



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e sintesi di materiali polimerici come trasportatori di buche per celle solari a perovskite

C. Barolo, P. Quagliotto, G. Viscardi



SVILUPPO, SINTESI E CARATTERIZZAZIONE I MATERIALI POLIMERICI COME TRASPORTATORI DI BUCHE PER CELLE SOLARI A PEROVSKITE

Claudia Barolo, Pierluigi Quagliotto, Guido Viscardi
Dipartimento di Chimica – Università di Torino
Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo : *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività: LA1.7 Materiali innovativi: Sintesi e caratterizzazione di HTM polimerici a base arilamminica con caratteristiche donatore-accettore per celle in perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi, caratterizzazione ed ottimizzazione di nuovi HTM polimerici per celle solari in perovskite"

Responsabile scientifico ENEA: Gabriella Rametta

Responsabile scientifico Prof.: Guido Viscardi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SINTESI DEGLI INTERMEDI E DEI POLIMERI.....	5
3 CARATTERIZZAZIONE.....	7
3.1 SPETTROSCOPIA UV.....	7
3.2 PESO MOLECOLARE.....	7
3.3 ANALISI TERMICA.....	8
3.4 ANALISI DI VOLTAMMETRIA CICLICA.....	10
4 PROCEDURE SPERIMENTALI.....	11
4.1 MATERIALI E METODI.....	11
4.2 SINTESI.....	11
4.2.1 <i>Composto A</i>	11
4.2.2 <i>Composto B</i>	12
4.2.3 <i>Polimero 1a</i>	13
4.2.4 <i>Polimero 1b</i>	14
4.2.5 <i>Polimero 1c</i>	15
4.2.6 <i>Polimero 1d</i>	16
4.2.7 <i>Polimero 1e</i>	17
4.2.8 <i>Polimero 1f</i>	18
5 CONCLUSIONI.....	19
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20

Sommario

Nel campo del fotovoltaico, le celle a perovskite si sono imposte per le eccellenti efficienze raggiunte in brevissimo tempo. Al fine di migliorare i risultati di efficienza e di rendere trasferibili i risultati stessi ad implementazioni dimostrative e produttive, la ricerca continua a sperimentare nuovi materiali e ad ottimizzare i dispositivi.

Al fine di migliorare la intrinseca instabilità in presenza di aria ed umidità delle perovskiti, è opportuno scegliere Hole Transporting Materials (HTM) di tipo polimerico, in grado di formare una barriera idrofobica al passaggio dell'ossigeno e dell'acqua, mantenendo comunque le proprietà di trasporto delle lacune.

In un progetto precedente, sono stati sviluppati polimeri conduttivi di tipo p per l'applicazione come materiali trasportatori di carica di celle a perovskite.

Durante il primo anno di questo progetto l'attività è stata finalizzata alla sintesi di polimeri di tipo triarilamminico, in grado di essere sostanzialmente trasparenti e di essere quindi utilizzati in celle di tipo n-i-p e p-i-n, nonché in celle di tipo tandem.

È stato scelto un linker di tipo fenotiazinico come spaziatore tra le unità arilamminiche. La funzionalizzazione della fenotiazina con una catena alchilica è in grado di assicurare una adeguata solubilità e processabilità al polimero.

L'assemblaggio del *linker* con aniline variamente sostituite è stato compiuto sfruttando la reazione di Buchwald-Hartwig, ottenendo 6 differenti polimeri. L'inserimento di gruppi funzionali con differenti caratteristiche elettroniche sulle aniline è funzionale alla modulazione dell'energia del livello HOMO al fine di meglio adattare i polimeri a differenti tipologie di perovskite. Tuttavia, a livello sperimentale, è stato osservato come il livello energetico sia essenzialmente legato tipologia della catena polimerica piuttosto che alla sostituzione con i gruppi funzionali, come invece risulta evidente a livello molecolare.

È stata avviata la caratterizzazione dei polimeri, evidenziando sempre un'ottima stabilità termica, pesi molecolari adeguati, ridotta polidispersità, livelli energetici adeguati alle perovskiti usate nelle celle solari e una buona trasparenza nella zona visibile. I polimeri contenenti il linker fenotiazinico sono stati forniti all'unità operativa di Roma Tor Vergata per i test in dispositivo.

1 Introduzione

Da tempo il gruppo Materiali Organici Funzionali del Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino sviluppa celle solari ibride. L'avvento delle perovskiti ha aperto nuovi orizzonti nel panorama dei materiali per celle solari a stato solido. I sistemi fotovoltaici innovativi basati sulle perovskiti come assorbitori di luce e trasportatori di carica si sono dimostrati molto efficienti, raggiungendo e superando il 25%. [1]

Al fine di migliorare i risultati di efficienza e di rendere trasferibili i risultati stessi ad implementazioni dimostrative e produttive, è tuttavia necessario ottimizzare i dispositivi, soprattutto dal punto di vista della stabilità nel tempo. Tra le varie problematiche da affrontare è importante ricordare la intrinseca instabilità in presenza di aria ed umidità. A tale scopo, l'utilizzo di materiali polimerici conduttivi consente di formare una barriera idrofobica al passaggio dell'ossigeno e dell'acqua, mantenendo la proprietà di trasporto delle lacune.

Nell'ambito di un progetto precedente, sono stati sviluppati polimeri conduttivi di tipo "p" per l'applicazione come materiali trasportatori di carica di celle a perovskite. Sulla base dei risultati ottenuti precedentemente e tenuto conto della necessità di ottenere celle tandem per gli scopi del progetto, si ritiene che buona parte della ulteriore ricerca debba essere indirizzata a materiali che consentano di avere buona trasparenza e, in ogni caso, una notevole capacità di estrarre e trasportare lacune dalla perovskite. Polimeri a base triarilamminica sono interessanti in quanto mostrano in genere ottime proprietà di trasporto delle lacune e una buona, se non completa, trasparenza. A titolo di esempio, una politriarilammina commerciale (PTAA) è considerata lo standard di riferimento (efficienza > 22%) tra i materiali polimerici trasportatori di lacune (Hole Transporting Materials, HTM).[2]

E' stato inoltre evidenziato più volte in letteratura come la presenza di atomi di zolfo negli HTM, permetta una migliore interazione con la perovskite e, in genere, migliori performance.[3-4]

Sulla base di queste premesse, si è deciso di indirizzare l'attività alla preparazione di polimeri triarilamminici, contenenti un linker fenotiazinico. Questo nucleo eteroaromatico è stato utilizzato nella preparazione di piccole molecole proposte come HTM, ma gli esempi sono pochi e vi è ancora molto spazio per svilupparne le potenzialità come componente di HTM, anche polimerici.[5-8]

Durante gli ultimi anni, il gruppo di ricerca Materiali Organici Funzionali dell'Università di Torino ha sviluppato competenze nella sintesi di polimeri conduttivi, nella loro purificazione e nella loro caratterizzazione strutturale e chimico-fisica. In questa relazione è descritto il lavoro eseguito nel primo anno di progetto. Sono stati presi in considerazione polimeri della serie delle politriarilammine contenenti un linker ripetitivo fenotiazinico ed un'ammina aromatica variamente sostituita con gruppi elettrondonatori ed attrattori, al fine di valutare l'influenza dei sostituenti sulle proprietà applicative. Durante questo periodo sono stati sintetizzati sei polimeri che sono stati forniti al gruppo di ricerca dell'Università di Tor Vergata.

2 Sintesi degli intermedi e dei polimeri

La ricerca di materiali HTM adatti all'utilizzo nelle celle a perovskite è un settore in enorme sviluppo negli ultimi anni. Molte indicazioni sono emerse dalla ricerca riguardo al rapporto tra struttura e proprietà, benchè l'applicazione nelle celle sia influenzata da molteplici fattori, quali il tipo e il metodo di preparazione della perovskite, la struttura della cella (n-i-p oppure p-i-n, planare o mesoscopica, etc.) e la riproducibilità dei materiali.

Durante il primo anno di progetto, lo scopo del lavoro è stato dedicato alla messa a punto della sintesi di polimeri triarilamminici, aventi due componenti ripetitive: un nucleo fenotiazinico e un'ammina aromatica variamente sostituita. Il nucleo fenotiazinico è funzionalizzato con una catena alchilica che consente di aumentare la solubilità e processabilità del polimero, mentre i sostituenti sull'ammina aromatica ne

modulano le caratteristiche elettrononatrici o attrattrici. Le strutture preparate durante questo primo anno sono presentate in Figura 1.

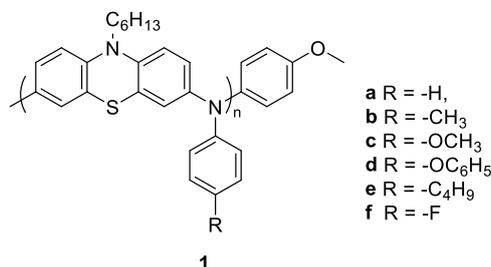


Figura 1. Strutture dei polimeri sintetizzati.

In prima istanza si è proceduto a preparare il linker intermedio. È stata eseguita dapprima l'alchilazione dell'azoto dell'anello, deprotonandolo con sodio idruro (NaH) e alchilandolo con lo iodoesano a 0°C in dimetilformamide. Il composto alchilato è stato sottoposto alla reazione con bromo in diclorometano che in pochi minuti ha fornito il composto di bromurato.

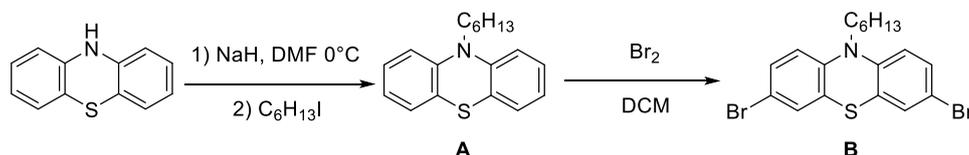


Figura 2. Preparazione del reagente fenotiazinico per la sintesi dei polimeri 1.

Successivamente sono stati preparati i polimeri, utilizzando ammine aromatiche variamente sostituite (Fig. 3) seguendo l'approccio sintetico messo a punto durante il progetto precedente. In tale metodo si sfrutta la reazione di Buchwald-Hartwig utilizzando un catalizzatore di palladio con un legante di tipo NHC (Nitrogen HeteroCarbene). È stato inoltre utilizzato un composto terminatore di catena, in piccole percentuali, per ottenere pesi molecolari controllati e limitare la polidispersità. Il linker, (4,4'-dibromobifenile), l'opportuna anilina, la base (t-BuOK) e il catalizzatore (IPr)Pd(allyl)Cl, sono stati introdotti in un reattore sotto atmosfera inerte. A questa miscela è stato aggiunto il toluene come solvente ed il 4-bromoanisolo come terminatore di catena ed il tutto è stato portato in reazione a 105° C per 24 h. Il polimero è stato precipitato in metanolo e filtrato. Una prima purificazione è stata eseguita sciogliendo il polimero grezzo in diclorometano e filtrandolo attraverso uno strato di silice. La fase organica è stata estratta con una soluzione di N,N-dietilditiocarbammato al fine di rimuovere eventuali tracce residue di palladio. La fase organica è stata anidrificata, filtrata, concentrata e versata in metanolo, precipitando il polimero. La purificazione finale è stata effettuata mediante estrazione Soxhlet con metanolo, etere di petrolio, 2-butanone ed infine diclorometano. La resa per i vari polimeri è stata del 18-54%.

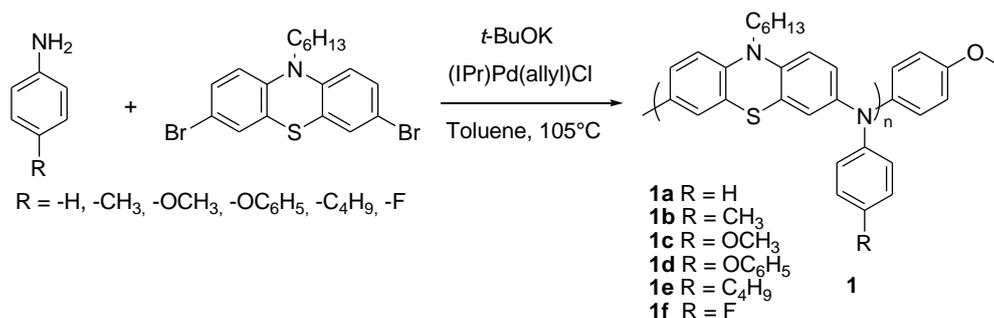


Figura 3. Sintesi di politriarilammine basate su un linker fenotiazinico con il metodo di Buchwald-Hartwig.

3 Caratterizzazione

In questa sezione vengono trattate le varie caratterizzazioni effettuate sui polimeri ottenuti.

3.1 Spettroscopia UV

I polimeri prodotti, **1a-f** sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV (Fig. 4, e Tabella 1). Gli spettri sono sostanzialmente simili tra loro e presentano un picco massimo nell'ultravioletto, tra 263 e 269 nm. A lunghezza d'onda maggiori, lo spettro decresce progressivamente e si osserva anche una spalla, a circa 340 nm. I vari polimeri mostrano l'inizio di assorbimento a circa 400-430 nm e, in ogni caso, al di sotto di 450 nm, il che dimostra una sostanziale trasparenza, che consente un utilizzo sia in celle che si desiderino trasparenti, sia nel caso di celle a struttura invertita, in cui la luce entra dal vetro e subito incontra l'HTM e successivamente la perovskite. Il band gap è stato stimato dallo spettro UV, mediante l'intercetta dello spettro con l'asse della lunghezza d'onda (asse x).

Tabella 1. Caratterizzazione spettroscopica dei polimeri 1a-1f.

Polimero	R	λ_{\max} (nm)	λ_{onset} (nm) ^a	B_g^b (eV)
1a	H	269	418	2.966
1b	CH ₃	266	430	2.88
1c	OCH ₃	263	408	3.038
1d	OC ₆ H ₅	266	415	2.987
1e	C ₄ H ₉	263	402	3.08
1f	F	269	422	2.94

a) Stima effettuata sullo spettro UV; b) band-gap, stimato dallo spettro UV.

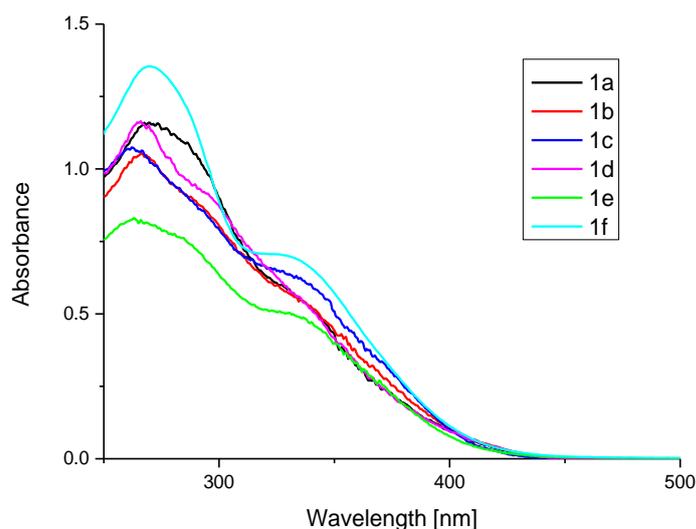


Figura 4. Spettri UV per i polimeri sintetizzati 1a-1e.

3.2 Peso Molecolare

La determinazione del peso molecolare è stata effettuata tramite SEC, con eluente THF, flusso 1 ml/min e un sistema multidetector (i dettagli sperimentali sono riportati nella sezione Materiali e Metodi).

I pesi molecolari medi in peso (M_w) si attestano nel range 5-8 kDa (Tabella 2). Questo fa presagire che i polimeri possano avere buona attività di protezione della Perovskite. Si evidenzia che i polimeri risultano relativamente poco polidispersi (PDI: 1.3-1.6), segno di una buona omogeneità dei materiali ottenuti.

L'aumento del potere elettron-donatore del sostituente sembra favorire la reazione, causando un aumento della lunghezza del polimero, segno di una reazione favorita rispetto alla disattivazione del catalizzatore. Come eccezione, il gruppo fenossi ($-OC_6H_5$), sembra ostacolare la reazione, o comunque l'estensione della catena, fornendo un polimero con peso limitato (3.3 kDa). La presenza di un sostituente elettron-attrattore come il fluoro riduce moderatamente la reattività a il peso molecolare è simile a quello ottenuto con l'anilina non sostituita.

Con polimeri diversi, come il P3HT utilizzato durante il progetto precedente, il peso molecolare ha mostrato un ruolo importante non solo come sigillante verso l'umidità ma anche come incremento del trasporto delle buche. Sulla base dei risultati di efficienza fotovoltaica, gli aspetti strutturali quali gruppi sostituenti, peso molecolare, polidispersità, saranno oggetto di indagine per migliorare le prestazioni in cella PSC.

Tabella 2. Caratterizzazione SEC dei polimeri 1a-1f.

Polimero	R	M_n^a (kDa)	M_w^b (kDa)	PDI ^c
1a	H	4.9	6.1	1.2
1b	CH ₃	5.9	7.7	1.3
1c	OCH ₃	5.0	8.1	1.6
1d	OC ₆ H ₅	2.5	3.3	1.3
1e	C ₄ H ₉	5.6	7.9	1.4
1f	F	4.3	5.9	1.4

a) Peso molecolare medio in numero; b) Peso molecolare medio in peso; c) polidispersità (M_w/M_n).

3.3 Analisi termica

I polimeri (**1a-1f**) sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica, mostrando una buona stabilità alla temperatura (Figure 5 e 6 e Tabella 3). La struttura generale del polimero è la stessa e quindi è ragionevole che la stabilità dello scheletro del polimero sia simile. Maggiore influenza può derivare dai gruppi sostituenti sull'anilina di partenza. I valori ottenuti per i polimeri mostrano che il polimero non sostituito (**1a**, R = H) e i polimeri sostituiti con gruppi alchilici ed elettron-accettori (**1b**, R = CH₃ e **1e**, R = C₄H₉, **1f**, R = F) mostrano i valori di stabilità più elevati (tra 372 e 380°C), mentre i polimeri sostituiti con gruppi fortemente elettron-donatori (**1c**, R = OCH₃ e **1d**, R = OC₆H₅) sono leggermente meno stabili (362-367°C). La stabilità complessiva è comunque molto buona.

Questi valori mostrano che i polimeri sono assolutamente processabili per la preparazione delle celle a perovskite.

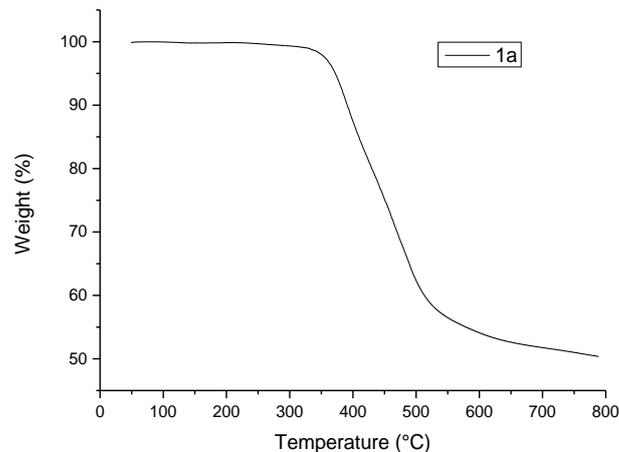


Figura 5. Analisi TGA per il polimero 1a.

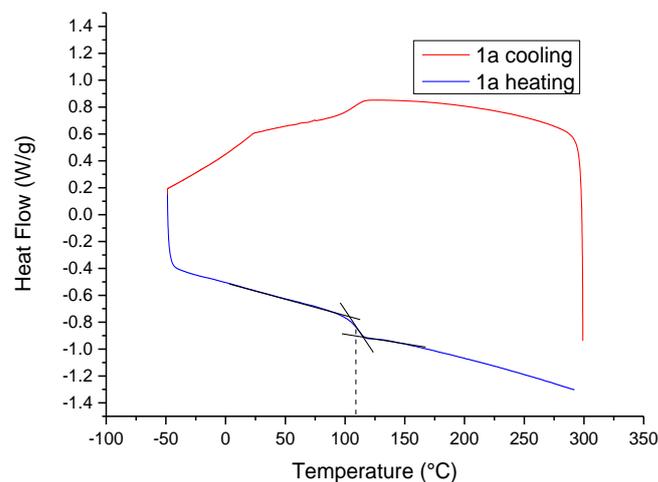


Figura 6. Analisi DSC per il polimero 1a.

Dall'esame della DSC si evidenzia bene una transizione vetrosa, riportata in Tabella 2 per tutti i polimeri, che dipende dalla natura del polimero. La presenza di una transizione vetrosa in uno degli HTM molecolari più studiati, lo Spiro-OMeTAD ($T_g = 126^\circ\text{C}$),[9] è considerata un punto essenziale nel favorire le buone prestazioni della cella, poiché assicura di poter mantenere una strutturazione amorfa stabile dell'HTM nel film fino al raggiungimento di tale temperatura. Inoltre, la rigidità è sintomo di un forte impaccamento pur restando in stato amorfo. In tali condizioni le catene del polimero di tipo p sono a stretto contatto tra loro favorendo in linea di principio il trasferimento di carica e quindi il trasporto delle buche. La transizione vetrosa (T_g), per **1a** è osservabile a 111.97°C e per **1b** a 117.91°C . Questo dimostra una differenza di rigidità tra i due polimeri, dovuta alla semplice presenza di un gruppo metile in posizione 4 del fenile ($R = \text{H}$ per **1a** e $R = \text{CH}_3$ per **1b**). Nel caso del polimero **1e** ($R = \text{C}_4\text{H}_9$) la transizione vetrosa è meno evidente e più bassa (99.80°C) probabilmente a causa dell'ingombro sterico della catena butilica, che riduce fortemente l'impaccamento del polimero. Il polimero **1c** presenta un'elevata T_g (133.29°C); l'impaccamento e la rigidità sono particolarmente elevati, con buona probabilità grazie alla presenza dell'ossigeno che può fornire interazioni con porzioni della catena polimerica in cui sia presente una parziale carica positiva. Questo effetto è meno marcato nel caso del polimero **1d**, nel quale probabilmente l'ingombro dell'anello benzenico del gruppo fenossile ($R = \text{OC}_6\text{H}_5$) distanzia le catene del polimero tra loro. In conclusione, i materiali sono in grado di non modificare il loro assetto in fase solida almeno fino ai 99°C .

Tabella 3. Analisi termica.

Polimero	R	T _g (°C)	T _{stab} (°C)
1a	H	111.97	372
1b	CH ₃	117.91	373
1c	OCH ₃	133.29	366
1d	OC ₆ H ₅	119.61	362
1e	C ₄ H ₉	99.80	380
1f	F	109.34	376

3.4 Analisi di Voltammetria Ciclica

I polimeri **1a-1f** sono stati studiati mediante Voltammetria Ciclica (CV), per ottenere il potenziale di ossidazione E_{1/2}, direttamente correlato alla posizione del livello energetico HOMO del polimero stesso (Figura 7). I valori di potenziale sono riferiti alla posizione del picco della coppia redox ferrocene/ferrocenio (Fc/Fc+) rispetto all'elettrodo Ag/AgCl saturo, in diclorometano.

Tramite la formula:

$$\text{HOMO} = -5.1 - (E_{1/2} - E_{\text{Fc/Fc}^+}) \text{ eV (1)}$$

è stato possibile calcolare il livello energetico dell'HOMO.

È possibile utilizzare anche una legge analoga:

$$\text{HOMO} = -4.8 - (E_{1/2} - E_{\text{Fc/Fc}^+}) \text{ eV (2)}$$

in cui non si prende in considerazione non il picco, spesso difficile da determinare o assente nei polimeri, quanto piuttosto l'inizio dell'ossidazione, ossia il punto di "onset" dell'ossidazione.

Nel presente caso, essendo riusciti a determinare in maniera specifica entrambi i picchi, è opportuno utilizzare la prima relazione.

Tabella 4: Caratterizzazione mediante Voltammetria Ciclica dei polimeri.

Polimero	R	E _{1/2} (V)	HOMO (eV)
1a	H	-0.12	-4.98
1b	CH ₃	-0.16	-4.94
1c	OCH ₃	-0.19	-4.91
1d	OC ₆ H ₅	-0.15	-4.95
1e	C ₄ H ₉	-0.16	-4.94
1f	F	-0.10	-5.00

Apparentemente il composto sostituito con il F **1f** è quello che presenta l'HOMO più profondo in energia, come atteso dalla natura accettrice del sostituito. Come prevedibile, il sostituito donatore più efficace, OCH₃ (polimero **1c**), presenta il livello HOMO più elevato, ma comunque molto prossimo agli altri. I valori di HOMO infatti, come visto anche dai potenziali E_{1/2}, non variano molto fra loro. Ciò è principalmente dovuto alla localizzazione dell'HOMO attorno al core fenotiazinico: pertanto l'effetto del sostituito dell'anello benzenico influenza solo marginalmente il valore energetico dell'HOMO. Va sottolineato come, nonostante le differenze tra i valori possano essere considerate all'interno dell'errore sperimentale, una relazione tra il valore energetico dell'HOMO del polimero e le caratteristiche induttive del sostituito può essere delineata. In ogni caso, stante la vicinanza dei livelli energetici dei polimeri, è probabile che importanti differenze nel comportamento fotovoltaico dei polimeri siano dipendenti dallo stato morfologico del film di

polimero deposto sulla perovskite, per il quale la temperatura di transizione vetrosa del polimero può essere un'indicazione importante.

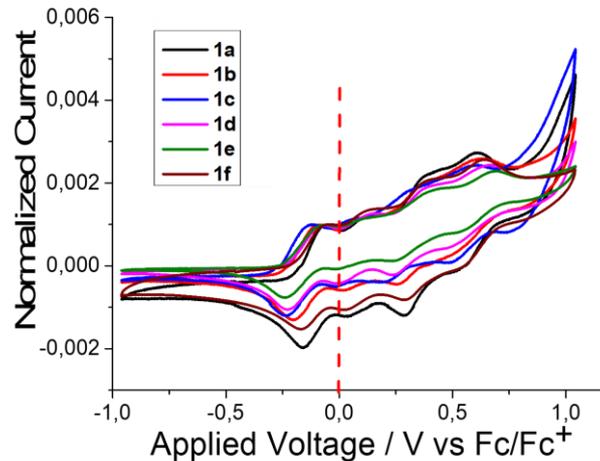


Figura 7. Analisi CV dei polimeri 1a-1e. I dati sono riportati ponendo a 0.0 il potenziale del ferrocene (Fc/Fc+).

4 Procedure Sperimentali

4.1 Materiali e Metodi

Le sostanze chimiche sono state utilizzate senza particolare purificazione. Tutta la vetreria utilizzata durante le reazioni è stata anidrificata in stufa a 150°C per una notte. Le misure UV sono state condotte con uno spettrofotometro UV-1700 Shimadzu o un Cary 60.

Le analisi SEC sono state eseguite con uno strumento modulare Viscotek provvisto di pompa VE 1122, degasser VE 7510, una valvola di iniezione manuale (100 µl), due colonne in serie Viscotek T6000M (Malvern Instruments, UK), un sistema di termostatazione delle colonne e un sistema multidetector comprendente un detector VE3580 a indice di rifrazione e un Malvern 270 Dual Detector equipaggiato con rivelatore viscosimetrico e Light Scattering RALS/LALS. Per la calibrazione del detector Light Scattering è stato utilizzato uno standard monodisperso di Polistirene ($M_w=105000$). L'eluente utilizzato è THF (1.0 ml/min). Le analisi sono state effettuate termostatando le colonne a 35 °C, e iniettando 100 µl di una soluzione preventivamente filtrata su filtri a porosità 0.45 µm.

L'analisi TGA è stata effettuata con una TGA TAQ 600 (TA Instruments) in atmosfera di azoto con rampa di temperatura pari a 30°C/min da 30 a 1000°C.

L'analisi DSC è stata effettuata con una DSC TAQ 20 (TA Instruments) in atmosfera di azoto con rampa di temperatura pari a 30°C/min da -70 a 250°C.

La voltammetria ciclica è stata effettuata con uno strumento SP-300 BIOLOGIC in soluzione di diclorometano e con tetrabutylammonio esafluorofosfato come elettrolita di supporto.

4.2 Sintesi

4.2.1 Composto A

La vetreria è stata mantenuta in stufa a 150°C per una notte, assemblata calda, chiusa con tappi e lasciata raffreddare sotto flusso di Argon.

La fenotiazina, (5.00 g, 25.09 mmol, 1 eq) è stata introdotta in un pallone da 250 ml, e disciolta con DMF anidra (50 ml) sotto argon. La soluzione è stata raffreddata a 0°C ed è stato aggiunto NaH (0.903 g, 37.64, 1,5 eq) in piccole porzioni, poco per volta. Al termine delle aggiunte l'agitazione è continuata per 1 h. E' stato successivamente aggiunto 1-iodoesano (7.98 g, 5.54 ml, 37.64 mmol, 1,2 eq) e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente fino a completa conversione dei materiali di partenza, monitorata mediante TLC. La reazione è stata fermata aggiungendo poco per volta acqua fredda e raffreddando la miscela con ghiaccio. La miscela di reazione è stata estratta con etile acetate e soluzione satura di NaCl. Dopo evaporazione, il materiale ottenuto è stato purificato su colonna di silice con etere di petrolio come eluente. Resa: 6.10 g (85.8%). TLC: silica gel, esano:diclorometano 85:15.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.15 (ddd, 2H), 7.09 (dd, 2H), 6.96 (dd, 2H), 6.89 (td, 2H), 3.8 (t, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.32 (m, 2H), 1.18 (bs, 4H), 0.77 (t, 3H).

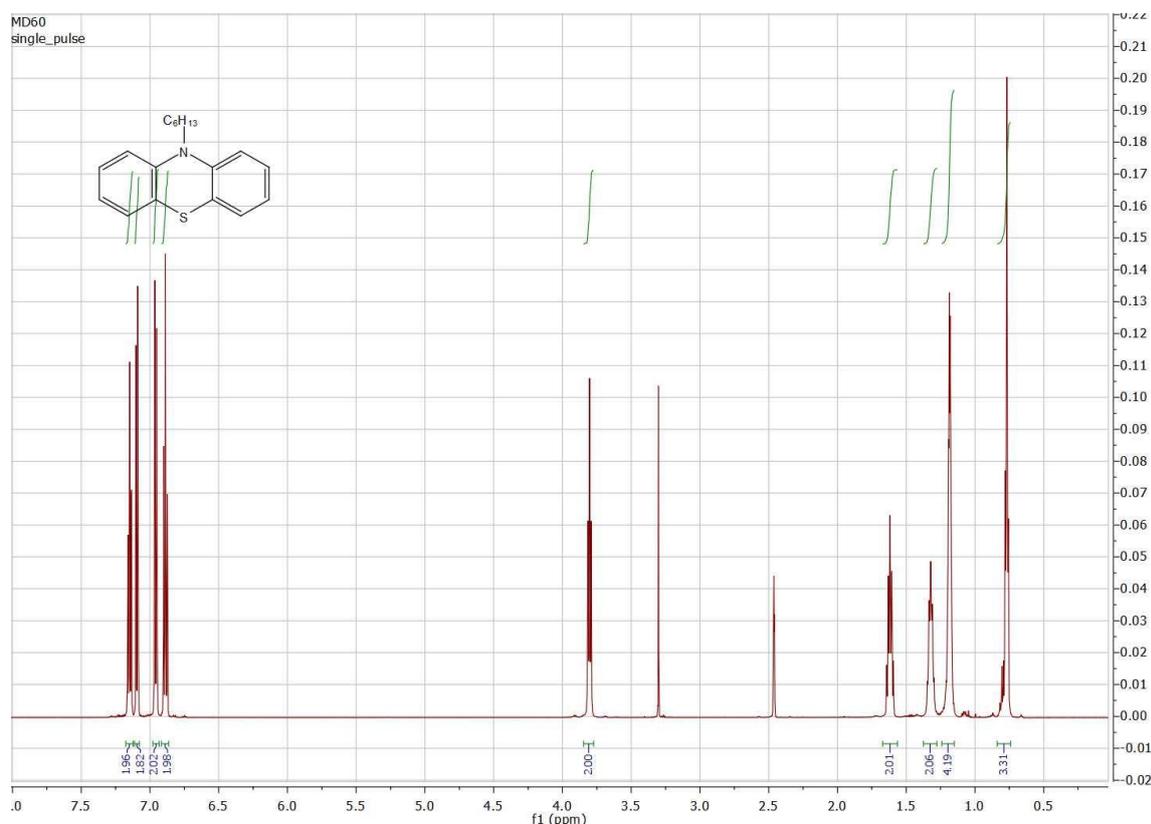


Figura 8. $^1\text{H-NMR}$ del Composto A.

4.2.2 Composto B

Il composto A (2.00 g, 7.06 mmol, 1 eq) è stato disciolto in diclorometano (60 ml), e successivamente una soluzione di bromo (5.64 g, 1.81 ml, 35.28 mmol, 5 eq) in diclorometano (40 ml) è stata aggiunta goccia a goccia mantenendo il sistema in rapida agitazione a temperatura ambiente. Quando la reazione è terminata la miscela è stata raffreddata a -5 °C ed è stata aggiunta acqua (50 ml) e sodio solfito solido in eccesso fino a che il colore della soluzione cambia da viola a biancastro. Successivamente è stata aggiunta NaOH, e la miscela è stata estratta due volte con diclorometano e dopo anidrifazione con Na_2SO_4 il solvente è stato rimosso a pressione ridotta, fornendo un olio giallo che poco per volta diventa un solido verdino. Resa 2.94 g (95%).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6) δ 7.31 (m, 4H), 6.91 (m, 2H), 3.76 (t, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.29 (m, 2H), 1.18 (bs, 4H), 0.77 (t, 3H).

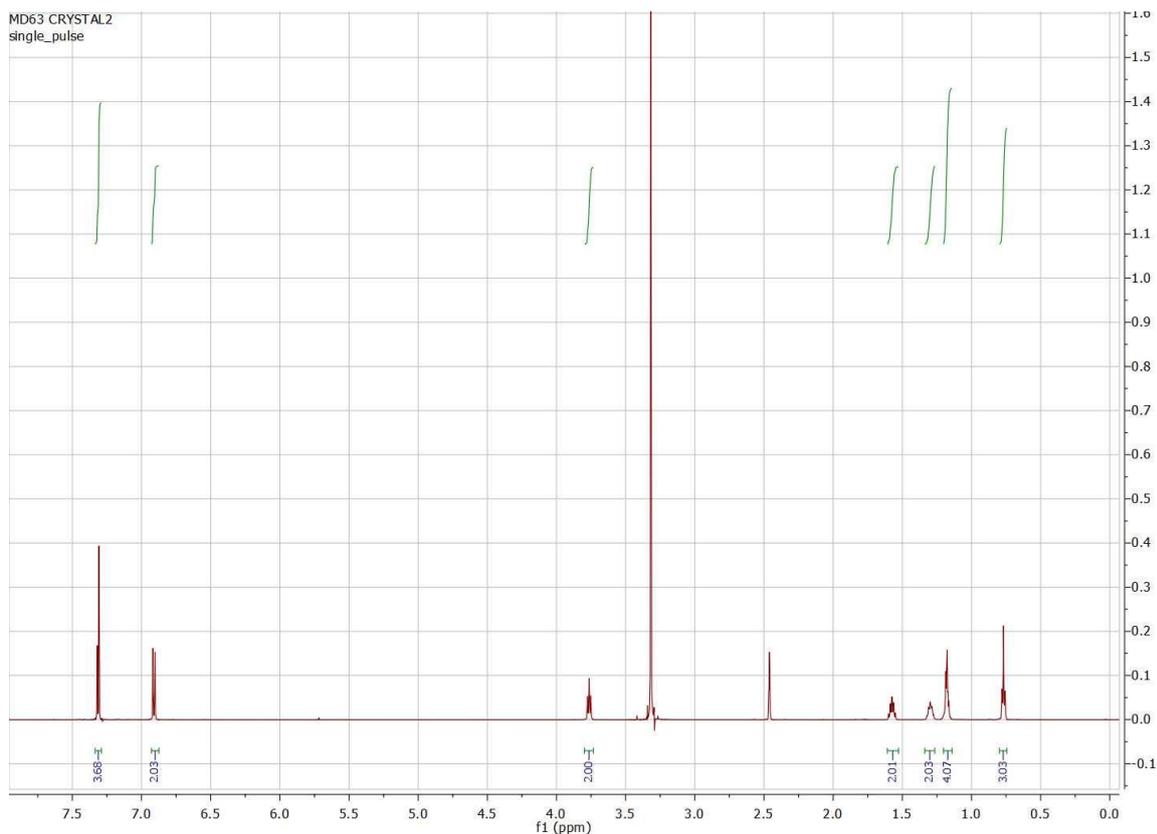


Figura 9. 1H-NMR del Composto B.

4.2.3 Polimero 1a

Il t-buttosido di potassio, t-BuOK, (610.37 mg, 5.44 mmol, 4 eq) è stato inserito in un reattore da 20 ml e scaldato con heat-gun sotto vuoto. Il vial è stato flussato con argon fino a che ha raggiunto temperatura ambiente. Il composto B (600 mg, 1.36 mmol, 1 eq) e il catalizzatore and (IPr)Pd(allyl)Cl (15.54 mg, 0.027 mmol, 0.02 eq) sono stati aggiunti nel vial sotto argon. Il sistema è stato portato a vuoto per 10 min e riempito nuovamente con argon. E' stato quindi aggiunto il toluene anidro (5 ml), l'anilina (127 mg, 124 microliters, 1.36 mmol, 1 eq) e una soluzione 50 mmol/L di 4-bromoanisolo (1.53 mg, 0.206 ml, 8.16 micromol, 0.06 eq).

Il vial è stato introdotto in bagno d'olio a 105°C ed agitato con agitazione magnetica per 22h. Al termine, la miscela è stata lasciata raffreddare ed è stata gocciolata in metanolo, da cui il grezzo precipita. Il materiale grezzo è stata sciolto in diclorometano e filtrato su uno strato di silice e la soluzione ottenuta è stata estratta con una soluzione 0.1 M di N,N-dietilditiocarbammato di sodio. La fase organica è stata anidrificata con MgSO₄ e concentrata sotto vuoto. Questa soluzione è stata gocciolata in metanolo da cui il prodotto precipita. Il grezzo è stato filtrato ed estratto quattro volte con Soxhlet con in successione i seguenti solventi: metanolo, esano, 2-butanone e diclorometano. La soluzione estratta con diclorometano è stata concentrata, precipitata in metanolo e il prodotto finale è stato recuperato per filtrazione (100 mg, 18.3 %). ¹H NMR (600 MHz, THF-d₈) δ 7.30 – 6.57 (m, 11H), 3.85 (m, 2H), 1.80 (s, 2H), 1.46 (s, 2H), 1.32 (m, 4H), 0.87 (m, 3H).

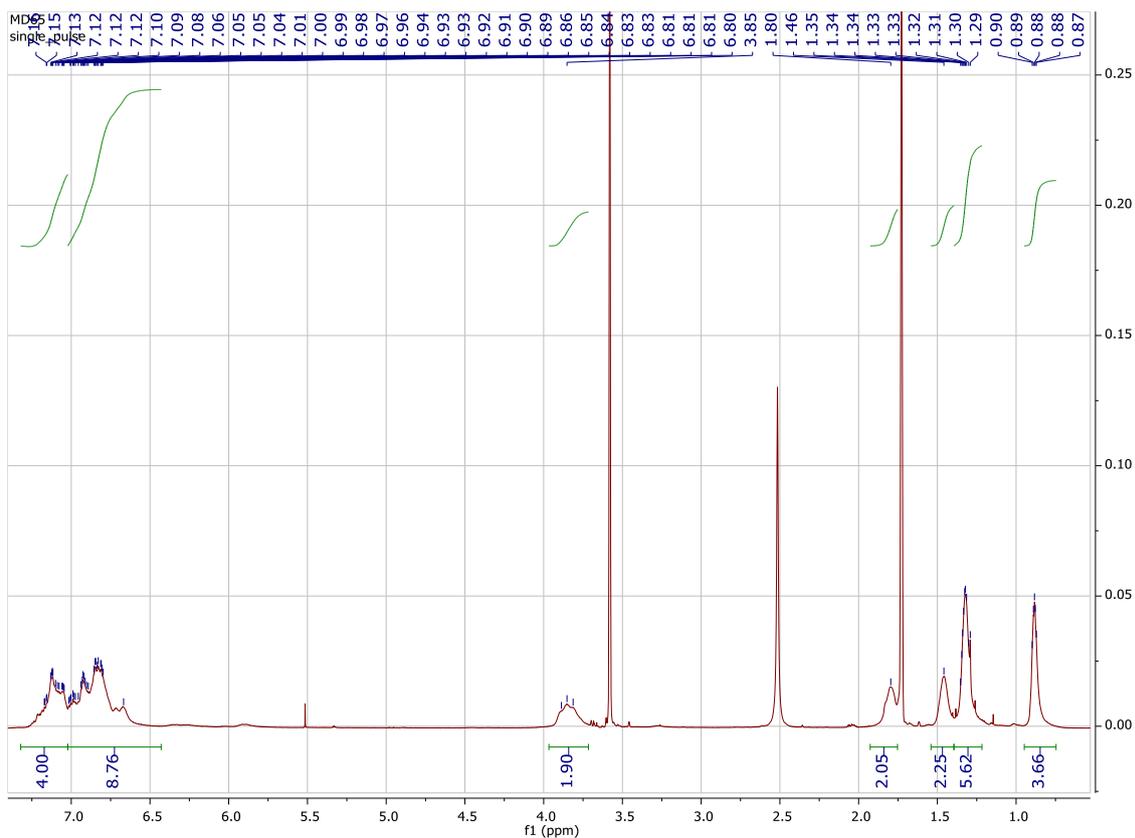


Figura 10. ^1H -NMR del polimero **1a**.

4.2.4 Polimero **1b**

Il polimero **1b** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **1a**. Utilizzando il composto B (1.00 g, 2.27 mmol, 1 eq) e la 4-metilnilina (243 mg, 0.25 ml, 2.27 mmol, 1eq) sono stati ottenuti 185 mg di prodotto solido (19.6 %).

^1H NMR (600 MHz, THF-d8) δ 7.31 – 6.53 (m, 10H), 3.78 (s, 2H), 2.27 – 2.08 (m, 3H), 1.76 (s, 2H), 1.44 (s, 2H), 1.32 (m, 4H), 0.87 (m, 3H).

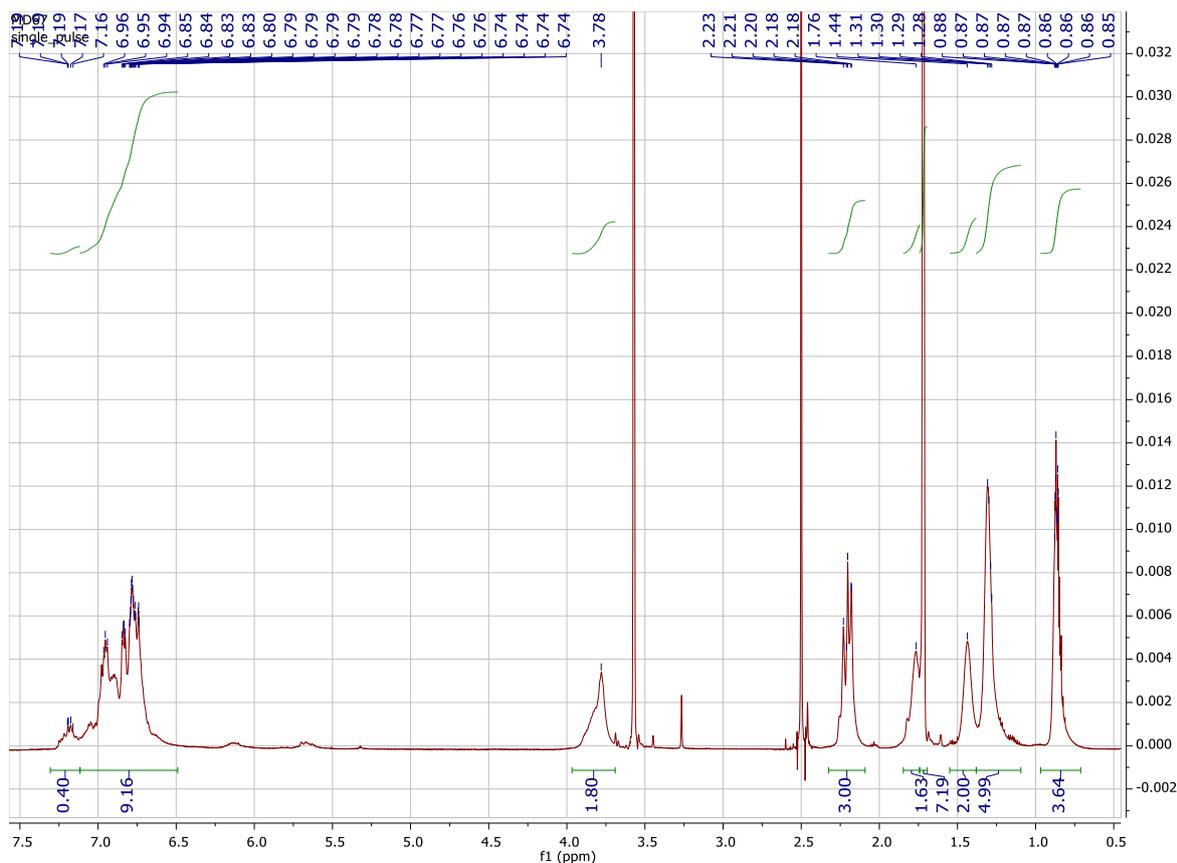


Figura 11. $^1\text{H-NMR}$ del polimero **1b**.

4.2.5 Polimero **1c**

Il polimero **1c** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **1a**. Utilizzando il composto B (1.00 g, 2.27 mmol, 1 eq) e la 4-metossianilina (279 mg, 2.27 mmol, 1eq) sono stati ottenuti 397 mg di prodotto solido (40.5 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, THF- d_8) δ 7.27 – 6.48 (m, 10H), 3.97 – 3.64 (m, 5H), 1.85 (s, 2H), 1.45 (s, 2H), 1.32 (s, 4H), 0.86 (m, 3H).

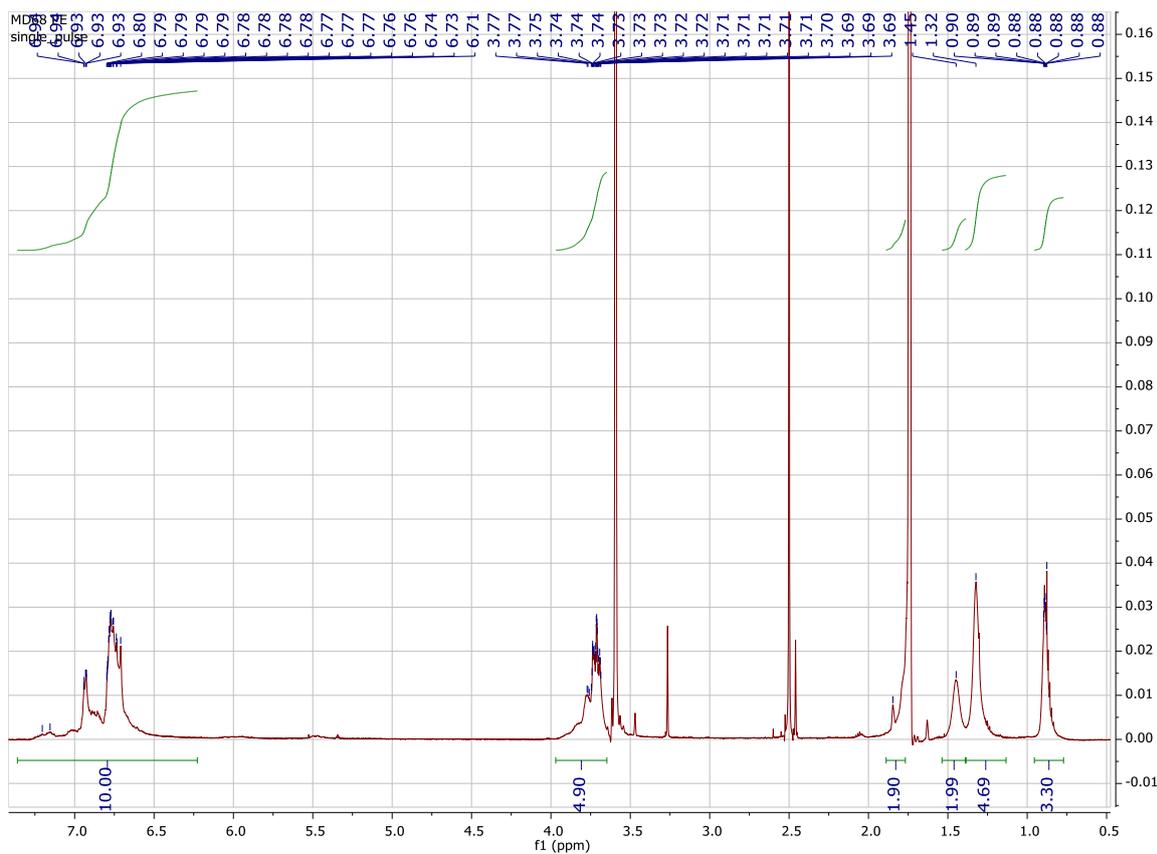


Figura 12. $^1\text{H-NMR}$ del polimero **1c**.

4.2.6 Polimero **1d**

Il polimero **1d** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **1a**. Utilizzando il composto B (1.00 g, 2.27 mmol, 1 eq) e la 4-fenossianilina (419 mg, 2.27 mmol, 1eq) sono stati ottenuti 488 mg di prodotto solido (43.6 %).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, THF-d8) δ 7.45 – 6.59 (m, 15H), 3.98 – 3.71 (m, 2H), 1.78 (s, 2H), 1.45 (s, 2H), 1.34 (m, 2H), 0.88 (t, $J = 1.2$ Hz, 3H).

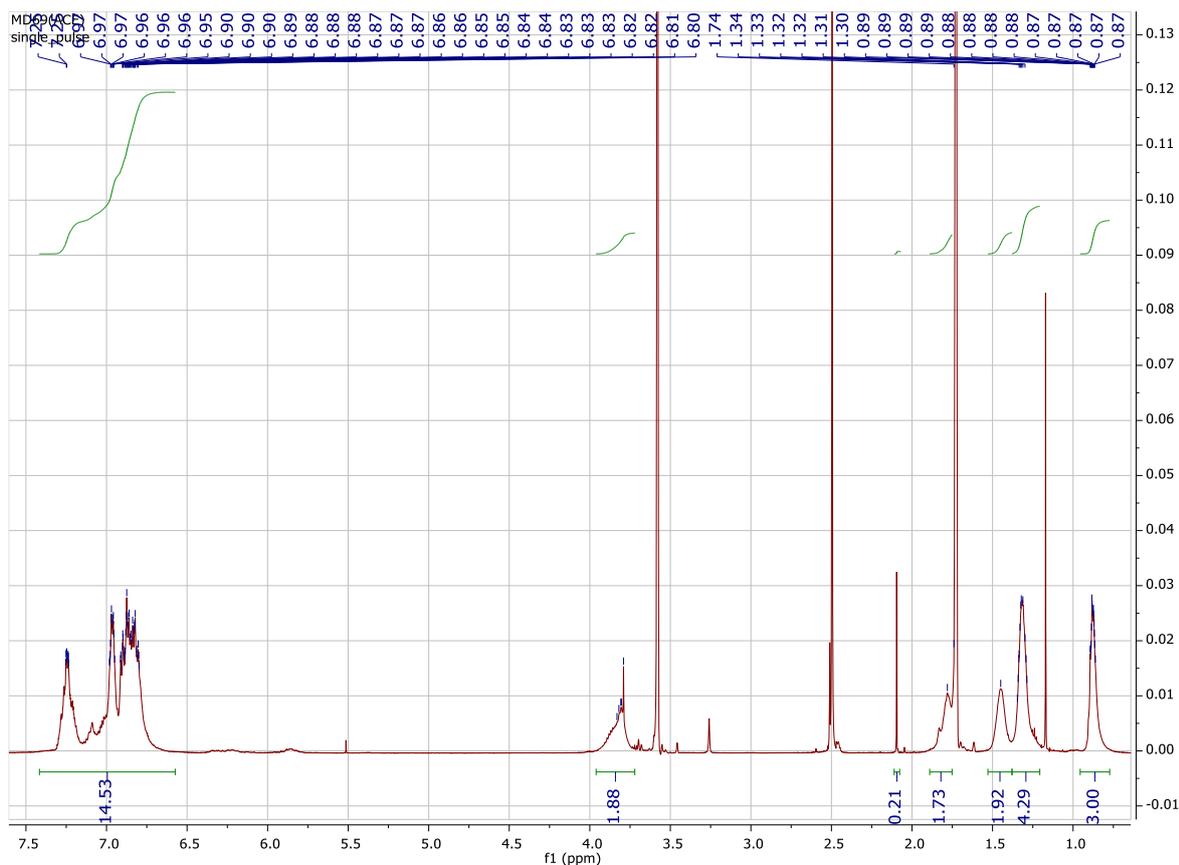


Figura 13. $^1\text{H-NMR}$ del polimero **1d**.

4.2.7 Polimero **1e**

Il polimero **1e** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **1a**. Utilizzando il composto B (1.00 g, 2.27 mmol, 1 eq) e la 4-butilanilina (338mg, 0.358 ml, 2.27 mmol, 1eq) sono stati ottenuti in totale 563 mg di prodotto solido (54.1 %). In particolare, sono state ottenute due frazioni estratte mediante Soxhlet, una solubile in acetone di 349 mg (33.6%) ed una solubile in diclorometano di 214 mg (20.6%).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, THF-d8) δ 7.34 – 6.48 (m, 10H), 3.79 (s, 2H), 2.52 (s, 2H), 1.77 (s, 2H), 1.55 (s, 2H), 1.45 (s, 2H), 1.34 – 1.26 (m, 6H), 0.87 (t, 3H).

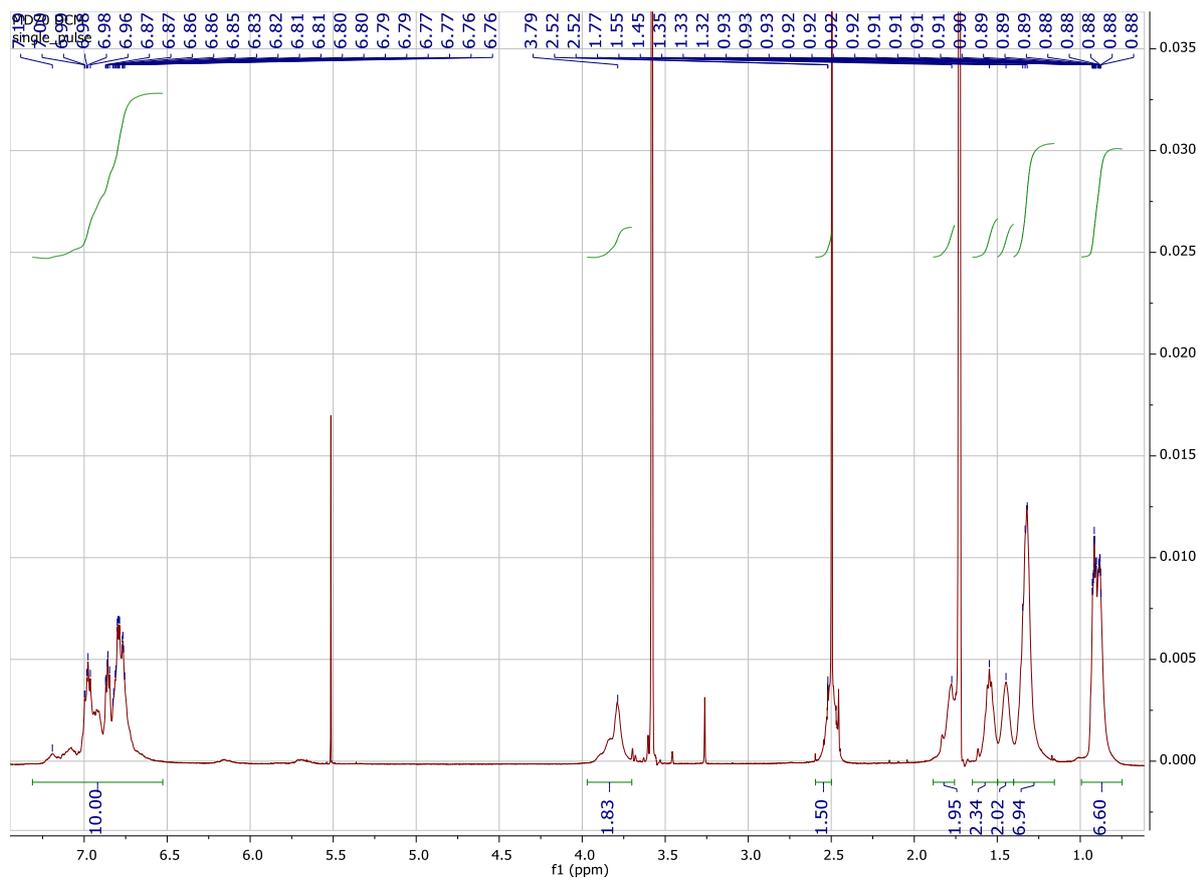


Figura 14. $^1\text{H-NMR}$ del polimero **1e**.

4.2.8 Polimero **1f**

Il polimero **1f** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **1a**. utilizzando il composto B (1.00 g, 2.27 mmol, 1 eq) e la 4-fluoroanilina (252 mg, 0.215 ml, 2.27 mmol, 1eq) sono stati ottenuti 355 mg di prodotto solido (37.3%).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, THF-d8) δ 7.29 – 6.58 (m, 10H), 3.79 (s, 2H), 1.78 (s, 2H), 1.45 (s, 2H), 1.32 (d, 4H), 0.88 (s, 3H).

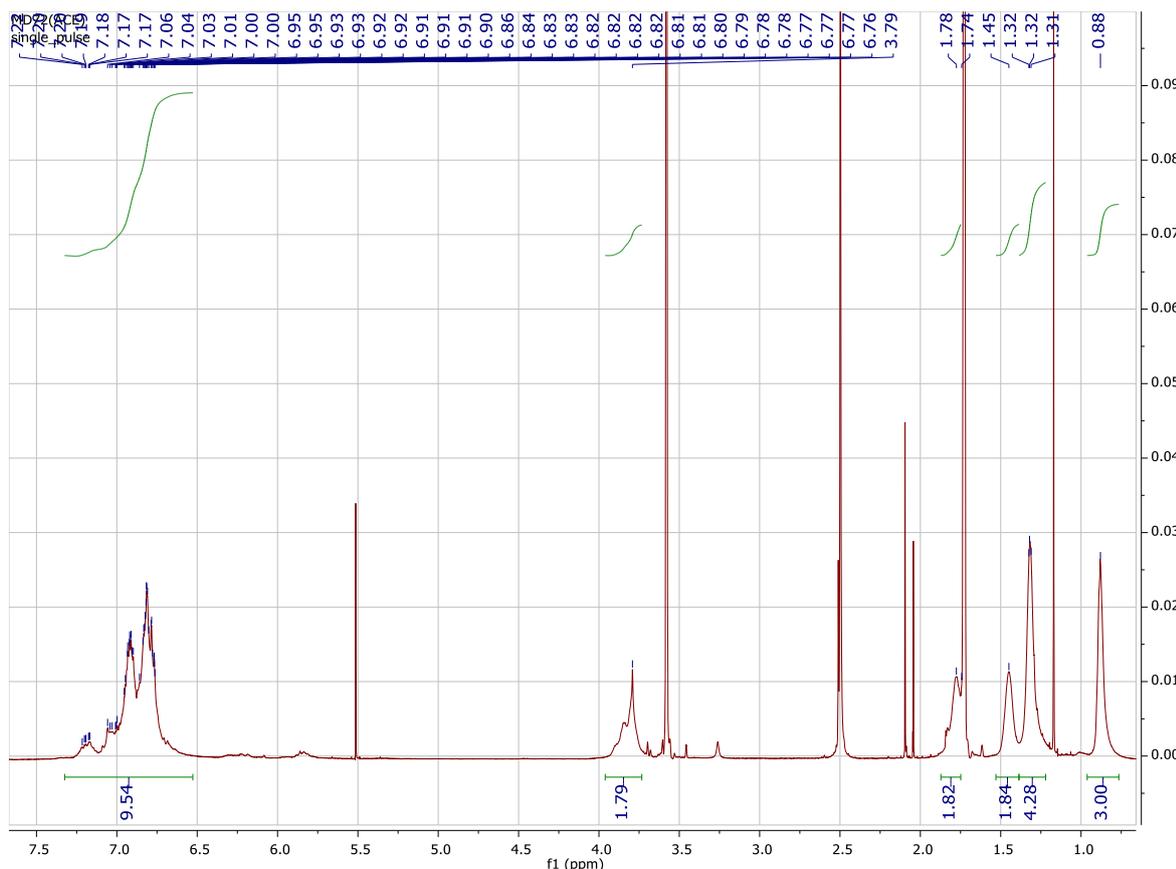


Figura 15. 1H-NMR del polimero 1f.

5 Conclusioni

Nel primo anno di progetto sono stati preparati 6 polimeri di tipo triarilamminico, contenenti un linker fenotiazinico e aniline variamente sostituite (-H, -CH₃, -C₄H₉, -OCH₃, -OC₆H₅, -F), al fine di indagare gli effetti della struttura chimica sulle prestazioni. Tali polimeri sono stati preparati mediante reazioni di Buchwald-Hartwig. I polimeri sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche ed hanno mostrato un peso molecolare tra 3.3 e 8.1 kDa, ridotta polidispersità e di conseguenza elevata omogeneità strutturale. Essi sono dotati di sostanziale trasparenza nel visibile, ottima stabilità termica con degradazione che inizia oltre i 360°C, dipendenza della temperatura di transizione vetrosa dal sostituente presente sul gruppo fenilico, e livelli energetici HOMO nel range tra -4.91 e -5.00 eV. Essendo molto vicini i valori dei livelli energetici HOMO, è probabile che le prestazioni fotovoltaiche dei polimeri dipenderanno molto dalle caratteristiche morfologiche dei film depositi sulla perovskite.

Queste caratteristiche mostrano la loro piena aderenza alle caratteristiche richieste per i materiali trasportatori di buche dotati di ampio band gap, sfruttabili per costruire celle solari PSC anche di tipo trasparente, a configurazione diretta, n-i-p, e inversa, p-i-n. I polimeri sono stati inviati all'unità operativa dell'Università di Tor Vergata per la preparazione delle celle PSC e l'esecuzione dei test fotovoltaici.

6 Riferimenti bibliografici

1. NREL, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
2. 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.

3. Chen, H.; Fu, W.; Huang, C.; Zhang, Z.; Li, S.; Ding, F.; Shi, M.; Li, C.-Z.; Jen, A. K.-Y.; Chen, H., Molecular Engineered Hole-Extraction Materials to Enable Dopant-Free, Efficient p-i-n Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* 2017, 7 (18), 1700012.
4. Rakstys, K.; Paek, S.; Grancini, G.; Gao, P.; Jankauskas, V.; Asiri, A. M.; Nazeeruddin, M. K., Low-Cost Perovskite Solar Cells Employing Dimethoxydiphenylamine-Substituted Bistricyclic Aromatic Enes as Hole Transport Materials. *ChemSusChem* 2017, 10 (19), 3825-3832.
5. Liu, X.; Tan, X.; Chen, Q.; Shan, H.; Liu, C.; Xu, J.; Chen, Z.-K.; Huang, W.; Xu, Z.-X., Facile synthesis of a dopant-free hole transporting material with a phenothiazine core for planar perovskite solar cells. *RSC Adv.* 2017, 7 (84), 53604-53610.
6. Park, J.-H.; Cho, N. S.; Jung, Y. K.; Cho, H.-J.; Shim, H.-K.; Kim, H.; Lee, Y. S., Polymeric light emitting properties and structural relationships of fluorene-based conjugated copolymers containing various hole transporting derivatives. *Organic Electronics* 2007, 8 (2-3), 272-285.
7. Elkassih, S. A.; Sista, P.; Magurudeniya, H. D.; Papadimitratos, A.; Zakhidov, A. A.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C., Phenothiazine Semiconducting Polymer for Light-Emitting Diodes. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2013, 214 (5), 572-577.
8. Zhang, F.; Wang, S.; Zhu, H.; Liu, X.; Liu, H.; Li, X.; Xiao, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., Impact of Peripheral Groups on Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters* 2018, 3 (5), 1145-1152.
9. Daskeviciu Te, S.; Sakai, N.; Franckevicius, M.; Daskeviciene, M.; Magomedov, A.; Jankauskas, V.; Snaith, H. J.; Getautis, V., Nonspiro, Fluorene-Based, Amorphous Hole Transporting Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv Sci (Weinh)* 2018, 5 (4), 1700811.

7 Abbreviazioni ed acronimi

CV	Cyclic Voltammetry
DMSO	Dimetilsolfossido
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HTM	Hole Transporting Material
M _n	Peso molecolare media in numero
M _w	Peso molecolare media in peso
NMR	Risonanza Magnetica Nucleare
P3HT	poli(3-esiltiofene)
PCE	Power Conversion Efficiency
PDI	Polydispersity Index
PSC	Perovskite Solar Cell
PTAA	Politriarilammina
SEC	Size Exclusion Chromatography
TGA	Thermogravimetric Analysis
THF	Tetraidrofurano
UV-Vis	Spettroscopia UV - Visibile

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 173 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 110 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 82 articoli su riviste internazionali recensite ISI.