



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione di nuovi polimeri semiconduttori per celle fotovoltaiche organiche

*A. Mucci, F. Parenti, L. Schenetti, E. Libertini,
R. Diana, R. Ricciardi, A. Citarella, P. Morvillo*

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NUOVI POLIMERI SEMICONDUTTORI PER CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

A. Mucci, F. Parenti, L. Schenetti, E. Libertini (Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche Università di Modena e Reggio Emilia)

R. Ricciardi (Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Napoli – Federico II)

R. Diana, , A. Citarella, P. Morvillo (UTTP-NANO, ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo E: Sviluppo di celle organiche

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Materiali nanostrutturati a base di copolimeri a blocchi per celle fotovoltaiche"



Responsabile scientifico ENEA: Pasquale Morvillo

Responsabile scientifico Università di Modena e Reggio Emilia: Adele Mucci

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI	6
2.2 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE	24
CONCLUSIONI	31
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	32
APPENDICE.....	33

Sommario

Il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia si è occupato della sintesi e della caratterizzazione di nuovi materiali polimerici da utilizzarsi come substrati attivi in prototipi di celle fotovoltaiche organiche al fine di valutarne l'efficienza.

Sono stati sintetizzati due polimeri. Il primo è solubile in cloroformio, formato da unità tienotiofeniche e unità siloloditiofeniche alternate a unità tienotiofeniche, il secondo è un politiofene alternato, sostituito con catene ω -dimetilamminoalchilsulfaniliche, solubile in solventi polari (CH₃OH e acqua) da assemblare in celle del tipo BHJ (Bulk HeteroJunction) con unità di [60] e [70]PCMB (rispettivamente l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₆₁-butirrico e l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₇₁-butirrico).

Sono stati messi a punto i diversi step sintetici necessari all'ottenimento dei comonomeri. Successivamente i polimeri sono stati ottenuti tramite accoppiamenti catalizzati dal palladio tra un dibromoderivato e l'altro comonomero o un distannil derivato del comonomero stesso.

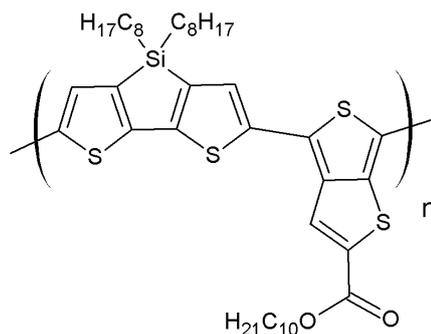
La caratterizzazione, atta a valutare la struttura e la lunghezza delle catene polimeriche, è stata eseguita tramite tecniche di risonanza magnetica nucleare mono- e bi-dimensionali omo- ed etero-nucleari, tramite spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier e ultravioletta-visibile-vicino infrarosso e tramite cromatografia a permeazione di gel. Le caratteristiche di assorbimento nel visibile e nel vicino infrarosso indicano che l'approccio seguito per la pianificazione dei comonomeri e dei polimeri ha effettivamente portato il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia a sintetizzare polimeri a basso gap HOMO-LUMO.

Parallelamente l'ENEA si è occupata di testare i polimeri semiconduttori, sintetizzati dall'università durante la precedente annualità dell'accordo di programma MSE-ENEA, come materiali attivi in celle fotovoltaiche polimeriche aventi la struttura Substrato/ITO/PEDOT:PSS/Polimero:Fullerene/Ca/Al. Sono state condotte numerose prove al fine di ottimizzare il processo di realizzazione: infatti è noto dalla letteratura che ogni polimero necessita di ricette di deposizione personalizzate al fine di massimizzare le prestazioni del dispositivo finale.

1 Introduzione

All'interno dell'accordo di collaborazione con ENEA, il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia si è occupato della sintesi e della caratterizzazione di nuovi materiali polimerici da utilizzarsi come substrati attivi in prototipi di celle fotovoltaiche organiche al fine di valutarne l'efficienza. La ricerca scientifica nel campo delle celle solari a base organica è in fase di espansione per diversi motivi. Infatti, rispetto alla tecnologia esistente basata sul silicio, questi dispositivi sono caratterizzati da costi inferiori per la facilità e versatilità di sintesi, la possibilità di utilizzare il substrato attivo in film molto sottili (anche fino a 1000 volte inferiori a quelli richiesti dalla tecnologia al silicio), di applicare tecniche di produzione veloci ed economiche (stampaggio roll-to-roll) e di ridurre i consumi energetici. [1] Inoltre, i materiali polimerici sono caratterizzati da una flessibilità intrinseca che permette di utilizzare le celle organiche per svariate applicazioni (vestiti, imballaggi, dispositivi portatili...). Infine, esiste la possibilità di modulare le proprietà del materiale attivo andando ad agire direttamente sulla sua struttura molecolare attraverso la sintesi organica.

Il primo polimero oggetto di questa ricerca è un copolimero formato da unità tienotiofeniche sostituite con un gruppi esterei, e silolo[3,2-b:4,5-b']ditiufeniche sostituite con catene alchiliche, alternate (**Figura 1**), da assemblare in celle del tipo BHJ (Bulk HeteroJunction) con unità di [60]- e [70]PCMB (rispettivamente l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₆₁-butirrico e l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₇₁-butirrico).



Polisololo

Figura 1 Struttura del polimero a base tiofenica sintetizzato dall'unità di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia, brevemente indicato con Polisololo.

L'unità siloloditiufenica è strutturalmente analoga a quella fluorenica, con un atomo di silicio al posto del carbonio che lega covalentemente le posizioni 3,3'- del bitiofene irrigidendolo. Questo building block, con caratteristiche di donatore, ha attratto un notevole interesse per la costruzione di polimeri a bassa band-gap.[2] La struttura completamente coplanare dell'unità siloloditiufenica altera le proprietà intrinseche del bitiofene, aumentando la lunghezza della coniugazione, abbassando il band-gap HOMO-LUMO e rendendo più forti le interazioni intermolecolari. I polimeri contenenti unità tienotiofeniche [3-5] hanno dimostrato possedere alti valori di PCE (Power Conversion Efficiency) grazie all'ottimale rapporto nel quale si trovano gli orbitali HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) della specie elettron donatrice (il copolimero a base tiofenica) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) della specie elettron accettrice (il PCBM).

Il secondo polimero **Politiofene** (Figura 2) è formato da unità tiofeniche non sostituite alternate a unità sostituite con sostituenti ω-amminoalchilsulfaniliche che conferiscono buona filmabilità, solubilità in solventi polari come metanolo e, in misura minore, l'acqua e buone caratteristiche di adesione a materiali

costituiti da miscele di ossidi (vetro, quarzo). Questo polimero verrà utilizzato come interstrato nella costruzione di OSC.

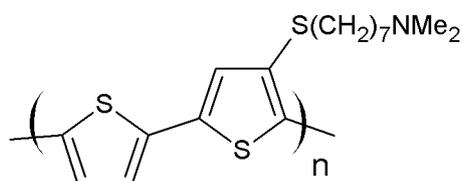


Figura 2 Struttura del secondo polimero a base tiofenica sintetizzato dall'unità di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia, brevemente indicato con **Politiofene**.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e caratterizzazione dei polimeri

Il copolimero **Polisilolo** (Figura 1) è stato ottenuto attraverso polimerizzazione palladio catalizzata tra il comonomero bromurato **1** e il comonomero **2** seguendo lo schema sintetico riportato in Figura 3.

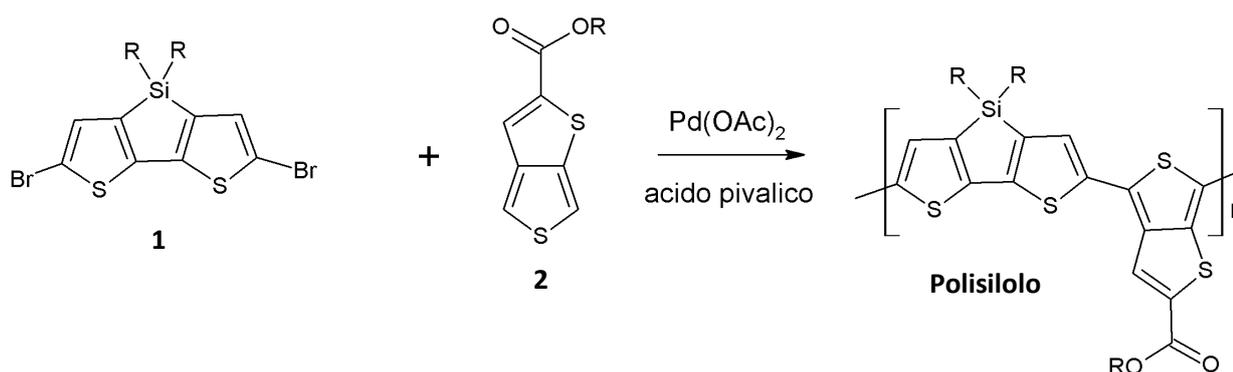


Figura 3 Cammino sintetico seguito per l'ottenimento di **Polisilolo**.

Il comonomero bromurato **1** è stato a sua volta ottenuto (Figura 4) per desililazione/bromurazione con *N*-bromosuccinimide del ditienosilolo disililato **3**, sintetizzato a partire dal 5,5'-bis(trimetilsilil)-3,3'-dibromo-2,2'-bitiofene **4** commerciale che è stato litiato con butillitio e fatto reagire con diclorodiottilsilano in THF.

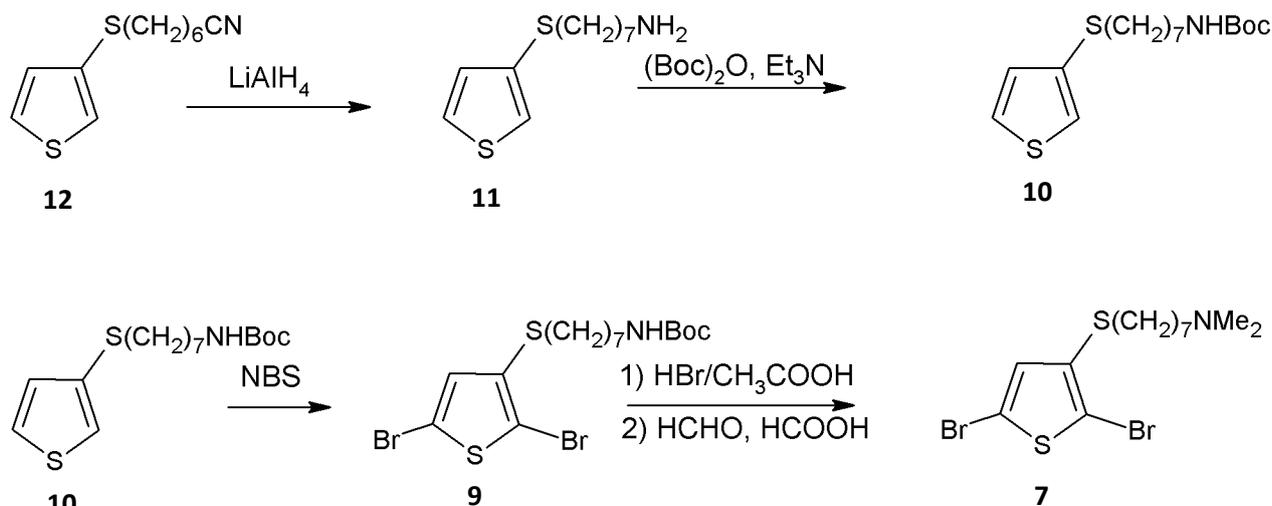


Figura 7 Schema di reazione seguito per l'ottenimento di 7.

Il bis(trimetilstannil)tiofene **8** è stato ottenuto con la serie di reazioni delineate in Figura 8.

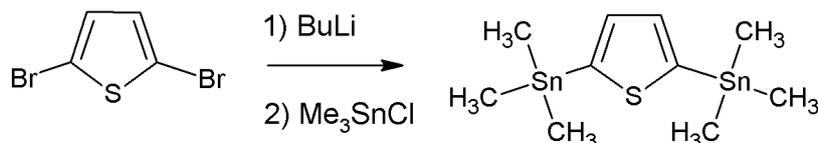


Figura 8 Schema di reazione seguito per l'ottenimento di 8.

I polimeri sono stati sottoposti a un processo di purificazione, con modalità diverse in funzione delle caratteristiche del polimero stesso.

Di seguito vengono riportati i dettagli sperimentali delle sintesi.

1. Sintesi del Polisilolo

a) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 1

Sintesi del 4,4'-diottil-5,5'-bis(trimetilsilil)ditieno[3,2-b:2',3'-d]silolo (3). In uno Schlenk mantenuto a -78 °C e in atmosfera di argon, si solubilizza il bitiofene **4** (1.06 g, 2.3 mmol) in 15 mL di THF anidro. Si sgocciolano 2.43 mL di butillitio (2.5 M in esano) in 5 minuti sotto agitazione, continuando ad agitare per altri 30 minuti alla stessa temperatura. Si aggiunge diclorodiottilsilano (0.90 g, 2.8 mmol) in una porzione e si rimuove il raffreddamento, continuando ad agitare per 2 ore a temperatura ambiente. La miscela di reazione viene versata in acqua ed estratta con etere etilico (3 x 20 mL). Il solvente viene rimosso a pressione ridotta dagli estratti organici riuniti e il grezzo di reazione è cromatografato su gel di silice, utilizzando esano come eluente, ottenendo un olio giallo pallido (0.98 g, 1.8 mmol, 77%). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 7.12 (s, 2H), 1.40 (m, 4H), 1.32-1.18 (m, 20H), 0.89 (t, 4H), 0.87 (t, 6H), 0.33 (s, 18H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, ppm): δ 154.3, 143.8, 140.9, 136.6, 33.2, 31.9, 29.2, 24.2, 22.7, 14.1, 11.9, -0.2.

4,4'-diottil-5,5'-dibromoditieno[3,2-b:2',3'-d]silolo (1). Al silil derivato **3** (0.65 g, 1.2 mmol) solubilizzato in 10 mL di THF vengono aggiunti, in un'unica porzione, 0.43 g (2.4 mmol) di *N*-bromosuccinimide. La miscela

di reazione è mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 ore, versata in acqua ed estratta con dietil etere (3 x 10 mL). Il solvente è rimosso a pressione ridotta dagli estratti organici riuniti e il residuo viene purificato per cromatografia su gel di silice, utilizzando esano come eluente e ottenendo un olio giallo pallido (0.44 g, 0.8 mmol, 69%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 6.99(s, 2H), 1.40-1.17 (m, 24H), 0.87 (t, 6H), 0.86 (t, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 148.8, 140.9, 132.1, 111.1, 33.1, 31.8, 29.2, 24.0, 22.6, 17.48, 14.1.

b) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 2

4-bromo3-tiofencarbossaldeide (6). In uno Schlenk da 100 ml sotto atmosfera inerte vengono caricati 5.0 g (20.7 mmol) di 3,4-dibromotiofene **5** in 50 mL di etere etilico anidro e la soluzione viene portata a -78°C . A questa temperatura si sgocciolano 12.9 mL (20.7 mmol) di una soluzione 1.6 M di n-BuLi in esano e si mantiene sotto agitazione per 30 minuti. Si sgocciolano quindi 1.6 mL (20.7 mmol) di DMF anidra e si mantiene l'agitazione a -70°C per 30 minuti e, dopo aver spento il criostato, ancora per 2 h, infine per 30' a temperatura ambiente. Si aggiunge quindi una soluzione satura di NH_4Cl (50 ml) e si estrae con etere (2x70ml). Dopo aver separato e anidrificato le fasi organiche si ottiene un residuo che viene purificato tramite distillazione in Kugherrohr a 90°C e 3×10^{-1} mbar fornendo 3 g (resa 76%) di un olio incolore.

decil tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilato (2). Il prodotto è stato ottenuto in analogia a quanto riportato in letteratura.[6] Da 0.35 g di 4-bromotiofene-3-carbossaldeide (1.8 mmol) e 0.41 g (2.0 mmol) di decil tioglicolato, si sono ottenuti 0.123 g di un solido giallino (22%). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.70 (1H, d, $J = 0.8$ Hz, 3-H), 7.59 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, 4-H), 7.28 (1H, dd, $J = 1.0, 2.7$ Hz, 6-H), 4.31 (2H, q, OCH_2CH_2), 1.75 (2H, qn, OCH_2CH_2), 1.42 (2H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.38-1.21 (12H, m), 0.88 (3H, t, CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 163.2, 146.0, 139.9, 123.4, 116.6, 111.3, 65.3, 31.8, 29.6, 29.2, 29.1, 28.5, 25.8, 22.5, 14.0.

c) Descrizione della procedura di polimerizzazione utilizzata per ottenere Polisilolo

Il Polisilolo è stato ottenuto con accoppiamento catalizzato da Pd(II) secondo la procedura riportata in rif. [8]. In un microreattore, 0.135 g di K_2CO_3 (0.94 mmol), 0.209 g di **1** (0.36 mmol), 0.114 g di **2** (0.36 mmol) in soluzione (solvente), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2 mol %) e acido pivalico (0.3 eq.) vengono posti in dimetilacetammide anidra (1.5 mL), sotto atmosfera inerte e agitazione magnetica. La temperatura viene portata a 100°C e si mantiene la miscela di reazione in agitazione per 56 ore. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, il polimero viene fatto centrifugato e lavato con HCl 0.1 M, acqua distillata, metanolo e esano. Viene poi ripreso in cloroformio, riprecipitato con metanolo, fornendo 0.120 g di Polisilolo (45 %).

2. Sintesi del Politiofene

a) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 7

7-(3-tienilsulfanil)eptanammina (11). Sotto atmosfera di argon, una soluzione di 7-(3-tienilsulfanil)eptanonitrile **12** (2.2 g, 9.6 mmol) in 35 mL di THF anidro viene aggiunta goccia a goccia ad una sospensione di LiAlH_4 (0.40g, 10.6 mmol) in THF anidro(40 mL). La miscela di reazione viene riscaldata a refluxo e agitata per 8 ore. Dopo raffreddamento, si aggiungono lentamente e con attenzione 30 mL di H_2O ed il pH viene aggiustato a 9. Successivamente si estrae la miscela di reazione con etere etilico (3 x 15 mL), si anidrifica (MgSO_4), e dopo rimozione del solvente rimangono 2.1 g (96%) di 7-(3-tienilsulfanil)eptanammina che si presenta come un solido giallo pallido. Mp: $71-72^\circ\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.32 (dd, 1H, H-5), 7.12 (dd, 1H, H-2), 7.02 (dd, 1H, H-4), 2.85 (t, 2H), 2.70 (t, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.49 (s, 2H), 1.40 (m, 4H), 1.34 (m, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 132.1, 129.6, 125.9, 122.9, 42.1, 35.2, 33.9, 29.1, 29.0, 28.7, 26.6.

tert-butil N-[7-(3-tienil)sulfanil]eptilcarbammato (10). Ad una soluzione di 7-(3-tienilsulfanil)eptanammina **11** (0.79 g, 3.4 mmol) in CH_2Cl_2 (11 mL), viene aggiunta trietilammina (0.34 g, 3.4 mmol) e dopo 10 minuti di-tert-butil dicarbonato (0.74 g, 3.4mmol). La miscela viene agitata per 18 ore, lavata con H_2O , anidrificata ed evaporata a pressione ridotta. Il solido grezzo così ottenuto viene purificato tramite cromatografia flash su silice (etere di petrolio/ Et_2O 90:10 \rightarrow 50:50) fornendo 0.84 g (76%) di carbammato. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 7.31 (dd, 1H, H-5), 7.12 (dd, 1H, H-2), 7.02 (dd, 1H, H-4), 4.45 (bs, 1H), 3.10 (q, 2H), 2.84 (t, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.46 (s, 9H), 1.44 (m, 2H), 1.41 (m, 2H), 1.29 (m, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 155.9, 132.2, 129.6, 126.0, 123.0, 80.0, 40.5, 35.3, 30.0, 29.2, 28.8, 28.5, 28.4, 26.6.

tert-butil N-[7-(2,5-dibromotien-3-il)sulfanil]eptilcarbammato (9). Il carbammato **10** viene successivamente bromurato aggiungendo NBS (0.68 g, 3.8 mmol) ad una soluzione del carbammato stesso (0.50 g, 1.5 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL). La miscela viene riscaldata a refluxo e agitata per 18 ore. Dopo raffreddamento la soluzione organica viene lavata con acqua (2×5 mL), anidrificata con MgSO_4 ed evaporata. Il grezzo viene purificato tramite cromatografia flash su gel di silice (etere di petrolio/ Et_2O 95:5 \rightarrow 80:20) fornendo il carbammato dibromurato **11** sotto forma di olio giallo (0.53 g, 73%).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 6.90 (s, 1H, H-4), 4.49 (bs, 1H), 3.10 (q, 2H), 2.82 (t, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.43 (s, 9H), 1.30 (m, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 26.6, 28.4, 28.5, 28.8, 29.4, 30.0, 35.3, 40.6, 78.8, 111.0, 112.8, 132.4, 133.6, 156.0.

N,N-Dimetil-7-[(2,5-dibromo-3-tienil)sulfanil]eptanammina (7). Una miscela di **9** (1.5 g, 3.1 mmol) e $\text{HBr}/\text{CH}_3\text{COOH}$ (5.7 M, 1.4 mL, 7.75 mmol) viene agitata per 30 min a 26 °C. Dopo aggiunta di NaOH 1 N fino a pH 9, la miscela di reazione viene estratta con CH_2Cl_2 (3×10 mL), e le fasi organiche vengono riunite, anidificate (MgSO_4) ed evaporate a pressione ridotta fornendo l'ammina sotto forma di un olio marrone (1.1 g, 91%). Una miscela della suddetta ammina (0.40 g, 1.0 mmol) con formaldeide (36.5 % in H_2O , 0.78 mL, 9.4 mmol) ed acido formico (99%, 0.63 mL, 16.5 mmol) viene portata a refluxo per 18 ore. Il solvente viene rimosso a pressione ridotta e il residuo neutralizzato con NaOH 1N aq ed estratto con CH_2Cl_2 (3×10 mL). Le fasi organiche riunite vengono anidificate (MgSO_4) ed evaporate a pressione ridotta. Il residuo viene cromatografato su gel di silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 100:0 \rightarrow 5:95) fornendo il comonomero **7** (0.23 g, 55%) sotto forma di un solido bianco. Mp: 74-75 °C.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): δ 6.86 (s, 1H, H-4), 2.78 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, CH_2S), 2.21 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.42 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.27 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz, ppm): δ 133.9, 132.2, 112.7, 110.8, 59.7, 45.4, 35.2, 29.4, 29.0, 28.4, 27.5, 27.2.

b) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 8

2,5-Bis(trimetilstannil)tiofene (8). Lo stannil derivato è stato ottenuto come da riferimento [9].

c) Descrizione della procedura di polimerizzazione utilizzata per ottenere Politiofene

Il Politiofene è stato ottenuto secondo la seguente procedura: in uno Schlenk equipaggiato con setto perforabile, una soluzione di **7** (0.69 g, 1.7 mmol) e 2,5-bis(trimetilstannil)tiofene (0.75 g, 1.9 mmol) in 15 mL di THF/DMF 1:1 anidri viene aggiunta goccia goccia ad una soluzione di $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (23.1 mg, 1.8×10^{-2} mmol) in 9 mL di THF/DMF 1:1 anidri sotto argon. La miscela viene riscaldata a 90 °C per 72 ore e concentrata a piccolo volume dopodiche si aggiunge n-pentano (45 mL). Il precipitato rosso scuro che si ottiene viene filtrato, lavato con THF ed anidrificato fornendo 0.375 g (54%) di PTNMe_2 sotto forma di scaglie viola dai riflessi dorati. IR: 3065, 3009, 2958, 2869, 2688, 1490, 1060, 960, 829, 790, 728 cm^{-1} .

Caratterizzazione dei prodotti

Sui prodotti vengono normalmente effettuate diverse analisi al fine di investigarne struttura, e regioregolarità, determinarne purezza e peso molecolare. In questo caso si sono utilizzate: Risonanza Magnetica Nucleare (indispensabile anche per caratterizzare gli intermedi di reazione), Gel Permeation Chromatography (GPC), Spettroscopia Infrarossa (IR), Spettroscopia UV-Visibile (UV-Vis) sui polimeri. Di seguito vengono brevemente descritte le principali caratteristiche di ciascuna delle tecniche elencate.

La risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica che permette di caratterizzare in maniera non ambigua le molecole organiche, ottenendo segnali da vari isotopi degli elementi in esse presenti, ad esempio ^1H , ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P , con spin $\neq 0$. Lo studio delle coerenze di spin permette di distinguere i nuclei non equivalenti chimicamente e, dalla posizione (chemical shift) e dalla forma (molteplicità) dei segnali, di ricavare informazioni sull'intorno chimico dei nuclei osservati e sugli spin vicini ad essi nello scheletro molecolare, Non sempre dagli spettri ^1H e del ^{13}C è possibile ricavare i chemical shift di tutti i nuclei magneticamente attivi presenti nella molecola, perché i segnali di interesse si sovrappongono ad altri, perché sono di bassa intensità o perché hanno dei tempi di rilassamento molto lunghi o molto brevi. Per questo spesso si ricorre a tecniche NMR bidimensionali (2D) omo- o etero-correlate. Le tecniche utilizzate per caratterizzare i comonomeri e i polimeri sono state ^1H , ^{13}C NMR, gHSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence correlation spectroscopy), gTOCSY (T=tal Correlation Spectroscopy) e gNOESY (Nuclear Overhauser Effect correlation Spectroscopy).

La GPC è una tecnica cromatografica, nota anche col nome di Size Exclusion Chromatography (SEC), che sfruttando il volume idrodinamico come criterio di separazione degli analiti, permette di stimare il peso molecolare medio di un polimero. La fase fissa della colonna cromatografica è costituita da un materiale che può essere un gel semirigido (generalmente polimerico come: stirene-divinilbenzene) che ha la caratteristica di attuare una selezione sterica delle molecole escludendo quelle di dimensioni superiori a un certo volume limite che vengono eluite per prime. Le molecole di minori dimensioni riescono invece a penetrare nei pori del gel e vengono trattenute in misura maggiore quante più piccole sono le loro dimensioni e dunque i loro pesi molecolari. Dall'analisi GPC dei polimeri si ottengono i valori di Peso Molecolare Medio Numerale M_n cioè la media aritmetica dei pesi delle catene polimeriche ed il Peso Molecolare Medio Ponderale M_w ovvero la media ponderata calcolata rispetto alle quantità in peso di ciascuna catena polimerica (questa quantità risulta maggiormente influenzata dalle catene più lunghe). Interessante è il rapporto $D = M_w/M_n$ detto indice di polidispersità che rappresenta quanto ampio sia il range di pesi molecolari presenti nella miscela polimerica ($D=1$ rappresenta il caso ideale di un polimero formato da catene tutte della stessa lunghezza). Nelle analisi GPC effettuate sui campioni di politiofene si è utilizzata una colonna di polistirene e THF come eluente.

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica strumentale semplice e rapida che fornisce utili informazioni sulla struttura molecolare, permettendo in molti casi l'identificazione dei vari gruppi funzionali presenti all'interno di una molecola. Si fonda sulla misura dell'interazione di una molecola con radiazione elettromagnetica di frequenza (espressa in termini di numeri d'onda) compresa fra 10.000 e 100 cm^{-1} , in particolare l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale della molecola. I modi fondamentali di vibrazione di una molecola sono:

-vibrazioni di stretching: corrispondono a stiramenti lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica

-vibrazioni di bending: corrispondono a deformazioni della molecola con variazione degli angoli di legame. Possono essere nel piano o fuori dal piano.

Quando queste vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva poichè la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante: ciò rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche.

Nella spettroscopia UV-Visibile UV-Vis il campione, in seguito ad interazione con radiazione ultravioletto-visibile assorbe energia e la utilizza per promuovere elettroni di valenza dallo stato

fondamentale ad uno stato eccitato. L'insieme degli assorbimenti di radiazione al variare della lunghezza d'onda costituisce lo spettro di assorbimento che è funzione della struttura elettronica globale della molecola stessa, nell'ambiente in cui si trova. In uno spettro UV-Vis viene riportata in ascissa la lunghezza d'onda in nm e in ordinata l'assorbanza ovvero il \log_{10} del rapporto tra l'intensità della luce incidente e della luce trasmessa.

Tipicamente assorbono radiazioni UV-Vis molecole con doppi legami coniugati e la lunghezza d'onda del massimo di assorbimento è tanto più spostata verso il rosso tanto maggiore è la coniugazione. Nel caso dei polimeri coniugati lo studio dello spettro UV-Vis in solventi diversi, in miscele di solventi, su film sottile o a diverse temperature, permette di ricavare informazioni sulla conformazione adottata dal polimero in soluzione o allo stato solido.

Caratterizzazione dei comonomeri

I monomeri sono stati caratterizzati principalmente tramite ^1H e ^{13}C NMR, mono e bidimensionale. I dati sono riportati nella parte sperimentale.

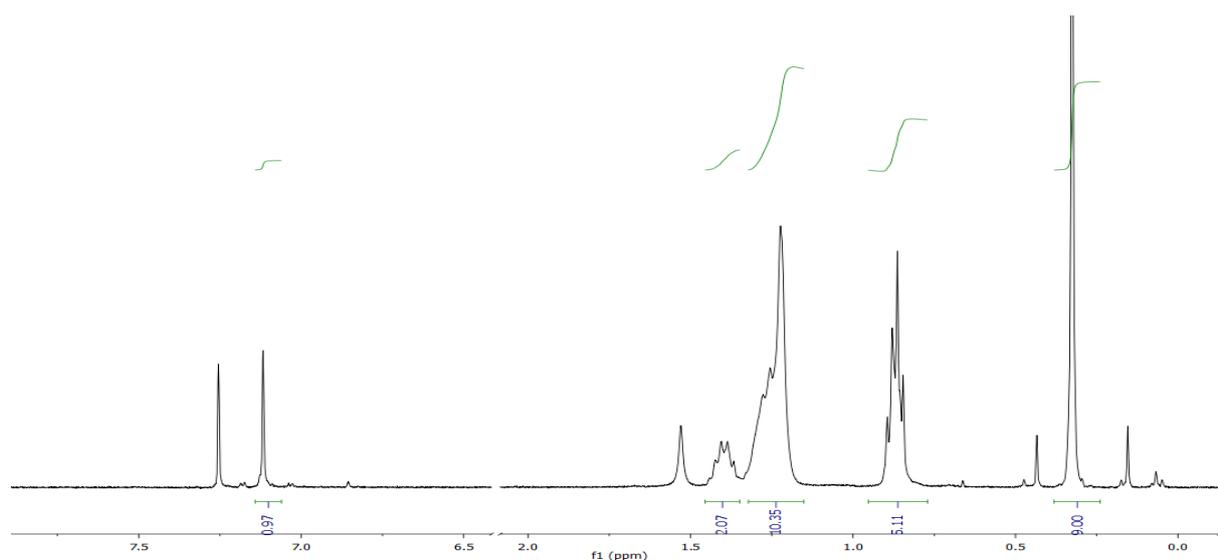


Figura 9. Spettro ^1H NMR di 4,4'-diottil-5,5'-bis(trimetilsilil)ditieno[3,2-b:2',3'-d]silolo **3** in CDCl_3 .

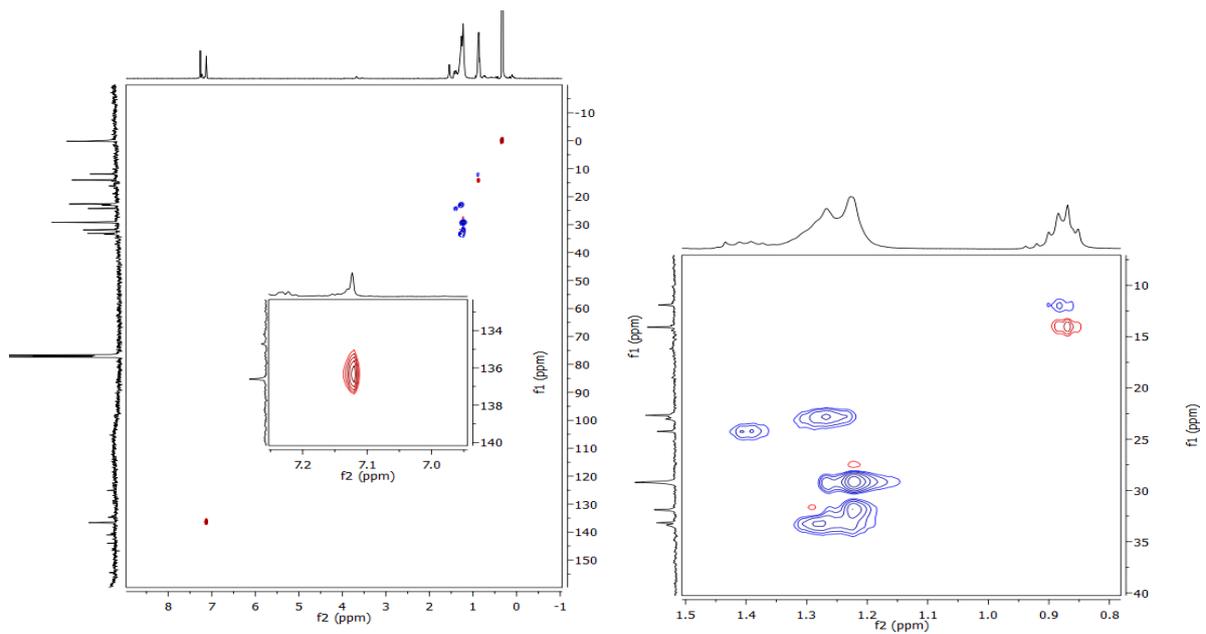


Figura 10 Spettro gHSQCed di **3** in CDCl_3 .

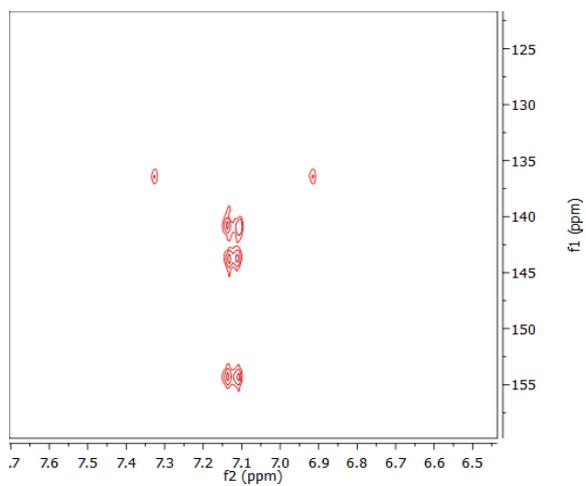


Figura 11. Zona aromatica dello spettro gHMBC di **3** in CDCl_3 .

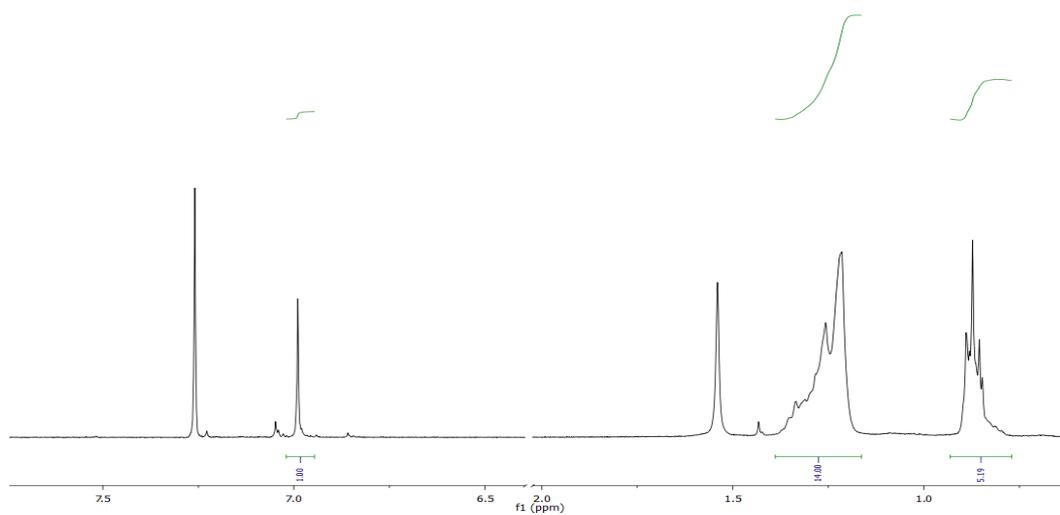


Figura 12. Spettro ^1H NMR di 4,4'-diottil-5,5'-dibromoditieno[3,2-b:2',3'-d]silolo **1** in CDCl_3 .

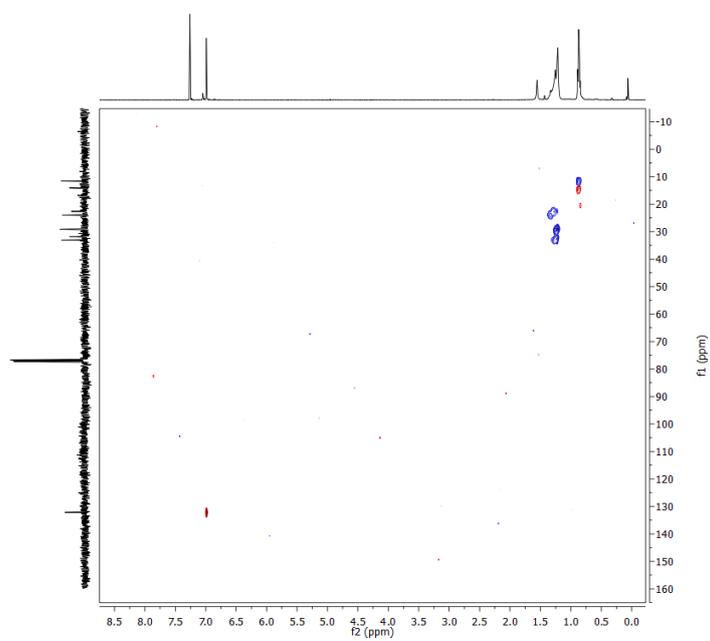


Figura 13. Spettro gHSQCed di 4,4'-diottil-5,5'-dibromoditieno[3,2-b:2',3'-d]silolo **1** in CDCl_3 .

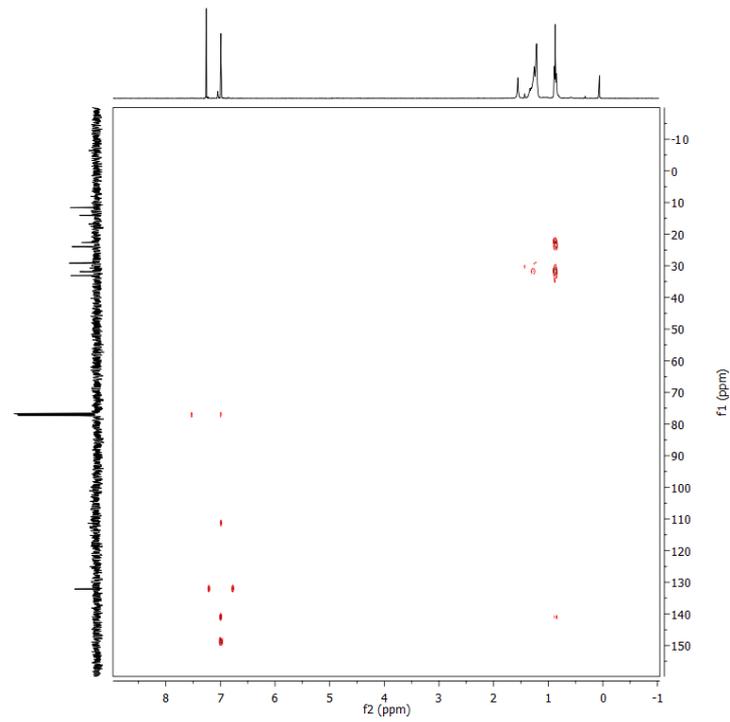


Figura 14. Spettro gHMBC di 4,4'-diottil-5,5'-dibromodieno[3,2-b:2',3'-d]silolo **1** in CDCl_3 .

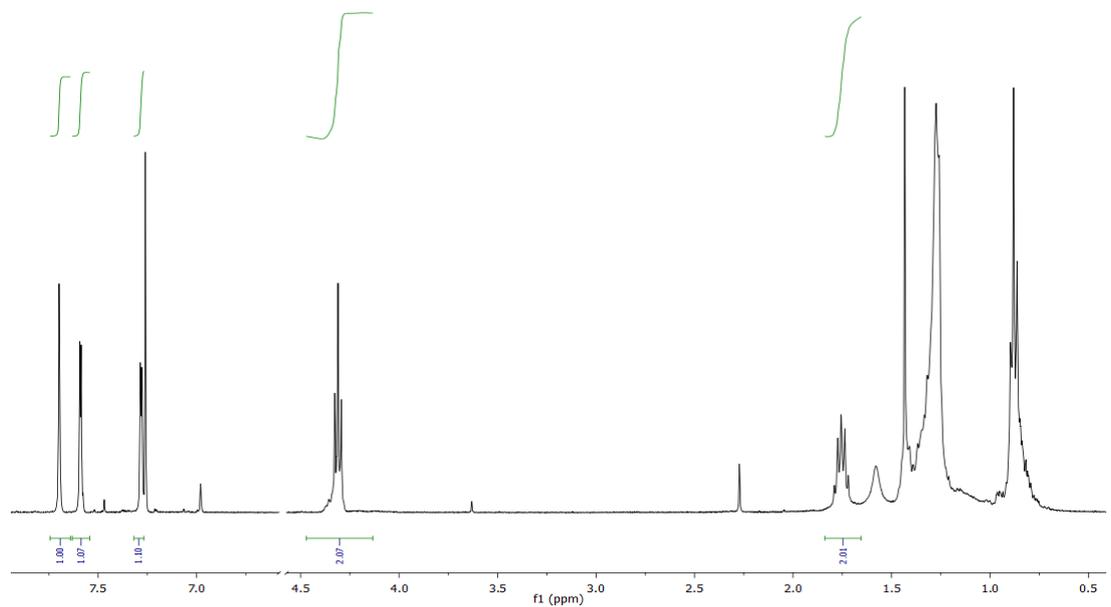


Figura 15. Spettro ^1H NMR del decil tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilato **2** in CDCl_3 .

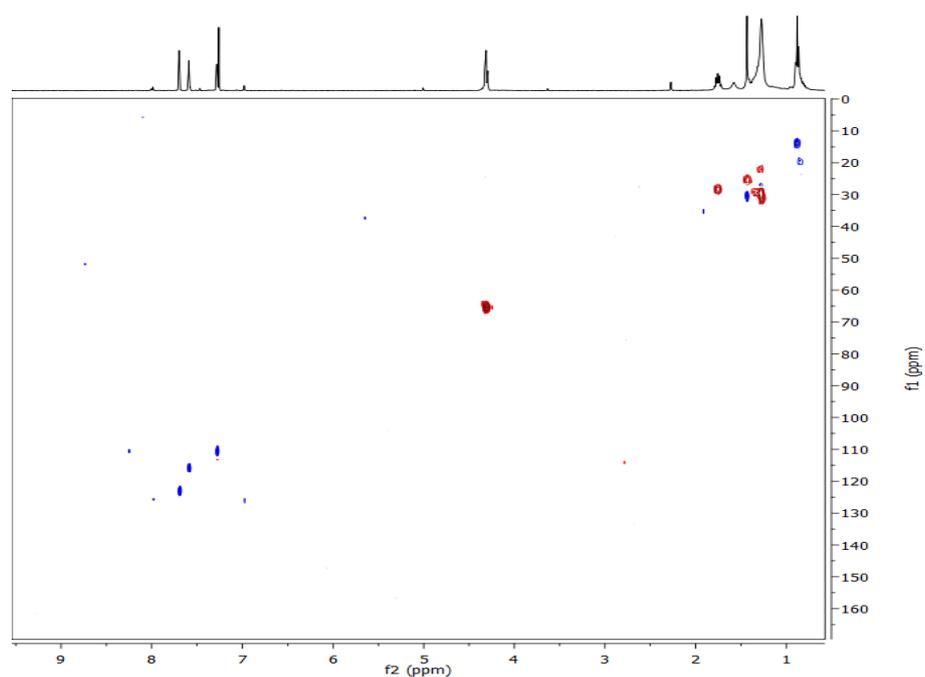


Figura 16 Spettro gHSQCed NMR del decil tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilato **2** in CDCl₃.

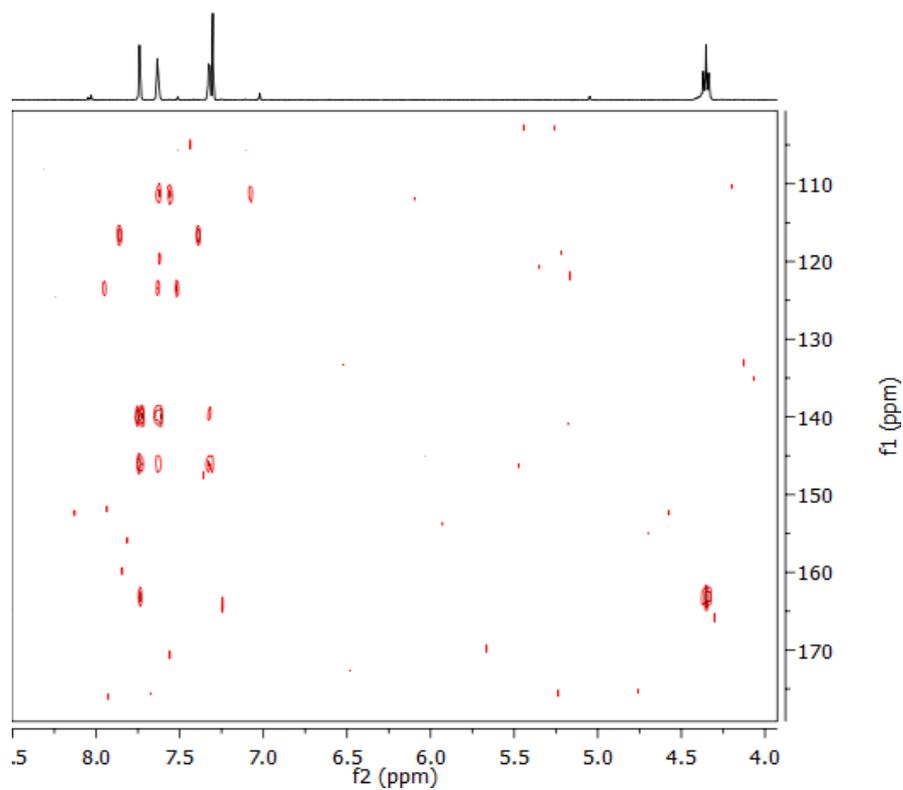


Figura 17. Spettro gHMBC NMR del decil tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilato **2** in CDCl₃.

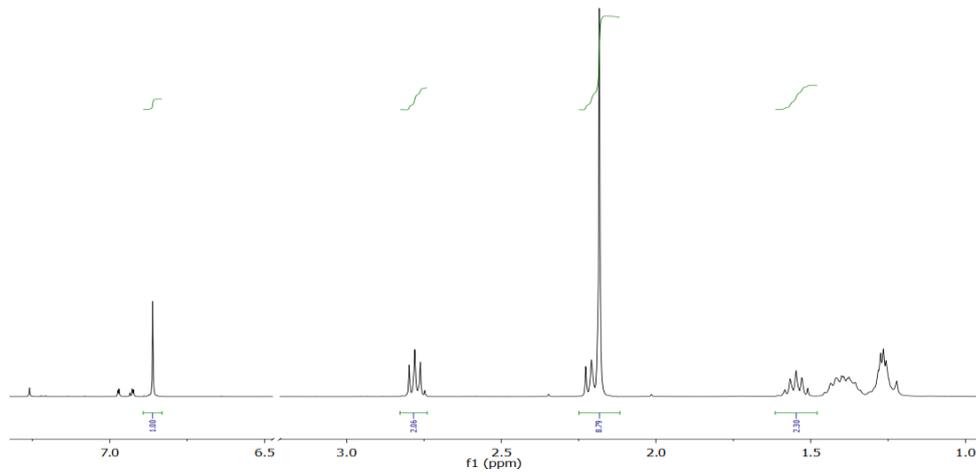


Figura 18. Spettro ^1H NMR della *N,N*-dimetil-7-[(2,5-dibromo-3-tienil)sulfanil]eptanammina **7** in CDCl_3 .

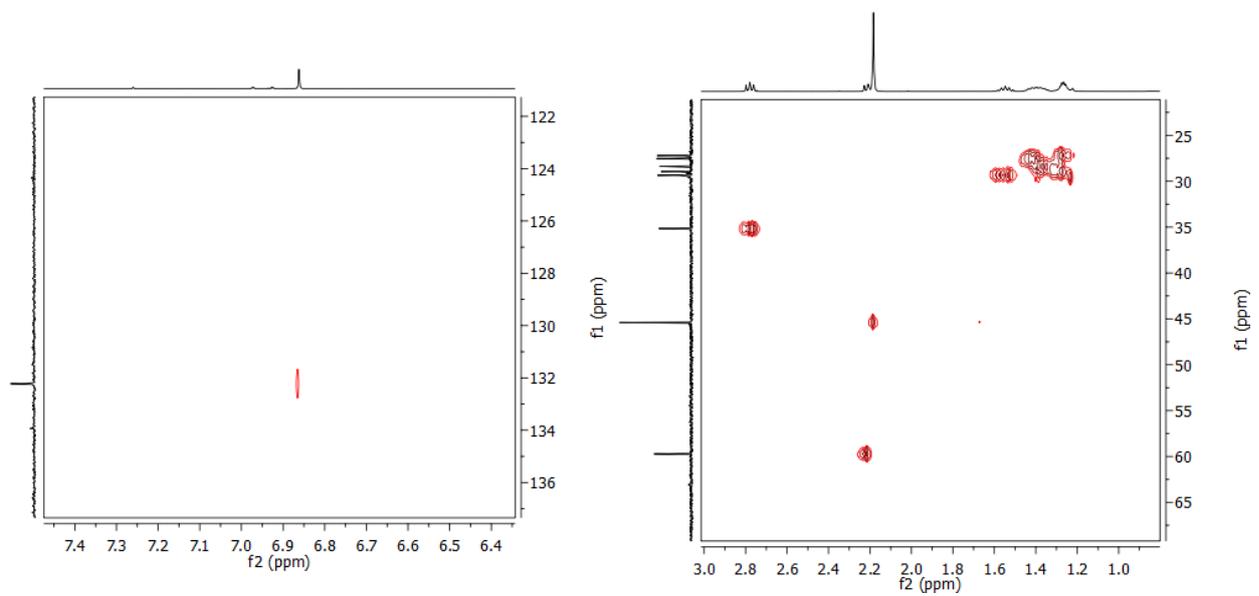


Figura 19. Spettro gHSQC della *N,N*-dimetil-7-[(2,5-dibromo-3-tienil)sulfanil]eptanammina **7** in CDCl_3 .

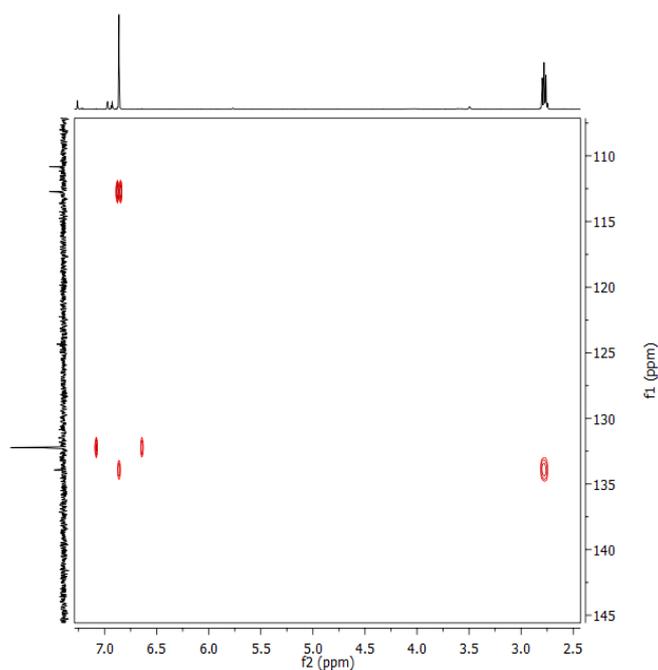


Figura 20. Spettro gHMBC della *N,N*-dimetil-7-[(2,5-dibromo-3-tienil)sulfanil]eptanamina **7** in CDCl_3 .

Caratterizzazione dei polimeri

Riportiamo a titolo d'esempio la caratterizzazione del Politiofene. Questo polimero è solubile in acqua, metanolo, dimetilsolfossido e dimetilformammide. Ha buone caratteristiche di filmabilità e di adesione su vetro e quarzo. La caratterizzazione NMR conferma la struttura attesa per il polimero. Nello spettro ^1H NMR registrato in DMSO-d_6 (Figura 21) è possibile osservare che i segnali del polimero sono larghi, come normalmente osservato per i polimeri, in relazione sia al moto molecolare piuttosto lento che a fenomeni di aggregazione già osservati in polimeri sintetizzati in precedenza dal gruppo di ricerca. Si osserva anche una forte sovrapposizione per cui l'assegnazione è stata effettuata sulla base di esperimenti di correlazione gHSQC (Figura 22) e gTOCSY (Figura 23). I segnali della zona aromatica sono dovuti ai contributi dell'H-3 in beta delle unità tiofeniche da 7.5 a 7.3 ppm. Lo spettro gHSQC è dominato dalle correlazioni H,C degli H della parte alifatica, le più significative delle quali sono quelle dei gruppi SCH_2 (3.08/34.6 ppm), NCH_2 (2.97/56.4 ppm) e NMe_2 (2.71/42.1 ppm), mentre risultano più deboli le correlazioni relative ai segnali aromatici (7.49/128.0, 7.43/126.5, 7.33/125.5 ppm) che evidentemente hanno dei tempi di rilassamento trasversali piuttosto brevi e tali da consentire solo un parziale trasferimento di coerenza H,C. L'assorbimento UV-Visibile (Figura 24)ha un massimo a 520 nm in DMSO e 530 nm in acqua con un'ampiezza di banda a metà altezza rispettivamente di 160 e 180 nm. Non è stato possibile eseguire l'indagine GPC data l'insolubilità in THF, ma sono state eseguite misure MALDI-TOF (Figura 25) utilizzando acido 2-(4'-idrossibenzeneazo)benzoico come matrice. L'analisi MALDI-TOF conferma che si tratta di un copolimero alternato.

La caratterizzazione del Polisilolo è tutt'ora in corso. Riportiamo gli spettri NMR in CDCl_3 , lo spettro FT-IT e lo spettro UV-Vis.

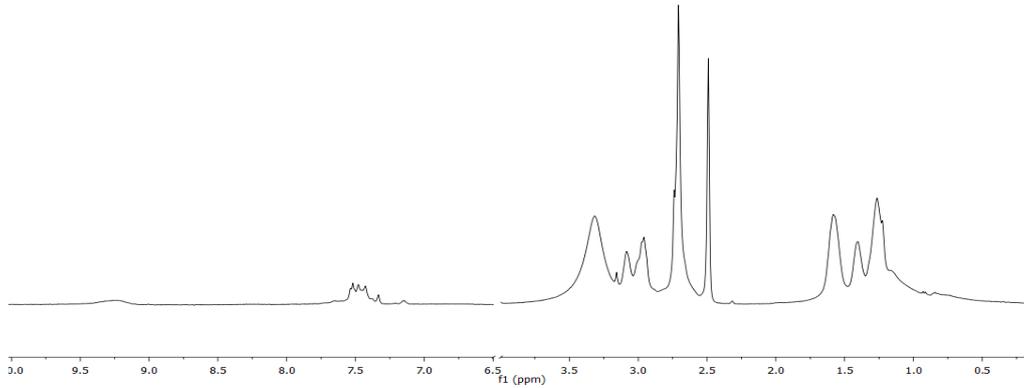


Figura 21. Spettro ^1H NMR del **Politiolfene** in DMSO-d_6 .

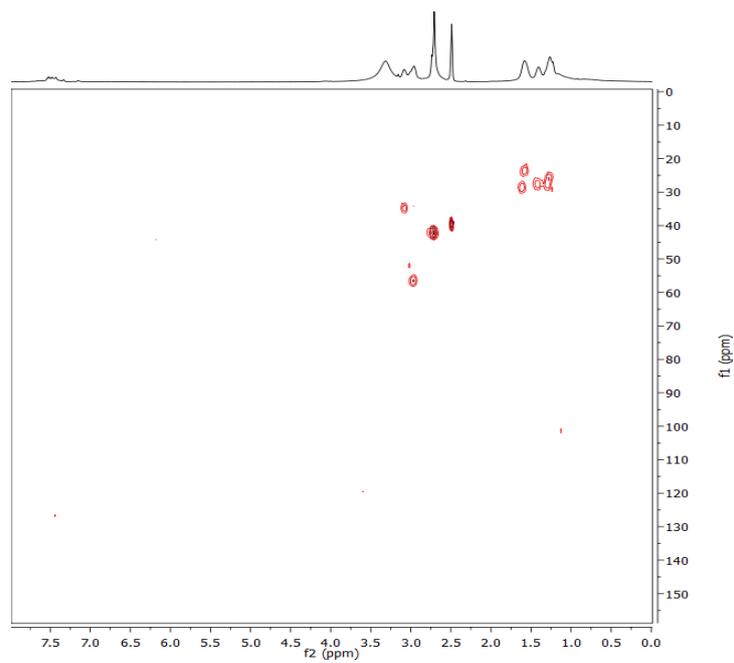


Figura 22. Spettro gHSQCed NMR del **Politiolfene** in DMSO-d_6 .

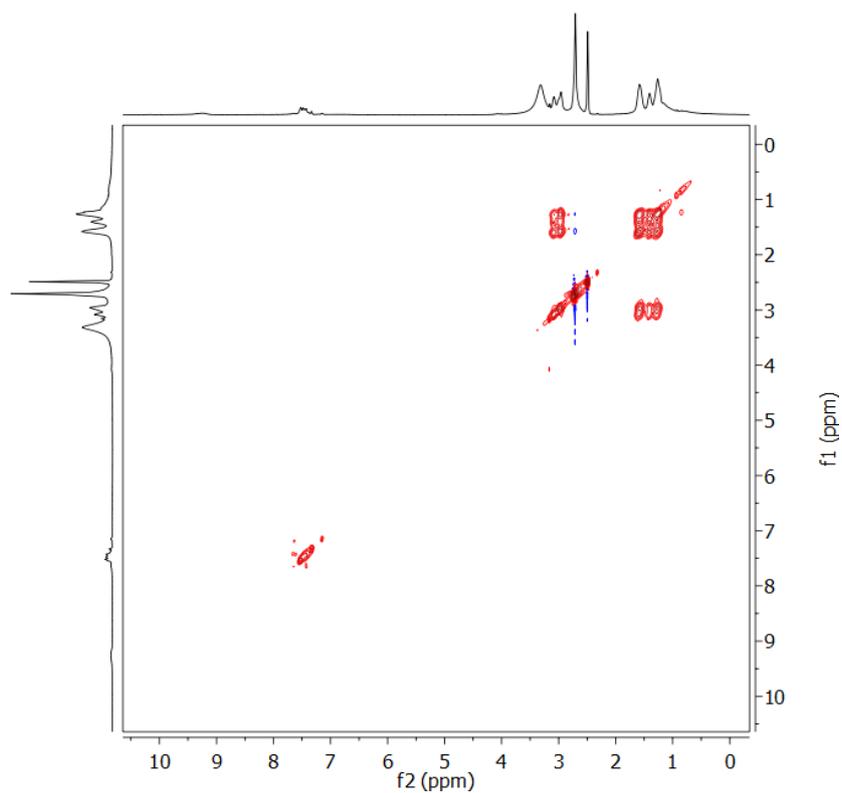


Figura 23. Spettro TOCSY NMR del **Politiofene** in DMSO-d₆.

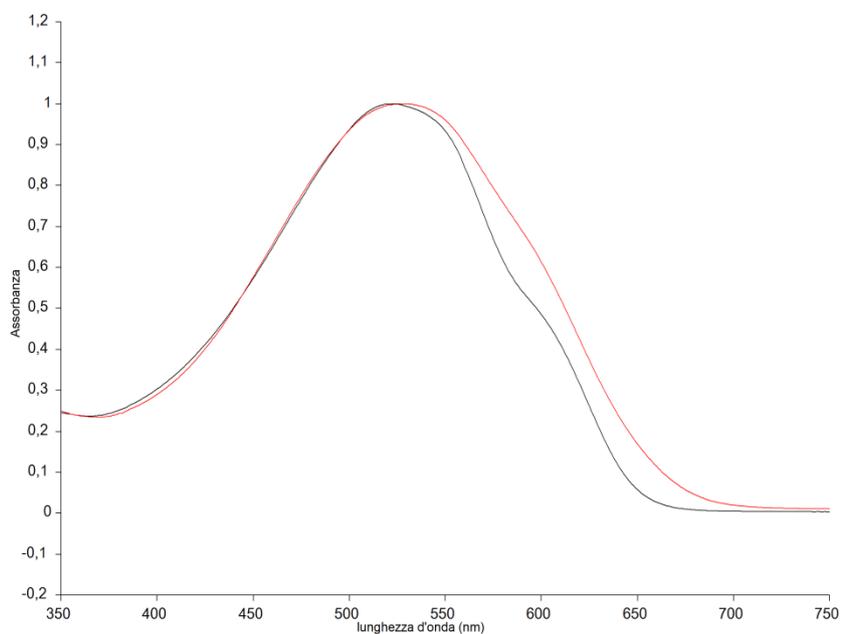


Figura 24. Spettri UV-Vis del **Politiofene** in DMSO (nero) e acqua (rosso).

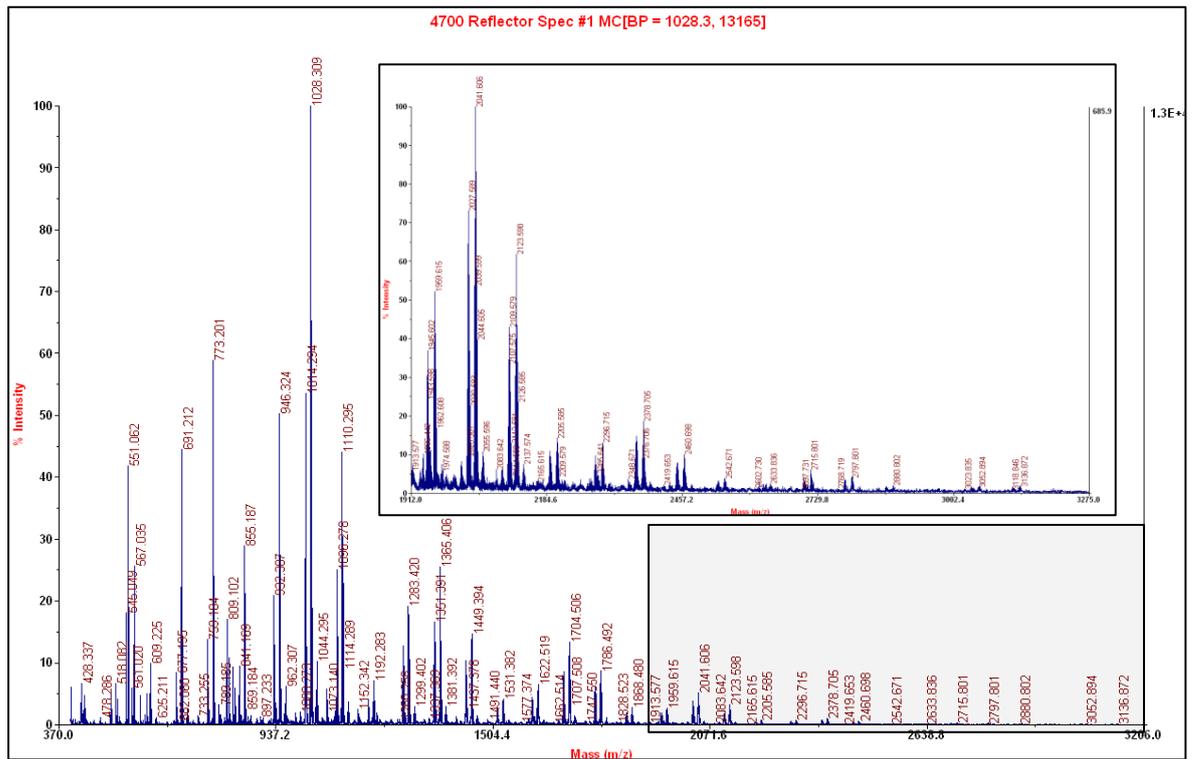


Figura 25. Spettro MALDI-TOF del **Politiophene** co-cristallizzato con acido 2-(4'-idrossibenzeneazo)benzoico da acqua/metanolo 1:1.

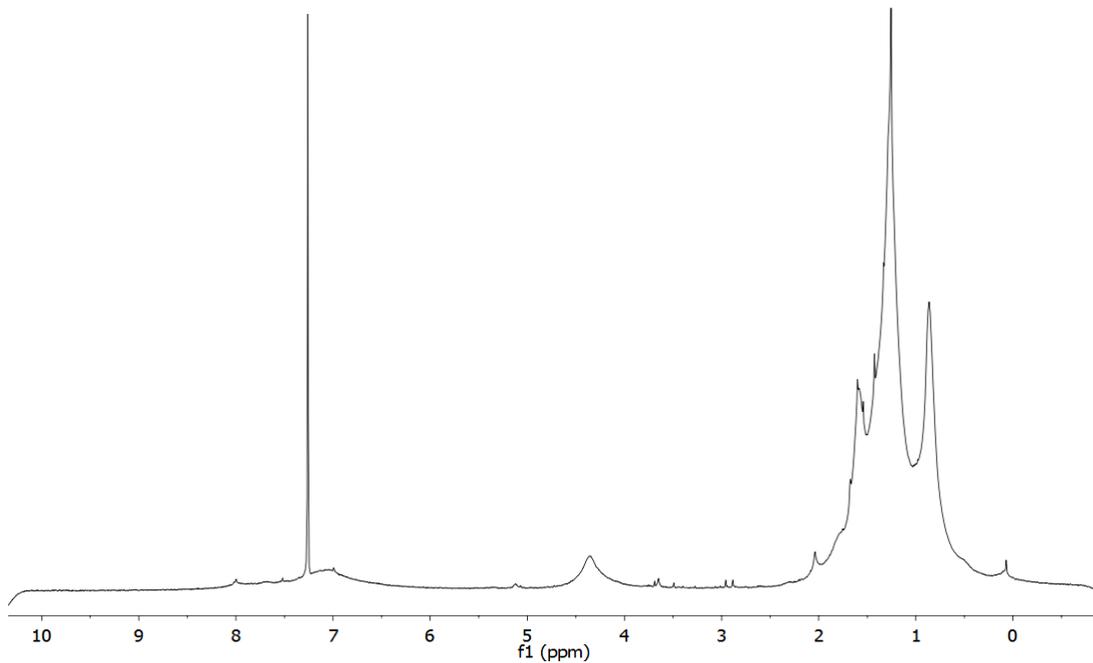


Figura 26. Spettro ^1H NMR del **Politsilolo** in CHCl_3 .

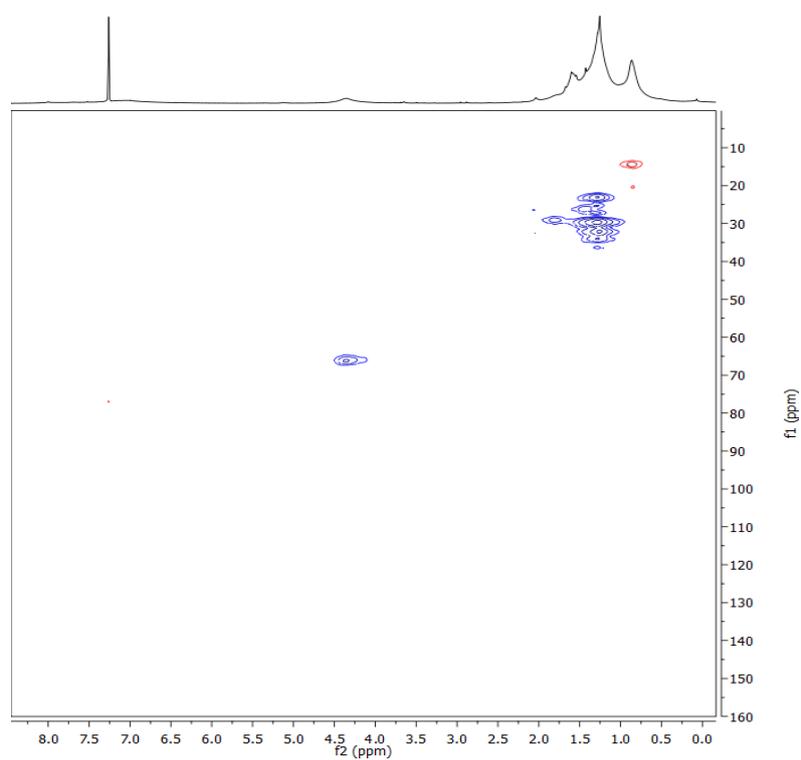


Figura 27. Spettro gHSQCed del Politsilolo in CHCl_3 .

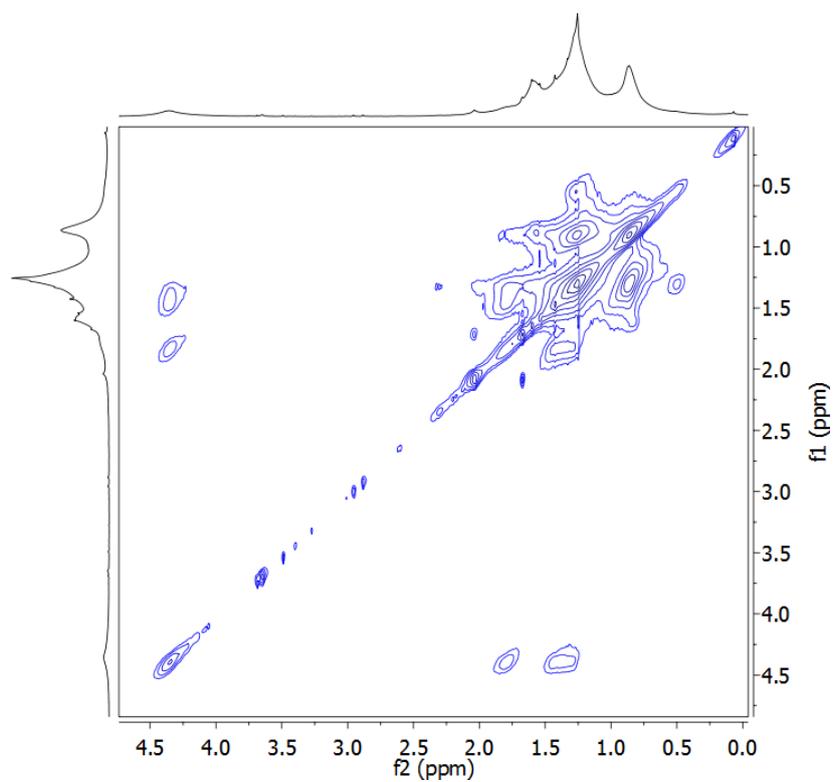


Figura 28. Spettro TOCSY del Politsilolo in CHCl_3 .

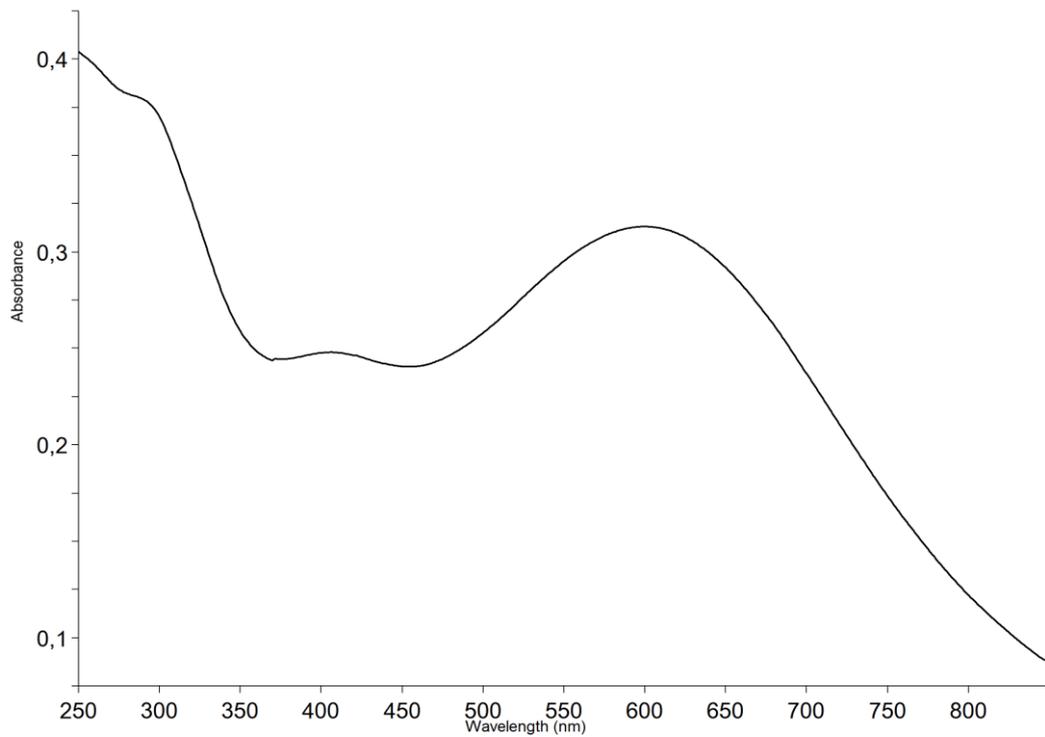


Figura 29. Spettro UV-Vis del Polisilolo in CHCl_3 .

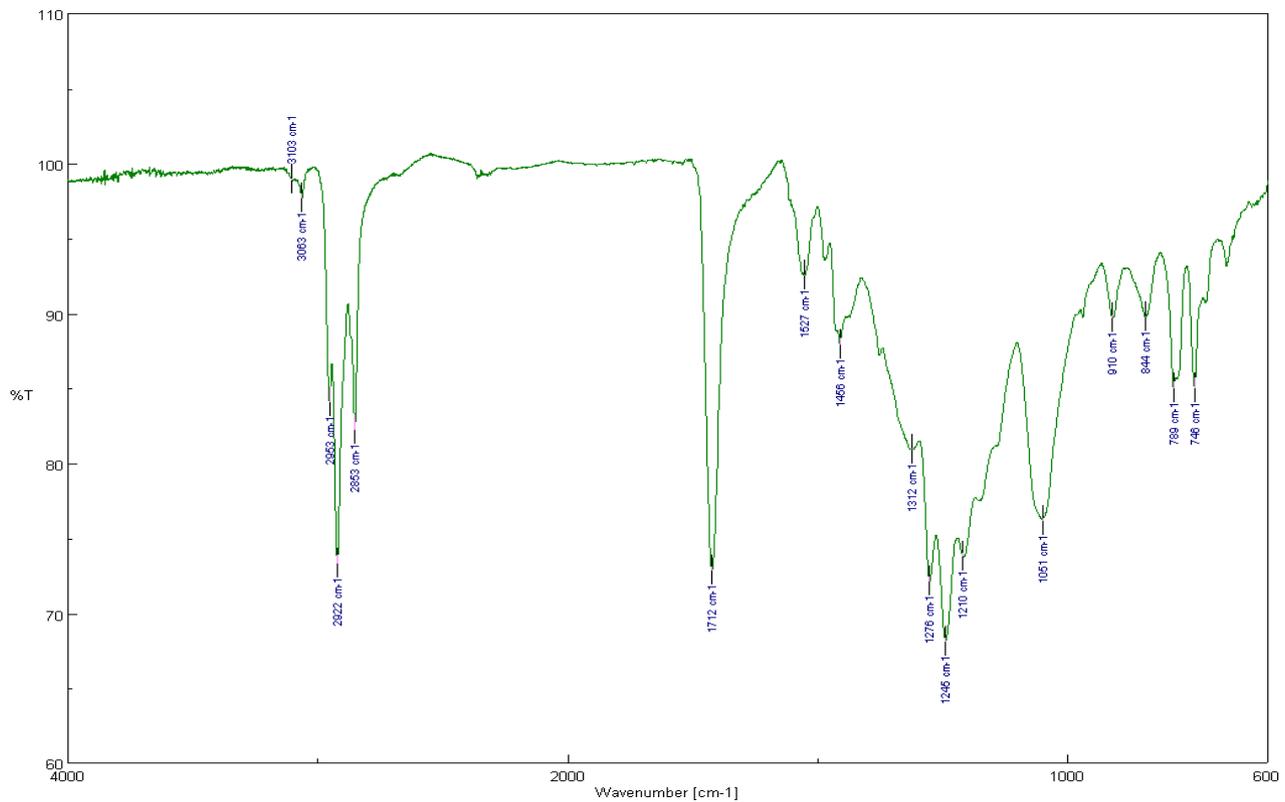


Figura 30. Spettro FT-IR di un film di Polisilolo.

2.2 Realizzazione delle celle fotovoltaiche polimeriche

Parallelamente l'ENEA si è occupata di testare i polimeri sintetizzati dall'Università durante l'annualità precedente, come materiali donori in celle fotovoltaiche polimeriche. I materiali presi in considerazione sono mostrati in Figura 31:

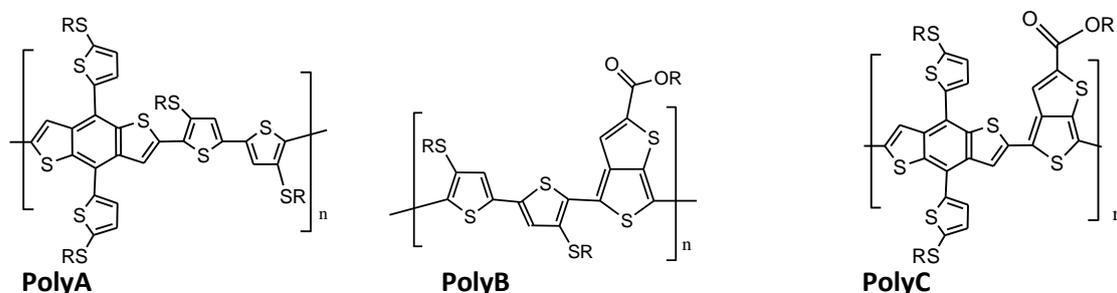


Figura 31. I polimeri a base tiofenica sintetizzati dall'unità di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia, brevemente indicati con PolyA, PolyB e PolyC. Per tutti i polimeri R= C₈H₁₇

Si tratta di copolimeri recanti unità tienotiofeniche o bitiofeniche alternate a unità benzobitiofeniche. Tali materiali sono potenzialmente interessanti per la realizzazione dello strato attivo delle celle fotovoltaiche organiche in quanto sostanze analoghe hanno dimostrato possedere alti valori di grazie all'ottimale rapporto nel quale si trovano gli orbitali HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) della specie elettrone donatrice (il copolimero a base tiofenica) e LUMO (lowest Unoccupied Molecular Orbital) della specie elettrone accettrice (PCBM).

In Tabella 1 vengono riportati i loro pesi molecolari e gli indici di polidispersità (PDI).

Tabella 1. Caratteristiche dei polimeri.

SAMPLE	Frazione da	Weight (mg)	M _n ^a (kDa)	M _w ^a (kDa)	PDI ^a
POLYA	-	n.d.	10.0	22.0	2.2
POLYB_Lungo	cloroformio	326	8.0	17.0	2.4
POLYB_Corto	n-esano	115	2.4	3.9	1.6
POLYC_Lungo	cloroformio	110	15.0	19.0	1.3
POLYC_Corto	n-esano	256	2.2	4.2	1.9

^aDeterminato mediante tecnica GPC

I polimeri PolyB e PolyC sono stati forniti in due frazioni, una più corta ed una più lunga.

Al fine di valutare la stabilità termica di tali materiali, che è di fondamentale importanza per un'applicazione fotovoltaica, in quanto i dispositivi esposti alla luce solare si riscaldano ed il calore potrebbe variare le proprietà dei materiali, è stata condotta un'analisi termogravimetrica (TGA). Nella Figura 32 vengono riportati grafici contenenti le perdite percentuali in peso in seguito a riscaldamento controllato sotto azoto per i vari polimeri:

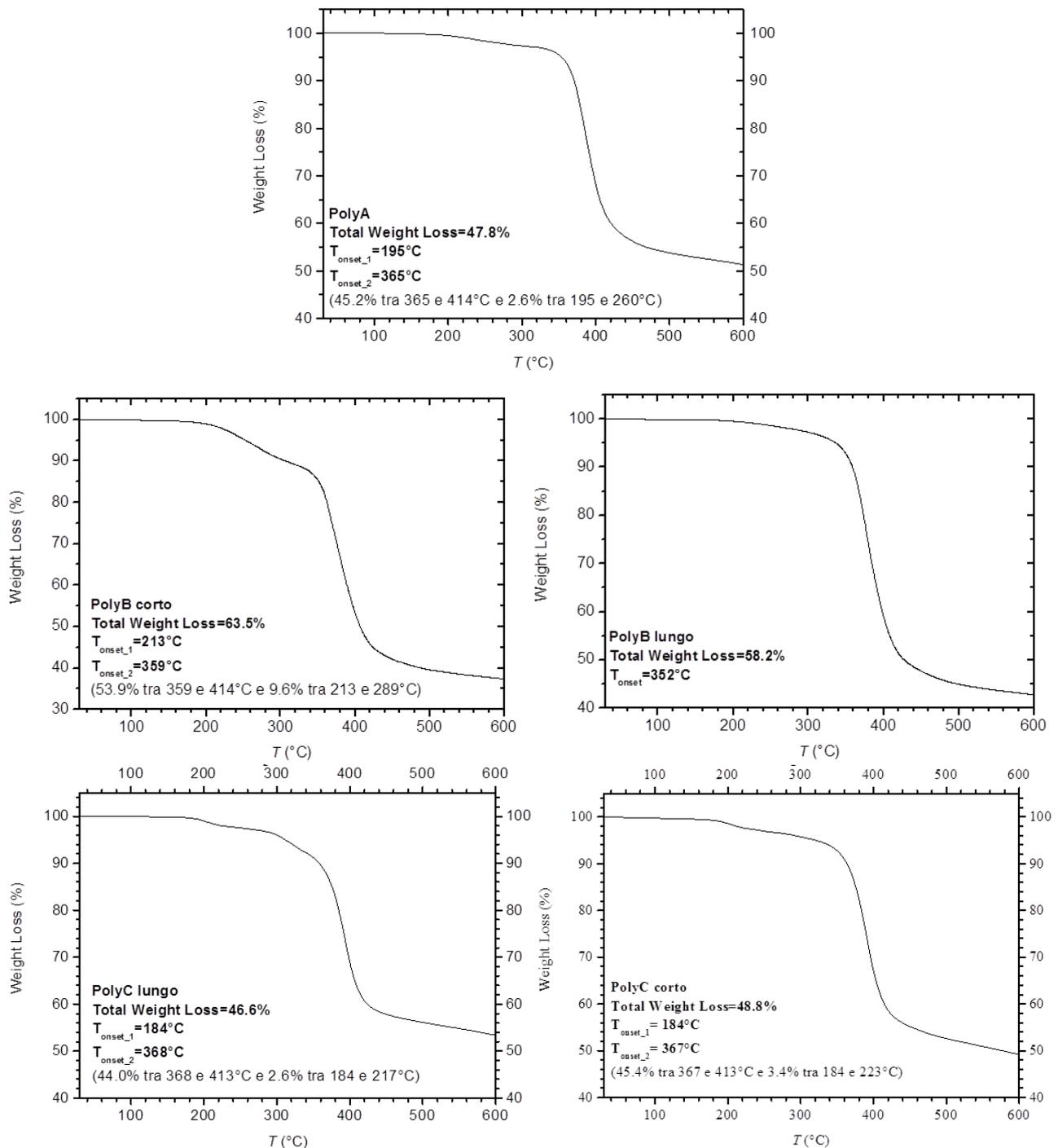


Figura 32. Analisi termogravimetrica (TGA) effettuata su campioni in polvere di PolyA, PolyB_C, PolyB_L, PolyC_C, PolyC_L. I campioni sono stati sottoposti a riscaldamento in flusso di N₂.

Come si evince dalle figure, tutti i polimeri mostrano una buona stabilità fino ad oltre 300°C.

PolyA, PolyB e PolyC sono stati testati come materiali elettron donori in celle fotovoltaiche polimeriche con la struttura: glass/ITO/PEDOT:PSS/**PolyX**:**[70]PCBM**/Ca/Al (X=A, B, C) (Figura 22). Come materiale elettron accettore è stato utilizzato il **[70]PCBM**. Poiché i polimeri hanno un limitato assorbimento al di sotto di 540 nm, l'uso del **[70]PCBM**, che ha un assorbimento più slargato rispetto al **[60]PCBM**, può contribuire a migliorare le prestazioni del dispositivo nella zona visibile dello spettro solare.

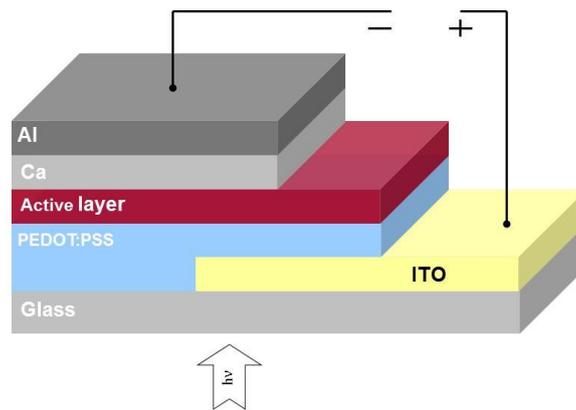


Figura 33. Struttura del dispositivo realizzato

Il processo di realizzazione (ampiamente descritto nei report delle annualità precedenti) può essere schematizzato come segue:

- 1) Definizione del contatto frontale
- 2) Deposizione dello strato di PEDOT:PSS
- 3) Realizzazione dello strato attivo
- 4) Deposizione del contatto posteriore

Gli step 1 e 2 vengono realizzati in clean room classe 100 completamente all'aria, poiché i materiali utilizzati (ITO e PEDOT:PSS) sono compatibili con tali condizioni. Invece, la realizzazione dello strato attivo e il completamento del dispositivo con la deposizione del contatto posteriore, vengono effettuate in glove-box (camere in atmosfera di azoto con contenuto di O₂ e H₂O inferiore ad 1ppm) poiché i materiali trattati sono sensibili all'aria.

Di seguito vengono riportati gli spettri di assorbimento dei polimeri e delle corrispondenti blend con [70]PCBM. Al fine di ottimizzare lo spessore dello strato attivo, sono stati realizzati film variando la velocità di spinning.

La blend PolyA:[70]PCBM presenta un picco di assorbimento abbastanza slargato che si estende fino a 700 nm (Figura 34).

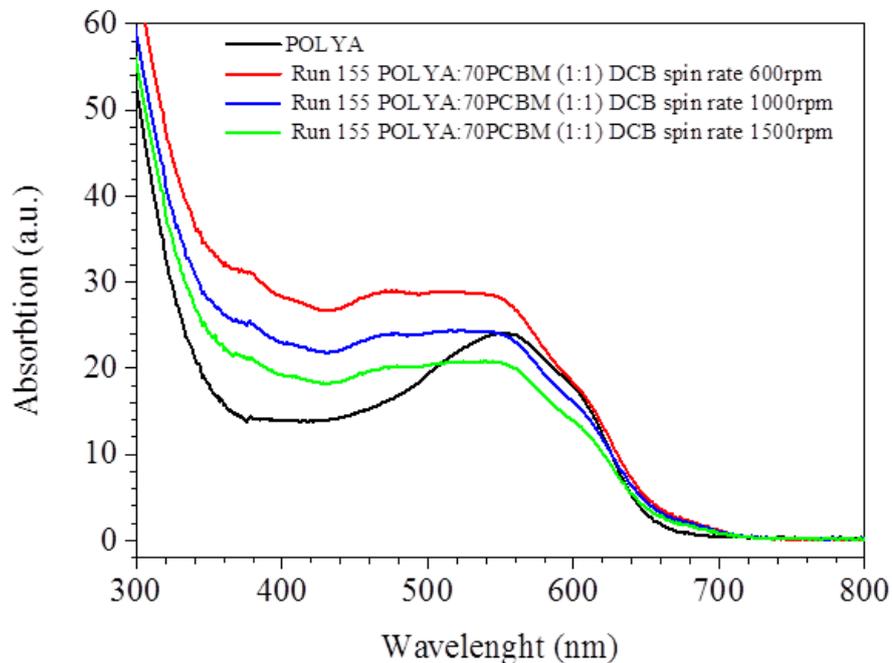


Figura 34. Misure di assorbimento relative a: a) un film di PolyA ottenuto per spin coating a 600 rpm di una soluzione di concentrazione pari a 10mg/ml in DCB (curva nera); b) un film di blend PolyA : [70]PCBM (1:1) ottenuto per spin coating a 600 rpm di una soluzione di concentrazione pari a 10mg/ml in DCB con aggiunta di 3%v/v di DIO (curva rossa); c) un film di blend PolyA : [70]PCBM (1:1) ottenuto per spin coating a 1000 rpm di una soluzione di concentrazione pari a 10mg/ml in DCB con aggiunta di 3%v/v di DIO (curva blu); d) un film di blend PolyA:[70]PCBM (1:1) ottenuto per spin coating a 1500 rpm di una soluzione di concentrazione pari a 10mg/ml in DCB con aggiunta di 3%v/v di DIO (curva verde).

Dalle misure spettrofotometriche si evidenzia che il PolyB_C presenta un picco di assorbimento nell'intervallo 450÷850nm con un valore massimo di $\approx 15\%$ centrato a $\lambda = 620$ nm, mentre il PolyB_L presenta un picco di assorbimento nell'intervallo 500 ÷ 950nm con un massimo di assorbimento, pari a $\approx 22\%$, spostato a valori più alti di lunghezza d'onda ($\lambda_{max} \approx 700$ nm). La blend di PolyB_L:[70]PCBM (1:1) mostra un picco di assorbimento piuttosto slargato (400 ÷ 900nm) con valori pari a $\approx 25\%$. Confrontando le curve di assorbimento dei blend PolyB_C:[70]PCBM e PolyB_L:[70]PCBM con rapporto polimero:PCBM (1:1), quest'ultimo risulta avere valori di assorbimento più elevati in un'intervallo di lunghezze d'onda più ampio

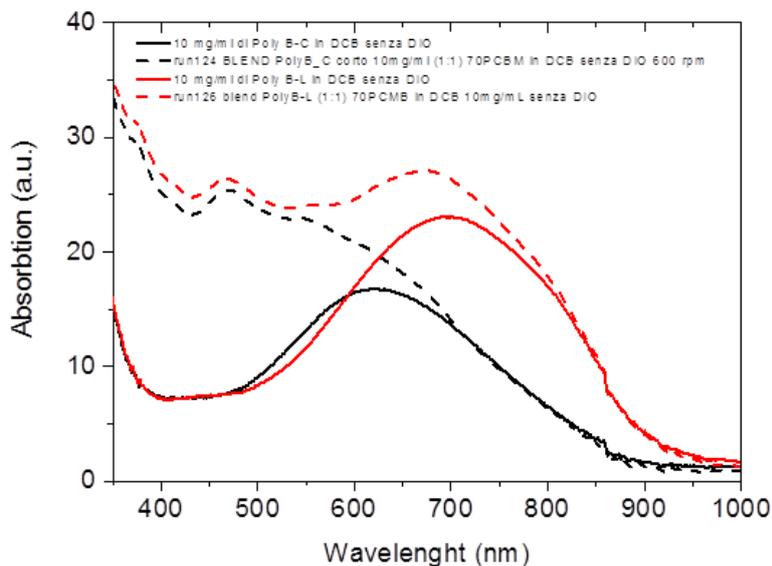


Figura 35. Confronto tra assorbimento dei films di PolyB_C e PolyB_L (linee continue) e dei film dei blends PolyB_C : [70]PCBM (1:1) e PolyB_L : [70]PCBM (1:1) (linee tratteggiate). Le blends sono state realizzate per spin coating ad una velocità di 600 rpm di una soluzione (10 mg/ml) di polimero : [70]PCBM (1:1) senza l'aggiunta di diiodioottano.

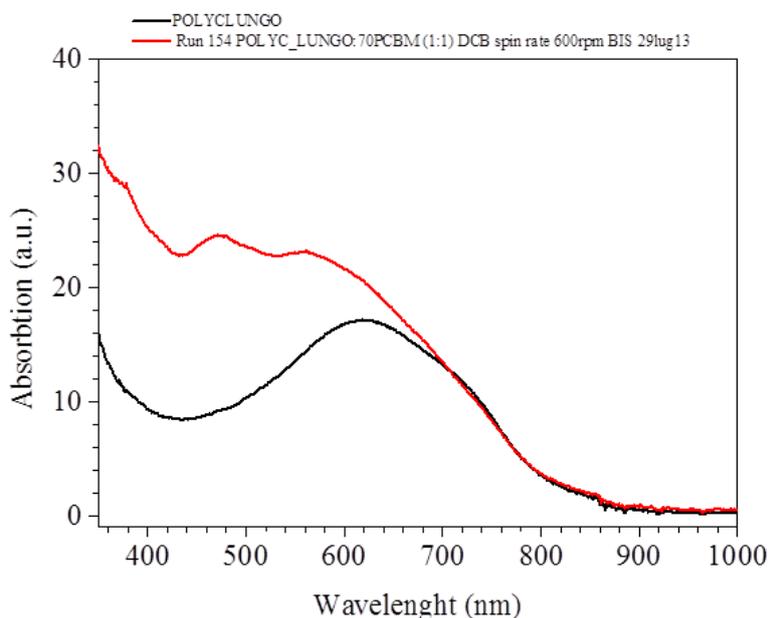


Figura 36. Misure di assorbimento relative a: a) un film di PolyC_L ottenuto per spin coating a 600 rpm di una soluzione di concentrazione pari a 10mg/ml in DCB (curva nera); b) un film di blend PolyC_L : [70]PCBM (1:1) ottenuto per spin coating a 600 rpm di una soluzione di concentrazione pari a 10mg/ml in DCB con aggiunta di 3%v/v di DIO (curva rossa).

Nella Tabella 2 seguente vengono riportati i parametri estratti dalle curve I-V per i migliori dispositivi realizzati:

Tabella 2. Risultati della caratterizzazione elettrica dei migliori dispositivi realizzati con ciascun campione investigato.

PolyX:[70]PCBM (1:1)	RUN	A (cm ²)	PCE (%)	FF (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)
A	155N1S06	0.20	0.56	28	3.07	664
B_Corto	124M10F11	0.20	0.05	21	0.47	455
B_Lungo	126M10S08	0.20	0.86	39	6.07	361

Di seguito vengono riportate le efficienze quantiche dei migliori dispositivi.

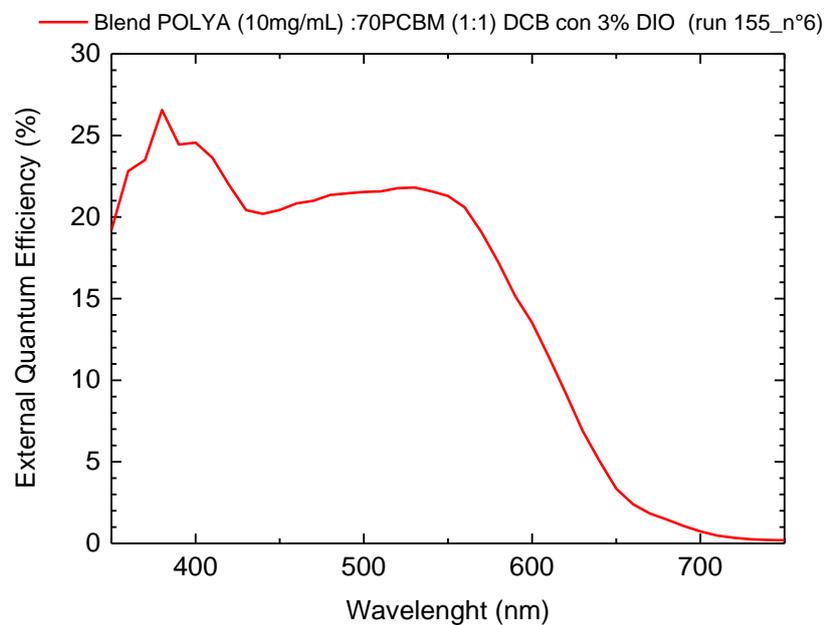


Figura 37. Efficienza quantica esterna di un film di blend POLYA : [70]PCBM (1:1) ottenuto per spin coating a 1500 rpm di una soluzione di concentrazione pari a 10mg/ml in DCB con aggiunta di 3%v/v di DIO (**run 155_n°6**).

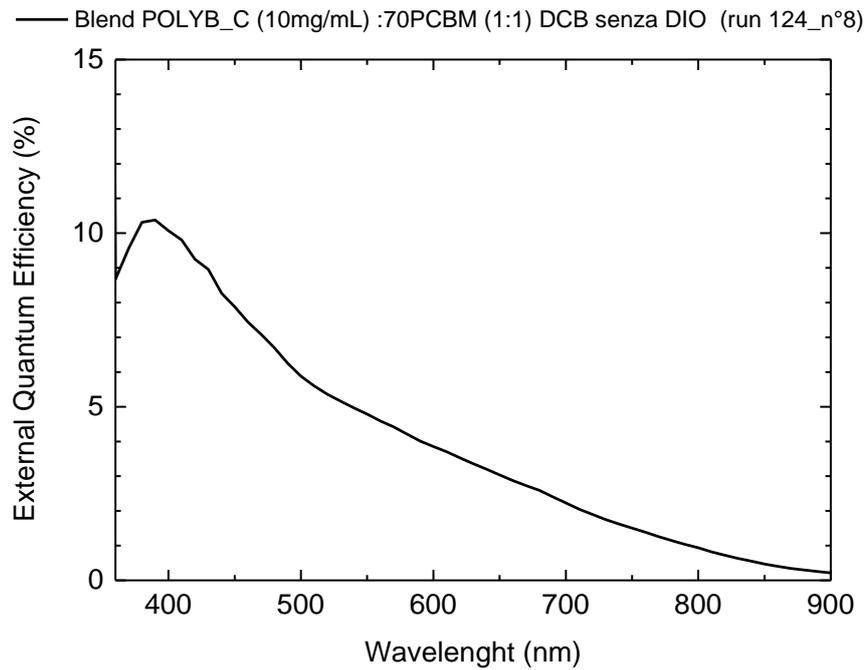


Figura 38. La curva EQE del blend POLYB_C : [70]PCBM (1:1) (run 124) presenta un picco di intensità piuttosto bassa ($\approx 10\%$) a circa 380nm.

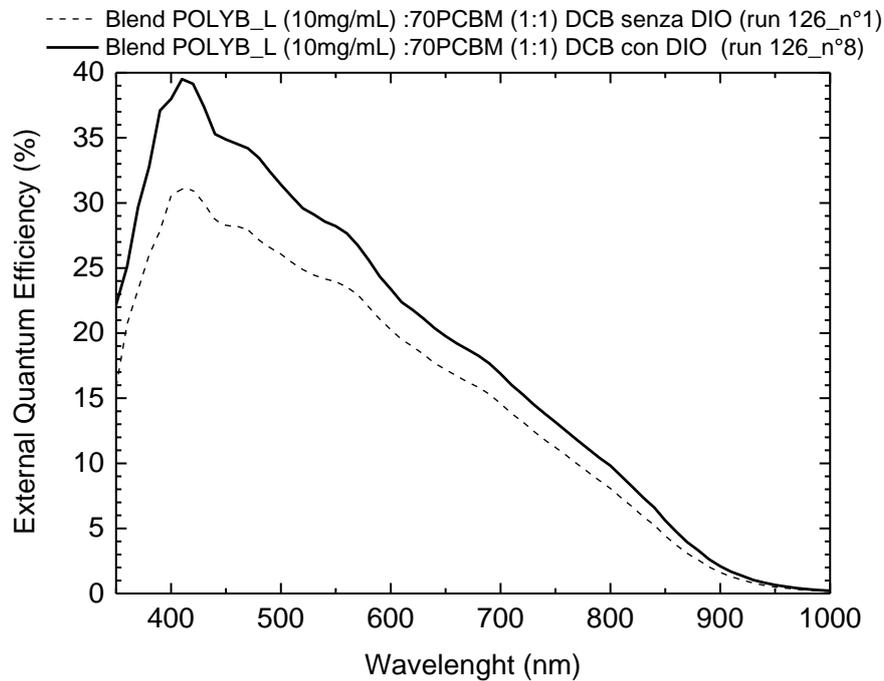


Figura 39. Confronto tra curve EQE per la blend PolyB_L :70PCBM (1:1) con e senza aggiunta di DIO. Col PolyB_L :70PCBM (1:1) (run 126) con DIO 3%v/v si raggiunge il max valore di EQE (circa 40%) ma il picco è piuttosto stretto.

Conclusioni

La presente attività di ricerca ha portato alla sintesi di due copolimeri coniugati alternati appartenenti alla classe dei semiconduttori organici a basso band gap. Questi due copolimeri sono costituiti dall'alternanza di unità siloloditiofeniche e tienotiofeniche, nel primo caso, e tiofeniche sostituite e non sostituite nel secondo. Queste unità base recano sostituenti a lunga catena di tipo alchilico e estereo che impartiscono, nel caso del primo polimero, buone caratteristiche di solubilità nei solventi organici e quindi buona processabilità. Nel secondo caso il sostituito alchilsulfanilico funzionalizzato in ω con un gruppo dimetilamminico ionizzabile conferisce solubilità in solventi polari e buona capacità di aderire a superfici di tipo vetroso. Questi polimeri mostrano buona filmabilità e la tendenza a dare strutture aggregate del tipo π -stack come già osservato in precedenza per altri polimeri sintetizzati dal gruppo di ricerca.

Sono stati realizzati dispositivi fotovoltaici con i campioni polimerici PolyA, PolyB_C, PolyB_L e PolyC_L. Tra tutti i campioni investigati i migliori risultati in termini di prestazioni elettriche sono stati quelli ottenuti utilizzando come strato attivo una blend PolyB_L : [70]PCBM (1:1). Per tali dispositivi si arriva ad ottenere valori di PCE= 0.86%, J_{sc} = 6.07 mA/cm² , FF =39% e V_{oc} = 361mV. Le prestazioni di tali dispositivi sono fortemente limitate dal basso valore di V_{oc} che è dovuto ad un allineamento non ottimale dei livelli energetici della coppia donore-accettore. I dispositivi realizzati con il PolyA danno risultati promettenti (PCE= 0.56%, J_{sc} = 3.07 mA/cm² , FF =28% e V_{oc} = 664mV) ed in ogni caso confrontabili con quelli del PolyB_L.

Riferimenti bibliografici

1. F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques", *SolarEnergyMaterials&SolarCells*, 93 (2009), 394–412.
2. C.-H. Chen, C.-H. Hsieh, M. Dubosc, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, "Synthesis and Characterization of Bridged Bithiophene-Based Conjugated Polymers for Photovoltaic Applications: Acceptor Strength and Ternary Blends", *Macromolecules* 43 (2010), 697–708 and references therein.
3. L. Huo, J. Hou, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, "A Polybenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Derivative with Deep HOMO Level and Its Application in High-Performance Polymer Solar Cells", *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010), 1500–1503.
4. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, "For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%", *Adv. Mater.* 22 (2010), E135–E138.
5. W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. H. Lee, A. J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology", *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005), 1617-1622.
6. J. H. Park, Y. G. Seo, D. H. Yoon, Y.-S. Lee, S.-H. Lee, M. Pyo, K. Zong, "A concise synthesis and electrochemical behavior of functionalized poly(thieno[3,4-b]thiophenes): New conjugated polymers with low bandgap", *Eur. Pol. J.*, 46 (2010), 1790-1795.
7. R. Cagnoli, M. Lanzi, E. Libertini, A. Mucci, L. Paganin, F. Parenti, L. Preti, L. Schenetti, "Organic- and Water-Soluble Aminoalkylsulfanyl Polythiophenes", *Macromolecules* 41 (2008), 3785-3792.
8. Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi, T. Kanbara, "Synthesis of Thiophene- and Bithiophene-Based Alternating Copolymers via Pd-Catalyzed Direct C–H Arylation", *ACS MacroLett.* 1 (2012), 67-70.
9. C. Van Pham, R. S. Macomber, H. B. Mark, Jr H. Zimmer, "Lithiation Reaction of 2,5-Dibromothiophene. ¹³C NMR Spectra of 3-Substituted Derivatives", *J. Org. Chem.* 49 (1984), 5250–5253.

Appendice

Il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia si occupa di sintesi e caratterizzazione di polimeri semiconduttori organici a base tiofenica dal 1995. I polimeri sintetizzati hanno buone caratteristiche di solubilità, filmabilità e assorbimento grazie all'introduzione di sostituenti alchilsulfanilici di sufficiente lunghezza sul backbone polimerico. Nel gruppo sono presenti componenti con competenze sia nel campo della sintesi organica che in quello della caratterizzazione spettroscopica.