



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di copolimeri a blocchi per la realizzazione di matrici di ossidi metallici di tipo "n"

*C. De Rosa, F. Auriemma, A. Malafrente, R. Di Girolamo,
C. Sasso, C. Diletto, P. Morvillo*



SVILUPPO DI COPOLIMERI A BLOCCHI PER LA REALIZZAZIONE DI MATRICI DI OSSIDI METALLICI DI TIPO "n"

C. De Rosa¹, F. Auriemma¹, A. Malafrente¹, R. Di Girolamo¹, C. Sasso¹, C. Diletto^{1,2}, P. Morvillo²

¹Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Scienze Chimiche

²ENEA

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Realizzazione di celle solari innovative a singola giunzione a base di perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di copolimeri a blocchi per la realizzazione di matrici di ossidi metallici di tipo "n"

Responsabile scientifico ENEA: Pasquale Morvillo



Responsabile scientifico Università di Napoli: Prof. Claudio De Rosa

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
3 CONCLUSIONI.....	10
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	111
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	111

Sommario

Nel presente progetto si prevede di estendere e mettere a punto una strategia efficace per la fabbricazione di strati trasportatori di elettroni per celle solari a base di perovskite. La strategia perseguita consiste nell'utilizzo di copolimeri a blocchi nanostrutturati, per l'inclusione selettiva in domini nanometrici di nanoparticelle di ossido di zinco, secondo cammini percolativi uniformi e continui.

In particolare si è utilizzato un copolimero di-blocco polistirene-*b*-polimetilmetacrilato (PS-PMMA), caratterizzato dalla medesima lunghezza dei blocchi PS e PMMA in grado di dar luogo ad una morfologia lamellare, in cui domini lamellari di PS si alternano a domini lamellari di PMMA, entrambi di spessore nanometrico. In primo luogo è stato identificato un metodo semplice e funzionale in grado di garantire l'ottenimento di film sottili di PS-PMMA (spessore 50-100 nm) nanostrutturati, caratterizzati da ordine orientazionale a lungo raggio dei domini lamellari di PS e PMMA perpendicolarmente alla superficie conduttiva di un supporto di ITO. E' stato mostrato che i film nanostrutturati così ottenuti, posti a sandwich tra il supporto conduttivo di ITO e un elettrodo di Al, per effetto dell'applicazione di campi elettrici, sono in grado di organizzarsi in nanostrutture caratterizzate da un elevato grado di ordine a lungo raggio sia per quanto riguarda l'orientazione perpendicolare dei domini lamellari, sia per quel che riguarda il loro parallelismo. Successivamente è stata studiata la possibilità di ottenere film sottili nanocompositi di PS-PMMA a morfologia lamellare caratterizzati dall'inclusione selettiva di nanoparticelle di ZnO nei domini lamellari di PS, preservando l'orientazione perpendicolare dei domini lamellari. Tali nanocompositi sono stati utilizzati come layers attivi per la conduzione di corrente in dispositivi a elettrodo a configurazione perpendicolare in cui l'elettrodo inferiore è il substrato di ITO mentre quello superiore è ottenuto per deposizione di Al sulla superficie del film polimerico. La conduzione di corrente è assicurata dalla formazione di cammini percolativi delle nanoparticelle di ZnO nei domini nanometrici di PS, posto che la concentrazione di nanoparticelle utilizzata per la fabbricazione del dispositivo sia maggiore di un valore critico. La dispersione delle nanoparticelle di ZnO in un film sottile di PS omopolimero invece, risulta non omogenea e non uniforme, per cui anche utilizzando concentrazioni di nanoparticelle di ZnO maggiori del valore critico, la conduzione di corrente risulta inferiore di parecchi ordini di grandezza.

1 Introduzione

I dispositivi a base di perovskiti organiche/inorganiche ad elevata efficienza sono caratterizzati da una architettura a eterogiunzioni planari (Figura 1) in cui lo strato di perovskite agisce da strato attivo per il trasporto di carica e non come semplice sensibilizzante. Perovskiti estremamente promettenti per le celle solari del futuro sono i triiodenuri misti di piombo e metilammonio, $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3-x\text{Cl}_x)$ o i triioduri corrispondenti $(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3)$.

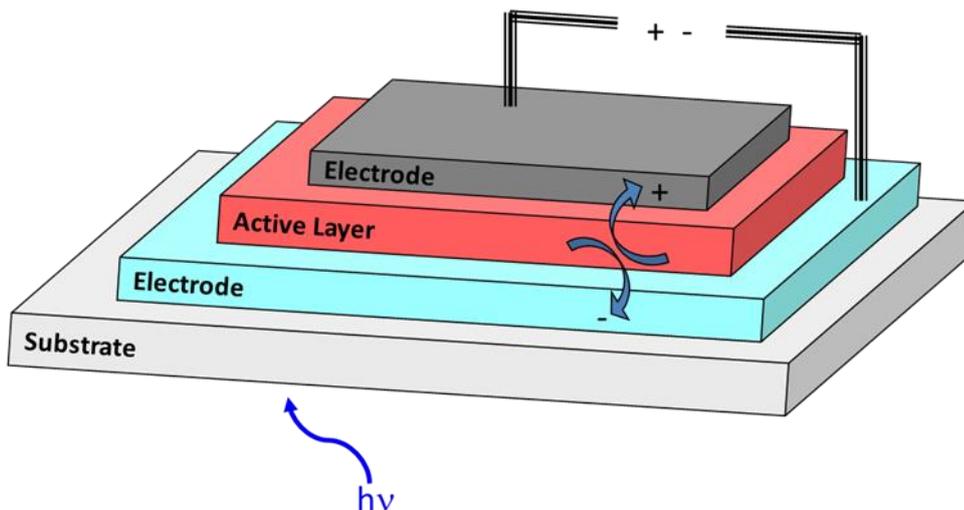


Figura 1. Schema di strato attivo in celle solari.

Nel presente progetto ci si propone di mettere a punto uno strato trasportatore di elettroni a base di un copolimero a blocchi (BCPs) contenente nanoparticelle di ossido di zinco.

I BCPs sono materiali polimerici in cui macromolecole di due o più omopolimeri differenti (blocchi) sono chimicamente legati tra loro per formare macromolecole complesse con architettura lineare o non lineare. Data l'incompatibilità chimica dei blocchi polimerici, si ha separazione di fase con segregazione spontanea delle differenti macromolecole in diversi microdomini; questi ultimi, inoltre, mostrano una disposizione regolare da cui deriva la formazione di strutture periodiche. Le nanostrutture ordinate possono quindi essere utilizzate come matrici (host) per l'inclusione selettiva di molecole ospiti (guest) in specifici domini, ottenendo così una dispersione ordinata e periodica di tali molecole il che permette di realizzare nanocompositi con proprietà fisiche speciali.

In particolare sono state utilizzate nanoparticelle di materiali inorganici semiconduttori come ZnO opportunamente passivate in superficie con molecole organiche che svolgono la funzione di prevenire la loro aggregazione e/o di modulare la loro capacità di agire come donori di cariche. Questo rappresenta un approccio innovativo per ottenere strati conduttivi di un dispositivo optoelettronico. Il vantaggio di utilizzare BCPs per catturare nanoparticelle semiconduttive è rappresentato dalla possibilità di indurre ordine a lungo raggio nella nanostruttura del copolimero a blocchi e, corrispondentemente, nel posizionamento delle nanoparticelle. In tal modo è possibile costruire dispositivi fotovoltaici in cui lo strato attivo è caratterizzato da una elevata mobilità dei carriers: il processo descritto produce, infatti, una dispersione spontanea delle nanoparticelle nella matrice polimerica in maniera predeterminata ed ordinata, quindi, una dispersione spaziale esente da difetti di impacchettamento che assicura un cammino percolativo dei portatori di carica il più possibile continuo e garantisce, di conseguenza, elevate prestazioni del dispositivo risultante.

2 Descrizione delle attività svolte e dei risultati

2.1 Preparazione di film sottili di BCP

Nella prima fase di questa ricerca, si è utilizzato il solo copolimero a blocchi PS-PMMA per la fabbricazione di film sottili caratterizzati dall'orientazione delle lamelle di PS e PMMA perpendicolarmente alla superficie del supporto. Come mostrato in Figura 2, ciò è stato realizzato per spin coating utilizzando un supporto conduttivo di ITO, sul quale è stata depositata una soluzione di toluene al 2wt% in BCP. La microfotografia TEM di Figura 2, denota la morfologia lamellare disordinata del film sottile (spessore ≈ 70 nm) in cui domini lamellari di PS, marcati in grigio per effetto di adsorbimento selettivo di RuO_4 , si alternano a domini lamellari di PMMA chiari. L'orientazione dei domini lamellari perpendicolarmente alla superficie del supporto di ITO è il risultato delle interazioni neutre tra supporto e blocchi di PS e PMMA [1]. Gli spessori caratteristici dei domini lamellari di PS e PMMA sono ≈ 11 nm e 18 nm, rispettivamente.

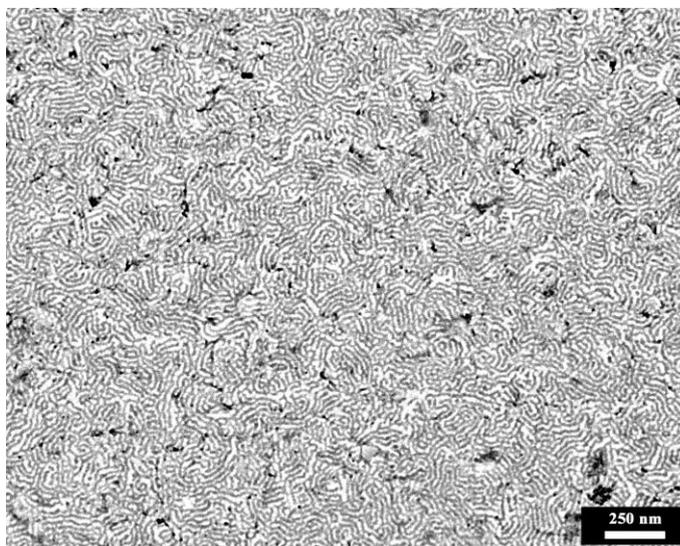


Figura 2. Microfotografia ottenuta attraverso microscopia elettronica in trasmissione (TEM) di un film sottile PS-PMMA (spessore ≈ 70 nm), ottenuto per spin coating da una soluzione di toluene al 2wt% in BCP; dopo trattamento termico sotto vuoto per 6h, a 150 °C.

L'applicazione di campi elettrici in direzione perpendicolare al substrato, utilizzando il supporto di ITO e uno strato di Al depositato sulla superficie del film polimerico come elettrodi, consente di ottenere un perfetto parallelismo dei domini lamellari di PS e PMMA su superfici molto grandi del supporto (Figura 3) [2].

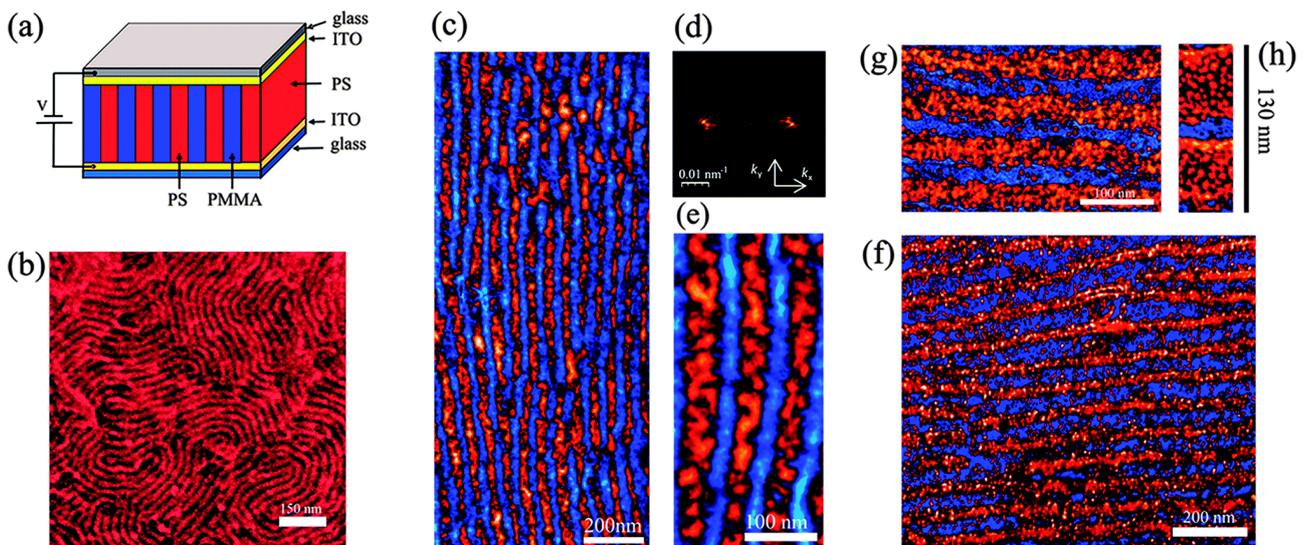


Figura 3. (a) Schema del capacitatore verticale utilizzato per l'allineamento dei domini lamellari del BCP. (b) Immagine TEM bright-field (scala in false color) del film di PS-PMMA depositato su substrato di ITO prima dell'applicazione del campo elettrico (il campione è lo stesso di Figura 2 ma in una differente zona). (c) Microfotografia TEM di una zona del film sottile di PS-PMMA dopo allineamento in campo elettrico di $0.32 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (i domini lamellari di PS sono in rosso, quelli di PMMA in blu) e corrispondente (d) trasformata di Fourier. (e-h) Immagini TEM di altre regioni del film sottile a differenti ingrandimenti. I domini di PS sono marcati con RuO_4 per aumentare il contrasto. Nelle immagini f-h, nanoparticelle di Au sono state depositate selettivamente sul blocco di PS attraverso un processo di evaporazione/condensazione sotto vuoto spinto.

2.2 Sintesi delle nanoparticelle di ZnO

Le nanoparticelle di ZnO adoperate per la fabbricazioni dei nanocompositi sono state sintetizzate attraverso decomposizione termica di acetato di Zn (ZnAc_2) disciolto in una miscela di acido tert-butilfosfonico ($\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3\text{H}_2$ o TBPA, 98%) e n-esadecilammina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ o HDA, 98%), adoperando il metodo descritto nel rif. [3].

Le immagini TEM (Figura 4) rivelano che in nanocristalli di ZnO, ricoperti in superficie da una miscela di TBPA e HDA, sono caratterizzati da forma sferica, e raggio di $\approx 2.1 \pm 0.8 \text{ nm}$. La natura idrofobica delle catene di TBPA e HDA che rivestono la superficie delle NP di ZnO è cruciale ai fini di ottenere l'inclusione selettiva delle NPs nei domini PS del BCP.

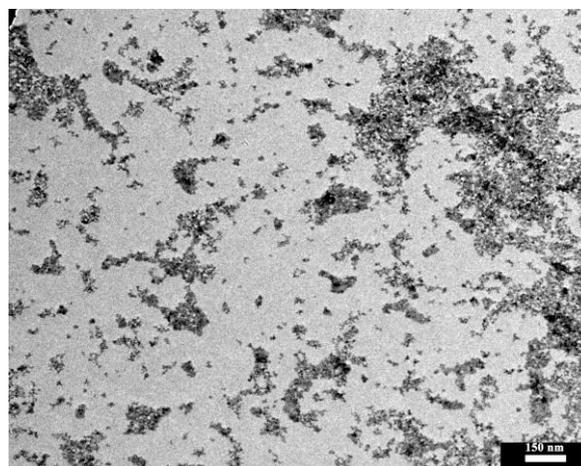


Figura 4. Microfotografia TEM delle nanoparticelle ZnO.

2.3 Preparazione di film sottili del nanocomposito BCP/ZnO

La preparazione di thin film del nanocomposito è stata effettuata attraverso spin coating di soluzioni di toluene contenenti il BCP e diverse concentrazioni di ZnO NPs, utilizzando un supporto di ITO. L'inclusione selettiva delle nanoparticelle di ZnO nei domini di PS è mostrata in Figura 5. In particolare le microfotografie TEM di Figura 5A e B si riferiscono a film sottili ottenuti da soluzione di toluene a concentrazione 1 wt% di BCP e 0.1 wt% di ZnO NPs. Mentre in Figura 5A il contrasto è determinato dall'inclusione selettiva delle nanoparticelle di ZnO in specifici domini, in Figura 5B il contrasto è potenziato dallo staining con RuO₄. Dal momento che RuO₄ è adsorbito in maniera selettiva dai domini di PS, il confronto tra le immagini di Figura 5A e B indica che le NPs di ZnO sono incluse in maniera selettiva nei domini di PS. Si noti che le dimensioni nanometriche dei domini di PS nel BCP, determinano una distribuzione delle nanoparticelle di ZnO uniforme. Le immagini TEM di nanocompositi ottenuti da soluzioni di toluene a concentrazione 1% di PS omopolimero e nanoparticelle di ZnO a diverse concentrazioni (0.2 - 0.6 wt%) invece, denotano una distribuzione niente affatto omogenea delle NPs nella matrice polimeriche (Figura 5C)

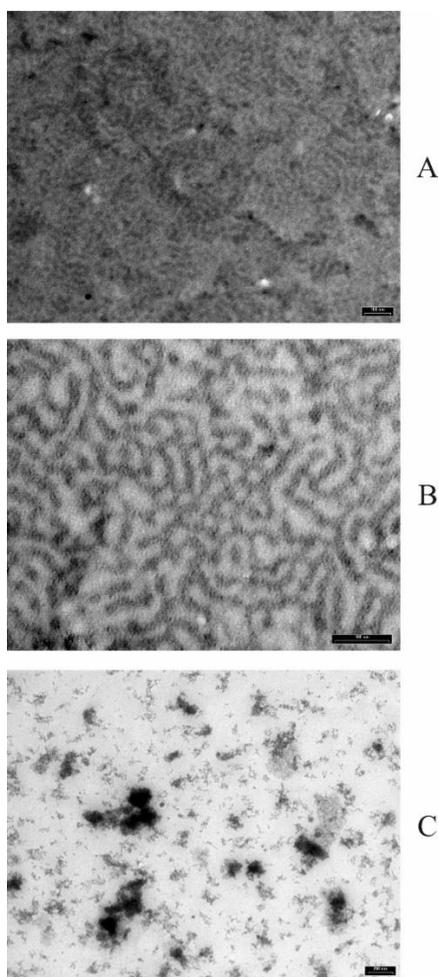


Figura 5. Microfotografie TEM di film sottili ottenuti da soluzione di toluene a concentrazione 1 wt% di BCP e 0.1 wt% di ZnO NPs (A, B) e da una soluzione di toluene a concentrazione 1% di PS omopolimero e 0.6 wt% di ZnO NPs. In A il contrasto è determinato dall'inclusione selettiva delle nanoparticelle di ZnO in specifici domini, in B il contrasto è potenziato dello staining con RuO₄. Dal momento che RuO₄ marca in maniera selettiva i domini di PS, dal confronto tra le immagini A e B si deduce che ZnO è incluso in maniera selettiva nei domini di PS.

2.4 Misure IV

I nanocompositi così ottenuti sono stati utilizzati come layers attivi per la conduzione di corrente in dispositivi a elettrodo a configurazione perpendicolare in cui l'elettrodo inferiore è il substrato di ITO mentre quello superiore è ottenuto per deposizione di Al sulla superficie del film polimerico.

Nel caso dei nanocompositi a base di BCP l'inclusione selettiva e uniforme di nanoparticelle di ZnO nei domini di ZnO assicura la formazione di cammini percolativi delle NPs per concentrazioni maggiori di 0.3wt% e quindi un meccanismo efficace per la conduzione di corrente (Figura 6).

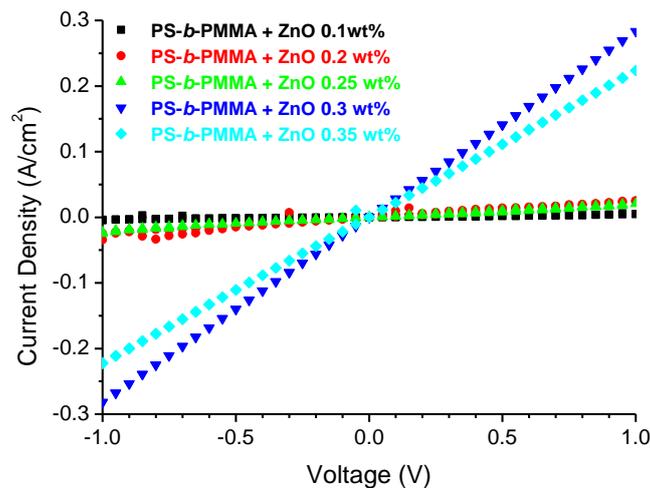


Figura 6. Caratteristiche I-V del dispositivo ITO/PS -PMMA:ZnO/Al. I films sono stati sottoposti a trattamento termico sotto vuoto per 6h a 150 h.

Nel caso dei nanocompositi a base di PS omopolimero, invece, la conduzione di corrente risulta inferiore di parecchi ordini di grandezza, dal momento che il grado di dispersione delle NPs nella matrice polimerica è non uniforme (Figura 7).

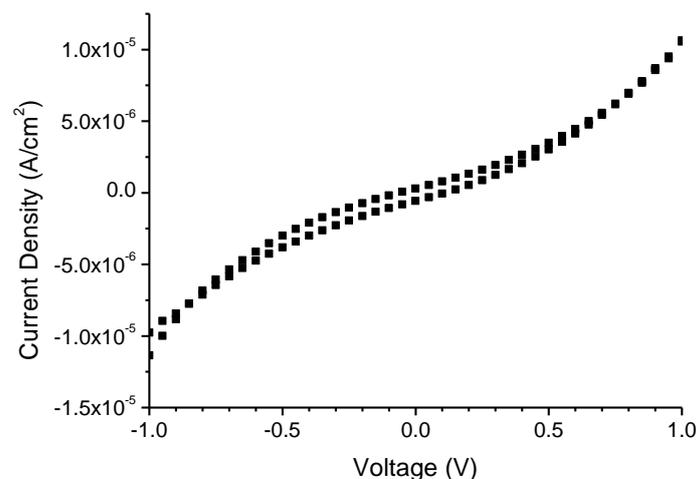


Figura 7. Caratteristiche I-V del dispositivo ITO/PS:ZnO/Al. La concentrazione di ZnO nella soluzione iniziale di toluene è 0.6 wt%.

3 Conclusioni

I risultati ottenuti in questa prima fase del progetto sono estremamente incoraggianti. Infatti è stata individuata una strategia molto semplice per ottenere layer attivi a base di copolimeri a blocchi caratterizzati dall'inclusione selettiva di nanoparticelle semiconduttive di tipo "n" in specifici domini nanometrici. Questi materiali possono essere testati come strati trasportatori di elettroni innovativi in celle a base di perovskite al fine di ottimizzare le proprietà di trasporto nel dispositivo.

4 Riferimenti bibliografici

1. C Diletto, P Morvillo, R Di Girolamo, F Auriemma, C De Rosa "Nanocomposites from block copolymer lamellar nanostructures and selective gold deposition" *Journal of nanoscience and nanotechnology* 13 (2013), 5215-5220.
2. C. De Rosa, F. Auriemma, C. Diletto, R. Di Girolamo, A. Malafronte, P. Morvillo, G. Zito, G. Rusciano, G. Pesce, A. Sasso Toward hyperuniform disordered plasmonic nanostructures for reproducible surface-enhanced Raman spectroscopy *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), 8061-8069.
3. P.D. Cozzoli, M.L. Curri, A. Agostiano, G. Leo, M. Lomascolo, P.D. Cozzoli, M.L. Curri, A. Agostiano, G. Leo, M. Lomascolo, "ZnO Nanocrystals by a Non-hydrolytic Route : Synthesis and Characterization" *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4756.

5 Abbreviazioni ed acronimi

BCP = Block-copolymers

PS = Polistirene

PMMA = Polimetilmetacrilato

TEM = transmission Electron microscopy

ITO = ossido misto di Indio e Stagno

IV = Intensità di corrente-Voltaggio

Curriculum Scientifico

Gruppo di Fisica dei polimeri - Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II

Il Gruppo di Fisica dei Polimeri del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II" svolge ricerche in vari settori della chimica dei polimeri tra cui la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica e meccanica di materiali polimerici, in particolare di poliolefine e copolimeri di olefine, e di compositi a matrice polimerica. L'attività di ricerca ha come motivo dominante lo studio delle relazioni che intercorrono tra la struttura molecolare e le proprietà fisiche di polimeri cristallini. Queste ricerche hanno riguardato, più in particolare, lo studio delle strutture cristalline e delle proprietà fisiche e meccaniche di nuovi polimeri e copolimeri stereoregolari preparati con nuovi catalizzatori metallocenici. Molte delle proprietà di questi materiali sono state interpretate sulla base degli studi strutturali e sono state individuate possibili applicazioni pratiche. Questi studi hanno riaffermato la lunga tradizione della scuola italiana nel campo dello studio strutturale di poliolefine. Nell'ambito di questi studi strutturali un aspetto di un certo rilievo è stato lo studio del disordine strutturale che è spesso presente nella fase cristallina di polimeri e dell'organizzazione molecolare delle modificazioni mesomorfe di molti polimeri. Obiettivo ultimo di questi studi è la completa comprensione delle relazioni che intercorrono tra la struttura del catalizzatore utilizzato per la preparazione dei polimeri, la struttura molecolare delle macromolecole prodotte (cioè stereoregolarità, regioregolarità, distribuzione di difetti e masse molecolari), la struttura cristallina dei polimeri e le proprietà fisiche e meccaniche dei materiali prodotti. Queste conoscenze consentono di progettare materiali con proprietà fisiche mirate attraverso il "design" del catalizzatore. Uno dei risultati di rilevanza non solo scientifica ma anche industriale è stato lo sviluppo, grazie a questi studi, di materiali flessibili ed elastomerici innovativi a base di polipropilene isotattico a stereoregolarità controllata e di copolimeri del propene, e di una nuova classe di elastomeri a rigidità controllata, definiti "elastomeri cristallini" a base di polipropilene sindiotattico e di suoi copolimeri con altre olefine.

Infine, attività di ricerca più recente riguarda lo studio di nanostrutture formate per segregazione di fase di copolimeri a blocchi semicristallini e amorfi. In questo campo, un tema di ricerca portante consiste nella preparazione e caratterizzazione di nano-compositi ibridi organico/inorganico utilizzando nanocluster metallici funzionalizzati in superficie dispersi in matrici polimeriche costituite dalle nanostrutture di copolimeri a blocchi. Questi materiali possono essere utilizzati in molte applicazioni nelle nanotecnologie, in particolare, in microelettronica e optoelettronica (memorie, sensori, cristalli fotonici etc.).