



Sintesi e caratterizzazione di polimeri conduttivi per celle ibride a perovskite

G. Viscardi, C. Barolo, P. Quagliotto, A. De Maria, A. Di Carlo, N. Yaghoobi Nia



SVILUPPO DI STRATI TRASPORTATORI DI LACUNE PER CELLE SOLARI A BASE DI PEROVSKITE

G. Viscardi¹, C. Barolo¹, P. Quagliotto¹, A. De Maria², A. Di Carlo³, N. Yaghoobi Nia³

¹Università di Torino – Dipartimento di Chimica

²ENEA – DTE FSN DIN

³Università di Tor Vergata – Dipartimento di Ingegneria Elettronica

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – Subtask a.1 “Celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Sviluppo di strati trasportatori di lacune per celle solari a base di perovskite”

Responsabile scientifico ENEA: Antonella De Maria

Responsabile scientifico: Prof. Guido Viscardi



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SCOPO DEL LAVORO.....	5
2.2 POLITIOFENI.....	5
2.3 POLITRIARILAMMINE.....	6
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI.....	7
2.4.1 <i>Determinazione dei pesi molecolari per polimeri cristallini ad elevato peso molecolare</i>	7
2.4.2 <i>Caratterizzazione mediante Analisi Termica</i>	8
2.4.3 <i>Efficienza Fotovoltaica in dispositivi a base perovskite</i>	8
2.5 PROCEDURE SPERIMENTALI.....	9
2.5.1 <i>Reazione generale per Poli(3-esiltiofene) regioregolare (Metodo GRIM)</i>	9
2.5.2 <i>2-(2,7-dibromo-9H-fluoren-9-iliden)malononitrile</i>	11
2.5.3 <i>2,7-dibromospiro[9H-fluorene-9,9'-[9H]xanthene]</i>	12
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	14
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	14

Sommario

Le celle a perovskite (PSC), molto studiate al giorno d'oggi per la loro elevata efficienza, richiedono materiali trasportatori di carica per rendere efficiente il trasporto della carica agli elettrodi. L'attività seguita dall'unità operativa, persegue la preparazione e caratterizzazione di polimeri conduttivi che svolgano l'attività di trasporto delle lacune insieme ad un effetto barriera, isolando la perovskite dal contatto con l'umidità.

Sulla base dei risultati ottenuti durante il secondo anno di progetto, sono stati caratterizzati ulteriormente i poli(3-esiltiofeni) (P3HT) e le politriarilammine preparate negli anni precedenti.

Infine, si è cercato di preparare due politriarilammine di tipo donatore-accettore, che non necessitino di additivi e/o dopanti per poter condurre efficientemente la corrente elettrica.

1 Introduzione

Il contributo del gruppo Materiali Organici Funzionali del Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino al progetto consiste nella preparazione di materiali trasportatori di lacune (HTM, Hole Transporting Materials), utilizzabili nella preparazione di celle solari a perovskite.

Il gruppo di ricerca Materiali Organici Funzionali dell'Università di Torino durante il secondo anno di progetto ha preparato alcuni polimeri appartenenti alle classi dei poli(3-esil)tiofeni[1] e delle politriarilammine.[2]

Nel prosieguo del progetto per il 2018, comprendente tre mesi di lavoro, si è inteso completare il lavoro dell'anno precedente, provvedendo prevalentemente a caratterizzare i prodotti già ottenuti ed a cercare di sintetizzare polimeri di tipo-donatore-accettore anche per la classe delle politriarilammine. La tipologia di polimeri donatore-accettore è maggiormente propensa a mostrare buona conducibilità senza necessità di dopaggio.[3]

I politiofeni sono stati perciò caratterizzati mediante DSC e TGA per determinare il loro comportamento al variare della temperatura ed è stato determinato il loro peso molecolare, in particolar modo per alcuni prodotti che possiedono elevato peso molecolare ed elevata regioregolarità.

I polimeri alternati di tipo "donatore – accettore" costituiscono una famiglia interessante di polimeri in quanto presentano una polarizzazione interna nel polimero. Questo fatto aiuta la conduttività del polimero e quindi la sua capacità di funzionare come HTM. In anni recenti è stato dimostrato che tali polimeri sono spesso in grado di possedere una conduttività intrinseca sufficientemente elevata senza necessità di essere "dopati" e sono ora conosciuti come polimeri conduttivi "dopant-free".[3] L'effetto del dopante sui polimeri conduttivi non è "innocente" rispetto all'utilizzo nelle celle a perovskite, poiché per lo più i dopanti sono igroscopici e quindi contribuiscono ad introdurre umidità ed acqua liquida nel dispositivo, compromettendone la stabilità sul lungo periodo. È stato pertanto intrapreso uno studio iniziale per la preparazione di polimeri di tipo politriarilamina appartenenti a questa categoria, cercando di utilizzare gruppi elettron donatori ed elettron accettori.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Scopo del Lavoro

Nel trimestre Ottobre-Dicembre 2018 è stato completato il lavoro dei due anni precedenti, preparando alcuni polimeri P3HT ad elevata regioregolarità ed una politriarilamina di tipo donatore-accettore, in grado di condurre l'elettricità senza necessità di dopaggio.

2.2 Politiofeni

Durante il trimestre ottobre-dicembre 2018 di progetto, sono stati preparati due campioni di P3HT ad elevata regioregolarità. I campioni sono designati VI-001 e VI-003, seguendo la metodica già messa a punto nell'anno 2017 (Fig. 1). I polimeri VI-001 e VI-003 sono stati preparati mantenendo il catalizzatore a concentrazione pari a 1%. VI-001 è stato preparato su scala doppia rispetto a VI-LM-003. Secondo la letteratura un polimero P3HT ottenuto con l'1% di catalizzatore dovrebbe mostrare un M_w rispettivamente pari a circa 33 kDa. Le rese di polimero sono circa del 70% e di circa il 50-55% dopo purificazione. La regioregolarità è stata determinata mediante NMR, ed è prossima al 100%. I due polimeri hanno un peso molecolare, M_w , pari a 149 kDa (VI-001) e 117 kDa (VI-003) (Tab. 1).

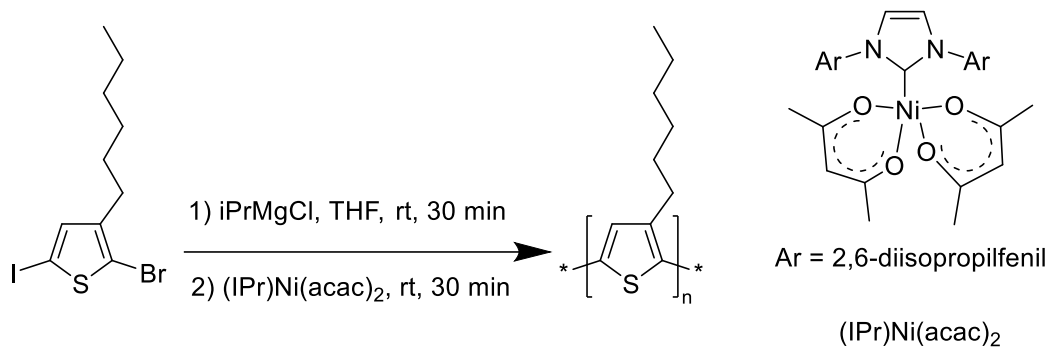


Figura 1. Metodo GRIM di sintesi di poli(3-esilpolitiofeni).

2.3 Politriarilammine

Quasi sempre i polimeri conduttivi mostrano conducibilità non molto elevate e per renderli applicabili è necessario aggiungere additivi che promuovano la conducibilità o rendano il polimero carico, per ossidazione o riduzione [1]. In anni recenti sono stati proposti polimeri che possiedono caratteristiche di conducibilità intrinseca molto elevata, senza la necessità di venire modificati con additivi per migliorare le proprie prestazioni. Tali sistemi sono ormai conosciuti come polimeri “non dopati” (dopant-free conductive polymers).

Siccome l'introduzione nei polimeri conduttivi dei comuni promotori di conducibilità / dopanti, per migliorare le prestazioni, è anche causa del rapido degrado delle prestazioni delle celle a perovskite in quanto i dopanti sono igroscopici e veicolano l'umidità nel dispositivo fotovoltaico, l'obiettivo di stabilità della cella nel tempo può essere raggiunto tramite l'utilizzo di questi polimeri. Lo studio sintetico ed applicativo di questa categoria di polimeri è un settore molto fecondo e di recente sviluppo [3].

I polimeri conduttivi “dopant-free” si basano sulla combinazione di gruppi elettron-donatori ed elettron-accettori, tali da creare una continua serie di coppie strutturali “push-pull”. In tal modo la densità di carica nella catena polimerica è alternata. Il polimero è costituito quindi da zone con eccesso di elettroni alternate a zone in cui vi è povertà di elettroni. Tale struttura consente, in principio, di avere siti in cui l'eccesso di elettroni può favorire la cessione di un elettrone all'interfaccia con la perovskite consentendo parimenti di trasferire la buca dalla perovskite al polimero HTM (motivo per cui esso funziona come trasportatore di buche). Il polimero possiede anche siti aventi maggiore carica positiva, che possono ricevere un elettrone dal controelettrodo. Dall'analisi della letteratura sono stati evidenziati alcuni gruppi donatori ed accettori di indubbio interesse. Siccome al fine di polarizzare le molecole di polimero in modo importante, è necessario avere forte potere donatore ed accettore, si è scelto di iniziare uno studio sintetico utilizzando il gruppo dicianovinilico come porzione fortemente elettronattrattrice (Fig. 2).

E' stato messo a punto un linker dotato di forte potere elettronattrattore (Fig. 2) [4], in grado di creare un polimero di tipo triarilammina avente caratteristiche di tipo “donatore-accettore” (vedi sezione Polimeri conduttivi “dopant-free”). I primi tentativi di polimerizzazione tuttavia non hanno fornito i risultati sperati. La quantità di materiale polimerico ottenuta è minima e il metodo di sintesi dovrà essere probabilmente modificata per poter ottenere un procedimento efficiente. In Fig. 3 è riportata la sintesi di un linker di tipo elettron-donatore che è stato utilizzato per preparare una politriarilammina [5-6]. In questo caso è stata ottenuta una quantità di polimero modesta, ma trattabile. Il metodo deve essere affinato per ottenere un materiale di qualità omogenea e in buona resa.

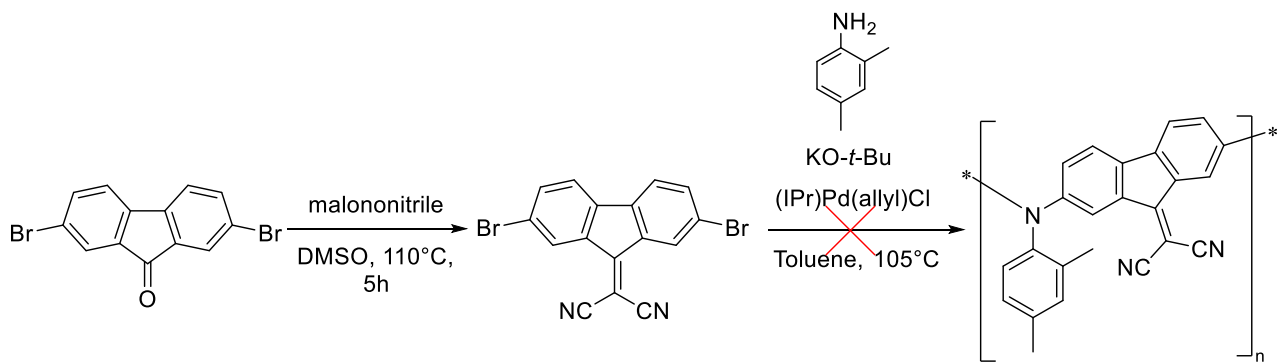


Figura 2. Sintesi di un linker dotato di potere elettronattrattore utilizzato per tentativi di preparazione di politriarilammine.

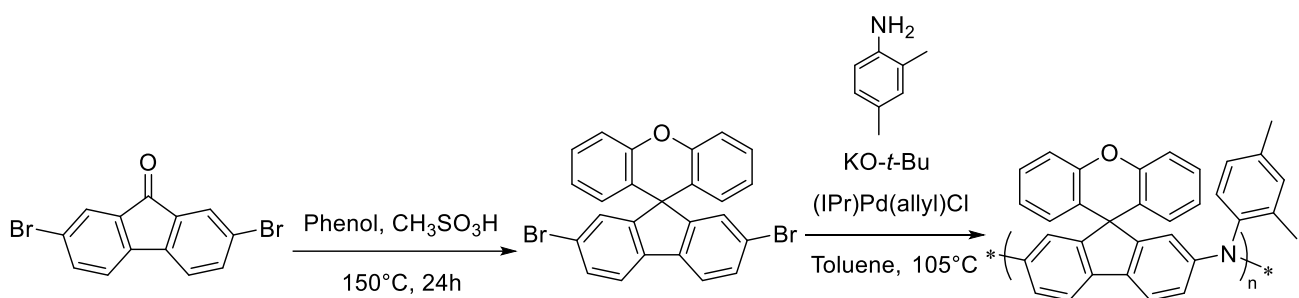


Figura 3. Sintesi di un linker dotato di potere elettron donatore utilizzato per la preparazione di politriarilammine.

2.4 Caratterizzazione dei polimeri

2.4.1 Determinazione dei pesi molecolari per polimeri cristallini ad elevato peso molecolare

I risultati relativi alla determinazione dei pesi molecolari di polimeri ad elevato peso molecolare e cristallinità sono riportati in Tab. 1.

Tabella 1. Riassunto dei dati di caratterizzazione dei polimeri ottenuti.

Polimero	sintesi	Resa (%)	Regioregolarità (%)	M _n ^a (Da)	M _w ^b (Da)	PDI ^c
PTF-005	ossidativa	83	80	54.682	226.930	4.15
PTF-006A	ossidativa	41	76	60.867	338.963	5.6
FB-1-14	GRIM	81	99-100	68.367	193.894	2.8
VI-001	GRIM	70	99-100	73.488	149.427	2.0
VI-003	GRIM	67	99-100	58.742	117.992	2.0
VI-004	GRIM	68	99-100	48.303	114.088	2.4

a) peso molecolare medio in numero, M_n; b) peso molecolare medio in peso, M_w; c) indice di polidispersità, PDI.

Per i polimeri PTF-005 e PTF-006 la determinazione dei pesi molecolari è stata effettuata mediante il metodo SEC in THF a 35°C. Per gli altri polimeri, FB-1-14, VI-001, VI-003 e VI-004, il metodo SEC ha richiesto

l'utilizzo di diclorobenzene a 145°C. In entrambi i casi è stata utilizzata una curva di calibrazione basata su polistireni a peso molecolare noto.

2.4.2 Caratterizzazione mediante Analisi Termica

Sui politiofeni è stata condotta la caratterizzazione di analisi termica, mediante Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) e Analisi TermoGravimetrica (TGA). La DSC fornisce picchi corrispondenti alla fusione ed alla cristallizzazione. Quanto maggiori sono questi valori, tanto più il materiale è da considerarsi ordinato e cristallino. Alla luce di ciò, i politiofeni P3HT-001 e P3HT-004 sono leggermente più cristallini rispetto a P3HT-005 e P3HT-006A, in accordo con la maggiore regioregolarità e non con il semplice peso molecolare. Un chiaro aumento di cristallinità si osserva quando la regioregolarità passa da circa 80% (P3HT-001) a 100%, VI-001 e VI-004, anche se il peso molecolare è decisamente inferiori per questi ultimi polimeri.

Una correlazione con il peso molecolare può essere trovata tra P3HT-001 e P3HT-004, per i quali una differenza cospicua di peso molecolare (circa 66 kDa) comporta un leggero aumento della cristallinità a parità di regioregolarità (rispettivamente 80% contro 79%). Un analogo lieve aumento di cristallinità si osserva nel caso di polimeri totalmente regioregolari, in funzione di un aumento di peso molecolare di circa 35 kDa.

Tabella 2. Riassunto dei dati di caratterizzazione fotovoltaica delle celle prodotte con i P3HT ottenuti nell'ambito del progetto.

Compound	Heating cycle	Cooling cycle	TGA stability (@95%) in N ₂ (°C)	Mw (Da)
	Fusion (°C)	Cryst (°C)		
P3HT-001	188.75	105.12	437.69	289.350
P3HT-004	186.80	102.70	425.63	223.430
P3HT-005	180.70	93.70	434.60	226.930
P3HT-006A	180.30	89.10	434.50	338.963
VI-001	239.06	192.38	445.79	149.427
VI-004	237.26	191.66	441.16	114.088
94 kDa ^a	233.05	185.55	433.65	

a) Campione commerciale, usato come riferimento.

2.4.3 Efficienza Fotovoltaica in dispositivi a base perovskite

Sono state effettuate le caratterizzazioni delle celle fotovoltaiche preparate con i polimeri ottenuti durante i primi due anni di progetto. Il dispositivo è basato sulla Triple Cation Perovskite, che fornisce efficienze maggiori e maggiore stabilità alla cella fotovoltaica.

I risultati sono riportati in breve in Tabella 3.

Si può evidenziare che esiste un effetto del peso molecolare e della regioregolarità sull'efficienza fotovoltaica. All'aumentare del peso molecolare (nell'ordine PTF-004 < PTF-001 < PTF-006A), l'efficienza aumenta da 14.51% a 16.4% ed infine a 17.63%. Anche la regioregolarità del polimero gioca un ruolo importante. Il polimero FB-1-3, avente circa 95% di regioregolarità e peso molecolare basso (circa 19 kDa) riesce ad esprimere comunque un 11.27% di efficienza. Il polimero FB-1-14, che ha peso molecolare di circa 114 kDa e regioregolarità del 100%, addirittura supera in efficienza il polimero PTF-004, che ha peso di 223 kDa e regioregolarità del 79%. Il composto usato come standard, SpiroOMeTAD fornisce un valore inferiore di efficienza (15.7%) rispetto al migliore polimero PTF-006A, (17.63%).

Dopo invecchiamento delle celle di una settimana (celle riposte in essiccatore e non sigillate), sono state osservate variazioni dell'efficienza. Lo standard, il FB-1-3 e il PTF-004 mostrano un incremento di efficienza mentre gli altri polimeri mostrano una diminuzione di PCE.

Il valore di PCE ottenuto da PTF-006A è elevato ed è da considerare come uno dei migliori risultati ottenuti con un P3HT di tipo non regioregolare.

Tabella 3. Riassunto dei dati di caratterizzazione fotovoltaica delle celle prodotte con i P3HT ottenuti nell'ambito del progetto.

Polimero	M _n ^a (Da)	M _w ^b (Da)	PDI ^c	PCE best cell (%)	PCE 1 week (%) ^d
PTF-001	59.925	289.350	4.83	16.4	non determinato
PTF-004	54.957	223.430	4.06	14.51	15.7
PTF-006A	60.867	338.963	5.6	17.63	17.04
FB-1-3	8.190	18.880	2.3	11.27	12.5
FB-1-14	68.367	193.894	2.8	15.48	14.86
SpiroOMeTAD	-	-	-	15.7	16.9

a) peso molecolare medio in numero, M_n; b) peso molecolare medio in peso, M_w; c) indice di polidispersità, PDI; d) PCE ottenuta dopo una settimana dalla preparazione delle celle, mantenute in essiccatore e senza essere sigillate. La misura dei pesi molecolari è stata effettuata tramite SEC in THF a 35°C utilizzando come riferimento una serie di polistireni a peso molecolare definito

2.5 Procedure Sperimentali

2.5.1 Reazione generale per Poli(3-esiltiofene) regioregolare (Metodo GRIM)

Un vial, seccato in stufa a 175°C per una notte, è stato chiuso ermeticamente con un setto in gomma forabile. Esso è stato adeguatamente raffreddato sotto flusso continuo di argon per almeno 10 minuti. Un altro vial è stato trattato in modo identico per poter preparare la soluzione del catalizzatore.

Dapprima è stato introdotto il solvente, THF anidro (7.1 ml), facendo fluire argon. E' stato successivamente aggiunto il 2-bromo-3-esil-5-iodotiofene (0.256 g., 0.15 ml, 0.687 mmol, 1 eq.) e il reagente di Grignard, iPrMgCl (0.343 ml, 1 mmol, 1eq.), come soluzione 2M in THF sotto agitazione. Dopo 1 h di reazione a temperatura ambiente è stato introdotto LiCl (1.4 ml, 1.03 mmol, 1.03 eq.) come soluzione 0.5M in THF.

Dopo pochi minuti, è stato introdotto il catalizzatore Ni(iPr)(acac)₂, come soluzione 5 mmol/L in THF, in quantità opportuna, 0.69 ml (1%). L'aggiunta è rapida, affinché ogni molecola di catalizzatore faccia partire la polimerizzazione nello stesso momento, a garanzia di una polidispersità controllata e molto bassa. La soluzione, da debolmente gialla, è diventata quasi immediatamente arancione in tempi rapidi e poi rosso scuro e il polimero si separa per precipitazione dopo solo 3-6 minuti. Dopo circa 30 minuti il polimero è già precipitato in notevole quantità e la reazione è stata fermata introducendo 2 ml di HCl 5 M. Il polimero è stato precipitato definitivamente versando la soluzione in esano. Il solido è stato filtrato su imbuto Hirsch, lavato con acqua ed acetone, fornendo il polimero grezzo che è stato ridisciolti in una minima quantità di 1,2-diclorobenzene e riprecipitato in metanolo. Dopo filtrazione su imbuto Hirsch il prodotto è stato lavato con etere di petrolio. L'1H-NMR ha confermato l'ottenimento di una struttura estremamente regolare, come desiderato.

Dati di caratterizzazione del prodotto VI-001:

UV-Vis (CHCl₃): non determinato per insolubilità nei normali solventi a freddo.

1H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), (50°C) δ ppm: 6.98 (s, 1H), 2.82 (t, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

Dati di caratterizzazione del prodotto VI-003:

UV-Vis (CHCl₃): non determinato per insolubilità nei normali solventi a freddo.

¹H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), (50°C) δ ppm: 6.98 (s, 1H), 2.82 (t, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

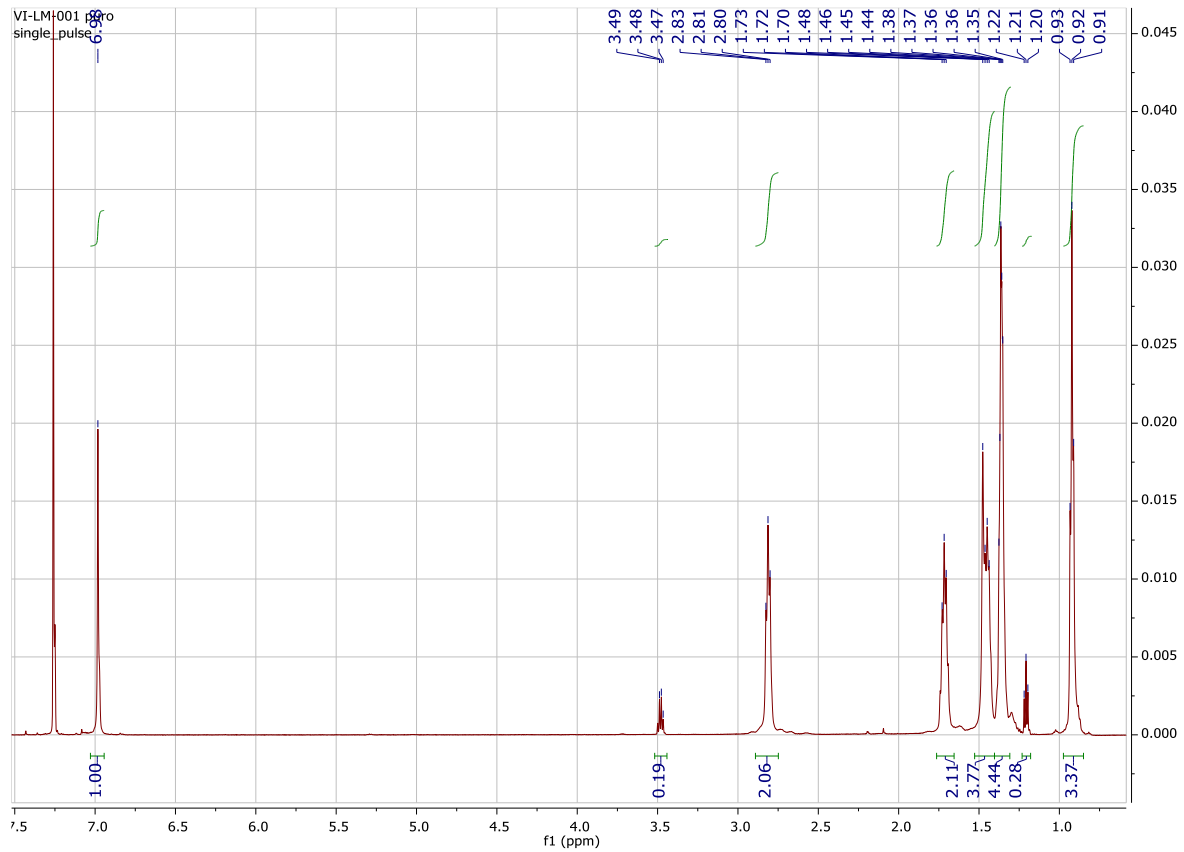


Figura 3. ¹H-NMR del composto VI-001.

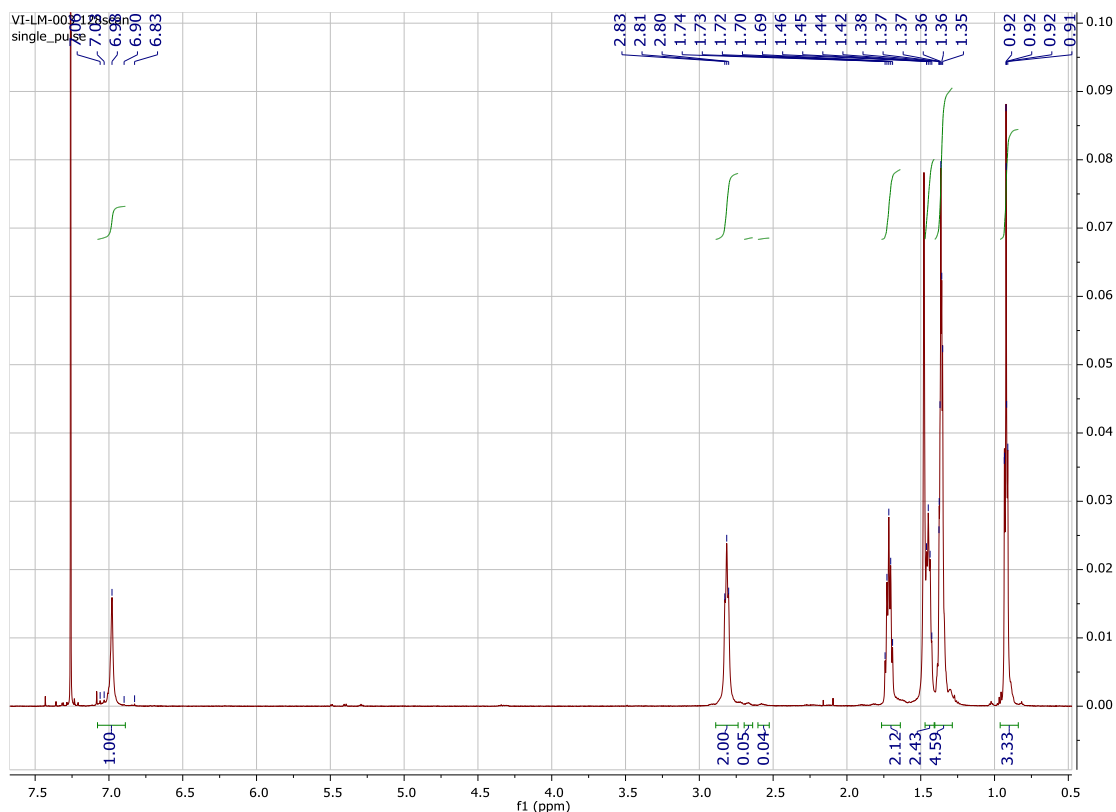


Figura 4. $^1\text{H-NMR}$ del composto VI-003.

2.5.2 2-(2,7-dibromo-9H-fluoren-9-iliden)malononitrile

Il 2,7-dibromo-9H-fluoren-9-one (0.5052 g, 1.5 mmol, 1eq.) e il malononitrile (0.1086 g., 1.6 mmol, 1.1 eq.) sono stati introdotti in un vial da 20 ml. Sono stati successivamente aggiunti l'etanolo (7 ml) e la L-Prolina (0.0516 g., 4.48 mmol, 0.3 eq.). Il vial è stato chiuso e posto a reagire sotto agitazione magnetica a 60°C per 24 h.

Il solido rosso che si è formato durante la reazione è stato filtrato su Hirsch, e lavato con etanolo. Sono stati ottenuti 0.5396 g di prodotto (93.5%).

$^1\text{H NMR}$ 600 MHz, (CDCl_3) δ 8.50 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.66 (dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H).

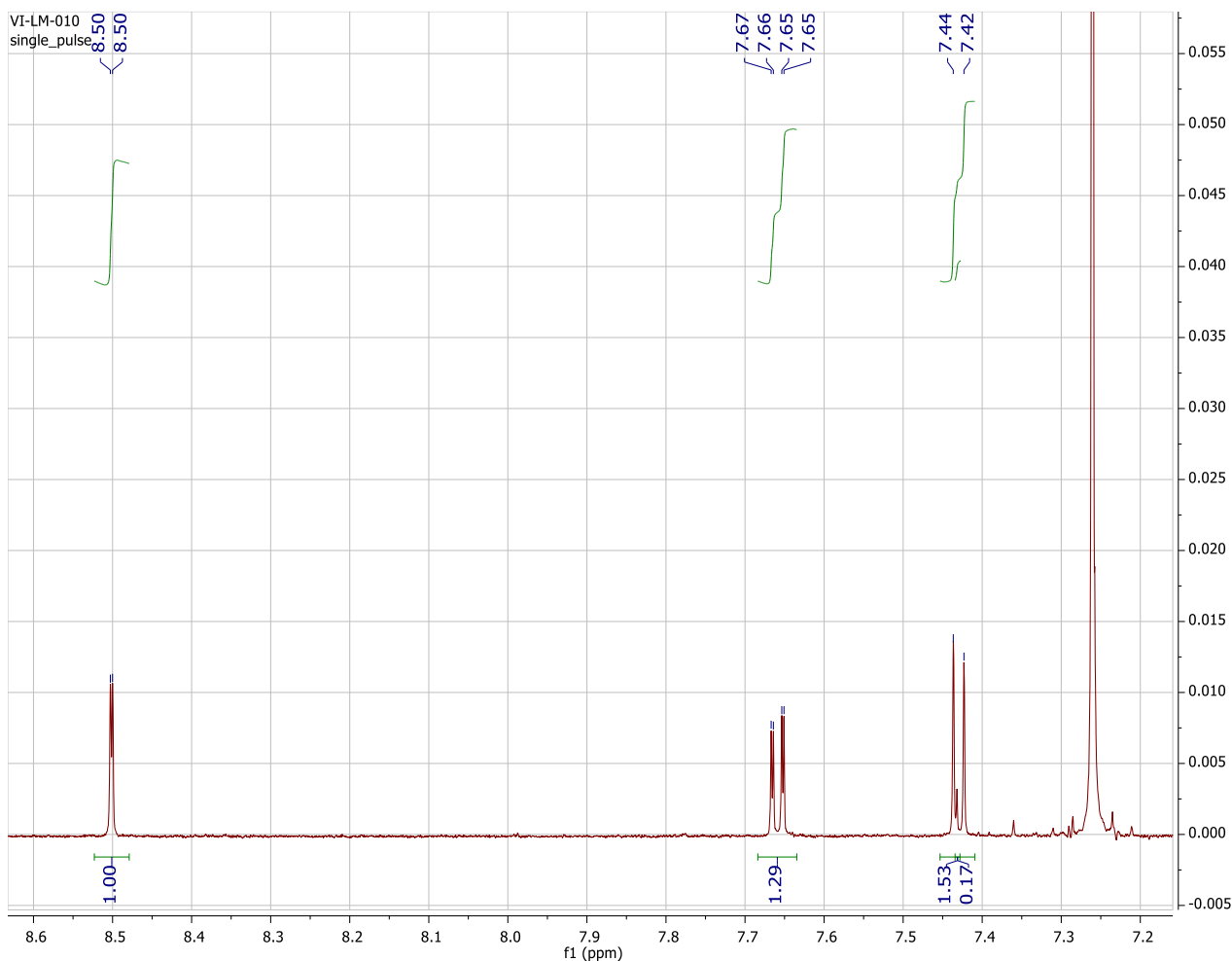


Figura 5. $^1\text{H-NMR}$ del composto VI-003.

2.5.3 2,7-dibromospiro[9H-fluorene-9,9'-[9H]xanthene]

Il 2,7-dibromo-9H-fluorene-9-one (3.38 g., 10 mmol, 1 eq.), il fenolo (9.41 g., 100 mmol, 10 eq.) e l'acido metansolfonico (3.84 g., 2.6 ml, 40 mmol, 4 eq.) sono stati introdotti in un pallone ad un collo da 250 ml. Il pallone è stato collegato ad un refrigerante a bolle ed è stato scaldato a 150° sotto agitazione per 24 h. Dopo circa 10 minuti il fenolo si è fuso ed ha sciolto il fluorenone. In breve, il colore passa da arancione a bruno scuro – nero. Al termine, dopo aver raffreddato la miscela, il liquido è stato versato in 200 ml di metanolo sotto agitazione e si è separata una polvere bianca che è stata filtrata su imbuto Hirsch e lavato con metanolo. Sono stati ottenuti 4.11 g di prodotto (83.2%).

$^1\text{H NMR}$ 600 MHz, (Acetone- d_6) δ 7.97 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 1H), 7.64 (dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, 1H), 7.34 – 7.26 (m, 3H), 6.89 (ddd, $J = 7.9, 6.1, 2.3$ Hz, 1H), 6.41 (ddd, $J = 7.9, 1.4, 0.6$ Hz, 1H).

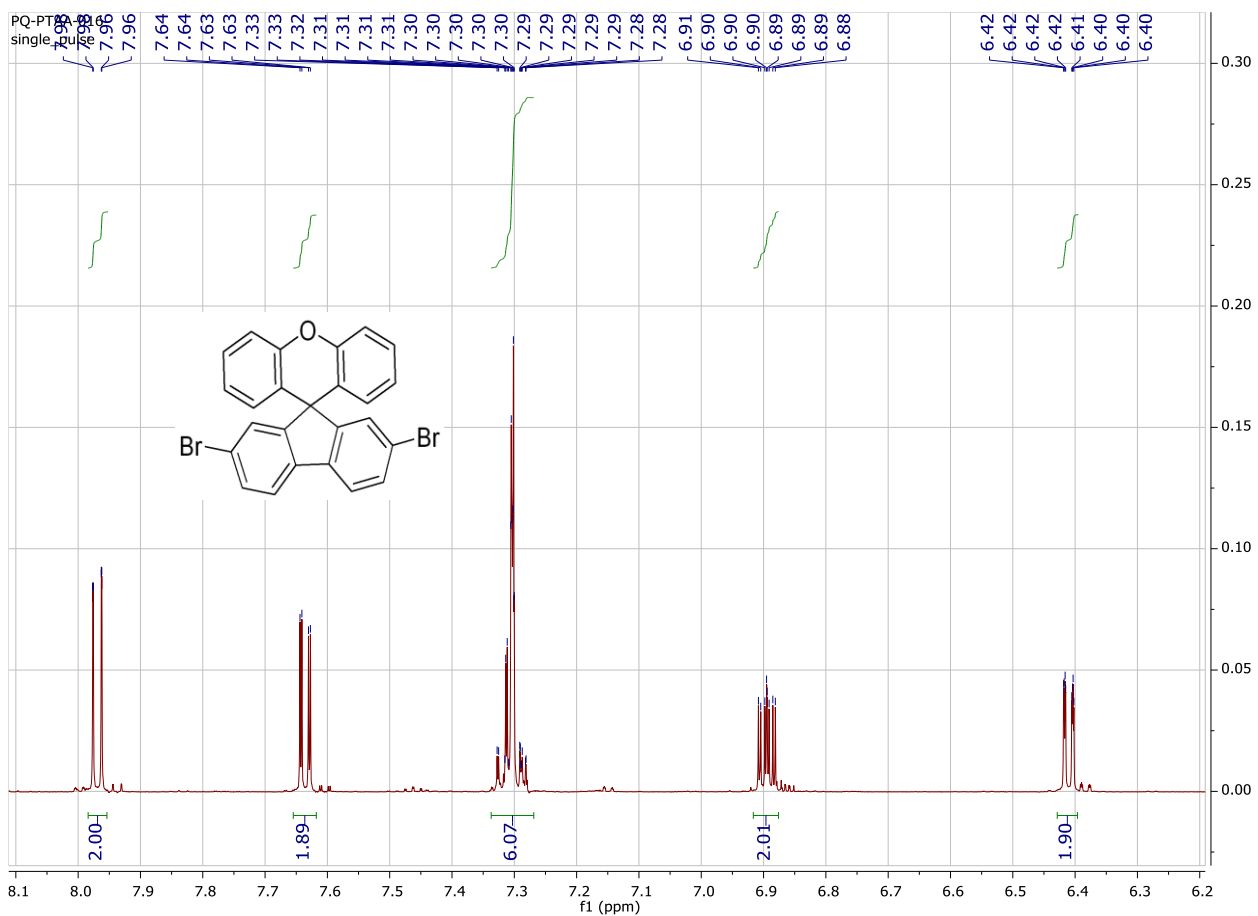


Figura 5. 1H-NMR del composto PTAA-016.

3 Conclusioni

Sono stati preparati 2 politiofeni ad elevata regioregolarità e si è iniziato a mettere a punto la sintesi di due politriarilammine come polimeri conduttivi di tipo donatore-accettore, potenzialmente in grado di comportarsi come tali in stato non dopato. Lo studio della sintesi dei politiofeni è stato rivolto all'influenza del peso molecolare mantenendo elevato il livello di regioregolarità, in base a quanto permesso dal metodo di sintesi utilizzato. Il primo tentativo di sintesi della politriarilammina con linker elettronaccettore non ha fornito un polimero in sufficienti quantità per poter essere studiato. Il metodo di sintesi potrà essere rivisitato e modificato per riuscire ad ottenere il polimero desiderato. Il tentativo di sintesi di una politriarilammina con linker elettron donatore ha fornito una modesta quantità di polimero che dovrà essere caratterizzato adeguatamente.

I polimeri ottenuti sono stati inviati al gruppo di ricerca di Roma Tor Vergata per la determinazione dell'attività fotovoltaica.

4 Riferimenti bibliografici

1. Quagliotto, P.; Fin, A., Advances in Synthetic Methods for the Preparation of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT). *Lett. Org. Chem.* **2018**, *15* (11), 991-1006.
2. Madec, M.-B.; Morrison, J. J.; Sanchez-Romaguera, V.; Turner, M. L.; Yeates, S. G., Organic field effect transistors from ambient solution processed poly(triarylamine)-insulator blends. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (37), 6750-6755.
3. Zhou, W.; Wen, Z.; Gao, P., Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (9), 1702512.
4. Chakraborty, C.; Bera, M. K.; Rana, U.; Malik, S., Vice versa donor acceptor fluorene-ferrocene alternate copolymer: a twisted ribbon for electrical switching. *Chemical Communications* **2015**, *51* (66), 13123-13126.
5. Sprick, R. S.; Hoyos, M.; Navarro, O.; Turner, M. L., Synthesis of poly(triarylamine)s by C-N coupling catalyzed by (N-heterocyclic carbene)-palladium complexes. *Reactive and Functional Polymers* **2012**, *72* (5), 337-340.
6. Bi, D.; Xu, B.; Gao, P.; Sun, L.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A., Facile synthesized organic hole transporting material for perovskite solar cell with efficiency of 19.8%. *Nano Energy* **2016**, *23*, 138-144.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DSC	Differential Scanning Calorimetry
GRIM	GRignard Metathesis (Reazione di Metatesi di reattivi di Grignard)
HTM	Hole Transporting Material
M _n	Peso molecolare media in numero
M _w	Peso molecolare media in peso
P3HT	poli(3-esiltiofene)
PCE	Power Conversion Efficiency
PTAA	Politriarilamina
SEC	Size Exclusion Chromatography
TGA	Thermogravimetric Analysis

Curriculum del gruppo di lavoro MOF

Il gruppo Materiali Organici Funzionali (MOF) dell'Università di Torino è costituito da:

Prof. Guido Viscardi (Professore Ordinario di Chimica Organica) – Group Leader

Prof. Claudia Barolo (Professore Associato di Chimica Industriale)

Dott. Pierluigi Quagliotto (Professore Associato di Chimica Organica)

Il gruppo ha esperienza di lunga data sulla sintesi di composti eterociclici per svariate applicazioni, quali i tensioattivi, i trasportatori di geni (gene delivery), i coloranti per la tintura di tessuti, il bioimaging, la marcatura di proteine e DNA, le celle solari a colorante (DSC), i polimeri conduttivi, i leganti di metalli per applicazioni analitiche e la riduzione elettrochimica e fotoelettrochimica dell'anidride carbonica.

Nell'ambito di queste tematiche, il gruppo MOF ha stretto diverse collaborazioni, con i gruppi del Prof. M. Grätzel (EPFL – Losanna – Svizzera), del Prof. R. Costa (Università di Valencia – Spagna), del Prof. C. Gerbaldi (Politecnico di Torino - Torino), del Prof. F. Sauvage (Università di Amiens – Francia).

Il gruppo svolge attività di ricerca sulla sintesi e la caratterizzazione dei materiali organici e ibridi organici-inorganici anche all'interno del Centro Interdipartimentale NIS “Nanostructured Surface and Interfaces”, dell'Università di Torino.

Si riportano di seguito i brevi curriculum dei partecipanti al progetto, per evidenziare il loro apporto scientifico al gruppo di ricerca e la loro qualificazione a svolgere le attività richieste dal progetto.

Guido Viscardi si è laureato in Chimica Industriale nel 1981 all'Università di Torino. Come Professore Ordinario di Chimica Organica lavora presso il Dipartimento di Chimica ed il Centro Interdipartimentale NIS (Nanostructured Interfaces and Surfaces) dell'Università di Torino, ove coordina il gruppo di ricerca sui Materiali Organici Funzionali (MOF). Il Prof. Viscardi insegna Chimica Organica e Chimica Organica Applicata. Negli anni recenti la sua attività di ricerca si è focalizzata sulla sintesi e sulla caratterizzazione di materiali funzionali completamente organici per applicazioni nei settori della conversione dell'energia e del biomedico. Il Prof. Viscardi ha pubblicato più di 170 articoli scientifici su riviste internazionali recensite ISI, 2 brevetti, e due monografie. Nel 2011 ha ricevuto il premio Ravani-Pellati dall'Accademia delle Scienze di Torino, come riconoscimento del suo contributo scientifico nel settore dei coloranti funzionali.

Claudia Barolo si è laureata in Chimica Industriale nel 1997 ed ha ottenuto il dottorato di ricerca dall'Università di Torino nel 2001. Dal 2006 è diventata Ricercatrice di Chimica Industriale e dal 2014 è Professore Associato di Chimica Industriale all'Università di Torino. La sua attività di ricerca si incentra principalmente sulla sintesi e caratterizzazione di materiali funzionali totalmente organici e ibridi per applicazioni tecnologiche non convenzionali (fotonica, nanotecnologie, biotecnologie). La Prof. Barolo ha ricevuto diversi finanziamenti di ricerca europei, gestisce collaborazioni industriali, ed è stata invitata diverse volte come academic visitor nel laboratorio del Prof. M. Grätzel. Ha pubblicato circa 102 articoli su riviste internazionali recensite ISI.

Pierluigi Quagliotto si è laureato nel 1990 all'Università di Torino dove ha ottenuto anche il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche nel 1995 sotto la supervisione del Prof. E. Barni. Dopo alcuni anni di attività post-dottorato, dal 1999 è diventato Ricercatore in Chimica Organica presso l'Università di Torino e dal 2018 ricopre il ruolo di Professore Associato in Chimica Organica. Il Prof. Quagliotto ha trascorso periodi come visiting researcher all'EPFL presso il laboratorio del Prof. M. Grätzel. I principali interessi scientifici del Prof. Quagliotto sono incentrati su:

- 1) sintesi e caratterizzazione di tensioattivi e più in generale di molecole anfifiliche per applicazioni tecnologiche, anche grazie alle loro proprietà di autoorganizzazione supramolecolare;
- 2) sintesi di leganti e complessi per sistemi celle solari sensibilizzate a colorante di tipo DSC;
- 3) sintesi ed utilizzo di tensioattivi per condurre reazioni organiche in mezzo acquoso, come le reazioni di accoppiamento incrociato (cross-coupling) catalizzate da Palladio, spesso usate per costruire molecole per il fotovoltaico organico OPV.
- 4) sintesi di polimeri conduttivi, con metodi tradizionali ed innovativi.

Ha pubblicato 78 articoli su riviste internazionali recensite ISI.