente salino (energia a gradiente salino). Tutte queste tipologie vengono raggruppate in un'unica famiglia chiamata **energia marina** che

rappresenta una piccola, seppur significativa, percentuale delle energie rinnovabili.

### ***1.3.3 Energia geotermica***

L'energia geotermica si basa sul calore naturale prodotto dalla Terra attraverso il decadimento radioattivo di alcuni elementi presenti al suo interno.

Attualmente riveste meno dell'1% della produzione mondiale di energia, anche se, secondo il Massachusetts Institute of Technology (MIT), potrebbe soddisfare il fabbisogno mondiale per millenni [8].

La geotermia consiste nel convogliare i vapori provenienti dall'interno della Terra verso turbine che producono energia elettrica, riutilizzando il vapore acqueo per il riscaldamento urbano, per le coltivazioni in serra e per altri utili scopi.

Il più grande impianto geotermico si trova in California, a The Geysers, ed ha un potenziale di 1400 MW.

I vantaggi economici sono legati al consumo di minor quantità di petrolio, alla miglior qualità dell'aria e dell'ambiente in cui viviamo e al minore inquinamento da CO<sub>2</sub>, mentre il grosso svantaggio è il maggior costo della costruzione dell'impianto.

Nel 2005 l'energia geotermica costava fra i 50 e i 150 €/MWh, mentre nel 2010 il costo è sceso a 50-100 €/MWh, con tendenza a calare con il passare degli anni. [9]

### ***1.3.4 Energia eolica***

L'energia eolica è il prodotto della conversione dell'energia cinetica del vento in energia meccanica ed elettrica. Oggi viene per gran parte trasformata in energia elettrica, mentre in passato si sfruttava la conversione in energia meccanica per applicazioni industriali, come per esempio la macinazione del grano. Lo sfruttamento del vento avviene tramite l'utilizzo di macchine eoliche, distinte principalmente in generatori ad asse orizzontale e verticale.



**Figura 4.** Sistemi a impianto eolico ad asse orizzontale (a) ad asse verticale (b e c).

Quelli più utilizzati oggi sono quelli ad asse verticale, la loro altezza varia da 40 a 60 metri per catturare al meglio l'energia del vento, le pale possono girare fino a 200 km/h. Il numero di pale dipende dalla tipologia dell'aerogeneratore, ma di solito sono tre. All'interno di esse è presente un rotore che è direttamente attaccato alle pale, l'energia elettrica si ricava attraverso l'utilizzo di un generatore.

Gli aerogeneratori possono avere diverse potenze, da 500 kW a 3 MW.

Nel 2009, la capacità di generazione energetica mondiale era di 157.9 GW, pari all'1.5% dell'elettricità consumata nel mondo.

In Italia, nello stesso anno, la potenza installata è stata di 1100 MW, con una potenza cumulata di 4850 MW (sesta in Europa).

Attualmente, in Italia, il costo di installazione per impianti di potenza nominale superiore ai 600 kW varia tra gli 850 e i 1300 €/kW. Per quanto riguarda i costi di gestione, l'unica voce è quella di manutenzione degli aerogeneratori.

### ***1.3.5 Energia solare <sup>[10, 11]</sup>***

L'energia solare è destinata a svolgere un ruolo fondamentale in futuro. Il sole fornisce circa 120 000 terawatt in tutta la superficie terrestre, pari a 6000 volte l'attuale tasso di consumo di energia del mondo (20 terawatt).

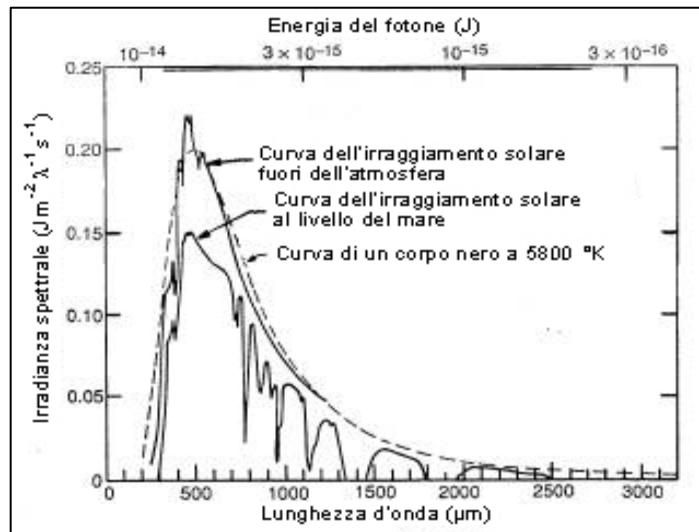
L'energia solare è utilizzata per produrre calore, attraverso l'utilizzo di pannelli solari termici, o per produrre elettricità, tramite l'uso di pannelli fotovoltaici.

Il pannello solare termico sfrutta i raggi solari per scaldare un liquido particolare che scorre al suo interno e cede calore all'acqua contenuta in un serbatoio, attraverso uno scambiatore di calore. La crescita del mercato europeo del solare termico sta contribuendo all'abbattimento dei prezzi d'acquisto dei pannelli tramite la concorrenza tra le varie ditte di costruzione e di installazione.

Il pannello fotovoltaico utilizza dei semiconduttori che hanno la proprietà di produrre energia elettrica quando sono sottoposti alla radiazione luminosa.

L'energia solare è abbondante (in meno di un'ora la Terra riceve dal Sole una quantità di energia pari all'intero consumo umano mondiale di un anno) ma nonostante sia presente su tutta la superficie terrestre, pur con differenze in funzione della latitudine, l'energia solare ha intensità bassa ed è intermittente su scala locale, perché dipende anche dalle condizioni meteorologiche e dall'alternarsi della notte con il giorno.

Il sole è un corpo nero e come tale ha lo spettro di emissione relativo alla temperatura che possiede (5800 K).



**Figura 5.** Spettro di emissione del sole.

La densità di potenza media dell'energia solare (circa  $170 \text{ W/m}^2$ ) è sufficiente per il fabbisogno di un'abitazione tipo ( $20\text{-}100 \text{ W/m}^2$ ).

## 2. Celle fotovoltaiche

### 2.1 Funzionamento delle celle fotovoltaiche<sup>[12]</sup>

Il solare fotovoltaico è una tecnologia che si basa sulla teoria dell'effetto fotovoltaico, osservato per la prima volta nel 1839 da Becquerel, che valse il premio Nobel ad Einstein nel 1905 per averne dato la spiegazione scientifica.

L'effetto fotovoltaico si realizza quando un elettrone presente nella banda di valenza di un materiale passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone.

Una tra le più importanti applicazioni di questo fenomeno è la cella in silicio cristallino.

Il cristallo di silicio è formato da atomi legati covalentemente tra di loro. Quando dei fotoni lo irradiano, gli elettroni passano dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lasciando ognuno di essi, una lacuna nella banda meno energetica. La coppia elettrone-lacuna, denominata eccitone, è una quasiparticella che descrive lo stato eccitato di un solido (in un isolante o in un semiconduttore); può essere visto come uno stato legato di un elettrone e di una lacuna, interagenti mediante la forza di Coulomb. Se il reticolo è solo di silicio queste lacune vengono subito riempite con gli elettroni vicini, perdendo energia.

Per poter generare al meglio energia elettrica occorre creare un moto continuo di elettroni, mediante un campo elettrico interno alla cella. Si può ottenere questo risultato introducendo nel reticolo atomi del terzo gruppo (boro), che creano una zona con eccesso di lacune (zona *p*), e atomi del quinto gruppo (fosforo), che creano zone con un eccesso di elettroni (zona *n*).

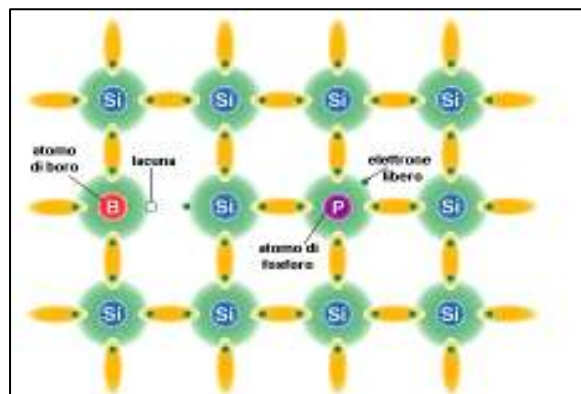


Figura 6. Schema del cristallo di silicio drogato con boro e fosforo

Ponendo a contatto le due zone, si crea un flusso elettronico dalla zona *n* alla zona *p*. Gli elettroni presenti nel silicio di tipo *n* diffondono per una breve distanza nel silicio di tipo

$p$  e in questo modo il silicio  $n$  si carica positivamente, mentre il silicio  $p$  si carica negativamente, creando una zona intermedia chiamata zona di svuotamento. Se la cella viene illuminata, si creano coppie elettrone-lacuna sia nella zona  $n$  che nella zona  $p$ . Il flusso elettronico permette di separare gli elettroni in eccesso dalle lacune, spingendoli in direzioni diverse. In questo modo gli elettroni che hanno superato la zona di svuotamento non possono più tornare indietro. Connettendo la giunzione ad un conduttore esterno si otterrà un circuito chiuso dove gli elettroni vanno dalla zona  $n$  alla zona  $p$ .

## **2.2 Tipologie di celle solari** <sup>[13, 14]</sup>

Per quanto riguarda le celle a base di silicio (che rappresentano circa il 90% del mercato odierno), in commercio sono presenti diverse tipologie:

- Silicio monocristallino, dove ogni cella è realizzata a partire da un wafer di silicio cristallino la cui genesi è costituita da un processo di cristallizzazione, detto processo Czochralski e da successive lavorazioni di taglio e rifinitura. Hanno un'efficienza (rapporto tra energia elettrica prodotta ed energia delle fonti primarie utilizzate) dell'ordine del 16-17%. Sono costose e durante la lavorazione viene perso molto silicio.
- Silicio policristallino, in cui il wafer non è omogeneo ma organizzato in grani localmente ordinati. Ha efficienze intorno al 15% ma costi meno elevati.
- Silicio ribbon, con rese più basse (13%) ma meno perdite di materiale; si ottiene colando il silicio liquido in particolari stampi.
- Silicio amorfo (a-Si), in cui gli atomi vengono depositi chimicamente in forma amorfa sulla superficie di sostegno. Il silicio amorfo possiede un bandgap maggiore di quello cristallino (1.7 eV contro 1.1 eV): ciò significa che è più efficiente nell'assorbire nel visibile rispetto che nell'IR. Si possono creare celle a strati in cui lo strato superiore di silicio amorfo assorbe nel visibile e quello inferiore in silicio nanocristallino assorbe nell'IR, ottenendo un notevole risparmio di materiale ed efficienze in linea con il mercato (ca 13%).

Al momento in commercio sono disponibili anche altre tipologie di celle solari inorganiche:

- Arsenurio di gallio (GaAs). Ha efficienze elevatissime (ca 25%) e risulta essere tecnicamente molto più stabile e molto più resistente alle radiazioni rispetto al



silicio. Viene impiegato in campo militare o in campo scientifico avanzato in quanto ha un costo elevatissimo. Oltre al costo, uno svantaggio è l'elevata tossicità dei materiali utilizzati.

- Diselenurio di rame, indio e gallio (CGIS). Ha efficienza di cella del 19.5% e di moduli del 13%. Queste celle migliorano le loro performances con l'invecchiamento: la struttura del reticolo cristallino viene rigenerata durante il funzionamento grazie al rame. Nel 2007 la Nanosolar ha messo in commercio i primi moduli utilizzando un inchiostro al CGIS che permette di stampare il semiconduttore come un film sottile su di un supporto flessibile. Questo inchiostro è costituito da una miscela omogenea di nanoparticelle stabilizzate da una dispersione organica e consente di raggiungere efficienze del 12%. L'elevata stabilità chimica permette che i quattro elementi costituenti siano mantenuti costanti nel momento dello stampaggio. Questo processo è meno costoso e permette di lavorare in continuo. La cella solare è realizzata depositando uno strato di pochi nm di molibdeno, che funge da elettrodo, sul quale è depositato lo strato attivo di CGIS, seguito da uno strato costituente l'eterogiunzione in CdS ed infine un film di ossido di zinco (controelettrodo) tutto su di un supporto di alluminio.

Su un sistema analogo si basano le celle al CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ), che sono capaci di assorbire un vasto spettro di luce e garantire una notevole potenza sviluppata (efficienza del 12%). I moduli CIS sono adatti alla maggior parte delle applicazioni e per irradiazioni di intensità variabile.

- Tellururo di cadmio ( $\text{CdTe}$ ), in grado di convertire energia solare in elettricità con un'efficienza comparabile a quella dei moduli in silicio cristallino, utilizzando solo l'1% del materiale richiesto dall'uso del silicio. Questa efficienza è data principalmente dal bandgap energetico del tellururo di cadmio, pari a 1.45 eV, che si adatta bene allo spettro solare. Inoltre, il grande coefficiente di assorbimento per la luce visibile ( $>10000 \text{ cm}^{-1}$ ) fa sì che in pochi micrometri di spessore vengano assorbiti più del 90% dei fotoni incidenti.

La tecnologia più comune per costruire queste celle prevede l'applicazione su di un supporto metallico per spray-coating con costi relativamente bassi. Le efficienze però sono ancora più basse ed inoltre, data la tossicità del cadmio, si potrebbero avere costi elevati per lo smaltimento dei moduli.

In **Tabella 1** vengono riportati valori di rese per i vari tipi di celle.

**Tabella 1.** Valori di efficienza per varie tipologie di celle fotovoltaiche inorganiche.

Tipologia cella	Efficienza %
silicio monocristallino	16-17
silicio policristallino	15
silicio amorfo	13
CGIS	10-11
CdTe	9.5

### **2.3 Celle fotovoltaiche organiche**<sup>[15,16]</sup>

Un settore su cui c'è una notevole aspettativa è quello della conversione da energia luminosa ad energia elettrica ad opera di celle fotovoltaiche organiche (organic photovoltaic cells, OPV) che impiegano costituenti organici per la raccolta della radiazione luminosa o per il trasporto della carica elettrica.

Questo campo è ancora agli albori e sta ricevendo grandi attenzioni a livello di ricerca con un numero di pubblicazioni in crescita esponenziale nell'ultimo decennio. Il vantaggio di questi nuovi dispositivi è la possibilità di essere prodotti a basso costo (potenzialmente meno di 1 US \$/watt di picco) rispetto al silicio policristallino (2.5 US \$/watt di picco), al silicio amorfo (1.50 US \$/watt di picco) ed al tellururo di cadmio (0.93 US \$/watt di picco). Il watt picco (Wp) è l'unità di misura della potenza teorica massima producibile da un generatore elettrico o, viceversa, la potenza teorica massima assorbibile da un carico elettrico. Infatti la produzione di alcune tipologie di OPV può evitare l'utilizzo di mezzi costosi come il vuoto, di alta intensità energetica, di materiali costosi e di operazioni successive di depurazione.

I materiali organici sono abbondantemente disponibili, in modo che la tecnologia può essere portata dal bench scale (dimensioni dei provini = 2.5cm x 2.5cm) al commercio in larga scala senza incorrere in problemi di approvvigionamento delle materie prime. Ciò rappresenta un vantaggio rispetto ai due concorrenti dispositivi fotovoltaici a film sottile inorganico, cioè CdTe e CuIn(As)Se, che utilizzano materiali altamente tossici ed a bassa abbondanza naturale. Tuttavia, le OPV hanno svantaggi tutt'altro che trascurabili. Il rendimento della cella organica è notevolmente inferiore (3-5%) a quello del silicio policristallino (11-15%), del silicio amorfo (4-8%) e del CdTe. Inoltre, le OPV organiche sono molto sensibili ad acqua e ossigeno.

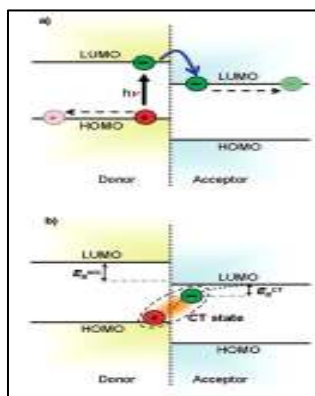
Le più importanti celle di questo tipo sono costituite da polimeri detti ‘conduttori’ che per natura sono dei semiconduttori ma tramite processi successivi, come il drogaggio, possono diventare conduttori: di questa famiglia il politiofene è uno tra i più utilizzati.

Nelle celle fotovoltaiche organiche, a differenza di quelle inorganiche, la schermatura delle cariche opposte è più debole e la costante dielettrica è più bassa. Ciò porta ad avere una interazione tra le cariche positive e quelle negative fotogenerate più forte.

I semiconduttori organici sono amorfi e dunque il trasporto di carica è più difficile che nei cristalli, perciò bisogna fare in modo che ogni componente fornisca un percorso continuo fino al rispettivo contatto.

I fotoni colpiscono il materiale donatore di elettroni, costituito da un polimero coniugato o da una piccola molecola capace di condurre le cariche positive. In questo modo si creano degli strati eccitati (o eccitoni), in cui gli elettroni passano dallo stato di valenza allo stato di conduzione (**Figura 7 (a)**). Gli eccitoni fotogenerati si diffondono all'interno del materiale donatore ed arrivano al materiale accettore (PCBM o C60), in grado di catturare gli elettroni, altrimenti, in assenza di un accettore delle immediate vicinanze, questi decadrebbero nella banda di valenza emettendo luce o calore e quindi disperderebbero corrente elettrica.

Il trasferimento di carica all'accettore, chiamato hopping, è estremamente veloce (meno di 10 femtosecondi) ed è molto efficiente perché i meccanismi alternativi di perdita della separazione di carica sono molto più lenti. Più precisamente, affinché il trasferimento di carica dal donatore all'accettore sia energeticamente favorevole è necessario che le bande di conduzione (LUMO) e quelle di valenza (HOMO) del donatore e dell'accettore cadano in successione. In caso diverso, l'elettrone potrebbe ricombinarsi con la lacuna (**Figura 7 (b)**).



**Figura 7.** a) Diagramma dei livelli d'energia dell'interfaccia donatore-accettore della fotoeccitazione di un elettrone nel LUMO del donatore seguito da un trasferimento di elettrone nel LUMO dell'accettore e la migrazione della carica separata lontano dall'interfaccia. b) illustrazione della formazione della coppia elettrone- buca nell'interfaccia.

La separazione di carica finale è data da un campo elettrico interno generato dalla differenza di potenziale di lavoro degli elettrodi appositamente diversi.

## 2.4 Morfologie dei pannelli solari organici

Esistono varie morfologie di celle solari, ognuna contraddistinta da una particolare parte attiva ovvero per una diversa conformazione dello stato organico.

Le principali celle organiche sono le seguenti: Single Layer, Bilayer, Bulk Heterojunction e Multijunction. Esse rappresentano l'evoluzione che l'OPV ha avuto e avrà negli anni.

### 2.4.1 Single Layer OPV<sup>[17]</sup>

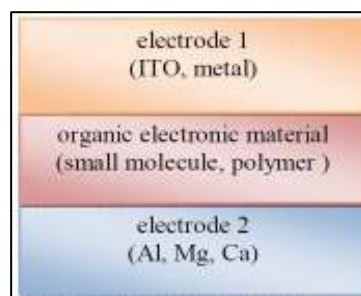


Figura 8. Schema di una Single Layer OPV.

È quella più semplice tra le varie celle organiche. Essa presenta un unico strato organico tra due conduttori metallici che, di solito, sono costituiti da uno strato di ITO (ossidi di indio e stagno) e da uno di Al, Mg, Ca. Questa tipologia non funziona bene perché ha un'efficienza quantica bassa (<1%) ed una bassissima efficienza di conversione (<0,1%). Un problema importante è che il campo elettrico risultante dalla differenza tra i due elettrodi non è sufficiente a rompere gli eccitoni fotogenerati ovvero gli elettroni si ricombinano con le lacune prima di arrivare all'elettrodo. Per evitare questa problematica è stata sviluppata una tipologia di cella con un multistrato organico.

### 2.4.2 Bilayer organic (o multilayer)<sup>[18]</sup>

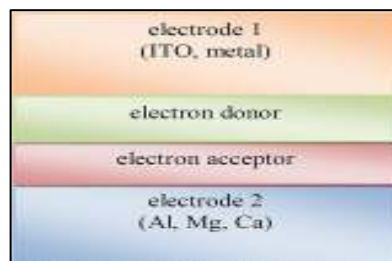


Figura 9. Schema di una multilayer OPV.

In questo tipo di celle si sistemano due strati organici tra due elettrodi: le due molecole utilizzate differiscono per affinità elettronica ed energia di ionizzazione così che all'interfaccia ci sia una forza elettrostatica. Infatti i materiali vengono scelti per creare una differenza di potenziale tale da rompere gli eccitoni più efficientemente rispetto a quello che fa la cella "Single Layer". Lo strato con la più alta affinità elettronica e potenziale di ionizzazione è l'accettore di elettroni, mentre l'altro è il donatore.

La struttura così fatta viene chiamata "planar donor-acceptor heterojunction". Un esempio di questo tipo è rappresentato dalla coppia polifenilene vinilene/fullerene (PPV/C60) in cui il fullerene rappresenta l'elettron accettore grazie alla sua elevata affinità elettronica. Essa fornisce un valore di efficienza quantica pari al 9% ed una efficienza di conversione pari a 1% <sup>[19]</sup>.

Il problema per questi tipi di dispositivi è la diffusione degli eccitoni attraverso il materiale organico. La migrazione degli eccitoni è un processo di diffusione che solitamente avviene per lunghezze di cammino nel materiale di 20÷50 nanometri (chiamato lunghezza di diffusione) oltre il quale si ricombinano e l'eccitone stesso termina la propria vita. Al fine di ottenere la migliore efficienza possibile è necessario utilizzare spessori non superiori a quella lunghezza, ma di solito i polimeri hanno bisogno di uno spessore 10 volte maggiore di quello richiesto. Per risolvere questo problema è stato studiato un nuovo tipo di cella chiamato "Bulk Heterojunction".

### 2.4.3 Bulk Heterojunction <sup>[20]</sup>

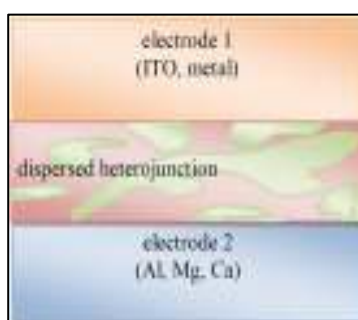


Figura 10. Schema di Bulk Heterojunction OPV.

In questo tipo di celle l'elettron accettore e l'elettron donatore sono miscelati per creare una blend polimerica. Così facendo la scala di lunghezza della miscela è simile alla lunghezza di diffusione dell'eccitone cosicché la maggior parte degli eccitoni generati in entrambi i materiali possa formarsi all'interfaccia dove avviene la separazione tra elettroni e buche in modo efficiente. Gli elettroni si muovono nei domini dell'elettron

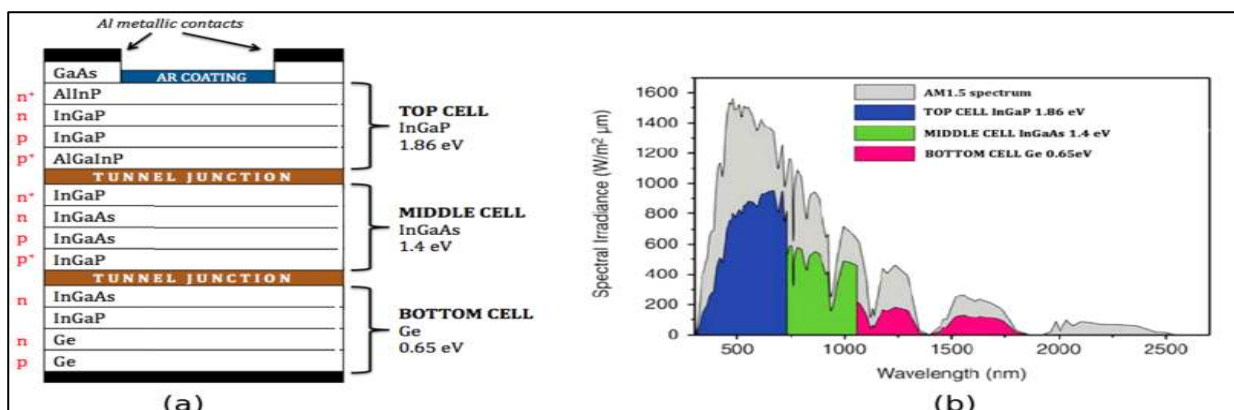
accettore trasportati attraverso il dispositivo e raccolti in un elettrodo, mentre le buche vengono trasportate in direzione opposta nell'altro elettrodo.

Un esempio di questo tipo è rappresentato da blend costituite da polimero conduttore e da fullerene o un suo derivato. Yu et al. hanno preparato una cella costituita da MEH-PPV (poli[2-metossi-5-(2-etiletilossi)-1,4-fenilvinilene) e da un derivato del C60 funzionalizzato con gruppi alchilici con elettrodi in ITO/Ca. Questa cella ha mostrato una efficienza quantica del 29% e un'efficienza di conversione elettrica del 2.9% sotto illuminazione monocromatica. In seguito è stato sostituito il MEH-PPV con P3OT (poli 3-ottiltiofene), ottenendo una cella con una resa quantica del 45% [21].

#### 2.4.4 Multijunction [22, 23]

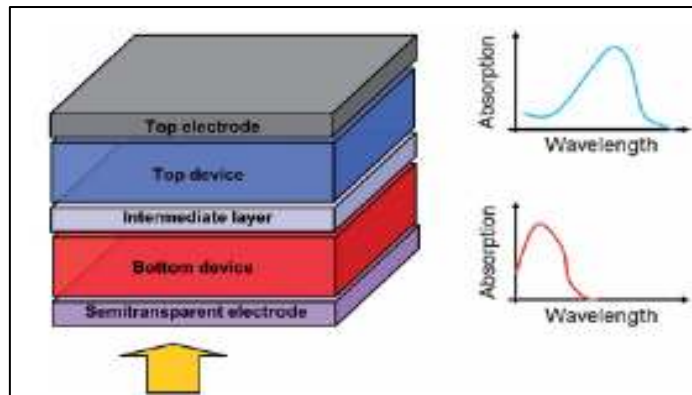
Lo svantaggio di tutte le celle sopra citate è di avere un'unica giunzione *p-n* (ovvero un unico materiale accettore ed un unico donatore), che comporta un'efficienza massima teorica del 33%. E' possibile aumentare questo valore aggiungendo più giunzioni cioè preparare una cella per la raccolta delle radiazioni con più di una coppia di materiali elettroconduttori (mettendo in serie più celle bulk heterojunction), così l'efficienza massima teorica aumenta a 50, 56, 72 e 86%, rispettivamente, con 2, 3, 36 e infinite giunzioni *p-n* secondo lo "Shockley–Queisser limit" [24].

Per avere una cella solare che ha più giunzioni *p-n* è necessario tener presente che ogni singola sub-cella deve assorbire in un range di lunghezze d'onda diverso dalle altre, così la quantità di radiazione luminosa che viene raccolta dalla cella solare è più elevata. Le prime celle fotovoltaiche di questo tipo sono di tipo inorganico a base di In, Ga, As.



**Figura 11.** a) morfologia di una tipica Multijunction OPV; b) spettro di assorbimento delle tre sub celle (zona blu, verde e rosa) paragonato alla radiazione del sole (zona grigia).

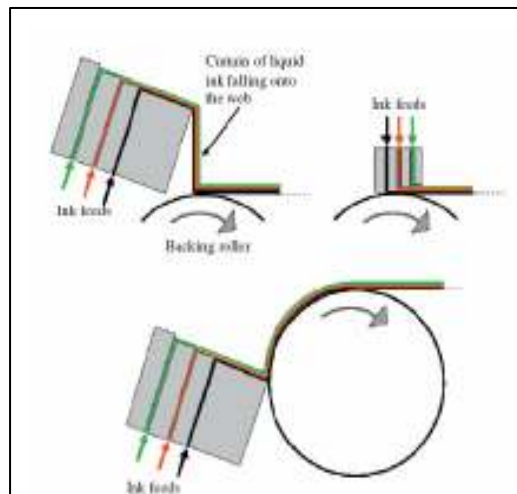
Per quanto riguarda le Multijunction OPV, da pochi anni la ricerca si sta occupando dell'argomento e articoli riguardanti polimeri utilizzati, morfologia delle blends e morfologia delle celle sono in forte aumento.



**Figura 12.** Esempio di una Multijunction OPV costituita da due celle bulk Heterojunction che assorbono a lunghezze d'onda diverse.

Le celle multijunction organiche al momento non riescono a raggiungere le rese in conversione che hanno quelle inorganiche, però hanno il grosso vantaggio che la produzione di più films sovrapposti di polimero è molto più economica rispetto al processo di creazione di una cella inorganica, che utilizza tecniche costose come il Molecular Beam Epitaxy (MBE) o la Chemicals Vapour Deposition (CVD).

Per ottenere più films sovrapposti di polimero le tecniche sono tutte di coating. Le principali metodologie di questo tipo vengono mostrate in **Figura 13**:



**Figura 13.** Principali tecniche di coating utilizzate per la produzione di multijunction OVP.

## 2.5 Parametri tipici di un dispositivo fotovoltaico <sup>[25]</sup>

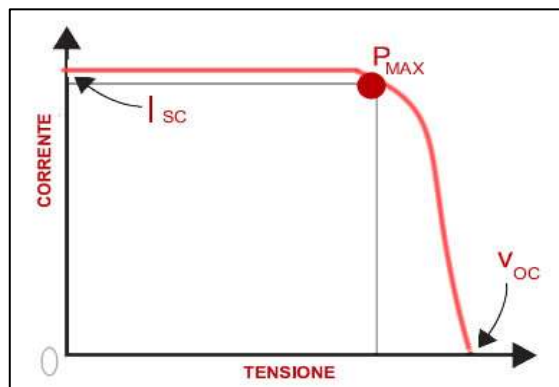
I parametri fondamentali per giudicare l'efficienza di un dispositivo fotovoltaico sono:

- **Voc**, o tensione di circuito aperto: indica la tensione della cella quando il generatore di corrente è percorso da una corrente nulla, cioè in assenza di collegamento. Viene espressa in Volt.
- **Isc**, o corrente di cortocircuito: indica la corrente erogata dalla cella quando la resistenza del carico è nulla. Generalmente questa viene rapportata alla densità di corrente, ovvero la quantità di corrente che passa rispetto alla superficie della cella ( $J_{sc}$ ). La  $I_{sc}$  viene espressa in Ampere, mentre la  $J_{sc}$  in  $A/cm^2$ .
- **FF**, o Fill Factor: questo fattore tiene in considerazione le non idealità del dispositivo. Viene calcolato con la seguente formula:

$$FF = (I_m \times V_m) / (V_{oc} \times I_{sc})$$

Dove  $V_m$  è la tensione sviluppata dalla cella in corrispondenza di  $P_{max}$  (valore di tensione e corrente in corrispondenza del quale si ottiene la potenza massima) e  $I_m$  è la corrente erogata della cella.

Questo parametro è rappresentato dall'area del rettangolo sotteso alla curva del diodo sotto illuminazione.



**Figura 14.** Curva corrente/tensione tipica di una cella.

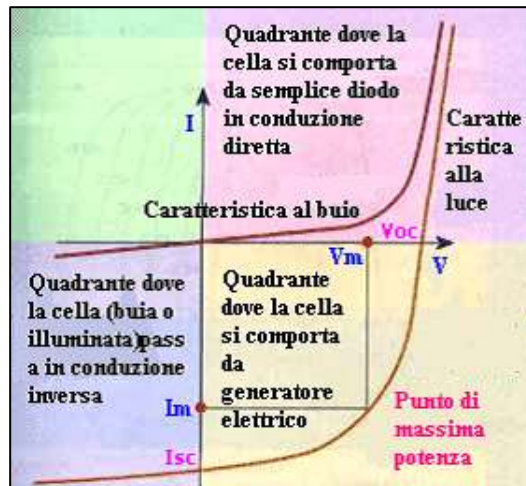
- $\eta$ , o efficienza di conversione del dispositivo: indica la percentuale di potenza incidente (fotoni) convertita dalla cella ed erogata da essa quando è collegata ad un circuito elettrico. Viene calcolata con la seguente formula:

$$\eta = (V_{oc} \times I_{sc} \times FF) / P_s$$

dove  $P_s$  è la Potenza della luce incidente.

Quando un carico è collegato ad un generatore, si sviluppa una differenza di potenziale tra i morsetti della cella, che consuma la fotogenerazione, riducendo la corrente netta del suo valore di cortocircuito: questa corrente è chiamata *Corrente di buio*.

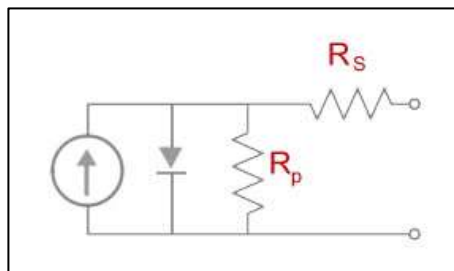




**Figura 15.** Curva caratteristica di una cella fotovoltaica al buio e alla luce.

Al buio, la maggior parte delle celle si comporta come un diodo, ammettendo solo il passaggio diretto ( $V > 0$ ) della corrente.

Elettricamente la cella fotovoltaica è paragonabile ad un generatore di corrente in parallelo ad un diodo resistivo (**Figura 16**).



**Figura 16.** Schema elettrico equivalente di una cella fotovoltaica.

Quando viene illuminata, la cella solare produce corrente proporzionale all'intensità luminosa. Questa corrente è divisa tra il carico e il diodo in base all'intensità della luce e alla resistenza del carico.

Nelle celle reali la potenza è dissipata attraverso la resistenza dei contatti e le correnti di fuga attorno al dispositivo. Questi effetti sono equivalenti a due resistenze in serie ( $R_s$ ) ed una in parallelo ( $R_p$ ).

La resistenza in serie deriva dalla resistenza opposta al passaggio di corrente da parte del materiale di costruzione della cella, mentre la resistenza in parallelo deriva dalle perdite di corrente attraverso la cella.

Queste due resistenze interferiscono con il Fill Factor riducendolo e quindi per ottenere una cella efficiente dobbiamo cercare di ottenere valori di  $R_s$  piccoli e  $R_p$  alti.

### 3. I Polimeri Conduttori

#### 3.1 Introduzione <sup>[26]</sup>

I polimeri conduttori sono materiali in grado di condurre la corrente elettrica.

Possono essere classificati come polimeri caricati o polimeri intrinsecamente conduttori (ICP). I primi sono polimeri comuni, quindi isolanti, caricati con polveri di metalli elettroconduttori (rame, argento o oro) oppure grafite, per abbassare i costi.

I polimeri intrinsecamente conduttori (ICP) non contengono metalli ma, grazie alla loro struttura coniugata e attraverso opportuno drogaggio, sono in grado di condurre elettricità.

Questi materiali uniscono le proprietà elettriche dei metalli ai vantaggi delle plastiche (leggerezza, lavorabilità, resistenza alla corrosione, ecc..).

Il primo esempio di ICP è il poliacetilene, le cui proprietà conduttrici furono scoperte nel 1977 da Heeger, McDiarmind e Shirakawa.



**Figura 17.** Alan Heeger, Alan McDiarmind e Hideki Shirakawa.

Esso rappresenta il prototipo dei polimeri conduttori ed è ancora oggi oggetto di studi sia teorici che sperimentali, benché non venga prodotto a livello industriale a causa della sua instabilità all'aria e all'umidità.

Il poliacetilene è costituito da una struttura polienica che dà luogo ad un sistema coniugato osservabile anche in sistemi poliaromatici (poliparafenilene) e polieteroaromatici (polipirrolo, politiofene, polianilina, ecc..), che permette il trasporto di cariche elettriche lungo la catena polimerica.

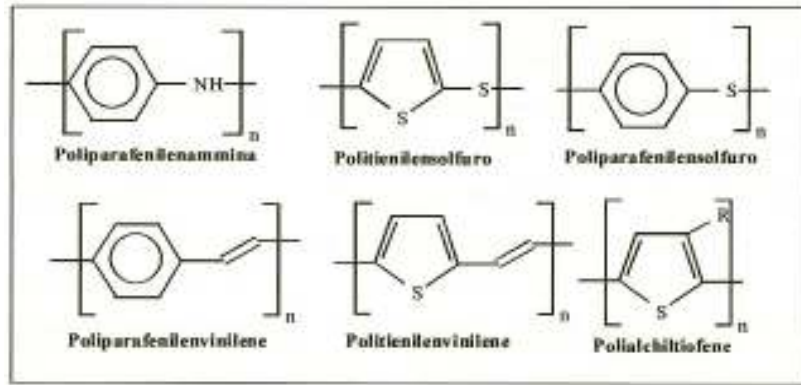


Figura 18. Esempi di polimeri coniugati.

### 3.2 Proprietà elettriche

La conducibilità elettrica dei polimeri coniugati dipende dalla loro struttura elettronica: la presenza di un numero sufficientemente elevato di orbitali  $\pi$  dà luogo a bande di valenza e di conduzione praticamente continue.

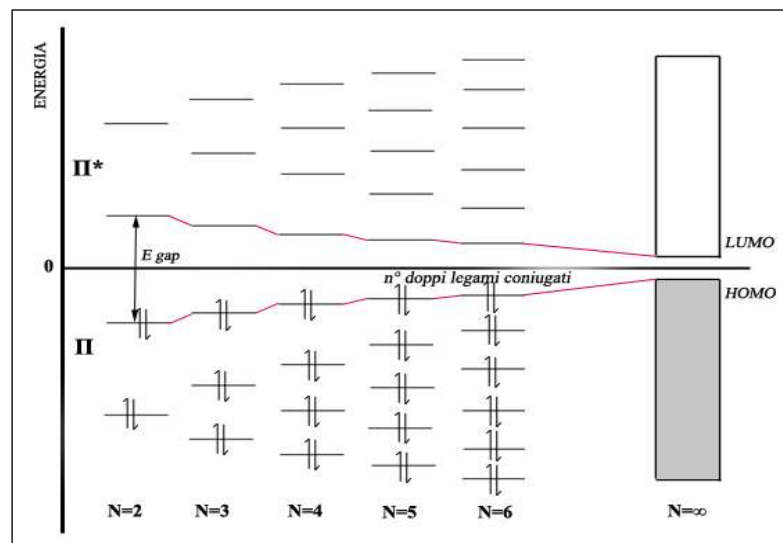
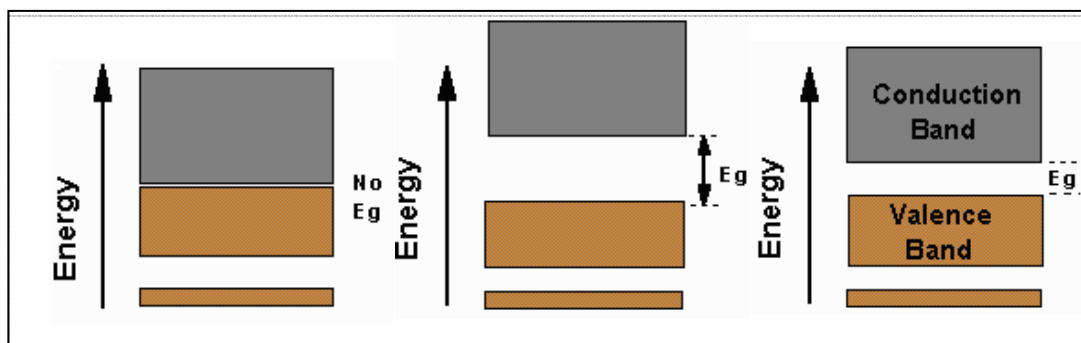


Figura 19. Variazione della distribuzione dei livelli elettronici per gli elettroni  $\pi$  nei polieni, in funzione del numero N di doppi legami coniugati.

Le bande di valenza, costituite dagli orbitali  $\pi$  di legame, e quelle di conduzione, costituite dagli orbitali  $\pi$  di antilegame, sono separate da un salto energetico, detto  $E_g$  (Energy gap). All'aumentare del numero di doppi legami coniugati, ovvero all'aumentare della lunghezza di coniugazione, diminuisce l' $E_g$  tra la banda di valenza e quella di conduzione.

Nei metalli l'Energy gap è pressoché nullo, nei materiali isolanti non si riesce a promuovere elettroni in quantità sufficiente per avere conduzione e l' $E_g$  ha un valore di 2.5 eV o più, mentre nel caso di semiconduttori assume valori inferiori a 2.5 eV.

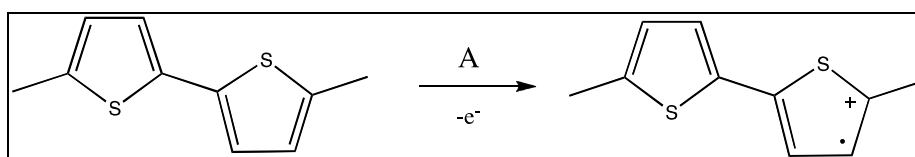


**Figura 20.** Rappresentazione schematica di  $E_g$  di materiali conduttori, isolanti e semiconduttori.

Per avere una buona conducibilità è quindi necessario ridurre la distanza tra le bande: in questo modo, il gap energetico tende asintoticamente ad un valore limite nell'ordine di 1.5-1.3 eV, ciò permette agli elettroni di passare dallo stato neutro allo stato eccitato e di popolare la banda di conduzione. La promozione può avvenire per eccitazione termica, foto eccitazione o per drogaggio. A questo punto gli elettroni sono liberi di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico e risulta evidente che, tanto maggiore è la lunghezza della coniugazione lungo la catena, tanto maggiore sarà la conduzione. Generalmente il trasporto di cariche avviene intracatena ma, in presenza di un forte impaccamento tra le macromolecole, sono possibili anche fenomeni di trasporto intercatena (hopping). Tuttavia, la coniugazione non è mai molto estesa a causa della presenza di difetti strutturali, quali atomi di carbonio ibridati  $sp^3$ , limitata planarità della catena e regio-irregolarità dovute a concatenamenti testa-testa o coda-coda.

### 3.3 Drogaggio

Per rendere conduttore un polimero neutro, solitamente si opera un drogaggio: si effettua una ossidazione o una riduzione trattando il polimero con sostanze elettrone-accettrici o elettrone-donatrici. Nel caso di drogaggio ossidativo si parla di drogaggio p poiché la molecola acquisisce una carica positiva, in quanto la specie elettrone-accettrice (A) sottrae un elettrone  $\pi$ , formando una vacanza elettronica ed un radical catione.



**Figura 21.** Radical catione.

Le specie elettrone-accettrici comunemente utilizzate sono acidi di Lewis ( $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,

ecc.), acidi protonici forti (o sali) e alogeni.

Il radical catione formatosi è delocalizzato lungo un frammento del polimero ed è molto instabile, quindi separa la carica positiva dall'elettrone spaiato, dando origine ad una struttura di tipo chinoide estesa lungo 4 o 5 anelli tiofenici (polarone).

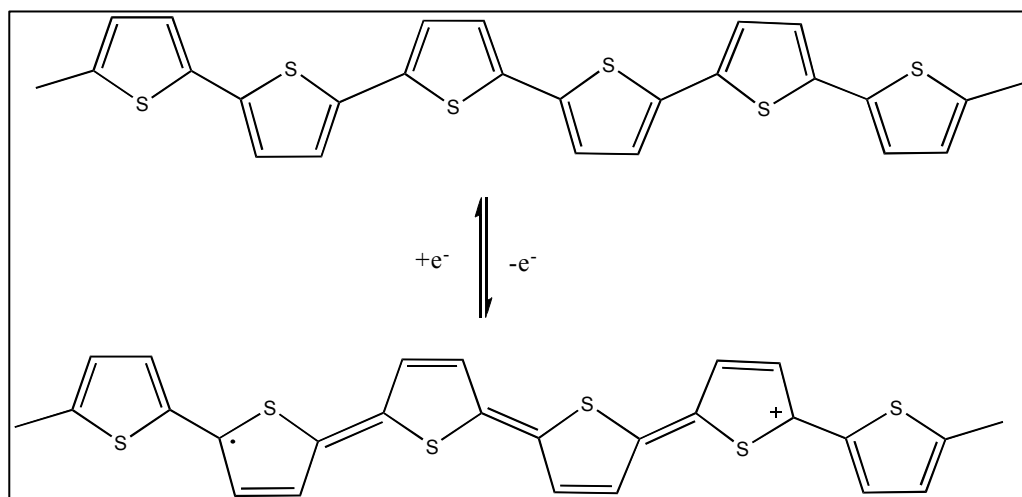


Figura 22. Polarone.

In presenza di forte drogaggio, due radical cationi possono interagire tra loro dando origine ad un dicatione (bipolarone).

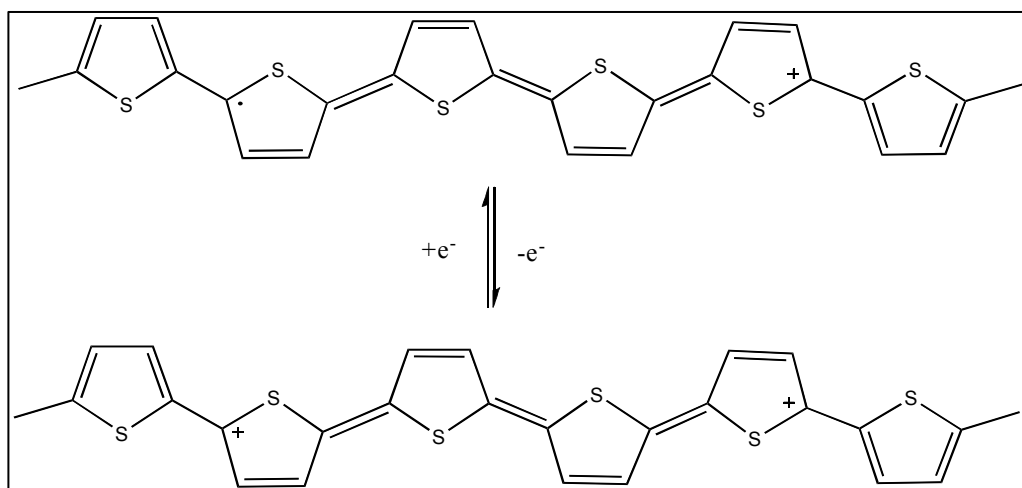
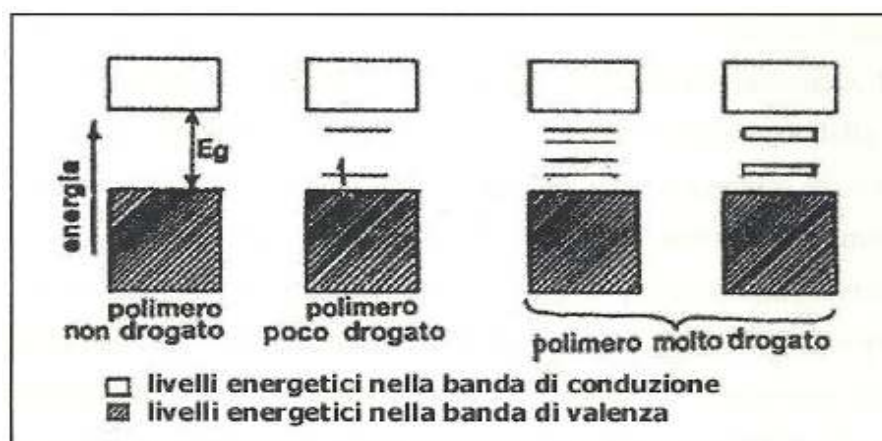


Figura 23. Bipolarone.

Nel caso di drogaggio riduttivo o drogaggio  $n$ , il polimero neutro viene ridotto con specie elettrone-donatrici, come metalli alcalini (Na, K), ed acquisisce una carica negativa dando luogo a sistemi bipolaronici anionici. Anche in questo caso si ha una deformazione strutturale delocalizzata, con conseguente destabilizzazione dell'orbitale di legame che si va a collocare all'interno della zona corrispondente al salto energetico ( $E_g$ ).

Se il drogaggio è molto spinto, si forma una banda bipolaronica ad energia intermedia tra quella di valenza e quella di conduzione, responsabile della conducibilità nei polimeri coniugati. In entrambi i casi, il bilanciamento di carica è assicurato dall'ingresso di anioni provenienti dall'elettrolita, per materiali drogati di tipo p, o da cationi, per materiali drogati di tipo n. Queste reazioni sono possibili perché gli ICP hanno basso potenziale di ionizzazione ed alta affinità elettronica. Per drogaggio, la conducibilità elettrica cresce notevolmente: polimeri come il politiofene aumentano la loro conducibilità elettrica di ben nove ordini di grandezza.



**Figura 24.** Rappresentazione a bande della struttura elettronica in polimeri variamente drogati.

I fattori che influenzano maggiormente la conducibilità degli ICP sono:

- ⤴ la percentuale di agente drogante;
- ⤴ l'orientazione delle catene polimeriche: la struttura a catena dà origine all'anisotropia, quindi una catena condurrà meglio la corrente in una direzione rispetto all'altra. In questo caso si ha riorganizzazione della struttura fisica del polimero ovvero un passaggio dalla struttura aromatica a quella chinoide che porta ad un aumento della planarizzazione. La conduttività viene resa massima quando le catene si allineano in modo da risultare parallele e consentire il trasporto di carica generalmente intracatena, ma sono possibili anche meccanismi intercatena con salti di elettroni da una catena all'altra;
- ⤴ la presenza di impurezze che impediscono il passaggio degli elettroni attraverso la catena del polimero;
- ⤴ la presenza di difetti strutturali come atomi di carbonio ibridati  $sp^3$ , limitata planarità o regio-irregolarità che causano una coniugazione non estesa.

Gli effetti del drogaggio portano innanzitutto alla formazione dei trasportatori di carica (specie polaroniche e bipolaroniche sullo scheletro polimerico) che si muovono sotto l'effetto di un campo elettrico, inoltre la planarizzazione delle catene porta ad un aumento di volume consentendo ai controioni, che hanno dimensioni maggiori dell'unità ripetitiva, di inserirsi tra le catene stesse. Il drogaggio porta ad un cambiamento di colore: il polimero passa da un colore rosso-arancio (forma neutra) ad uno verde-blu (forma drogata) corrispondente all'assorbimento a lunghezze d'onda maggiori a causa di una maggiore coniugazione in catena per aumento della planarizzazione.

Il drogaggio è comunque un processo reversibile che consente applicazioni a livello industriale: un esempio sono le batterie ricaricabili, in cui il polimero e il controione partecipano a vari cicli redox di carica e scarica.

### ***3.4 Applicazioni***<sup>[27]</sup>

I polimeri conduttori possiedono proprietà tali da risultare una valida alternativa ad alcuni materiali attualmente impiegati in elettronica, in quanto abbinano alle proprietà elettriche una facile manipolazione chimica, un largo intervallo di conducibilità in funzione della natura e della quantità di drogante, flessibilità, leggerezza e lavorabilità. Possono essere utilizzati in molteplici applicazioni poiché permettono di coniugare le proprietà conduttrici tipiche dei materiali metallici con quelle intrinseche dei polimeri, come

- bassa densità
- buone proprietà meccaniche (flessibilità, resistenza alla trazione, filmabilità, ecc..)
- stabilità termica e chimica
- processabilità a basso costo
- basso impatto ambientale

Quando questi polimeri vennero sintetizzati per la prima volta, si pensava che le loro proprietà chimico-fisiche quali insolubilità, infusibilità, instabilità all'aria e all'umidità potessero limitarne le applicazioni. Negli ultimi anni, l'introduzione di gruppi funzionali sull'anello tiofenico ha reso possibile la modifica di alcune proprietà in modo tale da ottenere prodotti di successo commerciale. Come detto in precedenza, i politiofeni sono una grande risorsa per lo sviluppo dei pannelli solari organici ma rivestono grande importanza anche in altre applicazioni.

### 3.4.1 Batterie ricaricabili ad alta potenza

Questa è una delle applicazioni più sfruttate dal punto di vista commerciale in quanto i polimeri conduttori sono materiali utilizzabili come elettrodi in grado di immagazzinare carica elettrica. Nelle batterie convenzionali, durante i cicli di carica e scarica agli elettrodi, i metalli sono continuamente soggetti a dissoluzione e rideposizione che portano ad un consumo di materiale, mentre nelle batterie a base di polimeri conduttori non si hanno processi chimici che consumano il materiale ma solo processi fisici reversibili (passaggio di elettroni).

Durante il processo di carica il materiale viene drogato elettrochimicamente mentre nel processo di scarica viene de-drogato: ciò comporta un tempo di vita maggiore per la batteria.

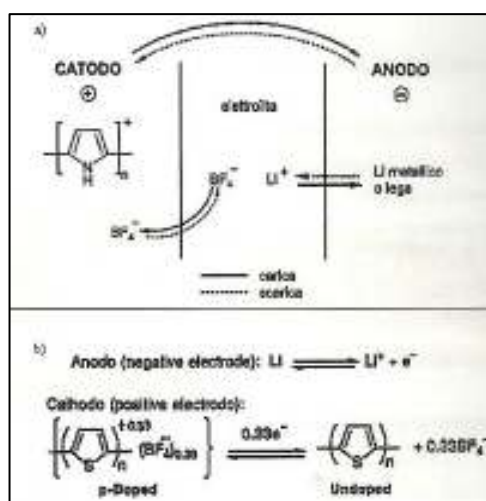


Figura 25. Schema di batteria ricaricabile Litio-polipirrolo (a) e Litio-politiofene (b).

Il successo degli ICP è anche dovuto alla possibilità di modellare a piacimento la geometria delle batterie e l'estrema leggerezza delle stesse.

Da anni esistono batterie al litio-polimeriche riciclabili ad elevata capacità e processabilità oppure batterie pieghevoli estremamente versatili perché variano la loro capacità allungando o accorciando la lunghezza del 'rotolo'.

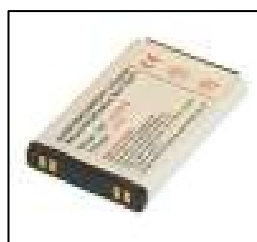


Figura 26. Batteria Litio-polimerica.



### 3.4.2 Dispositivi elettronici <sup>[28, 29]</sup>

#### Dispositivi elettrocromici

L'elettrocromismo è il fenomeno per cui il passaggio di una corrente elettrica attraverso un materiale comporta il cambiamento persistente e reversibile nella sua struttura chimica, con l'ulteriore conseguenza di mutare le caratteristiche della trasmissione spettrale e quindi variare il colore del materiale. Applicando un potenziale esterno nei polimeri conduttori, si passa dalla forma conduttrice a quella isolante, con grande contrasto cromatico, attraverso processi elettrochimici reversibili associati all'operazione di drogaggio e de-drogaggio.

Un dispositivo elettrocromico è generalmente costituito da tre o cinque strati diversi. In un dispositivo a tre strati, ad esempio, lo strato centrale è un conduttore di ioni o elettrolita che presenta la caratteristica di perdere ioni, quando è messo a contatto con la corrente elettrica. Lo strato centrale è compreso tra altri due strati costituiti da un film elettrocromico (elettrodo) e da uno strato preposto all'accumulo di elettroni (controelettrodo). I due strati esterni sono costituiti da materiali conduttori trasparenti, anche se lo strato per l'accumulo di elettroni e il conduttore trasparente possono essere incorporati in un unico strato.

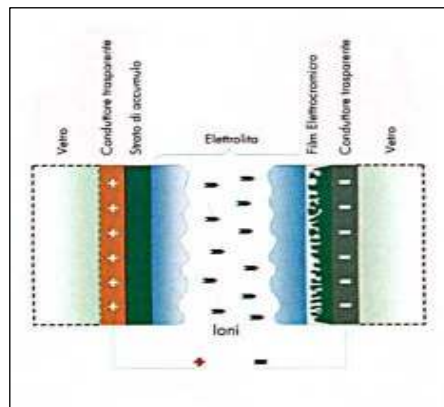


Figura 27. Schematizzazione di un dispositivo elettrocromico.

L'elettrocromismo è oggi oggetto di studi approfonditi che hanno già portato alla realizzazione di prodotti commerciali, ad esempio per l'industria delle costruzioni.

I dispositivi elettrocromici vengono utilizzati, per esempio, nella fabbricazione di "finestre intelligenti" per edifici, per auto o per accessori auto in grado di regolare il flusso di luce e di calore. I fattori che contribuiscono alla validità del dispositivo finale sono il contrasto ottico, il tempo di risposta e il numero di cicli di carica e scarica.

## *Organic Light Emitting Diode*

OLED è l'acronimo di Organic Light Emitting Diode ovvero diodo organico ad emissione di luce. Questa tecnologia permette di realizzare display a colori con la capacità di emettere luce propria: a differenza dei display a cristalli liquidi, i display OLED non richiedono componenti aggiuntivi per essere illuminati (i display a cristalli liquidi vengono illuminati da una fonte di luce esterna), ma producono luce propria; questo permette di realizzare display molto più sottili e addirittura pieghevoli e arrotolabili che richiedono minori quantità di energia per funzionare.

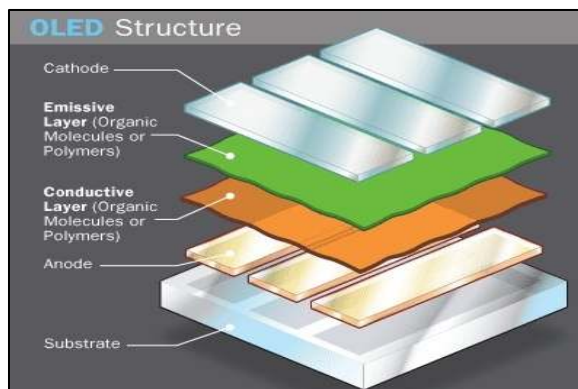
A causa della natura monopolare degli strati di materiale organico, i display OLED conducono corrente solo in una direzione, comportandosi quindi in modo analogo a un diodo; di qui il nome di O-LED, per similitudine coi LED. I LED sono uno speciale tipo di diodi a giunzione  $p-n$ , formati da un sottile strato di materiale semiconduttore drogato. Quando sono sottoposti ad una tensione diretta per ridurre la barriera di potenziale della giunzione, gli elettroni della banda di conduzione del semiconduttore si ricombinano con le lacune della banda di valenza rilasciando energia sufficiente da produrre fotoni. A causa dello spessore ridotto del chip (sottile piastrina di materiale semiconduttore su cui è presente un circuito elettronico) un ragionevole numero di questi fotoni può abbandonarlo ed essere emesso come luce. I LED sono formati da GaAs, GaP, GaAsP, SiC e GaInN. L'esatta scelta dei semiconduttori determina la lunghezza d'onda dell'emissione di picco dei fotoni, l'efficienza nella conversione elettro-ottica e quindi l'intensità luminosa in uscita.

I LED sono impiegati come elementi visualizzatori nella realizzazione di display, illuminazione, telecomandi a infrarossi, cartelloni a messaggio variabile, ecc... La forza commerciale di questi dispositivi si basa sulla loro potenzialità di ottenere elevata luminosità (quattro volte maggiore di quella delle lampade fluorescenti e a filamento di tungsteno), basso prezzo, elevata efficienza ed affidabilità inoltre essi non richiedono circuiti di alimentazione complessi.



**Figura 28.** Illustrazione di LED in commercio.

Gli OLED sono costituiti da materiale organico, in particolare da polimeri conduttori (in questo caso si può parlare più correttamente di PLED: polymer LED).



**Figura 29.** Struttura schematica di un OLED.

Normalmente, gli strati organici sono in grado di emettere solo luce bianca, ma, con opportuni drogaggi (di composti elettrofluorescenti) è possibile renderli in grado di emettere luce rossa, verde o blu: essendo questi i colori primari, è possibile combinarli per produrre tutti i colori dello spettro visibile. Gli OLED sono attualmente utilizzati per produrre schermi sottili che presentano grandi vantaggi tra i quali bassa tensione di alimentazione, ottimo contrasto e brillantezza dei colori.

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

Un dispositivo basato su polimeri conduttori è il transistor polimerico a effetto di campo (PFET).

I transistor ad effetto di campo sono dispositivi importanti nel settore dell'elettronica in quanto costituiscono, ad esempio, parte integrante dei chips per computer. Un FET è formato da uno strato semiconduttore su cui vengono depositati due elettrodi di cui uno dispensatore di elettroni (source) ed uno invece che richiama la carica (drain). Essi sono separati tra di loro e da un terzo elettrodo (gate) da uno strato dielettrico. Il FET diventa conduttore applicando una differenza di potenziale tra gli elettrodi source e drain attraverso il semiconduttore organico. Il terzo elettrodo, gate, permette, attraverso piccole variazioni di voltaggio, di controllare la concentrazione di cariche generate nel polimero. Nel dispositivo PFET gli elettrodi sono in polianilina, un polimero conduttore, mentre il canale conduttivo tra source e drain è costituito da un polimero semiconduttore, solitamente un poli(alchiltiofene).

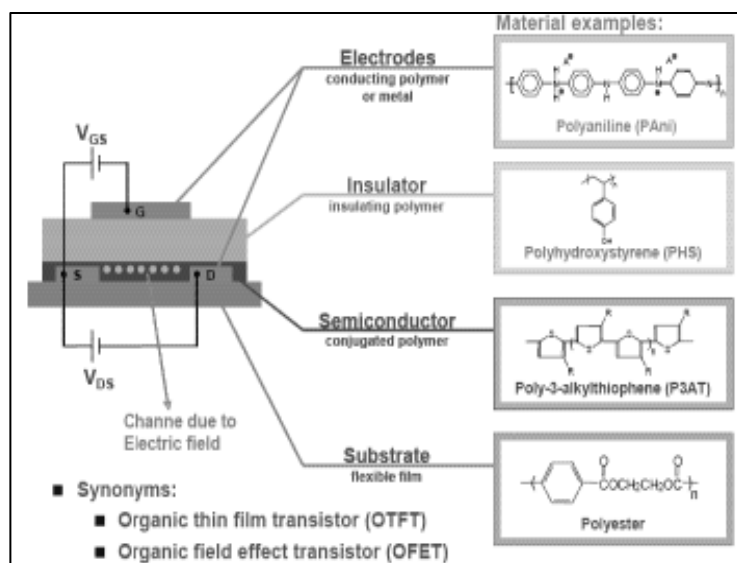


Figura 30. Schema di FET che utilizza polimeri organici (PFET).

### 3.5. Politiofeni<sup>[30]</sup>

Il presente lavoro di tesi riguarda i polimeri tiofenici, appartenenti alla classe dei polimeri coniugati e oggetto di numerosi studi per l'elevata conducibilità, il basso costo di sintesi, la resistenza al calore, l'assenza di tossicità e l'elevata stabilità.

#### 3.5.1 Caratteristiche generali

Il politiofene è un polieteroaromatico in cui gli anelli sono legati tra loro tramite le posizioni  $\alpha$ .

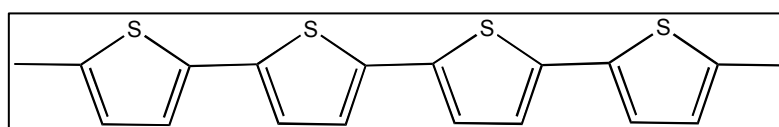


Figura 31. Politiofene.

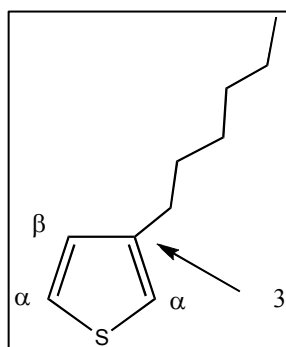
Dotato di un elevato potenziale di ionizzazione ( $E^\circ = 0.70 \text{ V}$ ), è stabile sia nella forma ridotta che in quella neutra. Allo stato neutro, è stabile fino a  $350^\circ\text{C}$  in aria e fino a  $900^\circ\text{C}$  in atmosfera inerte. Possiede elevata conducibilità ( $10\text{-}100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e stabilità.

A livello industriale, il monomero può essere sintetizzato a partire da butano, da alchini oppure può essere recuperato come sottoprodotto (presente in quantità variabile dall'1-3%) della distillazione del petrolio.

Dal punto di vista strutturale, i politiofeni hanno solitamente una struttura semicristallina: la presenza di zone amorfe è dovuta in parte all'elevata polidispersità, ovvero alla

presenza di catene polimeriche di lunghezza diversa che interferiscono con la regione cristallina andando a distruggerne l'organizzazione. Inoltre la presenza di ramificazioni laterali e di cross-linking durante la polimerizzazione provoca una rottura nella ripetitività delle catene polimeriche, impedendo la formazione di domini cristallini ordinati.

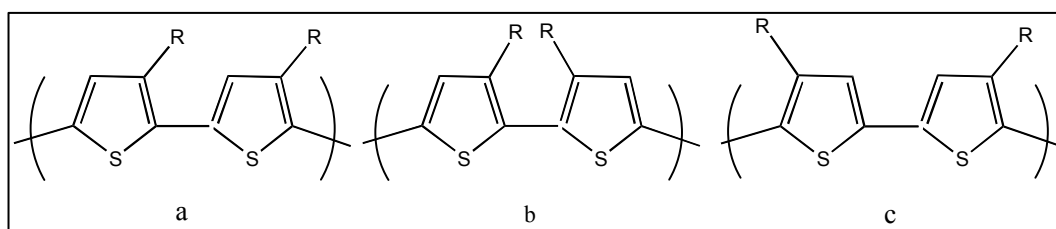
Il politiofene presenta però problemi di processabilità, è insolubile nei comuni solventi organici ed infusibile poiché, oltre una certa temperatura, si degrada prima di fondere: questo lo rende un materiale non lavorabile. Uno dei metodi più utilizzati per renderlo processabile è quello di funzionalizzarlo nella posizione 3 dell'anello tiofenico con catene alchiliche di lunghezza variabile. Questa procedura ha il vantaggio di produrre un polimero solubile (e quindi lavorabile) e di ridurre sia la presenza di concatenamenti errati tra gli anelli che l'elevato impaccamento tra le catene.



**Figura 32.** Struttura di 3-alkil-tiofene.

Con la presenza di catene laterali in posizione 3 sull'anello tiofenico, le due posizioni  $\alpha$  non sono più equivalenti ai fini della polimerizzazione, per cui si assiste alla formazione di tre diadi configurazionali:

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



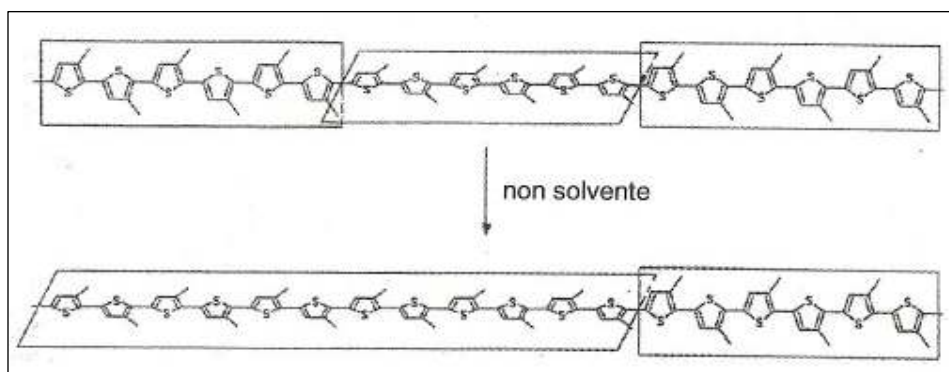
**Figura 33.** Diadi configurazionali possibili nei politiofeni 3-sostituiti: a) testa-coda; b) testa-testa; c) coda-coda. R=sostituente generico.

Gli accoppiamenti H-H e T-T non favoriscono la co-planarità del sistema poiché le catene

laterali, generando ingombro sterico, impediscono la libera rotazione attorno ai legami C-C, determinando la perdita di coniugazione che si riflette in una diminuzione delle proprietà elettriche del polimero. Se gli accoppiamenti sono solamente H-T si ottiene un maggiore ordine conformazionale, una maggiore planarità, un alto ordine a lungo raggio e quindi una elevata cristallinità <sup>[31]</sup>.

In base alla loro conformazione, presentano interessanti fenomeni sia allo stato solido che in soluzione. Questi fenomeni sono osservabili attraverso studi di solvatocromismo e termocromismo <sup>[32]</sup>.

Il solvatocromismo è un fenomeno che si osserva quando, ad una soluzione polimerica, viene aggiunto un non-solvente che desolvata la catena polimerica e la lascia libera di raggiungere conformazioni più ordinate e più planari, quindi a minore energia interna. È stato osservato che la struttura predominante, quando il polimero è disciolto in una miscela solvente/non-solvente o a basse temperature, è quella coplanare ordinata, mentre in presenza di un buon solvente o ad alte temperature la struttura predominante è quella disordinata.



**Figura 34.** Cambiamento di conformazione per effetto di un non-solvente.

Il termocromismo è una proprietà particolare di alcuni sistemi in grado di modificare il loro colore al variare della temperatura. Per questo tipo di materiali polimerici, ad un aumento di temperatura si osserva oltre che un cambiamento di colore, anche una transizione da una conformazione ordinata e planare ad una parzialmente ruotata, e quindi distorta, che porta un aumento del disordine e quindi una minore lunghezza media di coniugazione.

### **3.5.2. Metodi di polimerizzazione di tiofeni**

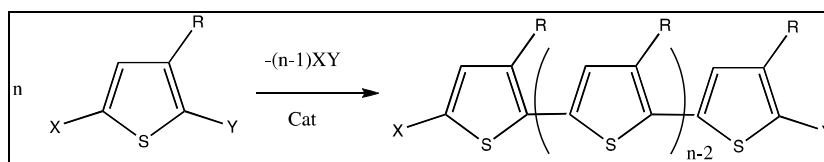
I politiofeni possono essere ottenuti a partire da monomeri o oligomeri tiofenici, sostituiti o meno con una catena laterale flessibile in posizione  $\beta$  e funzionalizzati opportunamente

nelle posizioni  $\alpha$ .

Le vie di sintesi, di seguito riportate, si suddividono in regiospecifiche e non-regiospecifiche.

### ***Sintesi regiospecifiche***

Attraverso le sintesi regiospecifiche è possibile ottenere polimeri regioregolari, strutturalmente omogenei e contenenti prevalentemente accoppiamenti di tipo H-T. La strategia comune prevede l'utilizzo di monomeri 3-alciltiofenici aventi in posizione 2 e 5 sostituenti diversi e capaci di essere coinvolti in una successiva polimerizzazione, opportunamente catalizzata, che consiste in una reazione di eliminazione incrociata del sostituito in posizione 2 e quello in posizione 5.



**Figura 35.** Schema generale di sintesi per polialciltiofeni regioregolari.

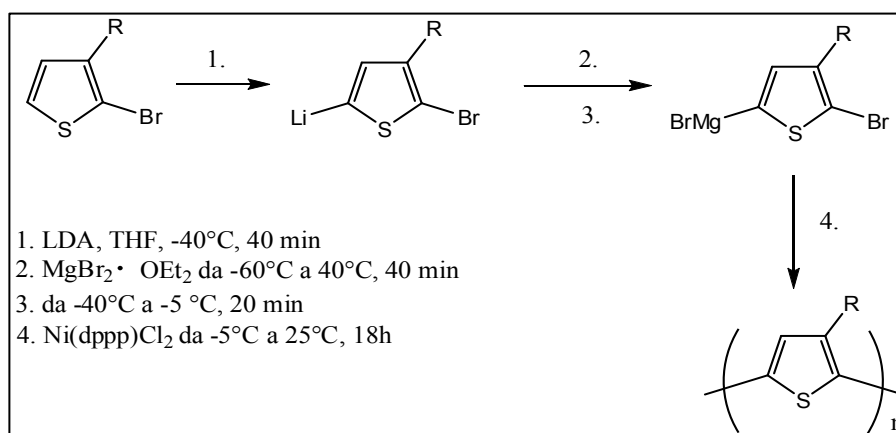
Gli svantaggi legati a questo tipo di polimerizzazioni sono molteplici poiché sono richieste procedure particolarmente lunghe e laboriose, prodotti ad elevata purezza, temperature di lavoro molto basse e rigorosamente controllate e la necessaria esclusione di aria e umidità.

### ***Metodo di McCollough***<sup>[33]</sup>

Si tratta della prima sintesi di poli-3-alciltiofeni regioregolari ideata da Mc Cullough nel 1992; essa consiste nella sintesi del monomero 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene che viene successivamente polimerizzato in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro, abbreviato come [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>].

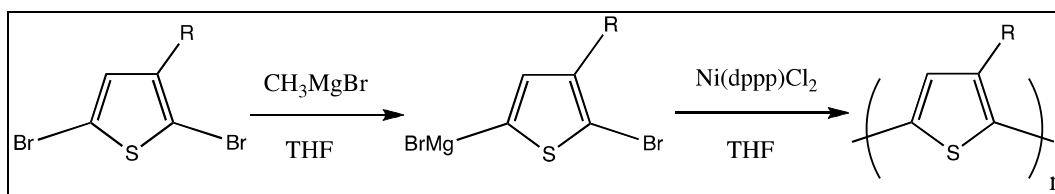
La sintesi consiste nella bromurazione di un 3-alciltiofene in posizione 2, in presenza di acido acetico. Si procede poi con l'introduzione di Li in posizione 5 utilizzando litio diisopropil amide (LDA), e successiva reazione con MgBr<sub>2</sub> per formare 2-bromo-3-alcil-5-bromomagnesiotiofene. A questo punto l'introduzione del catalizzatore porta, dopo un lungo tempo di reazione, alla formazione del polimero avente elevata regioregolarità H-T pari al 93-99%.

Tuttavia è necessario rispettare in maniera rigorosa tutte le condizioni di reazione per assicurare la purezza isomerica dei due intermedi organometallici ed ottenere effettivamente l'elevata regioregolarità del polimero.



**Figura 36.** Polimerizzazione secondo McCullough.

Recentemente, dallo stesso McCullough è stata proposta una strategia alternativa molto più semplice e veloce (**Figura 37**). Essa prevede la formazione del reattivo di Grignard in posizione 5, trattando un 2,5-dibromo-3-alciltiofene con metilmagnesiobromuro [ $\text{CH}_3\text{MgBr}$ ]. Questo metodo ha il vantaggio di ottenere il reattivo più pulito e in rese più elevate, inoltre non è necessario scendere a basse temperature e si ottiene un polimero altamente regioregolare.

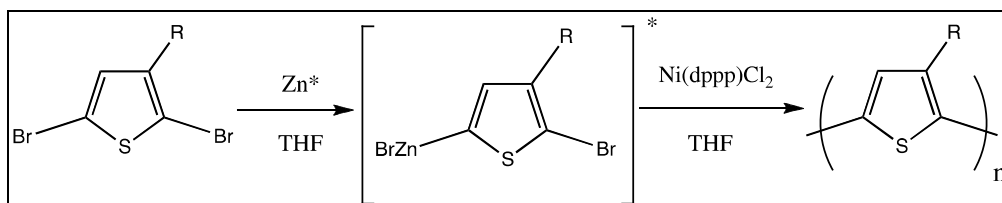


**Figura 37.** Nuova procedura di polimerizzazione secondo McCullough.

#### Metodo di Rieke-Chen <sup>[34]</sup>

Questa metodo si basa sulla sintesi del monomero 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene per reazione di 2,5-dibromo-3-alciltiofene con una forma altamente reattiva di Zinco nota come Zn di Rieke. Segue poi la polimerizzazione per aggiunta di quantità catalitiche di [1,2-bis(difenilfosfino)etano]Ni(II)dicloruro, abbreviato come [ $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ ].





**Figura 38.** Polimerizzazione secondo Rieke-Chen.

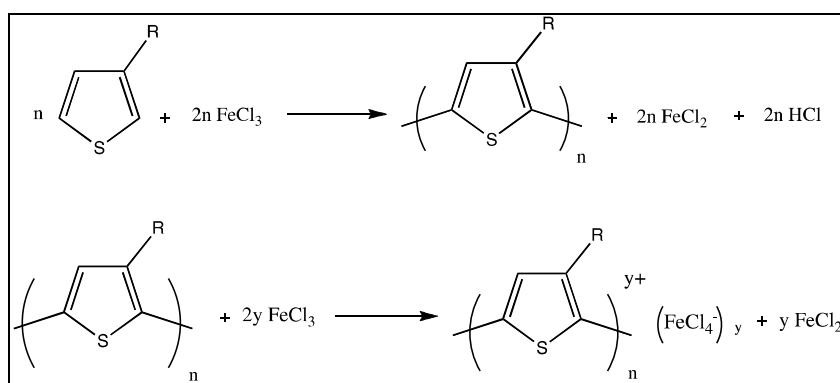
Il primo passaggio della sintesi non è mai completamente regiospecifico ( $\leq 90\%$ ) a causa della temperatura che gioca un ruolo importante e delle richieste steriche del sostituente alchilico. Tuttavia i polimeri ottenuti hanno buone rese e regiochimica molto simile a quella del metodo McCullough.

La regiospecificità di polimerizzazione può essere attribuita all'elevata selettività del catalizzatore  $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$  nel promuovere la reazione di cross-coupling (2,5') di ciascun isomero, piuttosto che quelle di homo-coupling tra i due isomeri. Infatti, cambiando il catalizzatore, si ottengono poli-3-althiofeni con una maggiore irregolarità configurazionale.

### ***Sintesi non-regiospecifiche***

#### *Sintesi ossidativa con il tricloruro ferrico ( $\text{FeCl}_3$ )* <sup>[35]</sup>

E' la reazione più utilizzata su scala industriale in quanto è un processo semplice e di basso costo: Il  $\text{FeCl}_3$  è economico, non è tossico e agisce sia da agente polimerizzante che da agente drogante.

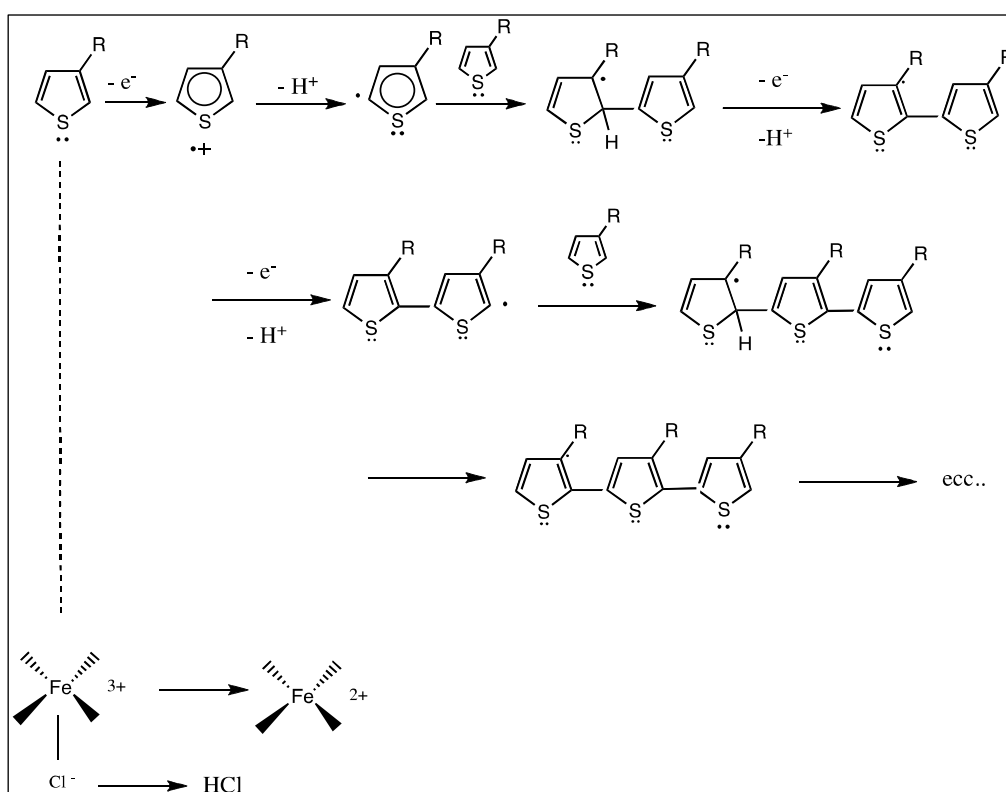


**Figura 39.** Polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ .

Si utilizzano solventi nei quali l'ossidante sia insolubile, come  $\text{CCl}_4$  o  $\text{CHCl}_3$ , in modo da mantenere attive le sue lacune di coordinazione (orbitali d) che gli conferiscono il carattere di acido di Lewis, permettendogli di coordinare il monomero tiofenico, tramite il doppietto elettronico libero sull'atomo di zolfo.

Si utilizza un eccesso di ossidante (4 volte le moli di monomero) poiché il  $\text{FeCl}_3$  viene consumato non solo per generare il polimero, ma anche per dare  $\text{HFeCl}_4$  per reazione con l' $\text{HCl}$  che si forma nel corso della reazione; è opportuno quindi lavorare sotto atmosfera inerte sia per allontanare l' $\text{HCl}$  che potrebbe degradare il prodotto desiderato, sia per evitare l'interferenza dell'ossigeno con il meccanismo di polimerizzazione.

Il meccanismo di reazione (**Figura 40**) prevede la formazione del radical catione tiofenico che, evolvendo a 5-tienilradicale, si accoppia con un'altra molecola di monomero nella posizione a maggiore densità elettronica. La successiva aromatizzazione per la perdita di un protone e l'ulteriore ossidazione porta alla formazione del dimero. Quest'ultimo viene nuovamente ossidato e il ciclo riprende consentendo la crescita della macromolecola.

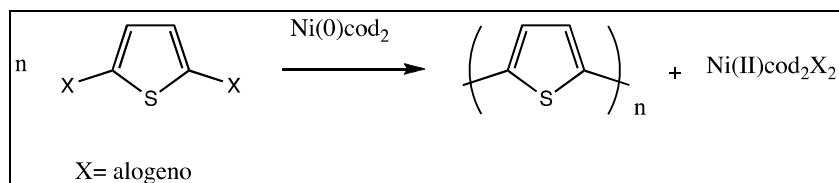


**Figura 40.** Meccanismo di polimerizzazione ossidativa.

Questa tecnica è particolarmente semplice e conveniente, fornisce il prodotto nella sua forma drogata, garantisce buone rese e pesi molecolari elevati. È una sintesi regioselettiva (non regiospecifica) con regioregolarità di concatenamento H-T pari al 70-80%.

### *Sintesi dealogenativa*

La sintesi dealogenativa consiste in una policondensazione che utilizza complessi di Ni(0) come agenti dealogenanti. Come si può osservare nello schema riportato, partendo da un 2,5-dialogeno tiofene si può ottenere facilmente il polimero con buone rese e pesi molecolari abbastanza elevati. Nel caso in cui il monomero sia  $\beta$ -sostituito la struttura polimerica che si ottiene è regiorandom.

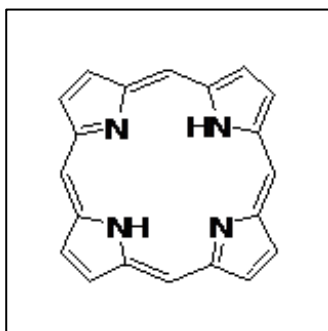


**Figura 41.** Sintesi dealogenativa.

## 4. Le porfirine

### 4.1 Introduzione <sup>[36]</sup>

La **porfirina**, dal greco *porphyrá* (porpora), è un macrociclo costituito da 4 subunità di pirrolo legate tra loro da ponti metinici (-CH=) posti in posizione  $\alpha$  rispetto all'atomo di azoto dell'eterociclo (**Figura 42**). Possedendo un totale di 22 elettroni  $\pi$  delocalizzati, 18 dei quali coinvolti in legami coniugati, la porfirina rappresenta un composto eterociclico aromatico.



**Figura 42.** Porphirina

Grazie alla loro capacità di coordinare metalli (i più comuni sono ferro, magnesio, zinco, rame, nichel e cobalto) i derivati porfirinici, detti comunemente **porfirine**, sono molto importanti dal punto di vista biologico, in quanto prodotti da quasi tutti gli organismi viventi e poiché rivestono importanti ruoli in processi fisiologici quali ad esempio la respirazione e la fotosintesi.

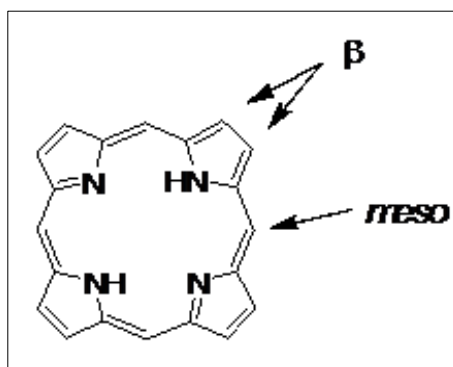
Nell'emoglobina si trova una porfirina, detta gruppo eme, che complessando il ferro, permette poi di legare in modo reversibile l'ossigeno, sia in forma molecolare che sottoforma di altri composti (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ecc.), e renderlo quindi disponibile a livello dei vari distretti cellulari. Dalla riduzione di una subunità di pirrolo a pirrolina, invece, si ottiene la clorina, il sistema porfirinico che lega il magnesio e che costituisce il pigmento fotosensibile presente nella clorofilla.

Oltre alla possibilità di coordinare i metalli, le porfirine risultano molto interessanti anche grazie ad altre proprietà chimiche che le rendono utilizzabili in un sempre più ampio campo di applicazioni che comprende il loro uso come pigmenti, sensori, nanomateriali e in ottica non lineare (NLO).

## 4.2 Proprietà

Le principali proprietà che rendono questa classe di molecole così importanti sono:

- ♦ *Presenza di una forte banda di assorbimento a circa 418 nm* (Soret Band: assorbimento molto forte nella regione blu-violetto dello spettro di assorbimento ottico di una proteina eme). Utilizzando cromofori aventi massimo di assorbimento al di sotto dei 300 nm, si generano solitamente sovrapposizione delle bande di assorbimento con quelle di substrati. L'utilizzo di cromofori aventi assorbimento spostato verso il rosso è di notevole interesse applicativo.
- ♦ *Elevato coefficiente di estinzione molare ( $\epsilon$ ) della Soret band* (circa 440000 per tetraarilporfirine). L'intenso assorbimento delle porfirine consente il loro utilizzo come probe per aumentare la sensibilità di analisi ed efficacia dei devices costruiti con materiali porfirinici.
- ♦ *Versatile modificazione di gruppi sostituenti*. Le porfirine possiedono distinti siti di funzionalizzazione: posizione meso, posizione  $\beta$  e gli azoti all'interno dell'anello (**Figura 43**). Variando la struttura chimica dei sostituenti e la loro posizione, è possibile quindi modulare facilmente le proprietà delle porfirine, tra cui la loro solubilità .



**Figura 43.** Posizioni  $\beta$  e meso.

- ♦ *Facile coordinazione di metalli all'interno dell'anello*. Come largamente riportato in letteratura, le porfirine coordinano facilmente metalli come zinco, rame e ferro. Le metalloporfirine così ottenute hanno suscitato l'interesse della comunità scientifica in quanto utilizzabili in applicazioni tecnologiche come, ad esempio, scambiatori di ioni o ionofori. Inoltre, utilizzando l'acidità di Lewis del metallo complessato, è stato dimostrato che possono essere utilizzate per lo stereoriconoscimento molecolare di sostanze aventi funzionalità basiche quali OH, NH<sub>2</sub>, COO<sup>-</sup>.

### 4.3 Spettri UV-vis di porfirine e metalloporfirine

Generalmente i derivati porfirinici non coordinanti metalli possiedono quattro bande di assorbimento (Q bands), responsabili del caratteristico colore rosso-viola, nella regione del visibile tra i 500 ed i 700 nm ( $\epsilon > 10^4$ ). Inoltre possiedono una stretta ed intensa banda di assorbimento (B band), anche detta *Soret band*, intorno ai 400 nm nella regione del vicino UV ( $\epsilon > 10^5$ ) (Figura 44).

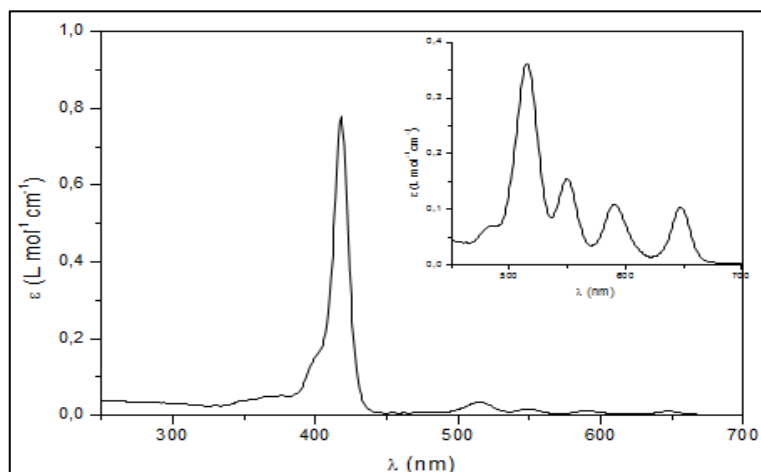


Figura 44. Spettro UV-vis di 5,10,15,20-tetrafenilporfirina.

Sono inoltre presenti bande (N, L, M bands) nelle regioni dell'UV, che generalmente risultano essere poco intense. La *Soret band* risulta essere particolarmente sensibile alla presenza di gruppi sostituenti, ad esempio, per la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina essa cade a 419 nm, mentre per la 2,3,7,8,12,13,17,18-ottaetilporfirina cade a 400 nm<sup>[37]</sup>.

Con la formazione di metalloporfirine, le quattro bande Q collassano essenzialmente in due bande a causa dell'aumentata simmetria (D<sub>4h</sub>), mentre la *Soret Band* risulta sostanzialmente invariata.

### 4.4 Sviluppi e applicazioni di derivati polimerici porfirinici

#### *Stereoriconoscimento molecolare*

Esistono numerose pubblicazioni riguardanti l'interazione di derivati porfirinici a basso peso molecolare con molecole chirali.

In particolare, per famiglie di molecole di notevole interesse farmaceutico quali acidi carbossilici, carboidrati ed amminoacidi, potrebbe essere molto importante ottenere substrati polimerici filmabili utilizzabili direttamente *on line* in fase di produzione e di

controllo qualità come sensori di chiralità e quindi purezza degli analiti.

#### *Probe in analisi conformazionali di nuovi polimeri*

Le proprietà spettroscopiche di derivati porfirinici quali l'assorbimento a 418 nm<sup>[38]</sup> con elevato coefficiente di estinzione molare, la versatile modificazione dei gruppi sostituenti e la facile coordinazione di metalli rendono i derivati porfirinici interessanti *probe* per misure di dicroismo circolare. Infatti, la presenza di gruppi chirali otticamente attivi interposti tra il cromoforo porfirinico e la catena principale in ciascuna unità ripetente di omopolimeri, attribuisce a questi materiali anche le proprietà tipiche dei sistemi chirali, quali attività ottica e assorbimento di luce circolarmente polarizzata. Risulta quindi interessante la valutazione di chiralità supramolecolare mediante spettroscopia CD di tali sistemi al fine di ottenere informazioni, ad esempio, sul tipo di interazione tra i cromofori, sulla loro disposizione nello spazio e nel tipo di aggregazione supramolecolare che possono dare luogo

#### *Sensori di Ioni*

Un grande numero di cationi è in grado di inserirsi all'interno dell'anello porfirinico e questa proprietà fa sì che i materiali polimerici porfirinici possano essere utilizzati nel campo della determinazione di cationi e della produzione di resine a scambio cationico.

#### *Elettrodi a membrana*

Esistono già sistemi polimerici contenenti porfirine utilizzati per la formazione di elettrodi a membrana o film polimerici agenti da sensori ottici.

#### *Polimeri porfirinici in campo farmacologico*

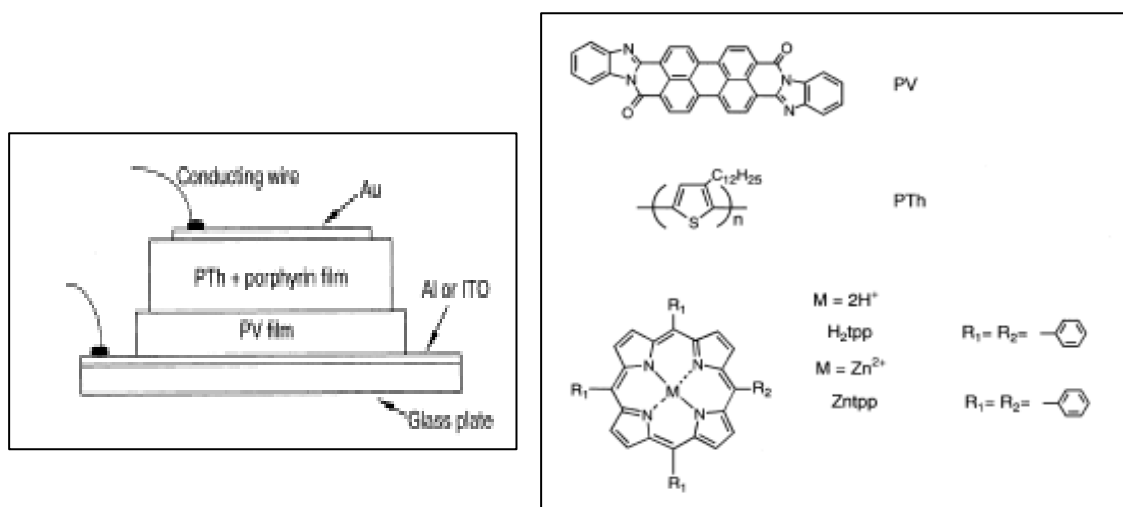
Negli ultimi decenni, porfirine e derivati porfirinici a basso peso molecolare hanno ricevuto particolare attenzione per le loro notevoli implicazioni in processi che avvengono in sistemi biologici quali, ad esempio, l'interazione con acidi nucleici (DNA, RNA) e proteine.

Diverse ricerche sono state indirizzate sull'applicabilità delle porfirine come *markers* biologici, e sullo studio del loro stato di aggregazione da cui è generato il loro meccanismo d'azione come principio attivo in varie tipologie di malattie. Porfirine e loro derivati sono stati, inoltre, utilizzati come agenti fototerapeutici, radioattivi e borurati per

la cattura di neutroni, in vari stadi di sviluppo clinico o preclinico e in differenti campi medici.

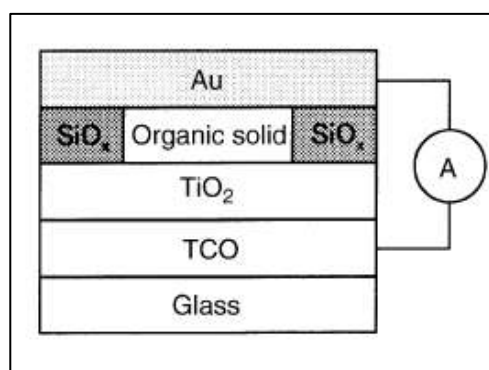
#### 4.5 Porfirina e polimeri conduttori

In letteratura sono riportati diversi esempi di studi su morfologie di celle solari contenenti la porfirina nella blend. E' stata studiata<sup>[39]</sup> una cella solare con un'efficienza di conversione pari al 2.9% in condizioni standard, costituita da una blend di politiofene/tetrafenilporfirina (TPP) ed un derivato del perilene tetracarbossilico come accettore di elettroni (**Figura 45**).



**Figura 45.** Morfologia della cella

Oltre a celle prettamente organiche, sono state studiate anche coppie di film organici ed inorganici. Un esempio<sup>[40]</sup> è lo studio tra blend porfirina/politiofene ed un'eterogiunzione *p-n* TiO<sub>2</sub> (**Figura 46**). La porfirina svolge la funzione di colorante oltre a favorire la separazione lacuna-elettrone.



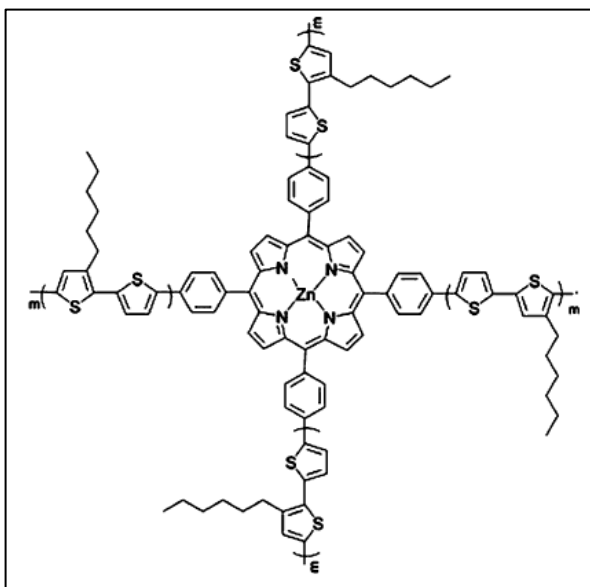
**Figura 46.** Morfologia della cella.

Le rese di conversione ottenute sono 0.11% utilizzando la porfirina tal quale e 0.26% con



la porfirina complessata con Zinco.

Sono stati anche studiati diversi derivati porfirinici, come ad esempio polimeri porfirina-politiofene ‘star shaped’ ovvero a forma di stella contenenti quattro rami politiofenici ad occupare le posizioni *meso* della porfirina <sup>[41]</sup>, o di tiofeni fusi legati alla porfirina in grado di favorire la planarità del sistema e, di conseguenza, promuovere un elevato ordine di coniugazione e la formazione di strutture  $\pi$ -stacked <sup>[42]</sup>.



**Figura 47.** Politiofene a stella con porfirina centrale.

Il sistema a stella ha mostrato conversione di potenza del 3.91%.

## **Bibliografia**

- [1] <http://www.solarbuzz.com/>.
- [2] Michael Gratzel, *Account of chemicals research*, 2009, **3**.
- [3] H.J. Arnikaar, *Essential of Nuclear chemistry*, New Age International Publishers.
- [4] C. Rubbia, *Neutrons in a highly diffusive medium: A New Propulsion Tool for Deep in Space Exploration?*, CERN seminar, 1998.
- [5] N. Armaroli, V. Balzani, *‘Energia per l’astronave terra’*, Zanichelli, 2008.
- [6] G. Santoprete, *‘Energia ambiente. Opzioni possibili per una popolazione in continua crescita’*, ETS, 2009.
- [7] Frank Rosillo-Calle, *Biomasse. Manuale per un uso sostenibile*, Franco Muzzio editore.
- [8] *The future of Geothermal Energy, Impact of enhanced geothermal System on the United State in the 21st Century*, MIT.
- [9] *Il geotermico diventa sempre più competitivo*, I Ecosportello, anno 4, n. 16, 3-9-2008.
- [10] *Solar Photovoltaics: Fundamentals Technologies And Applications*, Chetan Singh Solanki, PHI.
- [11] Tom Markvart, Luis Castafier, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, Elsevier science, 2003.
- [12] Gopal Nath Tiwari, Swapnil Dubey, *"Fundamentals of Photovoltaic Modules and their Applications"*, Royal Society of Chemistry, 2010.
- [13] Pagliaro, Palmisano, Ciriminna, *“Il nuovo fotovoltaico-Dal film sottile alle celle a colorante”*, Dario Floccovio Editore, 2008.
- [14] Antonio Luque, Steven Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, |2000.
- [15] T. M. Clarke. J. R. Durrant, *“Charge Photogeneration in Organic Solar Cells”*, American Chemical Society, August 5, 2009.
- [16] R. Po, R. Fusco, L. Meda, F. Ferrazza, *“Le celle fotovoltaiche polimeriche AIM Magazine*, 2007.
- [17] McGehee D.G., Topinka M. A., *Nature Mater.*, 2006, **5**, 675-676.
- [18] Nelson J., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2002, **6**, 87-95.
- [19] Halls J.J.M. et al., *Nature*, 1995, **376**, 498-500.
- [20] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 1924-1945.

- [21] Yu G. et al., *Science* 1995, **270**, 1789-179.
- [22] Siddharth Seth, Prasanthi Relangi, Kanupriya Bhardwaj, Sakshi Arora, Anirudh Dhurka, *Multyjunction OPV Multi-junction Organic PV Cells (MJOPV MSE302) SOLAR CELLS PROJECT*, SPRING 2009.
- [23] N.V.Yastrebova, *High-efficiency multi-junction solar cells: current status and future potential* 2007.
- [24] W. Shockley and Hans J. Queisser, *Journal of Applied Physics*, 1961, **32**, 510-519.
- [25] A. Tinarelli , “*Studi per la fabbricazione di un prototipo di cella fotovoltaica polimerica*”, Tesi di Laurea Specialistica, 2009.
- [26] A. Di Terje A. Skotheim and John R. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, CRC Press, US, 2007.
- [27] A. Bolognesi, M. Catellani, *Bollettino AIM*, 1995, **77**, 11-64.
- [28] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund & W. R. Salaneck, *Nature*, 1999, **397**,121-128.
- [29] J. M. G. Cowie, CRC Press, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd Edition, US, 1991.
- [30] I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, *Handbook of thiophene-based materials*, Wiley, Chichester (K), 2009.
- [31] J. Roncali, *Chem. Review*, 1992, **92**, 711-738.
- [32] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Journ. Molec. Structure*, 2000, **521**, 285.
- [33] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman M., D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 904.
- [34] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10087.
- [35] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer*, 1996, **37**, 5017 e riferimenti annessi.
- [36] Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., *Eds. Yhe Porphyrin Handbook; Academic Press: San Diego*, **2000**, 2004.
- [37] Leroy J., Bandon A., Toupet L., Rolando C., *Chem. Euro. J.*, 1997, **3**, 1980.
- [38] Bucler J. W., Dalphin D., *editor: Porphyrins*, 1978, **1**, 414.
- [39] Kohshin Takahashia, Ikuo Nakajimaa, Kiyooki Imotoa, Takahiro Yamaguchia, Teruhisa Komuraa, Kazuhiko Muratab, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2003, **76**, 115–124.

- [40] Kohshin Takahashi, Youhei Takano, Takahiro Yamaguchi, Jun-ichi Nakamura, Chiho Yokoe, Kazuhiko Murata, *Synthetic Metals*, 2005, **155**, 51–55.
- [41] Yijiang Liu, Xia Guo, Na Xiang, Bin Zhao, Hui Huang, Hui Li, Ping Shen, Songting Tan, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1140-1146.
- [42] Xuebin Huang, Chunli Zhu, Shiming Zhang, Weiwei Li, Yunlong Guo, Xiaowei Zhan, Yunqi Liu, Zhishan Bo, *Macromolecules* 2008, **41**, 6895-6902.

## **Risultati e Discussione**



## 1. Scopo dell'elaborato

Negli ultimi anni sono stati effettuati diversi studi per l'applicazione dei polimeri solubili  $\pi$ -coniugati nel campo dei dispositivi fotovoltaici grazie alla possibilità di sfruttare sia le loro proprietà come materiali elettron-donatori, che le loro caratteristiche peculiari quali leggerezza, flessibilità, basso costo e basso impatto ambientale. In particolare i politiofeni, essendo dei classici ed eccellenti polimeri conduttori, hanno attirato l'attenzione come materiali per la progettazione di celle solari polimeriche e la loro efficienza di conversione energetica è stata significativamente migliorata fino a raggiungere valori oltre al 6% (valori ottenuti con l'utilizzo di poli[3-esiltiofene]).<sup>[1]</sup>

Con lo scopo di migliorare ulteriormente le performances di questi sistemi, si stanno compiendo numerosi sforzi per progettare e sintetizzare polimeri conduttori con un ampio range di assorbimento e migliori proprietà di trasporto di carica, modificandoli con altri composti. In letteratura, a questo proposito, sono riportati studi su morfologie di celle solari contenenti la porfirina nella blend.

Le porfirine sono sostanze fotosensibilizzanti perché utilizzano l'energia solare, svolgendo un ruolo importante nella fotosintesi delle piante. Pertanto, basandosi sulla loro naturale abilità nel catturare la luce, le porfirine e i loro derivati sono stati studiati come materiali fotovoltaici in quanto possiedono una vasta struttura  $\pi$ -coniugata, buone proprietà elettriche ed una buona stabilità termica e fotochimica.<sup>[2]</sup>

Sono stati così studiati nuovi derivati porfirina-politiofene i quali mostrano un ampio range di assorbimento nella regione che va da 350 a 650 nm. In particolare, è stato osservato che introducendo unità tiofeniche nelle posizioni *meso* della porfirina, si verifica un aumento dell'intensità di assorbimento nella regione tra 450 e 650 nm.<sup>[1]</sup>

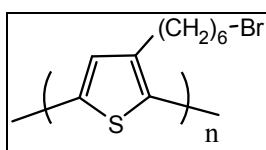
I motivi di tale aumento sono dovuti al fatto che la porfirina isolata (5,10,15,20-tetrafenilporfirina [TPP], che è il derivato maggiormente utilizzato), presenta un massimo di assorbimento intorno a 400 nm e la banda relativa a tale massimo è molto intensa e molto stretta; ciò risulta essere un fattore limitante per le performances delle celle in quanto il range di assorbimento della luce nella zona dell'UV-Vis è limitato. Introducendo nella porfirina un sostituito politiofenico, che presenta il massimo di assorbimento attorno a 500 nm, si osserva sia un aumento dell'ampiezza della banda di assorbimento che uno shift batocromico, fattori che favoriscono maggiormente l'assorbimento della radiazione luminosa.<sup>[3]</sup>

Per quanto riguarda il trasporto di carica, attraverso caratterizzazioni elettrochimiche ed ottiche di film di polimero-porfirina, è stata osservata una sovrapposizione delle proprietà elettroniche dei due sistemi  $\pi$ . Inoltre, studi spettroelettrochimici e misure di conducibilità hanno fornito informazioni riguardo al meccanismo di trasporto delle cariche: oltre al trasporto di carica attraverso le bande polaroniche e bipolaroniche della matrice politiofenica, gioca un ruolo importante nel meccanismo di conduzione l'hopping elettronico tra i centri redox della porfirina.<sup>[4]</sup>

Il sistema è estremamente veloce ed efficiente, come si può riscontrare osservando il comportamento della porfirina e del polimero conduttore, miscelati insieme ad un agente elettrone-accettore e ad un agente filmante, per formare lo strato fotoattivo (blend) della cella fotovoltaica. La molecola di porfirina fotoeccitata è un'efficace donatrice di lacune verso il polimero elettrone-donatore e gli elettroni prodotti dalla molecola di porfirina vengono rapidamente trasferiti alla molecola elettrone-accettrice (solitamente Fullerene o PCBM), attraverso il processo di hopping.<sup>[5]</sup>

In questo contesto, il presente lavoro di tesi di laurea magistrale si è proposto di sintetizzare composti polimerici basati su un derivato del 3-esiltiofene e sulla porfirina per preparare materiali da utilizzare nelle celle fotovoltaiche.

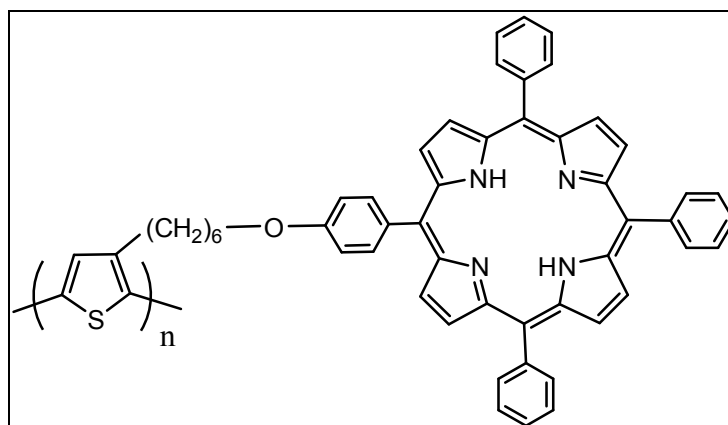
Politiofeni con queste caratteristiche sono stati sintetizzati a partire da un monomero  $\omega$ -bromoalchiltiofenico, il 3-(6-bromoesil)tiofene (**T6Br**), dal quale è stato ottenuto il corrispondente derivato polimerico poli[3-(6-bromoesil)]tiofene (**PT6Br**). Esso è stato preparato con un metodo non regiospecifico, utilizzando la comune tecnica di polimerizzazione ossidativa in presenza di  $\text{FeCl}_3$ .



**Figura 48.** PT6Br.

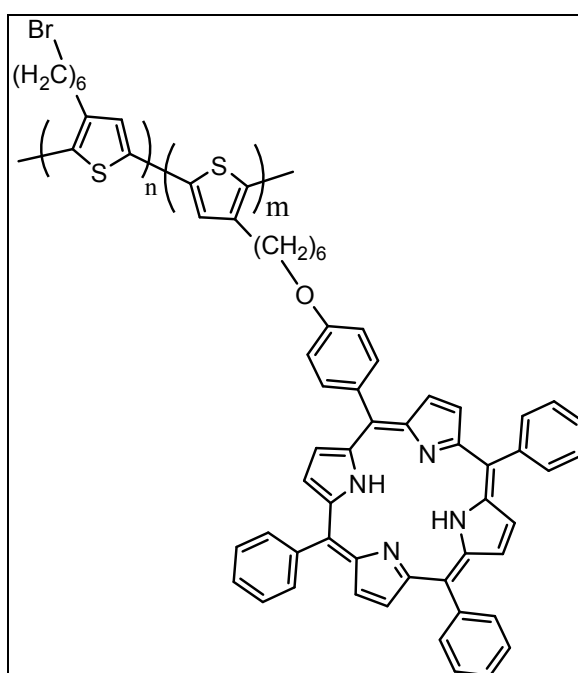
Il monomero T6Br è stato funzionalizzato con idrossifenil porfirina (**TPPOH**) per dare il 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene (**T6TPP**). Poiché la polimerizzazione diretta di questo monomero non si è mostrata una via percorribile, a causa dell'elevato ingombro del sostituente presente sulla catena macromolecolare, è stata effettuata l'eterificazione sul polimero bromurato PT6Br per ottenere il poli[3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene] (**PT6TPP**).





**Figura 49.** PT6TPP.

Contemporaneamente è stato sintetizzato il copolimero poli[(3-(6-bromoetil)tiofene)-*co*-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] (**P(T6Br-*co*-T6TPP)**) allo scopo di valutare l'effetto del diverso grado di sostituzione della catena polimerica sulle proprietà del polimero. Anch'esso è stato preparato con un metodo non regiospecifico, utilizzando la tecnica di polimerizzazione ossidativa in presenza di  $\text{FeCl}_3$ .



**Figura 50.** P(T6Br-*co*-T6TPP).

I prodotti sintetizzati sono stati caratterizzati mediante le comuni tecniche spettroscopiche (FTIR, NMR, UV-vis) e ne sono state determinate le proprietà termiche. I pesi molecolari medi e le relative distribuzioni sono stati determinati mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC).

Infine, con P(T6Br-*co*-T6TPP) e PT6Br sono state effettuate prove preliminari di

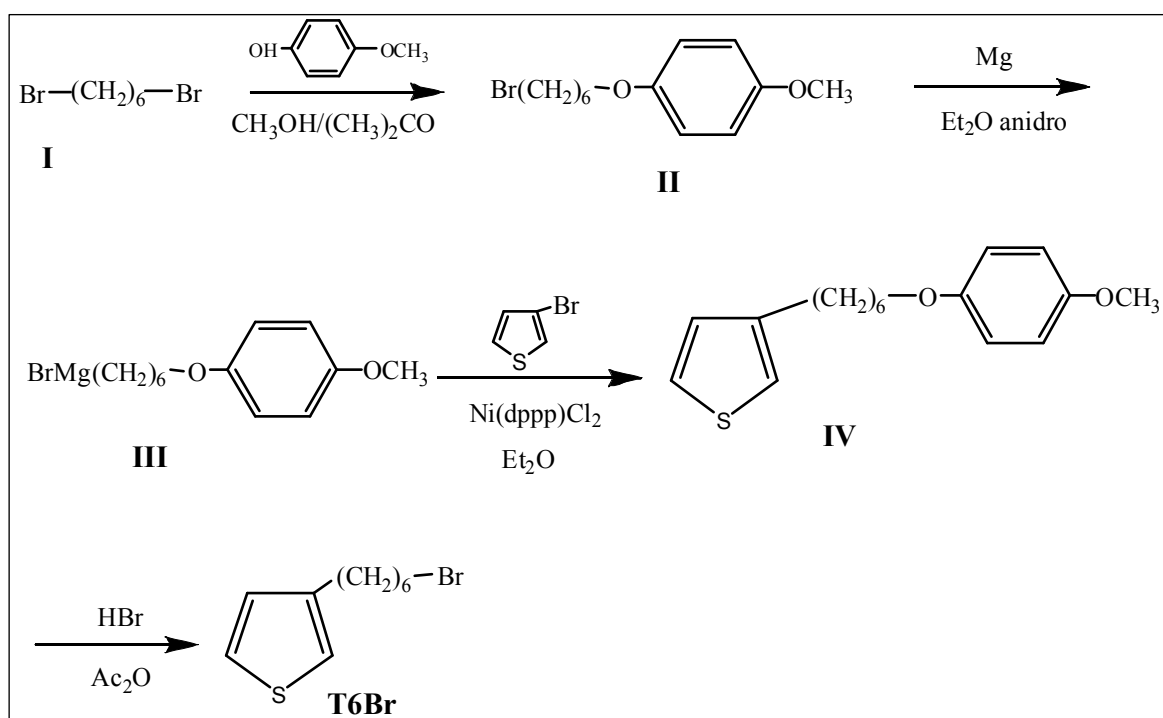
preparazione e caratterizzazione di dispositivi per valutare la possibilità di un loro utilizzo come materiali per celle fotovoltaiche.

## 2. Preparazione dei monomeri

### 2.1 Sintesi di T6Br

Lo schema riportato in **Figura 51** mostra la via seguita per la sintesi del composto chiave per ottenere i prodotti di interesse e cioè il 3-(6-bromoetil)tiofene (T6Br).

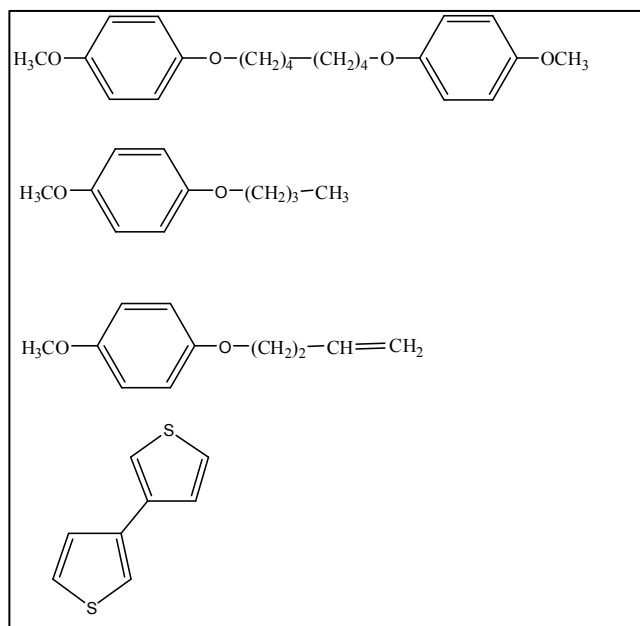
Questo intermedio può essere facilmente trasformato in ulteriori derivati variamente funzionalizzati grazie alla presenza, sulla catena alchilica laterale, di un atomo di bromo, che è un buon gruppo uscente.



**Figura 51.** Sintesi del monomero T6Br.

Come si può osservare, la sintesi a partire dal derivato 1,6-dibromoesano (**I**) commerciale prevede l'introduzione, al posto di uno dei due atomi di bromo, di un gruppo *p*-metossifenossilico che funge da protettore. Essendo possibile la sostituzione di ambedue gli atomi di alogeno, si rende necessario lavorare in eccesso di dibromoalcano (rapporto molare 2:1) nel quale viene sgocciolata lentamente la soluzione di fenato potassico. La purificazione del composto 1-bromo-6-(*p*-metossifenossi)esano (**II**) richiede la completa eliminazione di **I** che negli step successivi genererebbe prima il bis-reattivo di Grignard e quindi reazioni collaterali non gradite. La protezione, da parte del fenato, è necessaria per poter effettuare successivamente sia la formazione del reattivo di Grignard **III** che la reazione di coupling con 3-bromotiofene per dare il derivato **IV**, catalizzata da [1,3-bis-

(difenilfosfino)propanodichloro]Nichel(II) (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) mantenendo, allo stesso tempo, la possibilità di ripristinare l'alogeno al termine della catena laterale. Entrambe le reazioni avvengono in condizioni blande, utilizzando etere etilico anidro come solvente. Anche se il catalizzatore utilizzato è uno dei più efficaci nelle reazioni di coupling eterolitico <sup>[6]</sup>, possono essere tuttavia rinvenuti alcuni sottoprodotti, qui di seguito riportati:



Questi vengono generati:

- per reazione del reattivo di Grignard **III** con **II**,
- da **III** che subisce riduzione ad alcano da parte dell'acqua durante la fase finale di spegnimento della reazione,
- dalla reazione di deidroalogenazione su **II**,
- dal coupling del 3-bromotiofene con se stesso.

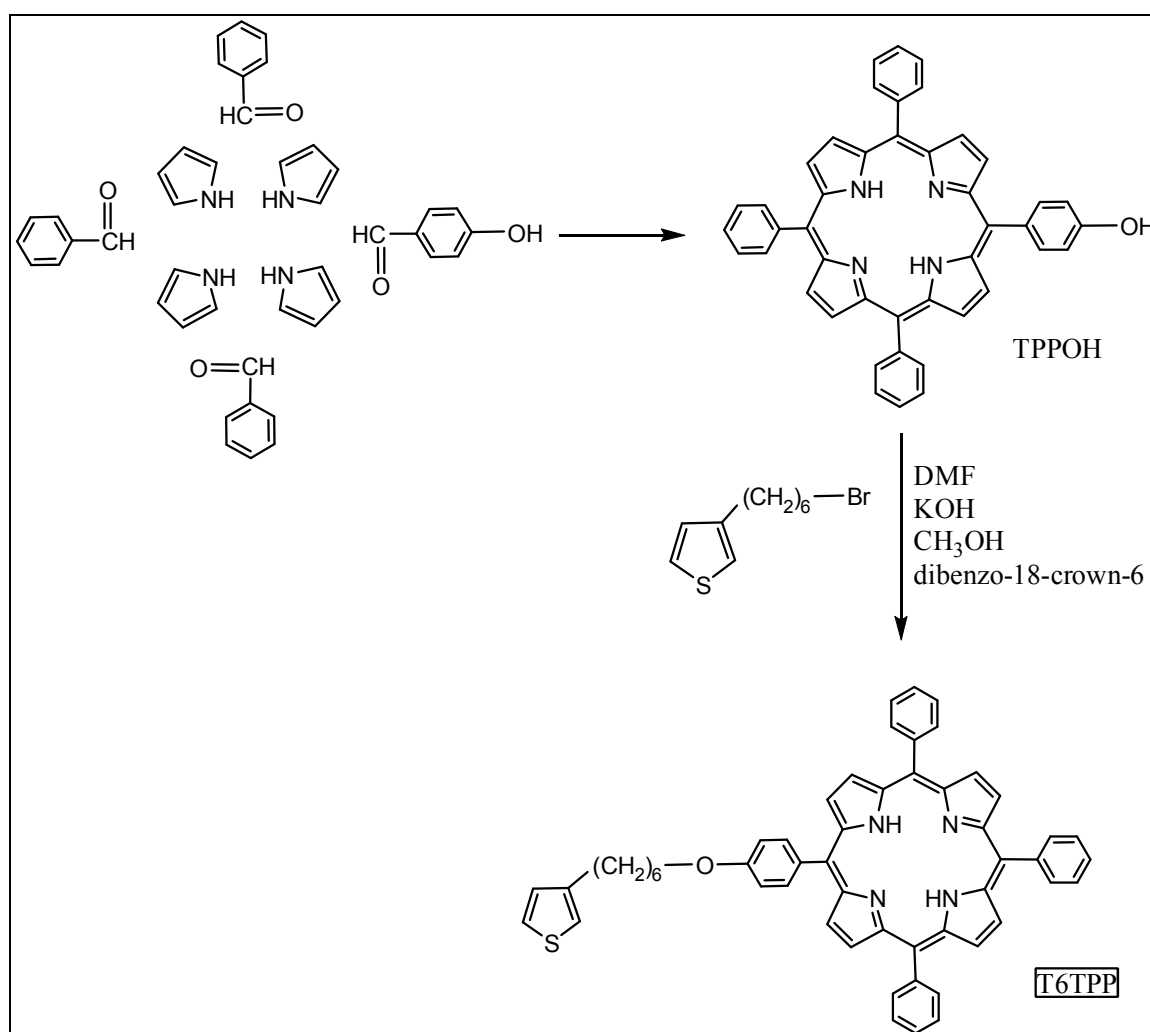
La fase successiva, necessaria per ottenere il prodotto desiderato T6Br, è quella di deprotezione che, a differenza delle precedenti, richiede condizioni di reazione energiche mediante l'utilizzo di acidi alogenidrici (nel nostro caso HBr). E' necessario l'uso di anidride acetica per eliminare dall'ambiente di reazione l'acqua che potrebbe competere con il bromo nella reazione di sostituzione.

Il prodotto è stato ottenuto con una resa pari al 73%.

## 2.2 Sintesi di T6TPP

Il monomero tiofenico contenente porfirina è stato ottenuto funzionalizzando T6Br con 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH) (**Figura 52**), ottenuta per condensazione di quattro unità di pirrolo con tre di benzaldeide ed una di 4-idrossibenaldeide.

Durante questa procedura si ottengono inoltre 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP) e il derivato ossidrilico disostituito, sottoprodotti che abbassano notevolmente la resa al 2.5%.



**Figura 52.** Sintesi di T6TPP.

Il coupling tra il derivato porfirinico TPPOH e il monomero tiofenico T6Br, effettuato tramite l'eterificazione di Williamson, ha dato il monomero tiofenico T6TPP.

L'eterificazione è stata condotta sciogliendo il TPPOH in DMF ed aggiungendo una

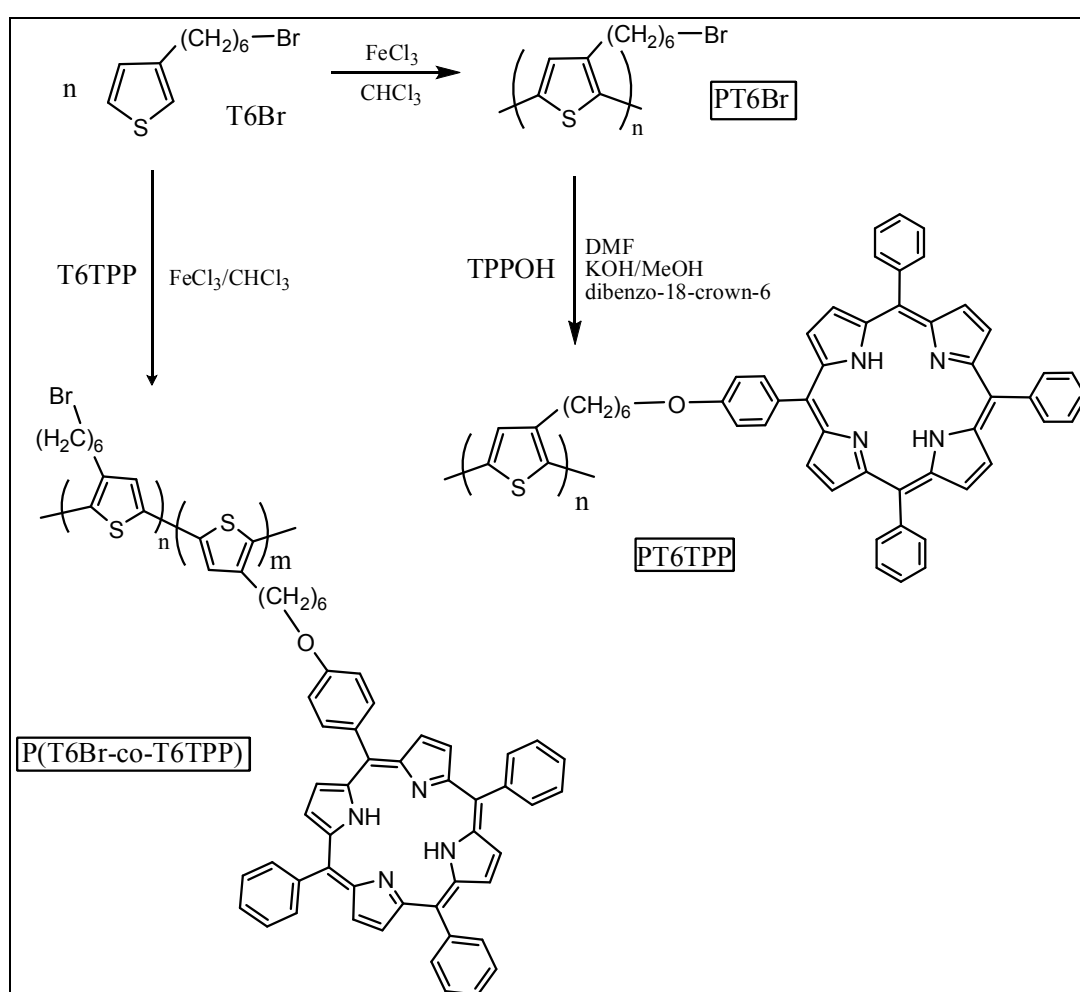
soluzione di KOH, CH<sub>3</sub>OH ed etere corona in grado di provocare la deprotonazione della porfirina fenolica: questo fenomeno è osservabile dal cambiamento di colore della soluzione da viola a verde. Per fare avvenire il coupling, a questa soluzione è stato poi aggiunto goccia a goccia T6Br sciolto in DMF.

Il monomero tiofenico T6TPP è stato ottenuto, previa purificazione mediante cromatografia su silice, con resa pari al 27%.

### 3. Preparazione dei polimeri

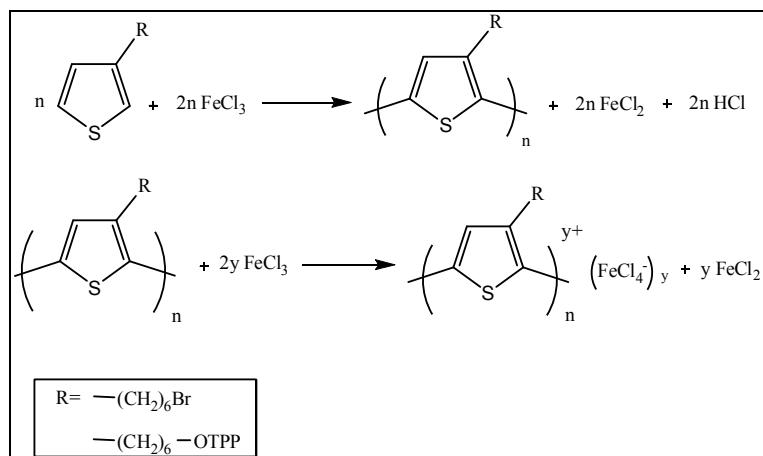
I polimeri oggetto di studio (come schematizzato in **Figura 53**) sono stati ottenuti attraverso le seguenti vie:

- Sintesi di **PT6Br** da **T6Br**
- Sintesi del copolimero **P(T6Br-co-T6TPP)** tramite polimerizzazione di **T6Br** e **T6TPP**. Per evitare di ottenere un prodotto scarsamente solubile, è stato utilizzato in alimentazione un rapporto molare tra i monomeri T6Br e T6TPP 3:1.
- Sintesi di **PT6TPP** attraverso post funzionalizzazione di **PT6Br** con **TPPOH**.



**Figura 53.** Schema di sintesi dei polimeri.

I polimeri **PT6Br** e **P(T6Br-co-T6TPP)** sono stati ottenuti attraverso la sintesi ossidativa in presenza di  $\text{FeCl}_3$ . Lo schema riportato in **Figura 54** è una semplificazione delle reazioni coinvolte nella polimerizzazione.



**Figura 54.** Reazioni in cui è coinvolto  $\text{FeCl}_3$

La prima reazione è un'ossidazione in cui il tiofene è ossidato dal  $\text{FeCl}_3$ , che si riduce a  $\text{FeCl}_2$  con sviluppo di  $\text{HCl}$ . Questa reazione avviene attraverso un meccanismo radicalico che determina l'elevata percentuale di accoppiamenti testa-coda. La reazione richiede  $\text{FeCl}_3$  solido poiché sulla superficie dei cristalli sono presenti atomi di  $\text{Fe(III)}$  che possiedono un orbitale d libero, ed avendo carattere di forte acido di Lewis sono in grado di ossidare la molecola di tiofene a radical catione. In soluzione il ferro tricloruro è inattivo poiché si presenta prevalentemente sotto forma di dimero  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  ed è quindi privo di lacune di coordinazione. Per questa ragione il mezzo normalmente preferito è un solvente che solubilizzi il monomero ma non il tricloruro ferrico, pertanto i monomeri sono stati solubilizzati in  $\text{CHCl}_3$  anidro, mentre  $\text{FeCl}_3$  è stato sciolto nella minima quantità di  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  e sgocciolato nel pallone di reazione. Questa procedura risulta molto utile in quanto il tricloruro ferrico si trova disciolto in una ridotta quantità di solvente e, posto a contatto con un forte eccesso di non solvente, in questo caso  $\text{CHCl}_3$ , precipita e può iniziare la polimerizzazione. Inoltre mantenendo così l'agente ossidante in sospensione, il complesso ottenuto al termine della polimerizzazione risulta finemente disperso. Infatti, l'eventuale formazione di aggregati di particelle favorirebbe l'inglobamento di  $\text{HCl}$ , nonché di monomero e di  $\text{FeCl}_3$ , dando luogo a un processo di polimerizzazione non uniforme <sup>[7]</sup>.

La seconda reazione coinvolta, che avviene contemporaneamente alla prima sulle catene macromolecolari in crescita, è un'ulteriore ossidazione del polimero da parte di  $\text{FeCl}_3$ . Le catene polimeriche assumono cariche positive che vengono controbilanciate dallo ione  $\text{FeCl}_4^-$  e la carica positiva unitaria è distribuita su un certo numero di anelli lungo la catena. Il fatto che il  $\text{FeCl}_3$  sia coinvolto in entrambe le reazioni descritte



implica che si debba lavorare in eccesso di questo reagente (4:1 rispetto al monomero). Il risultato dell'intero processo di polimerizzazione è la formazione di un polimero complessato.

Lo sviluppo di HCl durante la polimerizzazione può avere effetti negativi dovuti al suo accumulo nell'ambiente di reazione. Questi effetti negativi possono causare bassa resa in polimero <sup>[8]</sup>, bassa regioregolarità <sup>[8]</sup> e degradazione dei gruppi funzionali <sup>[9, 10]</sup>. Pertanto, per evitare questi inconvenienti, è necessario rimuovere l'HCl operando con flusso di azoto e mantenendo la miscela sotto vigorosa agitazione. L'atmosfera inerte è necessaria anche al fine di eliminare dall'ambiente di reazione l'ossigeno, il quale potrebbe interferire <sup>[8, 11]</sup> con il meccanismo radicalico della polimerizzazione.

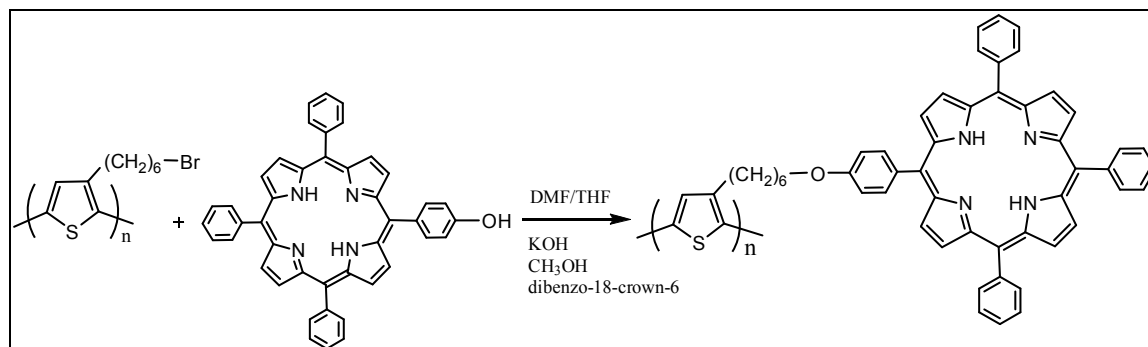
I polimeri in forma ossidata, così come vengono ottenuti, risultano difficilmente caratterizzabili con la maggior parte delle tecniche strumentali.

E' pertanto necessario decomplessarli per eliminare i sali di ferro che essi contengono. Questa operazione viene effettuata per aggiunta di THF e successivi lavaggi con soluzioni diluite di HCl. Il THF è in grado di solvatare e quindi solubilizzare il polimero in forma ridotta. Si è inoltre notato che durante il trattamento di decomplessazione i polimeri presentavano delle variazioni cromatiche vistose: allo stato ossidato possedevano il caratteristico colore nero con riflessi verdi o viola mentre i prodotti decomplessati evidenziano una accesa colorazione rosso/marrone.

Di solito i polimeri neutri allo stato grezzo presentano una distribuzione ampia di pesi molecolari e perciò è sempre necessario effettuare un trattamento di frazionamento allo scopo di eliminare eventuali monomeri non reagiti e oligomeri a basso peso molecolare. Questo metodo consiste in una modulazione della solubilità delle macromolecole aggiungendo lentamente il polimero disciolto in CHCl<sub>3</sub> ad una soluzione di CH<sub>3</sub>OH, in modo da far precipitare selettivamente solo le catene polimeriche con i più alti pesi molecolari.

La sintesi del polimero **PT6TPP** è stata effettuata partendo dal polimero PT6Br, sul quale è stato inserito per post-funzionalizzazione il derivato porfirinico. Il coupling tra TPPOH e PT6Br è stato eseguito attraverso l'eterificazione di Williamson per dare il polimero tiofenico funzionalizzato con una resa pari al 57%. L'eterificazione è stata condotta con una quantità equimolare dei due derivati: ciò ha portato alla formazione di

un polimero insolubile probabilmente a causa dell'elevato grado di sostituzione della catena macromolecolare con gruppi porfirinici.



**Figura 55.** Sintesi di PT6TPP.

Le rese di polimerizzazione e le caratteristiche regiostrutturali e ponderali dei polimeri ottenuti sono riportate in **Tabella 2**. Non è stato possibile effettuare né analisi ponderale né  $^1\text{H-NMR}$  per il polimero post-funzionalizzato PT6TPP in quanto insolubile nei comuni solventi organici.

**Tabella 2.** Caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti

	<b>PT6Br</b>	<b>P(T6Br-co-T6TPP)</b>	<b>PT6TPP</b>
<b>Resa %<sup>a</sup></b>	73	27	57
<b>Mn<sup>b</sup></b>	37.900	40.000	n.d.
<b>Mw<sup>c</sup>/Mn</b>	1.77	1.87	n.d.
<b>DP<sub>n</sub><sup>d</sup></b>	155	104	n.d.
<b>% HT</b>	80	65	n.d.

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

<sup>b</sup> Peso molecolare medio numerale determinato tramite cromatografia a permeazione di gel (GPC)

<sup>c</sup> Peso molecolare medio ponderale, determinato tramite GPC

<sup>d</sup> Grado di polimerizzazione medio numerale: (Mn)/(peso dell'unità ripetitiva)

I pesi molecolari (Mn) (determinati mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF, utilizzando come standard campioni di polistirene monodisperso) sono in accordo con quelli generalmente ricavati con questo tipo di polimerizzazione ( $10^3$ - $10^4$  g/mol). La polidispersità (Mw/Mn) si attesta su valori piuttosto bassi a confermare una buona riuscita del procedimento di frazionamento.

La lunghezza media delle catene (DP<sub>n</sub>) di P(T6Br-co-T6TPP) risulta inferiore a quella di

PT6Br a causa del maggiore ingombro del monomero contenente la porfirina che reagisce più difficilmente e porta, se in concentrazione elevata, ad insolubilità del polimero.

Per quanto riguarda la regioregolarità, si può osservare che la percentuale di concatenamenti testa-coda (% H-T) determinata via  $^1\text{H-NMR}$ , la cui descrizione è riportata successivamente, si è rivelata in accordo con i valori ottenuti per i politiofeni alchil-sostituiti polimerizzati via  $\text{FeCl}_3$ , a testimonianza del fatto che questa metodologia sintetica, pur non essendo regiospecifica, garantisce comunque una regioregolarità soddisfacente.

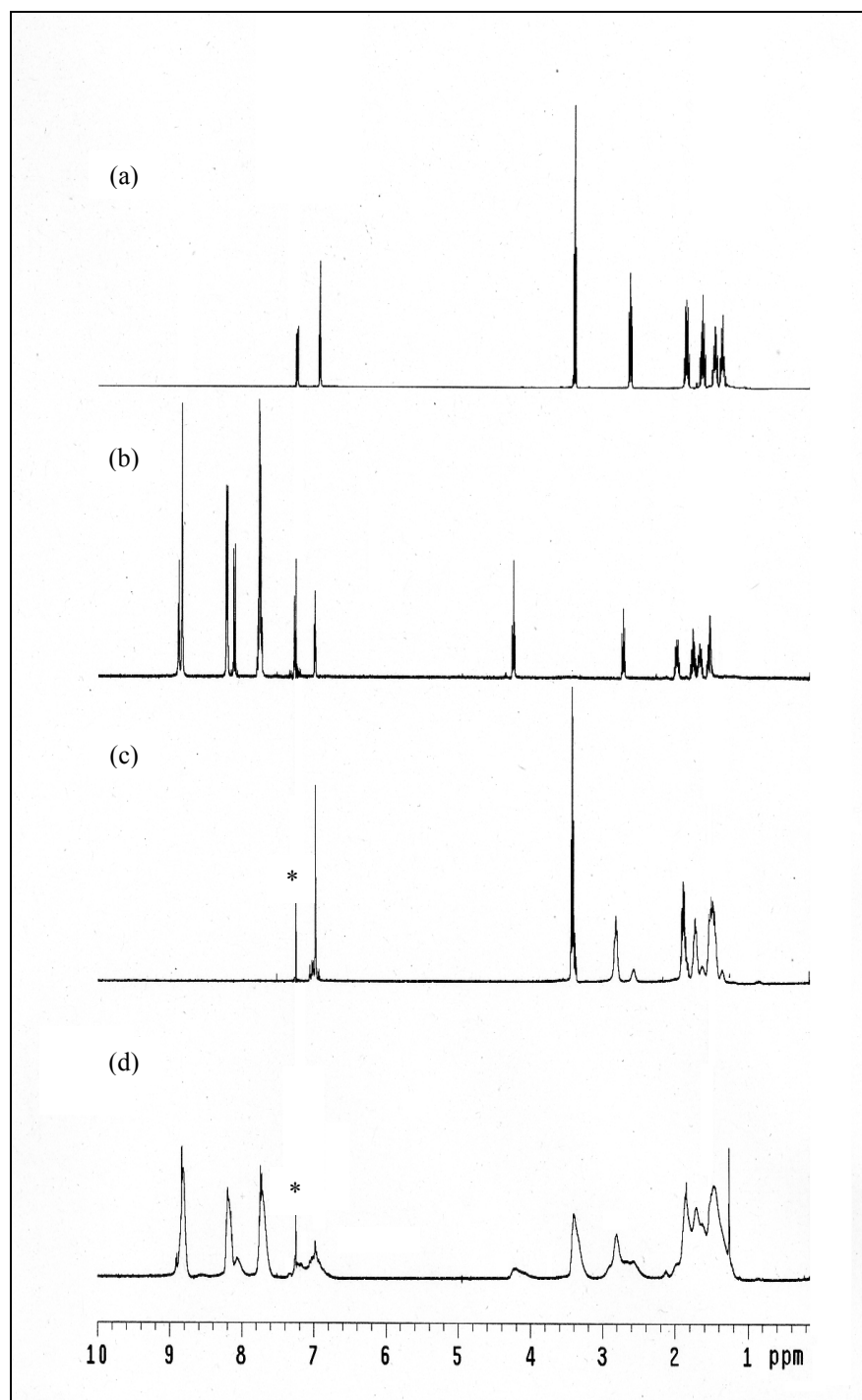
La composizione finale del co-polimero P(T6Br-*co*-T6TPP) (% mol ricavata tramite  $^1\text{H-NMR}$ ) riflette esattamente la composizione dell'alimentazione, con 25% di unità ripetitive contenenti porfirina e 75% di unità bromurate.

## 4. Caratterizzazione di monomeri e polimeri

### 4.1 Spettroscopia $^1\text{H-NMR}$

Mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  è stato possibile confermare le strutture dei prodotti ottenuti e determinare la regioregolarità dei polimeri.

In **Figura 55** sono riportati gli spettri di T6Br, T6TPP, PT6Br e P(T6Br-co-T6TPP).



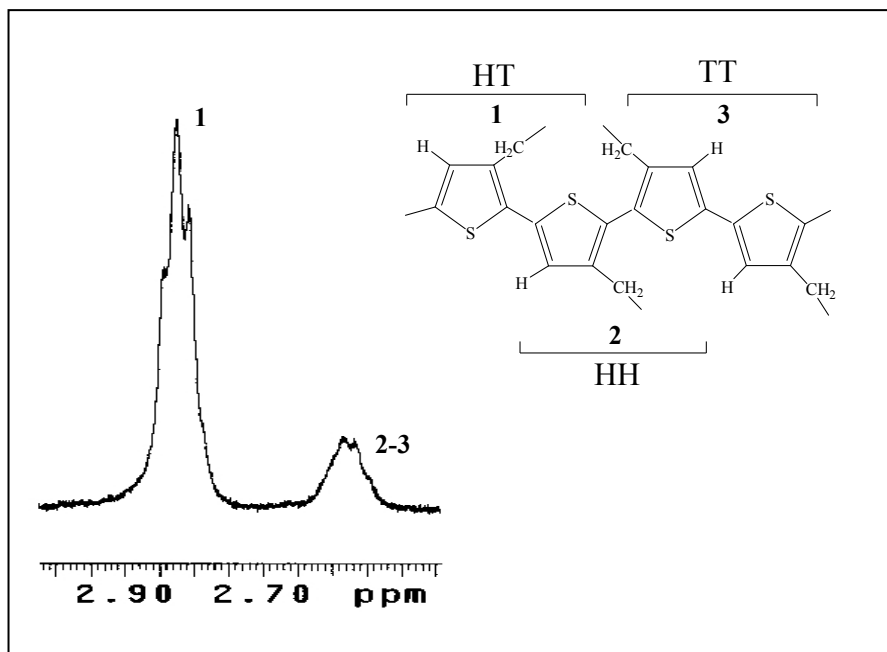
**Figura 55.** Spettri  $^1\text{H-NMR}$  di (a) T6Br, (b) T6TPP, (c) PT6Br, (d) P(T6Br-co-T6TPP). I segnali indicati con asterisco (\*) appartengono a  $\text{CDCl}_3$ .

Analizzando gli spettri dei monomeri, si osservano i segnali in accordo con la struttura prevista:

- Spettro di T6Br: nella zona dei protoni aromatici sono visibili a 6.93 ppm e 7.24 ppm i multipletti relativi rispettivamente agli idrogeni in 2, 4 e in 5 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 3.41 ppm (t,  $CH_2$ -Br), a 2.64 ppm (t,  $CH_2$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico) e nell'intervallo 1.86-1.25 ppm (multipletto relativo agli altri  $CH_2$  della catena alifatica).
- Spettro T6TTP: nella zona dei protoni aromatici sono presenti i segnali caratteristici della 4-fenossi-trifenilporfirina in catena laterale. Si osservano i picchi relativi agli idrogeni del pirrolo a 8.83 ppm, quelli in *orto* ai fenili monosostituiti a 8.22 ppm, quelli in *meta* al gruppo fenossi a 8.11 ppm, quelli in *meta* e *para* ai fenili monosostituiti a 7.75 ppm e quelli in *orto* al gruppo fenossi a 7.26 ppm; si osservano inoltre i segnali propri dell'anello tiofenico a 7.27 ppm e 6.99 ppm. Nella zona dei protoni alifatici si osservano i tripletti relativi ai protoni metilenici a 4.25 ppm ( $CH_2$ -O) e a 2.64 ppm ( $CH_2$  in  $\alpha$  all'anello tiofenico) e il mutipletto nell'intervallo 2.01-1.25 ppm relativo agli altri protoni metilenici della catena alifatica.

Confrontando gli spettri dei monomeri e dei rispettivi polimeri, la differenza più significativa riguarda i segnali relativi ai protoni dell'anello tiofenico, ovvero la parte aromatica dello spettro. La scomparsa dei segnali attribuiti agli H in posizione 5 e la diminuzione di quelli in posizione 2 e 4 confermano l'avvenuta polimerizzazione nelle posizioni  $\alpha$  dell'anello e l'ottenimento di un polimero ad elevato peso molecolare, come confermato dalla GPC.

Una seconda differenza riguarda lo sdoppiamento nello spettro del polimero del segnale relativo ai protoni metilenici in  $\alpha$  del sostituente. Questo sdoppiamento è dovuto alle diverse possibilità di concatenamento delle unità tiofeniche lungo la catena. Come si nota per PT6Br in **Figura 56**, le possibili sequenze configurazionali dimere (diadi) sono tre: la diade relativa all'accoppiamento **testa-coda** (H-T) dà origine al segnale a 2.83 ppm, mentre le diadi relative agli accoppiamenti irregolari **testa-testa** (H-H) e **coda-coda** (T-T) danno origine al segnale a 2.58 ppm, come riscontrato in analoghi politiofeni 3-sostituiti. <sup>[12, 13]</sup>



**Figura 56.** Espansione della zona  $\alpha$ -metilenica del polimero PT6Br e diadi corrispondenti.

Il rapporto tra le aree dei due picchi permette di ricavare la percentuale di difetti presenti sulla catena e quindi di determinare il grado di regioregolarità della catena polimerica. I valori ricavati per i due polimeri in esame (riportati in **Tabella 2**), sono in accordo con quelli determinati per macromolecole ottenute tramite polimerizzazione con  $\text{FeCl}_3$ , che generalmente vanno dal 60 al 75% di concatenamenti HT. <sup>[12]</sup>

Ulteriori informazioni relative alla regioregolarità del polimero si possono ricavare dai protoni aromatici. Come evidenziato in **Figura 57**, che riporta la zona aromatica espansa per il polimero PT6Br, si possono ottenere quattro possibili sequenze configurazionali trimere degli anelli tiofenici (triadi), che danno origine a quattro segnali corrispondenti agli accoppiamenti **HT-HT** (6.98 ppm), **HT-HH** (7.01 ppm), **TT-HT** (7.03 ppm), e **TT-HH** (7.06 ppm). <sup>[14]</sup>

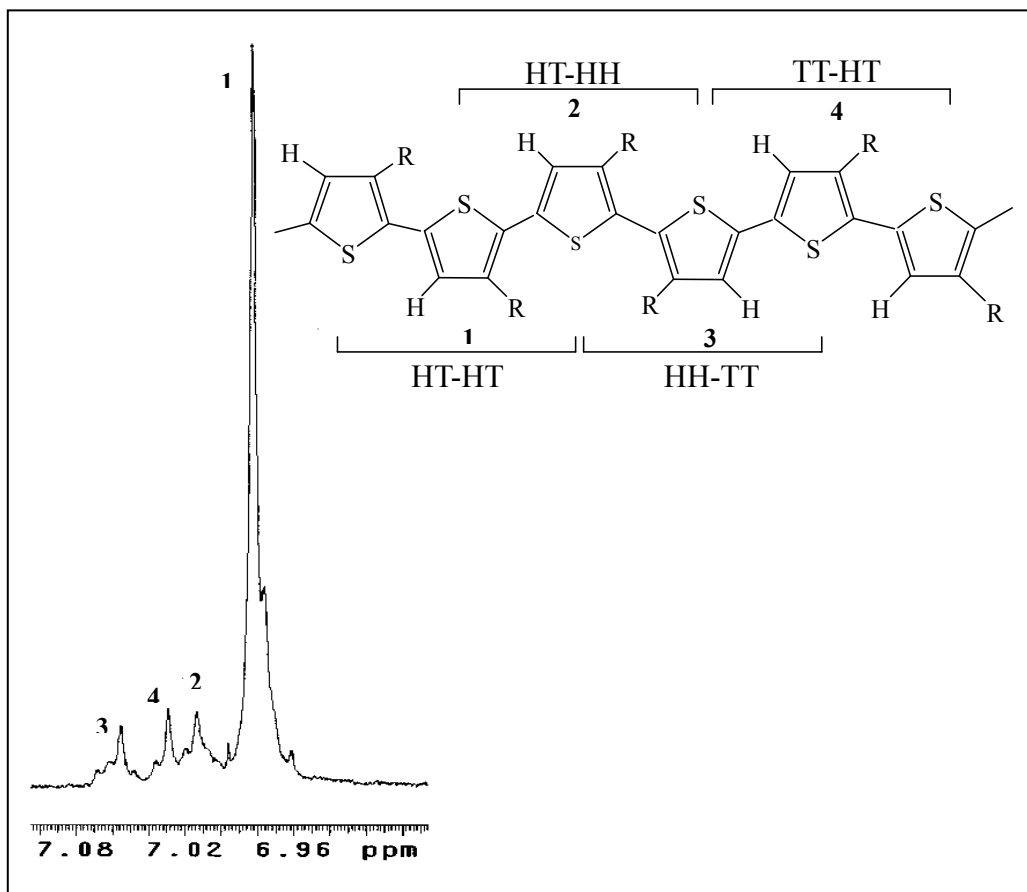


Figura 57. Espansione della zona aromatica del polimero PT6Br e triadi corrispondenti.

#### 4.2 Spettroscopia FT-IR

I monomeri e i polimeri sintetizzati sono stati analizzati mediante spettroscopia FT-IR, su disco e pasticca di KBr. Gli assorbimenti caratteristici delle sostanze esaminate sono riportati in **Tabella 3**.

Negli spettri dei monomeri **T6Br** e **T6TPP** si osservano due bande rispettivamente a  $3102\text{ cm}^{-1}$  e  $3103\text{ cm}^{-1}$  attribuibili allo stretching dei legami C-H in  $\alpha$  all'anello tiofenico e  $3046$  e  $3054$  dovute allo stretching dei legami C-H in  $\beta$ . Sono inoltre presenti due bande molto intense a  $773$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  caratteristiche del bending fuori dal piano dell'idrogeno in posizione 4 di un tiofene monosostituito.

Analizzando gli spettri dei polimeri **PT6Br**, **PT6TPP** e **P(T6Br-co-T6TPP)**, si nota innanzitutto la scomparsa delle bande a  $3102$  e  $3103\text{ cm}^{-1}$ , mentre rimangono i segnali leggermente spostati rispettivamente a  $3055$ ,  $3046$  e  $3056\text{ cm}^{-1}$ : ciò dimostra che, come atteso, la polimerizzazione ha avuto luogo solo nelle posizioni  $\alpha$  del monomero e sono assenti  $\beta$  coupling. L'avvenuta polimerizzazione è confermata anche dalla comparsa di

bande di assorbimento a 832, 845 e 844  $\text{cm}^{-1}$ , assegnabili al bending fuori dal piano del C-H di tiofeni 2,3,5 trisostituiti. <sup>[15, 16]</sup>

**Tabella 3.** Principali assorbimenti IR dei monomeri e dei polimeri ( $\text{cm}^{-1}$ )

	<b>T6Br</b>	<b>T6TPP</b>	<b>PT6Br</b>	<b>PT6TPP</b>	<b>P(T6Br-co-T6TPP)</b>
$\nu$ N-H porfirina	---	3318	---	3324	3319
$\nu$ C-H in $\alpha$ tiofene	3102	3103	---	---	---
$\nu$ C-H in $\beta$ tiofene	3046	3054	3055	3046	3056
$\nu$ CH <sub>2</sub> antisimmetrico	2931	2928	2930	2924	2923
$\nu$ CH <sub>2</sub> simmetrico	2855	2854	2855	2853	2854
$\nu$ C=C antisimmetrico	1536	1597	1513	1597	1598
$\nu$ C=C simmetrico	1460	1471	1460	1437	1464
$\nu$ C-O antisimmetrico	---	1245	---	1235	1245
$\nu$ C-O simmetrico	---	1175	---	1166	1175
$\gamma$ C-H tiofene 2, 3, 5 trisostituito	---	---	832	845	844
$\gamma$ C-H tiofene monosostituito	773, 684	n.d.	---	---	---
$\gamma$ C-H sistema porfirinico	---	800, 701	---	797, 697	801, 701
$\nu$ C-Br	634, 559	---	645, 561	---	647, 560

Dalla bibliografia <sup>[15, 17, 18]</sup> è noto che per i poli(3-alciltiofeni) la banda di assorbimento relativo alla vibrazione C-H dell'anello trisostituito fuori dal piano si sposta a frequenze maggiori al diminuire della regioregolarità. Questo importante parametro viene però ricavato con maggiore accuratezza attraverso spettri <sup>1</sup>H-NMR discussi in precedenza.

Sia negli spettri dei monomeri che in quelli dei polimeri tra 2985 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  troviamo gli stretching antisimmetrico e simmetrico dei CH<sub>2</sub> del sostituente in  $\alpha$  all'anello.

Tra 1430 e 1470  $\text{cm}^{-1}$  sono presenti le bande relative allo stretching simmetrico C=C degli anelli aromatici ed eteroaromatici.

Infine, negli spettri del monomero T6TPP e dei due polimeri PT6TPP e P(T6Br-co-T6TPP) contenenti il derivato della porfirina risultano molto evidenti le bande a 3318, 3324, 3319  $\text{cm}^{-1}$  dovute alla presenza del legame N-H degli anelli pirrolici e le bande a

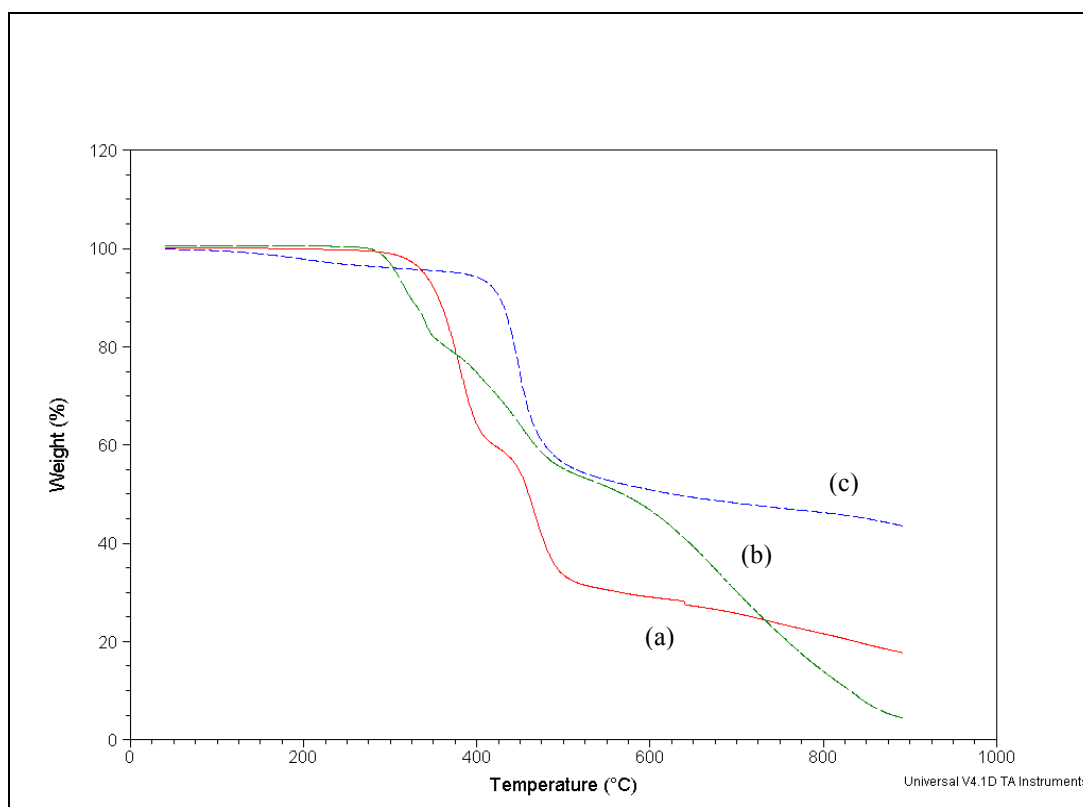


1245, 1235 e 1245  $\text{cm}^{-1}$  relative allo stretching antisimmetrico e a 1175, 1166 e 1175  $\text{cm}^{-1}$  relative a quello simmetrico del legame C-O-C. Sono inoltre presenti tra 700 e 800  $\text{cm}^{-1}$  le bande imputabili alla deformazione dei C-H del sistema porfirinico. Scompare invece nel polimero PT6TPP l'assorbimento a 630  $\text{cm}^{-1}$  relativo al legame C-Br. Questi dati confermano l'avvenuta sostituzione del bromo con il derivato porfirinico.

#### 4.3 Analisi termiche TGA e DSC

La caratterizzazione termica dei polimeri **PT6Br**, **PT6TPP** e **P(T6Br-co-T6TPP)** riguarda la determinazione della temperatura di decomposizione ( $T_d$ ) mediante analisi termogravimetrica (TGA) alla velocità di riscaldamento di 20°C/min in azoto e la determinazione della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) mediante analisi DSC, alla velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min in azoto.

Nella **Figura 58** sono riportate le curve termogravimetriche ottenute riscaldando i campioni in azoto fra 20 e 900 °C.



**Figura 58.** Termogramma di PT6Br (a), P(T6Br-co-T6TPP) (b) e PT6TPP (c).

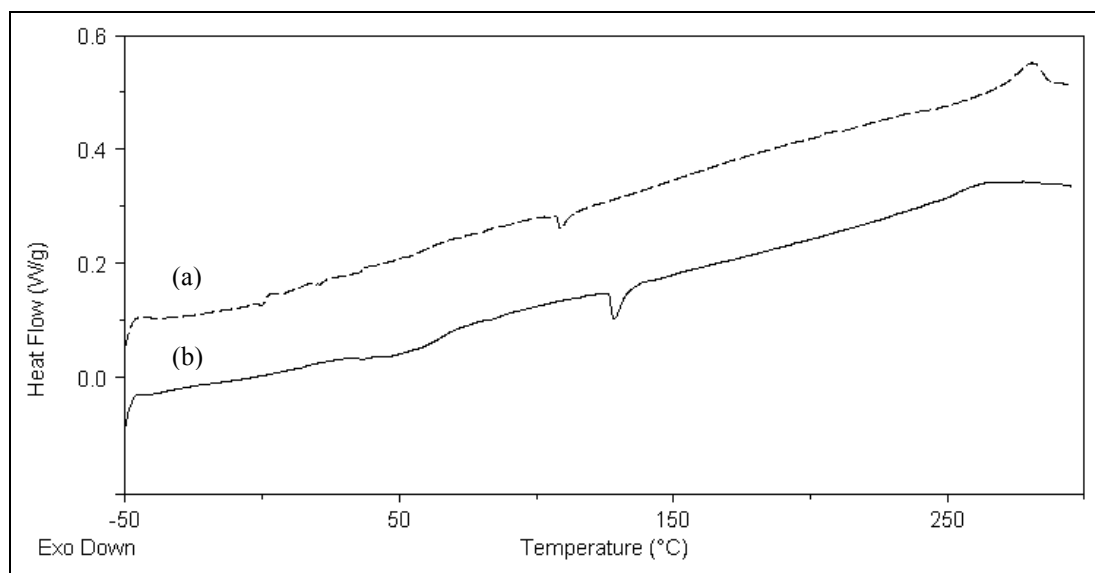
Il polimero **PT6Br** mostra resistenza al calore fino a 337 °C, temperatura alla quale inizia a decomporre. Come si può notare osservando il termogramma, la perdita di peso

avviene in tre momenti, poiché prima della degradazione della catena polimerica ha luogo la decomposizione della catena laterale. La prima perdita di peso è del 40% e potrebbe corrispondere alla perdita di HBr, oppure al distacco della parte terminale della catena laterale (-CH<sub>2</sub>Br, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), con formazione di un sistema stabile per poco, fino a 400 °C, temperatura alla quale si ha perdita totale della catena laterale. Nell'ultimo intervallo da circa 500 °C a 900 °C si ha la decomposizione graduale dello scheletro politiofenico.

Un andamento simile viene riscontrato per il copolimero P(T6Br-co-T6TPP), il quale però ha resistenza al calore leggermente inferiore: infatti la temperatura di inizio decomposizione è 289 °C.

La temperatura di decomposizione di PT6TPP mostra valori alti (420°C), indicativi delle forti interazioni dipolari (aggregazione) tra i gruppi porfirinici presenti in catena laterale che determinano una maggiore stabilità termica.

Le misure DSC, effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra -50 e 200°C per PT6Br e P(T6Br-co-T6TPP) e tra -50 e 350°C per PT6TPP, mostrano una transizione termica del secondo ordine attribuibile a transizione vetrosa per PT6Br, P(T6Br-co-T6TPP) e PT6TPP (T<sub>g</sub> = 15, 60 e 65 °C rispettivamente).



**Figura 59.** Curve DSC di PT6TPP: (a) I ciclo, (b) II ciclo di riscaldamento.

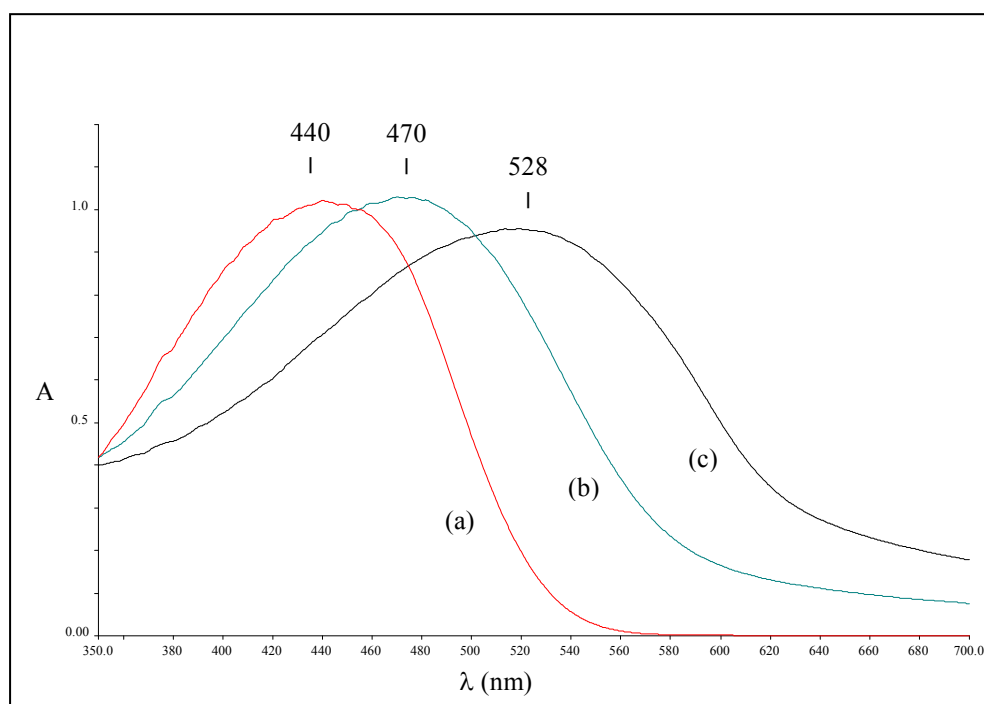
Non si osservano picchi di fusione cristallina per PT6Br in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo di questo materiale allo stato solido. Invece PT6TPP presenta un picco endotermico di fusione attorno a 300°C e picchi esotermici di cristallizzazione sopra 100 °C, rinvenibili anche nel termogramma di P(T6Br-co-PT6TPP) attorno a

130 °C. Questo comportamento può essere attribuito alla presenza di forti interazioni  $\pi$  fra gli anelli porfirinici in catena laterale, che riducono la mobilità della catena macromolecolare aumentando così notevolmente la rigidità del materiale e la sua capacità di disporsi in una struttura ordinata.

#### 4.4 Caratterizzazione UV-Vis

Allo scopo di studiare le proprietà fotocromiche dei derivati sintetizzati, i polimeri PT6Br e P(T6Br-co-PT6TPP) sono stati caratterizzati in soluzione di cloroformio mediante spettroscopia UV-vis nella zona spettrale 250-700 nm.

E' stato studiato il comportamento solvatocromico dei polimeri in miscele solvente/non solvente a quantità crescenti di quest'ultimo. Nelle **Figure 60** e **61** sono riportati gli spettri che illustrano l'effetto solvatocromico rispettivamente sul polimero PT6Br e sul copolimero P(T6Br-co-T6TPP) impiegando  $\text{CHCl}_3$  come solvente e  $\text{CH}_3\text{OH}$  come non solvente.



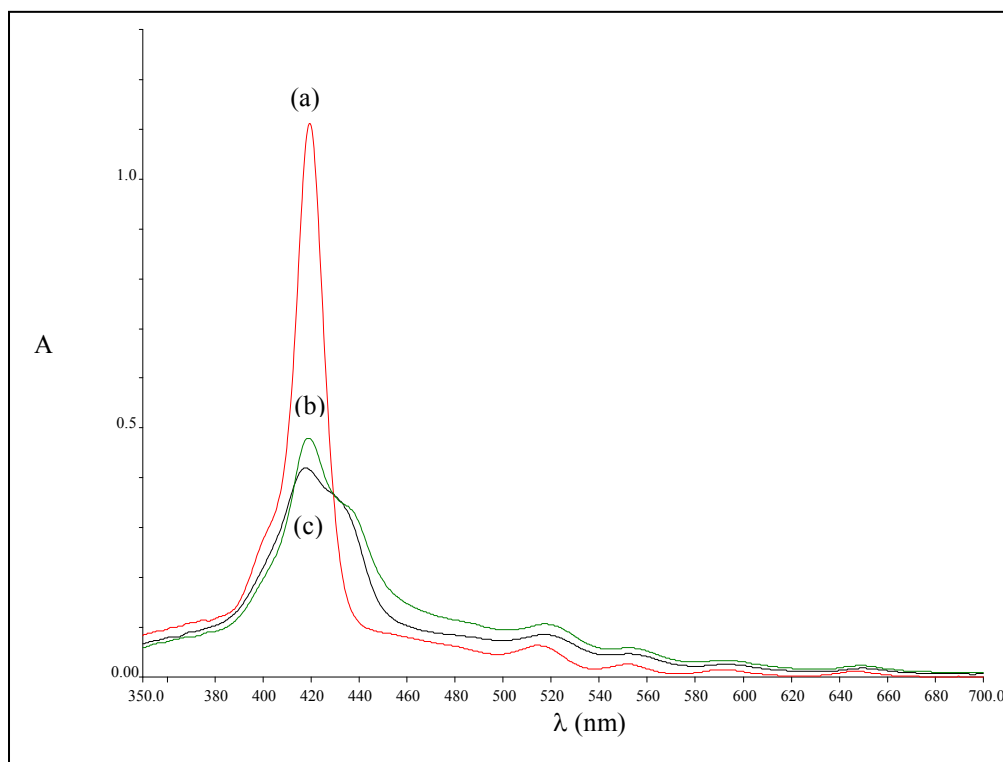
**Figura 60.** Spettri UV-Vis di PT6Br in miscele  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  con diversi rapporti volumetrici, (a) 1:0, (b) 1:1, (c) 1:2.

PT6Br (**Figura 60**) presenta una larga banda di assorbimento dovuta alla transizione  $\pi-\pi^*$  tipica dei sistemi tiofenici coniugati. L'aggiunta progressiva di metanolo determina lo shift batocromico del massimo di assorbimento, da una lunghezza d'onda tipica di un sistema polimerico ad elevata solvatazione e a basso ordine (440 nm) a quella

corrispondente ad un conformero meno solvatato, più coplanare e quindi con una più estesa coniugazione (528 nm).

L'entità dell'effetto solvatochromico può essere stimata valutando i due parametri responsabili del cambiamento del profilo spettrale e cioè il  $\Delta\lambda_{\max}$  tra la soluzione in solvente puro e quella con un contenuto maggiore di non solvente e la variazione dell'assorbanza della transizione elettronica pura A(0-0) in funzione del contenuto di metanolo.

L'*energy gap* tra gli orbitali HOMO e LUMO diminuisce con l'aumentare dell'estensione della coniugazione e in questo caso tende a diminuire con l'aumentare della concentrazione di non solvente. Ciò è dovuto al fatto che l'aumento nel sistema delle molecole di non solvente desolvata lo scheletro polimerico rendendo le macromolecole libere di riassetarsi conformazionalmente per raggiungere stati a minor energia interna.



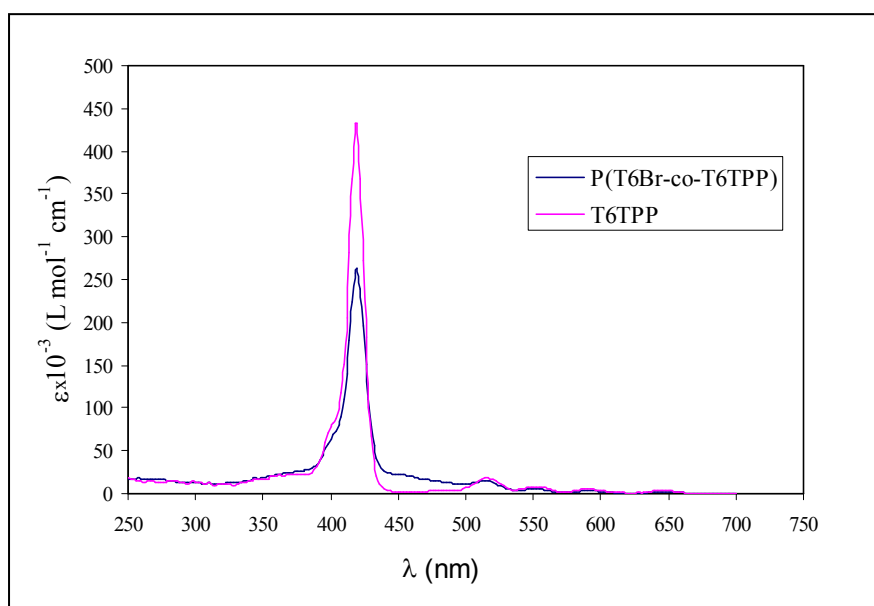
**Figura 61.** Spettri UV-Vis di P(T6Br-co-T6TPP) in miscele  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  con diversi rapporti volumetrici: (a) 1:0, (b) 1:1, (c) 1:2.

Il copolimero P(T6Br-co-T6TPP) (**Figura 61**) contenente il gruppo porfirinico mostra, in cloroformio, una *Soret Band* centrata a 419 nm e quattro bande *Q* rispettivamente a 515, 550, 591 e 647 nm.

L'aggiunta di quantità crescenti di metanolo alla soluzione di  $\text{CHCl}_3$  comporta forti variazioni nello spettro di assorbimento evidenziate dalla variazione di colore. L'intensità

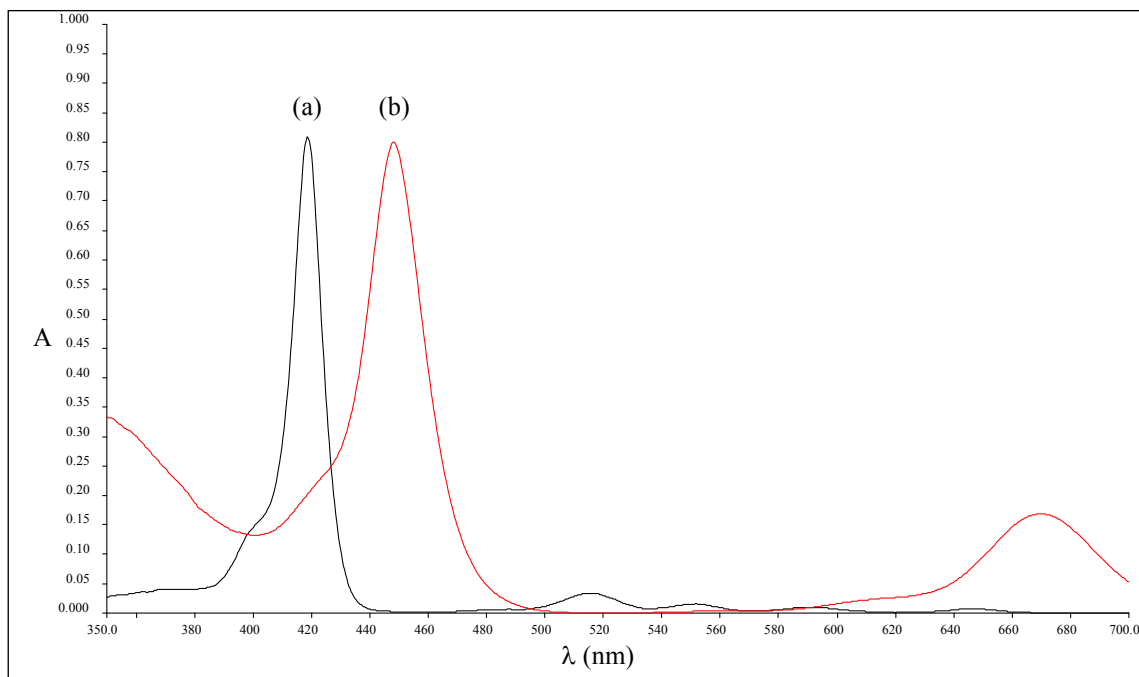
della banda a 419 nm diminuisce progressivamente e contemporaneamente si forma una nuova banda a 440 nm, attribuibile alla presenza di strutture polimeriche dotate di un più alto grado di coniugazione.

Il coefficiente di estinzione molare ( $\epsilon_{\max}$ ) della *Soret Band* del copolimero, risulta essere significativamente più basso di quello del monomero T6TPP mentre la posizione dei massimi di assorbimento ( $\lambda_{\max}$ ) rimane invariata (**Figura 62**). L'effetto ipocromico osservabile, può essere attribuito alla presenza di forti interazioni elettrostatiche dipolari tra i gruppi porfirinici vicinali in catena laterale, a differenza di quanto succede nella soluzione diluita di monomero. Le bande *Q*, invece, risultano sostanzialmente invariate passando da monomero a polimero.



**Figura 62.** Spettri UV-Vis di T6TPP e P(T6Br-co-T6TPP) in  $\text{CHCl}_3$ .

Come riportato in vari lavori, i derivati porfirinici possono essere facilmente complessati con metalli. Lo spettro UV-Vis del monomero T6TPP, dopo la coordinazione con ferro per trattamento con  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{CHCl}_3$ , subisce variazioni in linea con quanto riportato in letteratura. Si osserva un red shift del massimo della *Soret Band* che passa da 419 nm per T6TPP a 448 nm per Fe-T6TPP e le sue quattro bande a 516, 552, 591 e 647 nm collassano in una banda a 670 nm (**Figura 63**).



**Figura 63.** Spettri UV-Vis di T6TPP (a) e di Fe-T6TPP (b) in  $\text{CHCl}_3$ .

#### ***4.5 Caratterizzazione di un dispositivo fotovoltaico standard***

E' stata effettuata un'analisi preliminare su celle solari contenenti nella blend il copolimero P(T6Br-co-T6TPP), misurando  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , Fill Factor ed efficienza.

Lo studio si è articolato in due fasi:

- Determinazione della differenza di proprietà tra celle preparate con P(T6Br-co-T6TPP) (porfirina legata) e con miscela di PT6Br e TPP (porfirina libera).
- Analisi di celle preparate con concentrazioni e trattamento di annealing della blend diversi.

Per quanto riguarda lo studio di celle basate su porfirina libera e legata, in **Tabella 4** vengono riportati i valori ottenuti.

Dalla tabella è possibile notare come il copolimero abbia un'efficienza più elevata, poiché la porfirina legata covalentemente in catena laterale migliora il trasporto delle lacune verso il PEDOT:PSS rispetto alla blend preparata con la porfirina libera.

**Tabella 4.** Parametri delle celle in esame.

Campione	Tempo trattamento (min)	Isc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
P(T6Br-co-T6TPP)	15	5.13x10 <sup>-1</sup>	0.26	3.86x10 <sup>-2</sup>	29.18
PT6Br + TPP	15	5.42x10 <sup>-1</sup>	0.14	2.11x10 <sup>-2</sup>	27.46

Il comportamento di P(T6Br-co-T6TPP) è stato esaminato preparando blends a diverso rapporto copolimero/PCBM e sottoponendole ad annealing per tempi diversi.

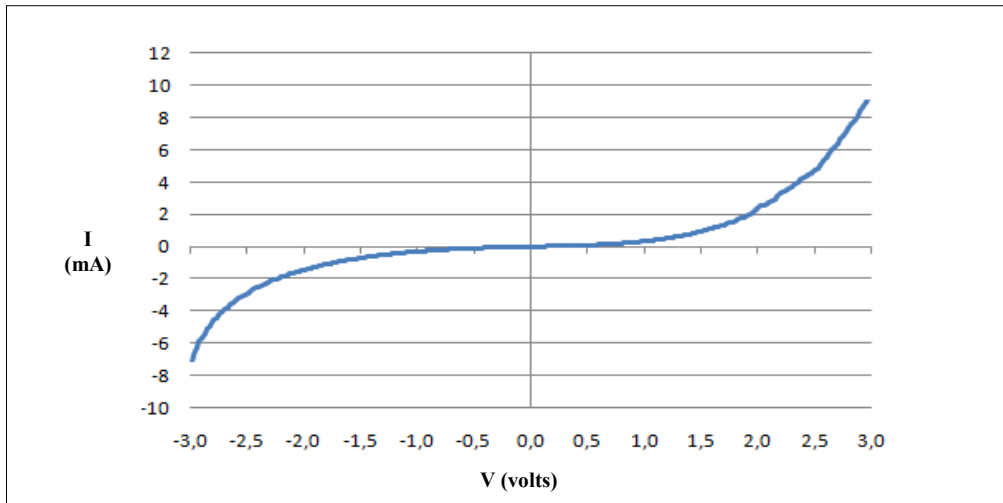
**Tabella 5.** Caratterizzazione di celle contenenti P(T6Br-co-T6TPP).

n°	Copolimero \PCBM *	Tempo trattamento (min)	Isc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
1	20\16	10	5.11x10 <sup>-1</sup>	0.44	4.71x10 <sup>-3</sup>	27.63
2	20\16	20	7.63x10 <sup>-1</sup>	0.15	3.66x10 <sup>-2</sup>	25.57
3	20\16	30	7.81x10 <sup>-1</sup>	0.29	7.39x10 <sup>-2</sup>	27.41
4	30\24	10	4.02x10 <sup>-1</sup>	0.14	1.10x10 <sup>-3</sup>	26.70
5	30\24	20	4.64x10 <sup>-1</sup>	0.37	5.92 10 <sup>-2</sup>	28.79
6	30\24	30	4.61x10 <sup>-1</sup>	0.42	6.31x10 <sup>-2</sup>	27.27

\* [mg P(T6Br-co-T6TPP)/ mg PCBM] in 1 ml

Dalla **Tabella 5** risulta evidente che, mentre non si riscontra un andamento lineare in funzione della concentrazione, all'aumentare del tempo di trattamento termico l'efficienza aumenta. Ciò è dovuto alla porfirina presente in catena laterale che, all'aumentare della permanenza a temperatura elevata, ha una maggiore possibilità di riorganizzarsi all'interno del copolimero e quindi rende migliore la raccolta della radiazione solare.

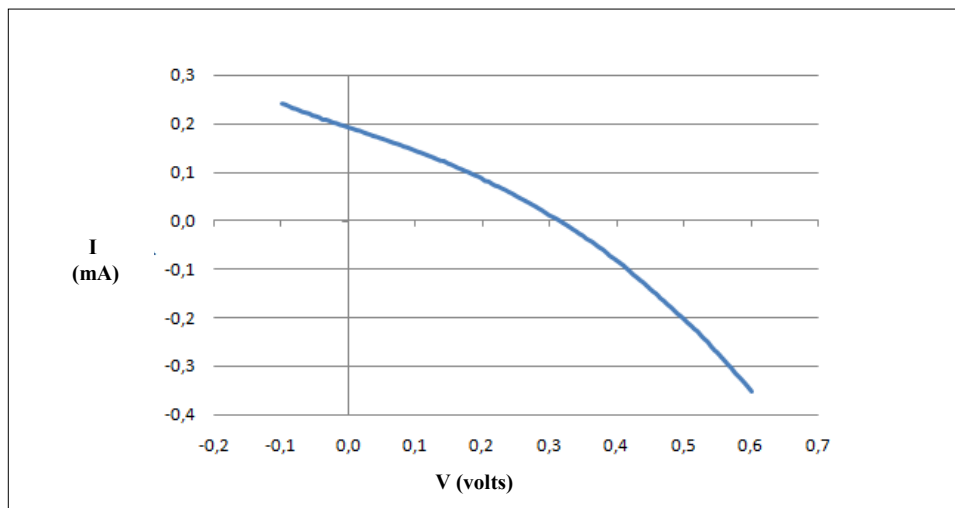
Analizzando al buio i dispositivi preparati, si ha un andamento della curva corrente-tensione (**Figura 64**) tipico di un diodo non ideale, che presenta conduzione sia a voltaggio diretto che inverso. Dal grafico è possibile notare come si inneschi l'effetto a cascata a 0.7 V.



**Figura 64.** Curva corrente-tensione al buio.

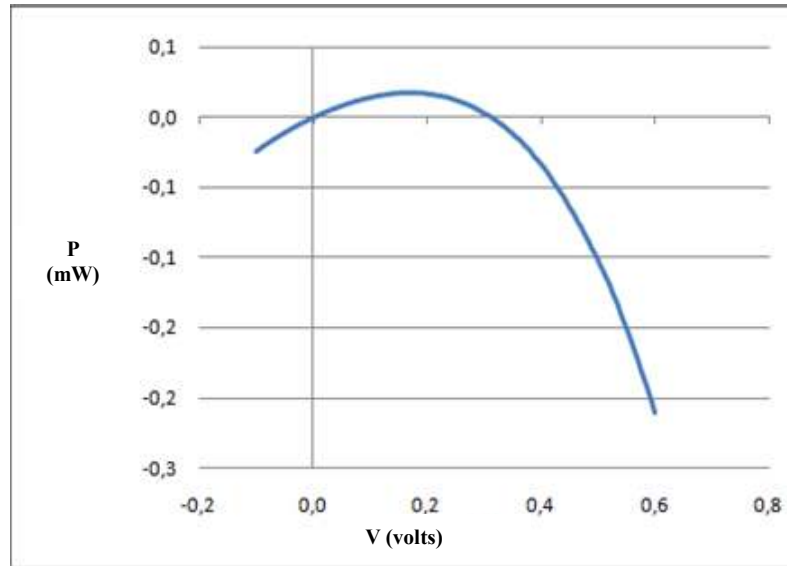
Il comportamento del dispositivo all'esposizione luminosa AM 1.5G (intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ ) con Solar Simulator mette in evidenza che la corrente di corto circuito ( $I_{sc}$ ) varia da  $0.40$  a  $0.78 \text{ mA/cm}^2$ , il valore della differenza di potenziale a circuito aperto ( $V_{oc}$ ) varia da  $0.14$  a  $0.44 \text{ V}$  (**Tabella 5**).

In **Figura 65** viene rappresentata una curva corrente-tensione caratteristica di una delle celle preparate.



**Figura 65.** Curva corrente-tensione sotto esposizione al Solar Simulator AM 1.5G.





**Figura 66.** Curva potenza-tensione del dispositivo.

I dati I-V (corrente-tensione) permettono di determinare il valore del potenziale reale della cella che risulta di circa  $1.78 \times 10^{-1} \text{W/m}^2$  per la migliore cella prodotta (**Figura 66**). Tali valori di potenza sono circa tre ordini di grandezza inferiori a quelli che normalmente vengono riportati per pannelli fotovoltaici in silicio.

## 5. Conclusioni

- E' stato sintetizzato e caratterizzato un nuovo monomero tiofenico, **T6TPP**, contenente in catena laterale un residuo porfirinico, mediante eterificazione con monoidrossi-tetrafenilporfirina del monomero  $\omega$ -bromoalchiltiofenico **T6Br**.
- A partire da T6Br, è stato sintetizzato il polimero **PT6Br** per polimerizzazione ossidativa mediante FeCl<sub>3</sub>, utilizzato per ottenere il derivato polimerico porfirinico **PT6TPP** per post-funzionalizzazione.  
Inoltre è stato sintetizzato il copolimero **P(T6Br-co-T6TPP)** mediante polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub>, per valutare l'influenza del diverso grado di sostituzione della catena polimerica sulle sue proprietà.
- L'analisi strutturale ha confermato per tutti i monomeri e i polimeri la struttura prevista. I polimeri ottenuti presentano una regioregolarità soddisfacente, pur non essendo stati preparati con metodo di sintesi regiospecifico, ed elevati pesi molecolari, come confermato dall'analisi GPC.
- L'analisi termica mette in evidenza il carattere sostanzialmente amorfo di PT6Br. Per PT6TPP e P(T6Br-co-T6TPP) si osservano picchi esotermici di cristallizzazione attribuibili alla riorganizzazione in strutture più ordinate delle macromolecole, grazie alla presenza di forti interazioni  $\pi$  fra gli anelli porfirinici.
- Le indagini spettroscopiche UV-Vis evidenziano la presenza di effetto solvatocromico attribuibile alla formazione di aggregati dotati di una maggiore estensione di coniugazione, rispetto allo stato completamente solvatato presente in soluzione di buon solvente. Infatti, per aggiunta progressiva di un cattivo solvente (metanolo) alle soluzioni in cloroformio, si nota un evidente spostamento batocromico del massimo di assorbimento relativo alla transizione elettronica  $\pi-\pi^*$ .

Il copolimero P(T6Br-co-T6TPP), in cloroformio, mostra un notevole effetto ipocromico della *Soret Band* rispetto al monomero T6TPP, dovuto alla presenza di interazioni dipolari tra i cromofori presenti in catena laterale.

Il monomero T6TPP complessato con Fe<sup>3+</sup>, mostra un notevole red shift del massimo della *Soret Band* rispetto al composto non complessato.

- Sono state effettuate prove preliminari di preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici impiegando P(T6Br-co-T6TPP) e PT6Br, per valutare la possibilità di un loro utilizzo come materiali per celle solari organiche. Si è esaminata la differenza di proprietà tra celle preparate con P(T6Br-co-T6TPP) (porfirina legata) e quelle preparate con miscela di PT6Br e TPP (porfirina libera), per verificare se la porfirina legata covalentemente in catena laterale migliori il trasporto di carica rispetto alla blend preparata con la porfirina libera. I risultati sono incoraggianti, anche se appare evidente che il dispositivo fotovoltaico in esame richiede una ottimizzazione della metodica di preparazione della cella.

## ***Bibliografia***

- [1] Yijiang Liu, Xia Guo, Na Xiang, Bin Zhao, Hui Huang, Hui Li, Ping Shen, Songting Tan, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1140-1146.
- [2] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11760.
- [3] Xuebin Huang, Chunli Zhu, Shiming Zhang, Weiwei Li, Yunlong Guo, Xiaowei Zhan, Yunqi Liu, Zhishan Bo, *Macromolecules* 2008, **41**, 6895-6902.
- [4] Michael Schäferling and Peter Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1132-1141.
- [5] Kohshin Takahashia, Ikuo Nakajimaa, Kiyooki Imotoa, Takahiro Yamaguchia, Teruhisa Komuraa, Kazuhiko Muratab, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2003, **76**, 115–124.
- [6] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, **49**, 1958.
- [7] C. Della Casa, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, E. Salatelli, *Adv Mater.*, 1995, **7**, 1005.
- [8] V. M. Niemi, P. Knuutila, J.-E. Österholm, J. Korvola, *Polymer* , 1992, **33**, 1559.
- [9] F. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E. Salatelli, *Polym. Bull.*, 1991, **27**, 117.
- [10] C. Della Casa, E. Salatelli, F. Andreani, P. Costa Bizzarri, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, **59**, 233.
- [11] C. Della Casa, F. Andreani, P. Costa Bizzarri, E. Salatelli, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 1035.
- [12] P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, *Synth. Met.*, 1995, **75**, 141.
- [13] M. Sato, H. Morii, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1196.
- [14] G. Barbarella, A. Bongini, M. Zambianchi, *Macromolecules*, 1994, **27**, 3039.
- [15] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 233.
- [16] S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, *Synt. Met.* 1998, **26**, 267.
- [17] G. Zerbi, B. Chierichetti, O. Inganas, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 4646.
- [18] K. Tashiro, Y. Minagawa, M. Kobayashi et altri, *Synt Met.*, 1993, **55-57**, 321.

## **Parte Sperimentale**



## 1. Caratterizzazione dei prodotti

- ◆ Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  sono stati registrati a temperatura ambiente mediante spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ . I chemical shifts sono forniti in ppm dal tetrametilsilano (TMS) utilizzato come riferimento interno.
- ◆ Gli spettri IR sono stati registrati su dischi di KBr tramite spettrofotometri FT-IR Perkin Elmer 1750 e Spectrum One, interfacciati con elaboratore dati.
- ◆ Gli spettri UV-Vis dei polimeri, nella regione 700-250 nm, sono stati registrati a temperatura ambiente in soluzioni di  $\text{CHCl}_3$  e miscele di  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19, impiegando celle di quarzo da 1 cm con concentrazioni circa  $10^{-6}$  M.
- ◆ I pesi molecolari dei campioni polimerici sono stati determinati da soluzioni di THF mediante cromatografia per permeazione su gel (GPC), utilizzando una pompa HPLC Lab Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, colonne Phenomenex Phenogel Mixed 5  $\mu\text{MXM}$  e  $\text{MXL}$  ed un rivelatore UV-Vis Linear Instrument UVIS-200, operante a 254 nm. La curva di calibrazione è stata ottenuta utilizzando campioni di polistirene standard monodispersi.
- ◆ Le misure DSC sono state effettuate utilizzando un calorimetro differenziale Thermal Analysis DSC 2920 modulato, adottando un programma di temperatura consistente in due riscaldamenti e due raffreddamenti con velocità  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in azoto.
- ◆ La temperatura d'inizio decomposizione ( $T_d$ ) dei materiali polimerici è stata determinata per termogravimetria utilizzando una termobilancia TA Instruments Q50 con una velocità di riscaldamento di  $20^\circ\text{C}$  al minuto in atmosfera di azoto.
- ◆ Gli spettri di massa sono stati registrati con uno spettrometro Thermo Finningan MAT 95 XP.
- ◆ Le performances delle celle sono state valutate tramite l'utilizzo di Multimetro Keithley 2400.

## 2. Solventi e reagenti <sup>[1]</sup>

### *Etere etilico*

Il prodotto commerciale è stato anidrificato con Na e lasciato sotto agitazione per qualche ora. Successivamente è stato aggiunto benzofenone e lasciato nuovamente sotto agitazione fino a colorazione blu persistente, quindi distillato in atmosfera di azoto anidro e conservato su setacci molecolari.

### *Tetraidrofurano (THF)*

Il prodotto commerciale è stato lasciato alcune ore su KOH, anidrificato con Na e successivamente (dopo alcune ore sotto agitazione) con benzofenone fino a colorazione blu persistente, quindi distillato in atmosfera di azoto anidro.

### *Pirrolo*

Il prodotto commerciale “Aldrich” è stato distillato prima dell'uso.

### *Benzaldeide*

Il prodotto commerciale “Aldrich” è stato distillato prima dell'uso.

### *Cloroformio (CHCl<sub>3</sub>)*

Il prodotto commerciale è stato lasciato sotto agitazione per alcune ore con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, quindi distillato in atmosfera di azoto.

### *Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)*

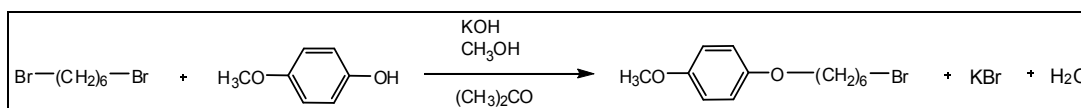
Il prodotto commerciale è stato anidrificato con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, distillato in atmosfera di azoto e conservato su setacci molecolari.

I solventi e i reagenti, ove non altrimenti specificato, sono prodotti commerciali, utilizzati senza ulteriori purificazioni.



### 3. Preparazione del monomero 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] <sup>[2]</sup>

#### 3.1 Sintesi di 1-bromo-6-(*p*-metossifenossi)esano [B6P]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
KOH	0.577	56	32.32 g
<i>p</i> -metossi fenolo	0.400	124	49.64 g
MeOH	\	\	80 ml
1,6 dibromoesano	0.820	244	200 g
Acetone	\	\	160 ml

Una soluzione di KOH e *p*-metossifenolo (4MP) in MeOH viene addizionata, goccia a goccia, in 90 minuti ad una soluzione di 1,6-dibromoesano (B6B) in acetone; al termine dello sgocciolamento si porta a riflusso per un'ora.

Dopo aver portato la soluzione a temperatura ambiente si filtra su buckner il solido precipitato lavando con acetone.

La soluzione madre viene portata a secco a pressione ridotta, ripresa con 100 ml di etere etilico e filtrata su filtro a pieghe. La soluzione viene lavata con NaOH 2% e con H<sub>2</sub>O distillata fino a neutralizzazione. Si anidrifica la fase eterea con MgSO<sub>4</sub>, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo di reazione viene distillato al Claisen (riempimento colonna con anelli Rashig 8mm, P=0.5 bar, T=72°-74° C) per eliminare il B6B in eccesso. Si cristallizza il residuo solido da etere di petrolio previo trattamento con SiO<sub>2</sub> all'ebollizione.

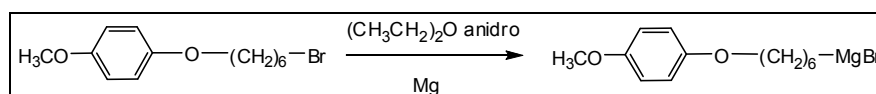
Si ottengono 73.77 g di B6P puro con una resa del 64 %.

Sul prodotto ottenuto sono state effettuate le seguenti analisi:

- M.P.: 57.6-58.5 °C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 6.83 (s, 4H anello aromatico); 3.92 (t, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 3.76 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>); 3.42 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br); 1.89 (t, 2H, CH<sub>2</sub> in β anello tiofenico); 1.77 (t, 2H, CH<sub>2</sub> in β al bromo); 1.54-1.49 (m, 4H).

• **Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]**

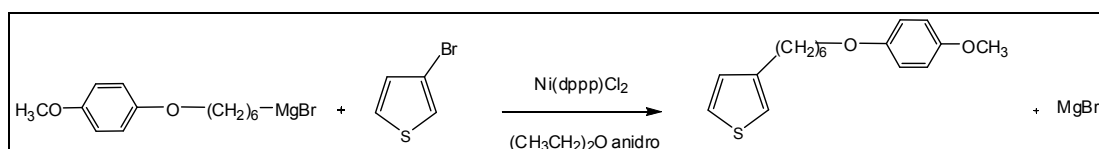
1° step: preparazione reattivo di Grignard



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
B6P	$6.94 \cdot 10^{-2}$	288	20.0 g
Mg metallico	$7.29 \cdot 10^{-2}$	24	1.75 g
Et <sub>2</sub> O anidro	\\	\\	151 ml

In un pallone a tre colli, dopo una serie di lavaggi vuoto-azoto, sono stati inseriti magnesio metallico e B6P. Nell'imbuto sgocciolatore è stato inserito il solvente anidro. Si è sgocciolato in 15 minuti il contenuto dell'imbuto nel pallone e si è iniziato a scaldare leggermente fino a portare la miscela a riflusso. A questo punto si è lasciato reagire per 5 ore sotto agitazione magnetica. Dopo raffreddamento la soluzione eterea del reattivo di Grignard è stata trasferita, via canula, nell'imbuto sgocciolatore del secondo reattore.

2° step: reazione di coupling



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
3-bromotiofene	$5.90 \cdot 10^{-2}$	163	9,62 g
Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	$1,04 \cdot 10^{-4}$	542,1	0,0566 g

Si sgocciola lentamente il reattivo di Grignard dall'imbuto nel secondo reattore contenente 3-bromotiofene (3BT) e catalizzatore, mantenendo la temperatura tra -5° e -8°C tramite un bagno di ghiaccio e sale. Si porta a riflusso e si lascia all'ebollizione per 16 ore in atmosfera inerte e sotto agitazione.

Trascorse le 16 ore si raffredda a temperatura ambiente, si versa la miscela di reazione in 300 ml di HCl al 2%, si lascia in agitazione per 20 minuti e successivamente si estrae la fase acquosa con etere etilico.

Si lava la fase organica con H<sub>2</sub>O distillata, si anidrifca ed evapora il solvente a pressione

ridotta.

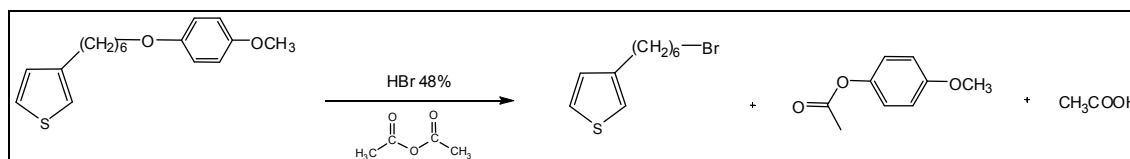
Si cristallizza il solido da etere di petrolio, previo trattamento con  $\text{SiO}_2$  all'ebollizione.

Si ottengono 9.12 g di prodotto con una resa del 52%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- M.P.: 45.7-46.3°C.
- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.24-7.22 (m, 1H anello tiofenico); 6.94-6.91 (m, 2H anello tiofenico); 6.83 (s, 4H anello aromatico); 3.90 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello aromatico); 3.78 (s, 3H,  $\text{O-CH}_3$ ); 2.64 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello tiofenico); 1.77-1.38 (m, 8H).

### 3.3 Sintesi di 3-(6-bromoetil)tiofene [T6Br]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Anidride acetica	//	102	49.79 g
HBr 48%	//	//	36.06 ml
T6P	0.053	290	15.34 g

In una beuta da 100 ml si sgocciola lentamente l'anidride acetica in HBr al 48%, raffreddando il tutto in un bagno di acqua e ghiaccio.

Successivamente si versa la soluzione in un pallone contenente T6P e si scalda a 90°C per 24 ore. Si raffredda la soluzione a temperatura ambiente aggiungendo 240 ml di H<sub>2</sub>O distillata e mettendo il pallone in un bagno di ghiaccio. Si eseguono estrazioni con etere di petrolio.

La fase organica viene lavata con 260 ml di soluzione satura di NaHCO<sub>3</sub> e con H<sub>2</sub>O distillata fino a neutralità. Si anidrifca con MgSO<sub>4</sub>, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

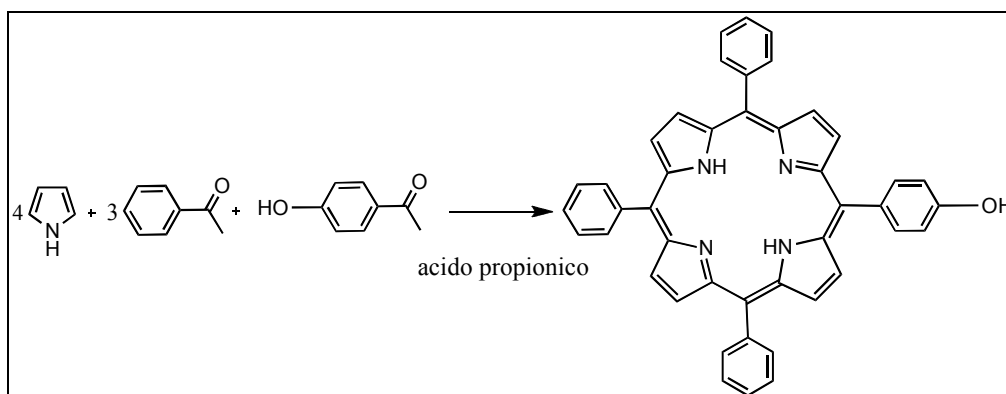
La purificazione avviene tramite cromatografia (SiO<sub>2</sub>- n-eptano), ottenendo 9.5 g di T6Br puro con una resa pari al 73%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.24 (m, 1H anello tiofenico); 6.93 (m, 2H anello tiofenico); 3.41 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br); 2.64 (t, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1.86-1.25 (m, 8H).
- FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3102, 3046, 2931, 2855, 1536, 1460, 773, 684, 634, 559.

## 4. Preparazione del monomero 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenil porfirinil]esiltiofene [T6TPP]

### 4.1 Sintesi di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH) <sup>[3]</sup>



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Acido propionico	\\	74	500 ml
Pirrola	0.385	67	26.7 ml
Benzaldeide	0.289	106	29.4 ml
4-Idrossibenzaldeide	0.096	122	11.7 g

In un pallone a tre colli dotato di refrigerante ed imbuto sgocciolatore, sotto atmosfera di azoto e sotto agitazione, si introduce acido propionico. Si aumenta la temperatura fino a 120 °C, si aggiungono 4-idrossibenzaldeide, benzaldeide ed infine goccia a goccia il pirrolo. La miscela di reazione viene quindi portata a riflusso e lasciata reagire per 2 ore. Successivamente viene raffreddata e lasciata a temperatura ambiente per una notte. I cristalli viola ottenuti vengono filtrati su buckner e lavati con etanolo freddo. Le acque di filtrazione vengono concentrate al rotavapor, raffreddate in bagno di ghiaccio e filtrate nuovamente.

Il prodotto solido ottenuto è stato infine purificato mediante cromatografia su SiO<sub>2</sub> (eluente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) per dare 1.5 g del prodotto puro desiderato (resa 2,5%).

Come sottoprodotto si ottengono anche la 5,10,15,20 tetrafenilporfirina (TPP) e porfirine con due 4-idrossifenil sostituenti.

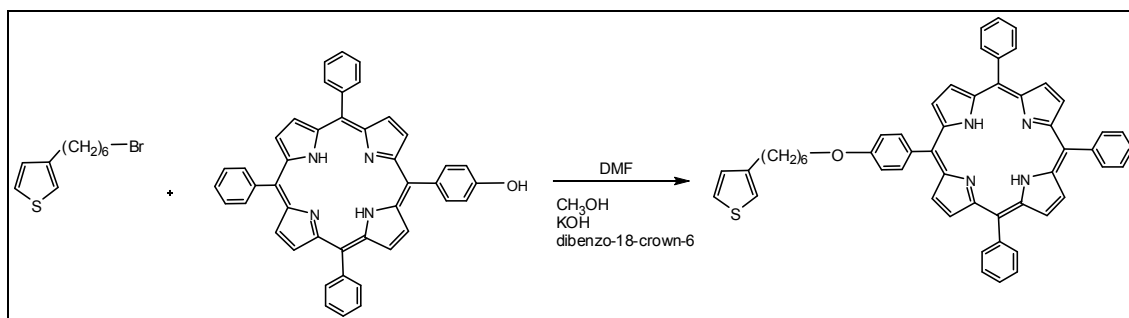
Sul prodotto desiderato sono state eseguite le seguenti analisi:

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 8.83 (m, 8H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8.21 (m, 6H, arom. in orto ai fenili monosostituiti); 8.09 (d, 2H, arom. in

meta al gruppo ossidrilico); 7.76 (m, 9H, arom. in meta e para ai fenili monosostituiti); 7.20 (d, 2H, arom. in orto al gruppo ossidrilico); 5.11 (s, 1H. *OH*).

- FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3507, 3317, 3053, 1612, 1473, 799, 680.

#### 4.2 Sintesi di 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP] <sup>[4]</sup>



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
TPPOH	$1.24 \cdot 10^{-3}$	630	0.783 g
DMF	\\		26 ml
MeOH	\\	\\	5.3 ml
KOH	\\	\\	79 mg
18-dibenzo-crown-6	\\	\\	punta di spatola
T6Br	$1.24 \cdot 10^{-3}$	247	0.306 g
DMF	\\	\\	13.3 ml

In un pallone a tre colli dotato di ancoretta magnetica, imbuto sgocciolatore e refrigerante si inserisce sotto flusso di azoto TPP-OH e dimetilformammide (DMF), si aggiunge poi una miscela di KOH, MeOH e una punta di spatola di 18-dibenzo-crown-6. Dopo aver osservato il cambiamento di colore da violetto a verde, si sgocciola in 15 min una soluzione di T6Br in DMF.

Si lascia il pallone sotto azoto passivo e si scalda fino ad 80°C, a questo punto si lascia reagire per 15 ore.

Si spegne la reazione con 100 ml di H<sub>2</sub>O e si procede all'estrazione con CHCl<sub>3</sub>. Si evapora parte del solvente a pressione ridotta e si procede ad ulteriore estrazione con *n*-esano per eliminare la DMF rimasta nel pallone. Si anidrifca la frazione solubile con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo di reazione è stato purificato mediante colonna cromatografica su SiO<sub>2</sub> utilizzando come eluente una miscela etano\Et<sub>2</sub>O 1:1.

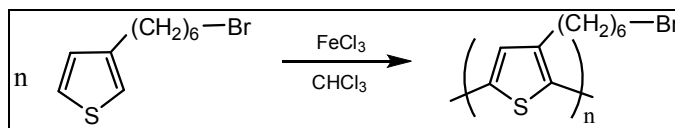
Sono stati ottenuti 0.27 g di prodotto puro (resa 27%).

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 8.83 (m, 8H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8.22 (m, 6H, arom. in orto ai fenili monosostituiti); 8.11 (d, 2H, arom. in meta al gruppo fenossi); 7.75 (m, 9H, arom. in meta e para ai fenili monosostituiti); 7.27 (m, 1H anello tiofenico); 7.26 (d, 2H, arom. in orto al gruppo fenossi); 6.99 (m, 2H anello tiofenico); 4.25 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  O-fenile); 2.73 (t, 2H,  $\text{CH}_2$  in  $\alpha$  anello tiofenico); 2.01-1.25 (m, 8H).
- FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3318, 3103, 3054, 2928, 2854, 1597, 1471, 1245, 1175, 800, 701.
- MS (ES+) = 797 ( $\text{M}+1$ )<sup>+</sup>; 819 ( $\text{M}+\text{Na}$ )<sup>+</sup>.



## 5. Sintesi di poli[3-(6-bromoetil)tiofene] [PT6Br] <sup>[2]</sup>



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6Br	$4.00 \cdot 10^{-3}$	247	1.00 g
CHCl <sub>3</sub> anidro	\	\	48 ml
FeCl <sub>3</sub>	$1.62 \cdot 10^{-2}$	162	2.62 g
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	\	\	16.34 ml
THF	\	\	20 ml

Si scioglie FeCl<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> e si introduce in un imbuto sgocciolatore la soluzione, che viene sgocciolata in 20 minuti in un pallone a tre colli contenente T6Br sciolto in cloroformio anidro. Si agita per 40 minuti sotto flusso di azoto saturo di cloroformio anidro, si aggiunge tetraidrofurano (THF) distillato fresco e si lascia sotto agitazione per altri 30 minuti.

La miscela di reazione viene trasferita in una beuta, dove si aggiungono 260 ml di HCl al 5% in CH<sub>3</sub>OH e 140 ml di CH<sub>3</sub>OH. Si agita per qualche minuto per far precipitare il polimero e si filtra su membrana di teflon da 0.45 μm.

Si scioglie il solido in 300 ml di CHCl<sub>3</sub>, si effettuano lavaggi con HCl al 2% in H<sub>2</sub>O per eliminare il ferro (presente come Fe<sup>+3</sup>/Fe<sup>+2</sup>) e con H<sub>2</sub>O distillata fino a neutralità. Per evidenziare la presenza di ferro, ad ogni estrazione si effettua un saggio sulla fase acquosa con NH<sub>4</sub>SCN al 5% in H<sub>2</sub>O. Si anidrifca la fase organica con NaSO<sub>4</sub>, si filtra e si evapora parte del solvente a pressione ridotta fino ad ottenere circa 20 ml.

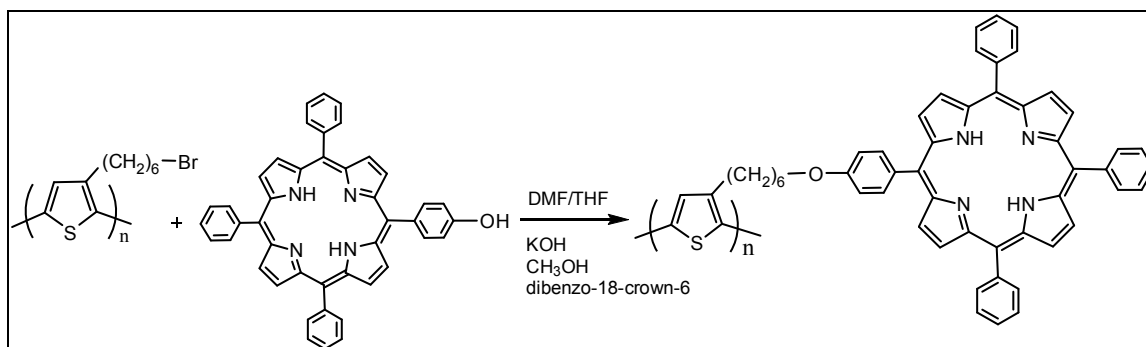
Alla soluzione concentrata si aggiungono 150 ml di CH<sub>3</sub>OH e si lascia decantare il polimero precipitato, si filtra su membrana di teflon (porosità = 0.45 μm), si lava con abbondante CH<sub>3</sub>OH.

Sono stati ottenuti 0.39 g di prodotto con resa pari al 39%.

Sul prodotto ottenuto sono eseguite le seguenti analisi:

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 6.98 (s, 1H anello tiofenico); 3.43 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br); 2.82-2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub> in α anello tiofenico); 1.90-1.25 (m, 8H).
- FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3055, 2930, 2855, 1513, 1460, 832, 645, 561.

## 6. Sintesi di poli[3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene] [PT6TPP] <sup>[4]</sup>



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
TPPOH	$1.40 \cdot 10^{-3}$	630	0.883 g
DMF	\	\	30 ml
MeOH	\	\	6 ml
KOH	\	\	90 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	punta di spatola
PT6Br	$1.40 \cdot 10^{-3}$	247	0.346 g
DMF	\	\	10 ml
THF	\	\	15 ml

In un pallone agitato a tre colli con imbuto sgocciolatore e refrigerante si inseriscono, sotto flusso di azoto, TPPOH e dimetilformammide (DMF), si aggiunge poi una miscela costituita da KOH, MeOH e una punta di spatola di 18-dibenzo-crown-6. Dopo aver osservato il cambiamento di colore da violetto a verde, si sgocciola in 15 min una soluzione costituita da PT6Br disciolto in DMF e THF.

Si lascia il pallone sotto azoto passivo e si scalda fino ad 80°C, a questo punto si lascia reagire per 15 ore.

Si spegne la reazione con 100 ml di H<sub>2</sub>O e si procede all'estrazione con CHCl<sub>3</sub>; la frazione organica solubile è stata anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e si è evaporato il solvente a pressione ridotta.

Si osserva inoltre la presenza di un precipitato solido (frazione insolubile) che viene separato dalla frazione solubile e purificato tramite estrazione con metanolo al Soxhlet.

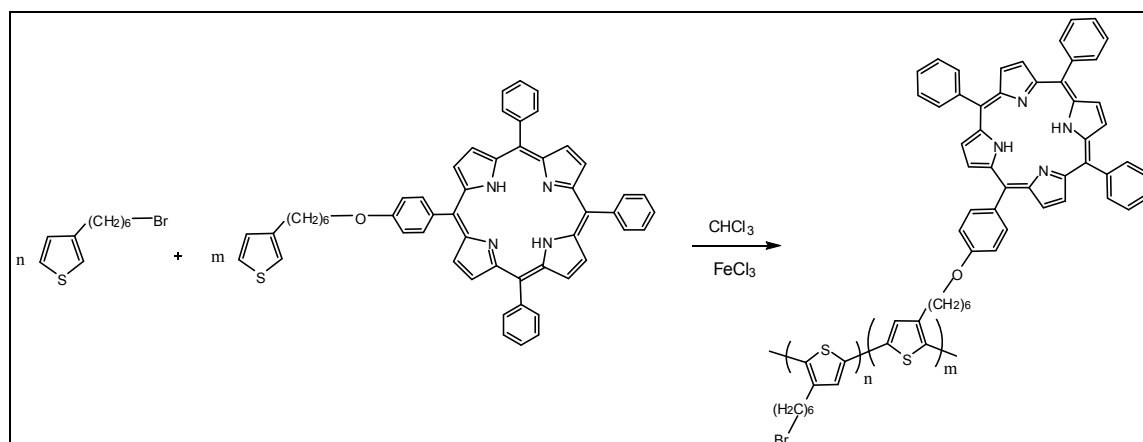
Sono stati ottenuti 0.47 g (resa 42%) di frazione solubile e 0.64 g (resa 57%) di quella

insolubile. La caratterizzazione della frazione solubile, tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$  e GPC, ha confermato la presenza di una miscela di oligomeri e prodotti di partenza non reagiti, per questi motivi il prodotto risulta di scarsa importanza ai fini del lavoro.

La frazione insolubile è stata caratterizzata attraverso la seguente tecnica:

- FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3324, 3046, 2924, 2853, 1597, 1437, 1235, 1166, 854, 797,697.

## 7. Sintesi del copolimero poli[(3-(6-bromoetil)tiofene)-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] [P(T6Br-co-T6TPP)]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6Br	$1.03 \cdot 10^{-3}$	247	0.254 g
T6TPP	$3.39 \cdot 10^{-3}$	796	0.270 g
CHCl <sub>3</sub> anidro	\	\	25 ml
FeCl <sub>3</sub>	$8.40 \cdot 10^{-3}$	162	1.36 g
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	\	\	8.5 ml
THF	\	\	10.5 ml

La procedura è la medesima della polimerizzazione per ottenere PT6Br.

Sono stati ottenuti 0.19 g (resa 37 %) di copolimero ed una piccola frazione di oligomeri.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm dal TMS) 8.84 (8H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8.20 (6H, arom. in orto ai fenili monosostituiti); 8.06 (2H, arom. in meta al gruppo fenossi); 7.74 (9H, arom. in meta e para ai fenili monosostituiti); 7.20 ppm (2H, arom. in orto al gruppo fenossi); 6.98 (2H anelli tiofenici); 4.22 (2H, CH<sub>2</sub> in  $\alpha$  O-fenile); 3.40 (2H, CH<sub>2</sub>-Br); 2.86-2.56 (4H, CH<sub>2</sub> in  $\alpha$  all'anello tiofenico); 2.04-1.32 (m, 16H).
- FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3319, 3056, 2923, 2854, 1598, 1464, 1245, 1175, 844, 801, 701, 647, 560.

## 8. Preparazione della cella fotovoltaica polimerica <sup>[5]</sup>

### 8.1 Schema della cella e suo design

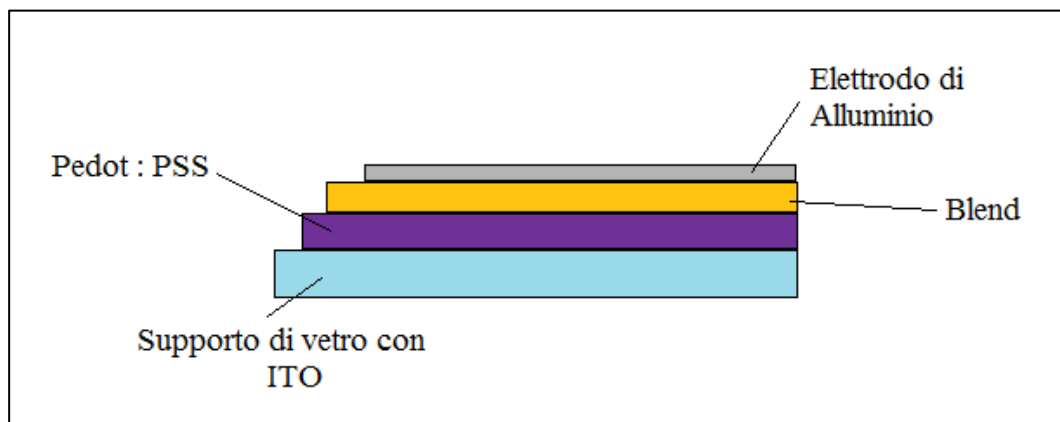


Figura 67. Sezione di una cella fotovoltaica polimerica.

Come evidenzia la **Figura 67**, una cella fotovoltaica è costituita da:

- Supporto: vetrino di 1 mm di spessore (2.5 cm x 2 cm o inferiore);
- Fotoanodo: costituito da un film di 80-100 nm di ITO (10% ossido di indio e 90% ossido di stagno) depositato sul supporto in vetro;
- PEDOT:PSS: film di circa 100-150 nm di polimero semiconduttore;
- Blend: film di circa 100-150 nm composto da una miscela fotoattiva più additivi;
- Fotocato: film di alluminio dello spessore di circa 150-200 nm.

Gli spessori sono stati misurati attraverso l'utilizzo del SEM (Scanning Electron Microscope).

### 8.2 Supporto

Poiché la sorgente luminosa deve prima attraversare il supporto, questo dovrà essere di un materiale che assorba il meno possibile nel campo di lunghezze d'onda di nostro interesse: per questo motivo si utilizza un supporto di vetro.

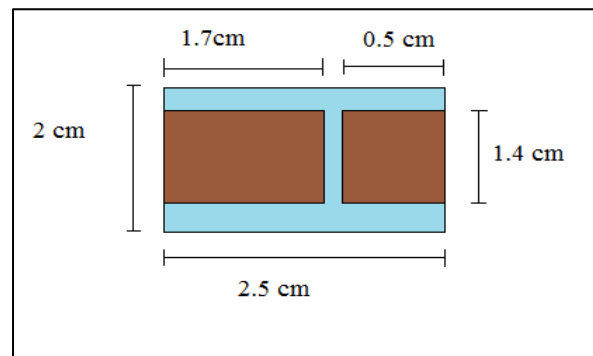
Sui vetri utilizzati in laboratorio è stato già depositato uno strato sottilissimo di ITO

### 8.3 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale

L'anodo, attraverso il quale vengono drenate le cariche positive, è costituito da un sottile film di ITO, caratterizzato da bassa resistenza (circa 20  $\Omega$ ) e elevata trasparenza (>90% a

550 nm).

Partendo da vetrini di 2.5 x 2 cm si proteggono, tramite scotch, un'area di 1.7 x 1.4 cm e una di 0.5 x 1.4 cm, come evidenziato in **Figura 68**.



**Figura 68.** Schema di una cella pronta per l'etching. La zona marrone rappresenta l'area di ITO da non trattare.

Attraverso il trattamento con una soluzione di HCl 10% a 60°C per 15 min (etching) si rimuove l'ITO in eccesso.

I vetrini vengono poi sottoposti ad un trattamento fisico in grado di omogeneizzare la struttura superficiale, in acetone, con bagno a ultrasuoni (S30H ELMASONIC) per 15 minuti.

L'ultimo passo nella preparazione dell'anodo consiste in una accurata pulizia e attivazione della superficie dell'ossido mediante trattamento basico ossidante (RCA).

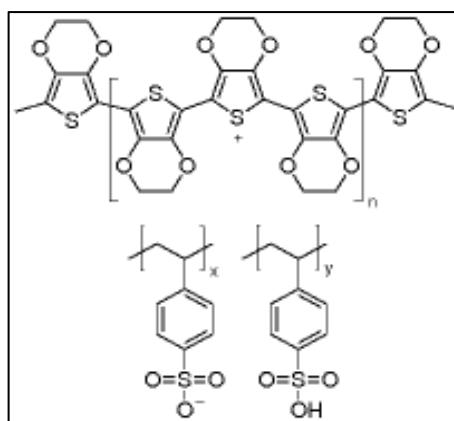
Si pongono i vetrini all'interno di un cristallizzatore, in una soluzione costituita da 1 ml di NH<sub>3</sub> (33%) in 20 ml di H<sub>2</sub>O, si scalda il tutto a bagnomaria fino alla temperatura di 60°C. Si aggiungono quindi 4 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (37%) e si attendono 20 minuti. Dopo lavaggi con H<sub>2</sub>O e alcol isopropilico, i vetrini vengono asciugati in flusso di azoto.

Questi trattamenti riducono la resistenza dell'ITO da 20 Ω a 17 Ω.

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

Il primo strato organico presente sulla superficie di ITO è costituito da un sottile film di PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioossitiofene)-poli(stirensulfonato)], un polimero semiconduttore che assorbe tra 900 nm e 200 nm.

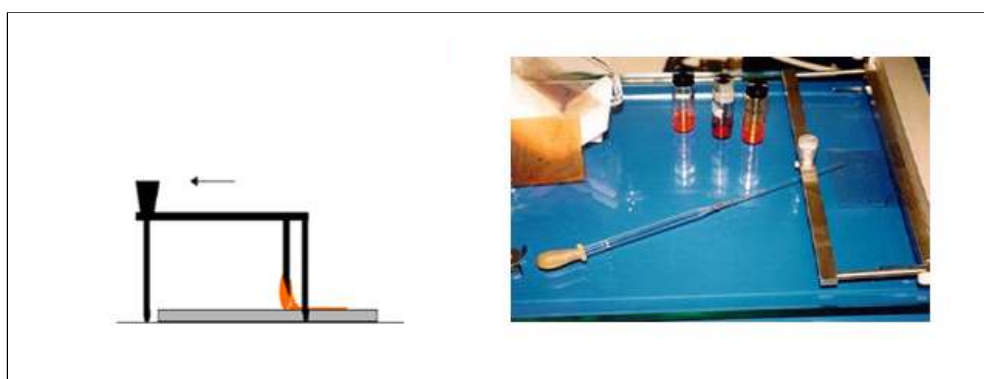
Garantendo un contatto nanometrico con la superficie del film fotoattivo ne perfeziona il drenaggio delle cariche positive omogeneizzandone la velocità rispetto agli elettroni, che sono più lenti.



**Figura 69.** Struttura chimica del PEDOT:PSS.

La preparazione del PEDOT:PSS prevede la diluizione 1:1 della soluzione commerciale (Baytron P, Form CPP105D) con alcol isopropilico. Dopo 15 minuti di sonificatore (per favorire la completa miscelazione) e la filtrazione sottovuoto su Gooch 2, il PEDOT:PSS è pronto per l'utilizzo.

Esso viene steso sulla cella tramite l'utilizzo dell'apparecchiatura per la deposizione 'Doctor Blade' (**Figura 70**), che crea uno strato sottilissimo di polimero semiconduttore. Il Doctor Blade è costituito da una lama, che ha la funzione di stendere il film di PEDOT:PSS, e da due manopole, che calibrano la distanza della lama dalla superficie del vetrino. Una volta steso il film, il solvente in eccesso viene fatto evaporare in atmosfera inerte ( $N_2$ ).



**Figura 70.** Doctor Blade.

### *1° trattamento di annealing termico*

Il film di PEDOT:PSS viene poi sottoposto ad un trattamento termico in GKR-50 Büchi sottovuoto a  $120^\circ\text{C}$  per 2 ore. Tale trattamento favorisce l'organizzazione strutturale del film favorendone la capacità conduttiva e ne garantisce la completa anidricità.

### ***8.5 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend)***

Lo strato fotoattivo, o blend, viene preparato miscelando un polimero donatore (nel nostro caso i derivati polimerici sintetizzati) ed una molecola accettore, più un agente filmante.

Il polimero donatore si eccita se esposto alla luce e passa da uno stato a più bassa energia ad uno stato a più alta energia.

La molecola elettrone-accettore è costituita da PCBM (estere metilico dell'acido (6,6)-fenil C61 butirrico), un estere funzionalizzato con un fullerene C60 (fornito dalla SES Research Texas).

All'interno di una fiala in vetro vengono posti 10 mg di polimero, 10 mg di PCBM e 1 ml di diclorobenzene. Dopo 15 minuti di sonicatori, la soluzione viene filtrata mediante siringa in vetro su filtro di teflon ( $\varnothing$  0.45  $\mu$ m).

La blend viene depositata sullo strato di PEDOT:PSS per casting, cioè depositando qualche goccia di blend con una pasteur e facendo in modo che si distribuisca su tutta l'area del vetrino. L'eccesso di blend viene eliminato ed il film depositato sul vetrino viene asciugato con un flusso continuo di azoto.

#### *2° trattamento di annealing termico*

Il dispositivo viene poi sottoposto ad ulteriore trattamento termico, in pistola termica, a 150°C per 15 minuti.

Ciò porta ad ottenere un migliore ordine strutturale, con la formazione di domini cristallini.

### ***8.6 Realizzazione del catodo in alluminio***

Per chiudere il circuito è necessario creare l'elettrodo positivo, costituito nei nostri studi da uno strato sottilissimo di alluminio.

Lo strumento utilizzato, che consente di creare strati di un centinaio di nm di spessore di alluminio, è l'evaporatore di Edwards, che permette l'evaporazione sotto vuoto spinto ( $10^{-6}$  mb) di una piccola quantità di Al depositata in un crogiolo in tungsteno collegato ad una corrente intensa. Dopo aver coperto la parte delle celle dove non si vuole lo strato di alluminio, con mascherine in piombo rettangolari (1.6 x 2.2 cm), si inseriscono all'interno dell'evaporatore di Edwards. Si attendono 2-3 minuti in modo tale da poter ottenere uno strato sufficientemente spesso.



## ***Bibliografia***

- [1] D.D Perrin, W.L.F Armarego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, cap.3.
- [2] P. Bäuerle, F. Wüthner, S. Heid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, **1990**, n°4.
- [3] R. Zoffoli, *Tesi di Laurea Sperimentale*, A.A. 2007/08, Facoltà di Chimica Industriale-Università di Bologna.
- [4] M. Schäferling, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1132-1141.
- [5] L. Capacci, *Tesi di Laurea Sperimentale*, A.A. 2009/10 Facoltà di Chimica Industriale-Università di Bologna.