



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione di polimeri conduttivi per celle ibride a perovskite

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



SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI POLIMERI CONDUTTIVI PER CELLE IBRIDE A PEROVSKITE

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

¹Università di Torino – Dipartimento di Chimica, ²ENEA, ³Università di Tor Vergata – Dipartimento di Ingegneria Elettronica

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

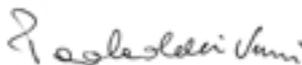
Piano Annuale di Realizzazione 2016

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 Università: Prof. Guido Viscardi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SCOPO DEL LAVORO.....	6
2.2 POLITIOFENI.....	6
2.2.1 Metodo ossidativo con $FeCl_3$	7
2.2.2 Metodo di Arilazione diretta (DArP).....	8
2.2.3 Metodo di metatesi di reattivi di Grignard (GRIM).....	8
2.3 POLITRIARILAMMINE.....	9
2.3.1 Sintesi di Politriarilammine: (metodo di Buchwald-Hartwig).....	9
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI OTTENUTI.....	10
2.4.1 Determinazione dei pesi molecolari dei polimeri ottenuti.....	10
2.4.2 Efficienza fotovoltaica in dispositivi a base perovskite.....	11
2.5 PROCEDURE SPERIMENTALI.....	13
2.5.1 Poli(3-esiltiofene) PTF-001 (Metodo ossidativo con $FeCl_3$).....	13
2.5.2 Poli(3-esiltiofene) PTF-004 (Metodo ossidativo con $FeCl_3$).....	14
2.5.3 Poli(3-esil)tiofene PTF-005 (Metodo ossidativo con $FeCl_3$).....	16
2.5.4 Poli(3-esiltiofene) FB-1-3 (Metodo DArP).....	18
2.5.5 Poli(3-esiltiofene) FB-1-7 (Metodo DArP).....	19
2.5.6 Poli(3-esiltiofene) FB-1-14 (Metodo GRIM).....	20
2.5.7 Poli(N,N-difenil(4-metilnilina)) PTAA-002 (Metodo Buchwald-Hartwig).....	21
2.5.8 Determinazione del peso molecolare dei polimeri ottenuti.....	22
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	24
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	25

Sommario

Nel campo del fotovoltaico, le celle a perovskite si sono imposte per le eccellenti efficienze raggiunte in brevissimo tempo. Tuttavia è necessario ottimizzare i dispositivi, isolando le perovskiti dal contatto con l'aria e con l'umidità a causa della loro instabilità in presenza di questi fattori ambientali. I polimeri conduttivi sono adatti a tale scopo perché consentono il trasporto delle lacune e formano una barriera idrofobica al passaggio dell'ossigeno e dell'acqua.

Sono stati inizialmente presi in considerazione i poli(3-esiltiofeni) (P3HT) per i quali sono stati messi a punto metodi di sintesi, di purificazione e caratterizzazione. Sono stati prodotti 6 poli(3-esiltiofeni) aventi differenti peso molecolare e regioregolarità. Con alcuni di essi sono già stati costruiti dei dispositivi fotovoltaici a base di perovskite presso il gruppo di ricerca dell'Università di Tor Vergata e ne sono state valutate le efficienze.

Due polimeri poco regioregolari, prodotti con il metodo di sintesi ossidativa hanno raggiunto efficienze elevate, dal 13 al 14.5% su Triple Cation Perovskite, grazie al loro elevato peso molecolare. Un polimero, dotato di elevata regioregolarità, ha mostrato risultati superiori (6.2% contro 4.9%) a quello recentemente ottenuto in letteratura su un polimero di simile regioregolarità e peso molecolare tre volte superiore. Un altro polimero, estremamente regioregolare, non è stato ancora testato nei dispositivi ma la scarsa solubilità nei solventi tradizionalmente usati per la determinazione dei pesi molecolari fa supporre un peso molecolare molto elevato, e quindi il polimero appare molto promettente. È stata preparata infine anche una poli(triarilammina), appartenente ad una classe di polimeri già descritta in letteratura con eccellenti risultati nelle celle solari a perovskite e per la quale si prevedono ottimi rendimenti.

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, ma alcune loro caratteristiche devono essere migliorate, soprattutto guardando alla stabilità e la durata nel tempo. Al fine di migliorare la stabilità delle perovskiti nei dispositivi fotovoltaici è necessario isolarle dal contatto con l'aria e con l'umidità ricoprendole con uno strato di materiale opportuno. I materiali ideali a tale scopo devono essere conduttivi, in modo da consentire il trasporto efficiente delle lacune e, al tempo stesso, sufficientemente idrofobici in maniera tale da costituire barriera al passaggio dell'ossigeno e dell'acqua. I polimeri conduttivi sono ottimi candidati per questa funzione.

La letteratura mostra diverse tipologie di polimeri conduttivi che possono essere adatte allo scopo di proteggere la perovskite dall'aria e dall'umidità e, al tempo stesso, funzionare da trasportatori di buche (hole-transporter). Nell'ambito del progetto in cui si inquadra la presente relazione, sono stati presi in considerazione i politiofeni e le politriarilammine. In particolare, la nota classe dei poli(3-esil)tiofeni, disponibili commercialmente a vari gradi di purezza e regioregolarità consente di valutare come e quanto le caratteristiche strutturali del polimero siano in grado di svolgere la funzione richiesta e di migliorare le prestazioni del dispositivo finale. In alcuni recenti lavori i poli(3-esiltiofeni) sono stati utilizzati proprio per questo scopo.[1-3] In particolare, Yaghoobi Nia et al. hanno evidenziato lo stretto rapporto tra struttura chimica, peso molecolare e performance di dispositivi fotovoltaici basati su perovskiti.[4]

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 i poli(3-esiltiofeni) (P3HT) per i quali sono stati messi a punto metodi di sintesi, di purificazione e caratterizzazione. I materiali prodotti sono stati forniti al gruppo di ricerca dell'Università di Tor Vergata per gli studi applicativi. Nel frattempo è stata effettuata una analisi della letteratura riguardante le politriarilammine, al fine di definire i metodi sintetici migliori come classe di polimeri da utilizzare nelle celle a base perovskite. Questa tipologia di prodotti è stata sviluppata più recentemente rispetto ai politiofeni e i metodi disponibili sono meno accurati. È stato individuato un metodo adatto alla preparazione di politriarilammine variamente funzionalizzate e sono stati effettuati i primi test di sintesi ottenendo un primo polimero già fornito al gruppo di ricerca dell'Università di Tor Vergata.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Scopo del Lavoro

Lo scopo del lavoro è stato quello di preparare materiali polimerici conduttivi per la preparazione di film sottili protettivi e trasportatori di lacune per le perovskiti in dispositivi solari ibridi. I materiali scelti per il presente progetto sono i politiofeni (Fig. 1, composti **1** e **2**) e le poli(triarilammine) (Fig. 1, composto **3**).

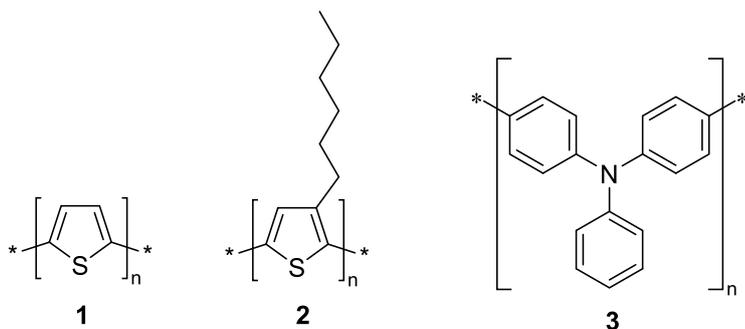


Figura 1. 1) politiofene; 2) poli(3-esiltiofene); 3) poli(triarilammine).

2.2 Politiofeni

Il politiofene (Fig. 1, composto **1**) ottenuto dalla polimerizzazione del tiofene mostra interessanti proprietà elettriche ma non è facile produrlo in modo da mantenerne costanti le caratteristiche da un batch di produzione all'altro. Inoltre, quando il numero di unità tiofeniche nel polimero raggiunge un numero limite (nell'ordine della decina) il polimero è scarsamente o per nulla solubile in solventi organici, risultando difficile da processare. A tale scopo, sono stati preparati in letteratura materiali analoghi, introducendo dei sostituenti (ad esempio catene alchiliche) che facilitano la solubilizzazione del polimero, migliorandone notevolmente la processabilità.[5] Tra i vari poli(3-alciltiofeni), i poli(3-esil)tiofeni (Fig. 1, composto **2**) sono i più studiati e sono commercialmente disponibili. Tuttavia, al fine di studiare questi materiali per l'applicazione fotovoltaica è opportuno procedere a sintesi "ad hoc". L'inserzione di una catena laterale sull'anello tiofenico introduce un ulteriore parametro da controllare e da tenere ben presente: la regioregolarità del polimero. La connessione delle varie unità monomeriche, non simmetriche può generare tre tipologie di legami, detti testa-coda (HT), testa-testa (HH) e coda-coda (TT) (Fig. 2).

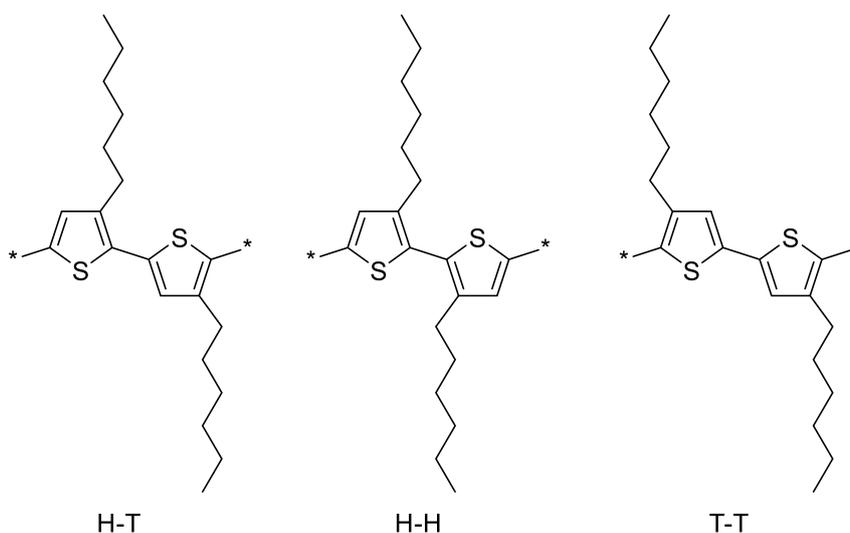


Figura 2. Regioregolarità dei poli(3-esiltiofeni): Connessioni testa-coda (H-T); testa-testa (H-H), coda-coda (T-T).

La struttura dotata di maggiore o totale regioregolarità (presenza di connessioni di tipo H-T) è in genere più cristallina e dotata di migliori prestazioni elettriche come la conducibilità.

Come già evidenziato da Yaghoobi Nia et al.[4] esiste un rapporto tra le prestazioni delle celle a perovskite e l'aumento del peso molecolare del P3HT: a maggiore peso molecolare corrisponde maggiore efficienza.

Lo studio sintetico è stato pertanto rivolto alla preparazione di poli(3-esiltiofeni) cercando di ottenere elevate regioregolarità ed elevati pesi molecolari. Sono stati utilizzati differenti metodi sintetici per ottenere il P3HT.

2.2.1 Metodo ossidativo con FeCl_3

Il primo metodo utilizzato è il metodo ossidativo con tricloruro di Ferro (FeCl_3),[6-8] che in genere consente di ottenere polimeri a peso molecolare elevato ma dotati di moderata regioregolarità (50-70%, talvolta maggiore). Tale metodo è efficiente, richiede un solo passaggio, non necessita di monomeri funzionalizzati e, nel suo complesso, è il più adatto ad un trasferimento industriale su larga scala.

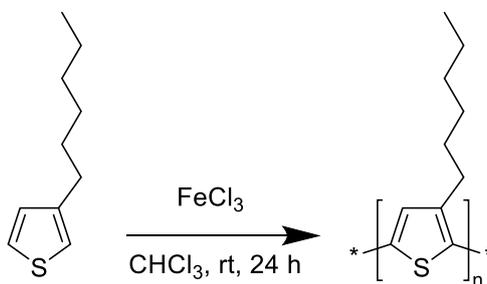


Figura 3. Metodo ossidativo di sintesi di poli(3-esiltiofeni), mediante l'uso di FeCl_3 .

In questo metodo il 3-esiltiofene (3HT) può venire introdotto in una sospensione di FeCl_3 oppure si può aggiungere la sospensione di FeCl_3 ad una soluzione di 3HT. In entrambe le modalità il solvente è il cloroformio. E' stato dimostrato che la presenza di un eccesso di Fe^{3+} rispetto al tiofene provoca una reazione veloce ma poco controllata, e si ottengono polimeri con modesta regioregolarità (circa il 50-55%).[6] Con queste premesse è stato scelto di utilizzare la seconda variante e pertanto in tutte le reazioni condotte con FeCl_3 è stata aggiunta la sospensione di FeCl_3 (3 equivalenti) ad una soluzione di 3HT (1 equivalente). Sono stati preparati tre polimeri con il metodo ossidativo. Il primo, PTF-001, è stato sintetizzato su scala di 0.5 g di 3HT, per mettere a punto il metodo. L'aggiunta della sospensione di FeCl_3 è difficile da regolare e nel primo tentativo la polvere dell'ossidante è stata aggiunta per step successivi. Nelle sintesi successive è stato deciso di regolare maggiormente l'introduzione dell'ossidante in quanto, come anticipato poco sopra, se si mantiene non elevato il rapporto tra il Fe^{3+} e 3HT, la polimerizzazione è maggiormente controllata, specialmente dal punto di vista della regioregolarità. La purificazione è stata condotta mediante a) sospensione del solido precipitato dall'ambiente di reazione in metanolo e in presenza di idrazina idrato, per poter eliminare il ferro e ridurlo, consentendo il cosiddetto de-doping del polimero; b) estrazione mediante Soxhlet successivamente con metanolo, esano e cloroformio, procedendo per 24 h per ogni solvente. La soluzione in cloroformio è stata evaporata e precipitata in metanolo. La polvere è stata filtrata ed asciugata. Il polimero PTF-001 è stato ottenuto con rese del 70%, e la regioregolarità, misurata via 1H-NMR, dell'80%. Le analisi SEC hanno consentito di ottenere il peso molecolare, pari a: peso molecolare medio in numero $M_n = 59.925 \text{ u.m.a.}$; peso molecolare medio in peso $M_w = 289.350 \text{ u.m.a.}$ e indice di polidispersità $\text{PDI} = 4.83$.

Il secondo P3HT ottenuto con metodo ossidativo, PTF-004, è stato preparato in modo simile al PTF-001, ma aumentando la scala di 4 volte, utilizzando 2 g. di 3HT. L'aggiunta dell'ossidante è stata maggiormente regolata, controllandola meglio rispetto alla prima preparazione. La purificazione è stata condotta in modo analogo a quanto riportato per PTF-001, ottenendo il polimero con una resa del 40%, ed una regioregolarità

isopropilmagnesio cloruro su 2-bromo-3-esil-5-iodotiofene, utilizzando un particolare catalizzatore basato su carbeni eterociclici (NHC) è stato possibile ottenere polimeri aventi peso notevolmente elevato, poiché il materiale ottenuto è un polimero vivente.[11] Tale metodo è stato preso in considerazione per la preparazione di polimeri completamente regioregolari, al fine di poter comparare gli effetti del solo peso molecolare sulle celle a perovskite. E' stato preparato un polimero utilizzando lo 0.5% di catalizzatore (IPr)Ni(acac)₂ rispetto al 3-esiltiofene. Il polimero, secondo i dati di letteratura dovrebbe avere un peso molecolare di circa 100.000 u.m.a.

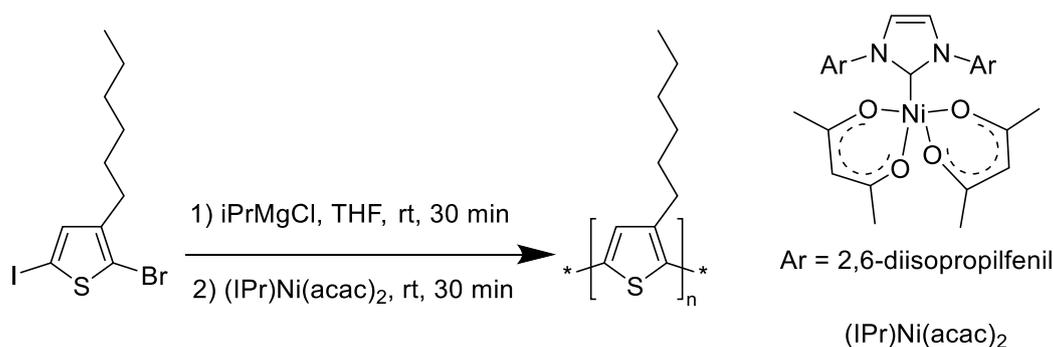


Figura 4. Metodo GRIM di sintesi poli(3-esilpolitiofeni).

2.3 Politriarilammine

2.3.1 Sintesi di Politriarilammine: (metodo di Buchwald-Hartwig)

Le politriarilammine sono state sviluppate più recentemente rispetto ai politiofeni e i metodi disponibili sono pochi e meno approfonditi dal punto di vista dello studio generale e dell'ottimizzazione. Un primo metodo è di tipo ossidativo,[16] che ricalca quello già individuato per i politiofeni. Un altro metodo si basa sulla reazione di Suzuki, ed è stato usato per preparare il prodotto commercializzato da alcune aziende.[17] Alcuni metodi si basano sul coupling di alogenuri arilici con ammine o diammina ariliche. Ad esempio è stato utilizzato il metodo di Ullmann modificato.[18] E' stato individuato un metodo adatto alla preparazione di politriarilammine variamente funzionalizzate, che si basa sulla reazione di aminazione di Buchwald-Hartwig,[17, 19] decisamente più innovativo e flessibile, sia in termini di ammine aromatiche che di alogenuri arilici utilizzabili per la costruzione del polimero. Questo metodo (Fig. 5) per le sue potenzialità è stato testato per la preparazione di una prima politriarilammina (PTAA-002), per valutare il metodo di sintesi e valutarne le prestazioni.

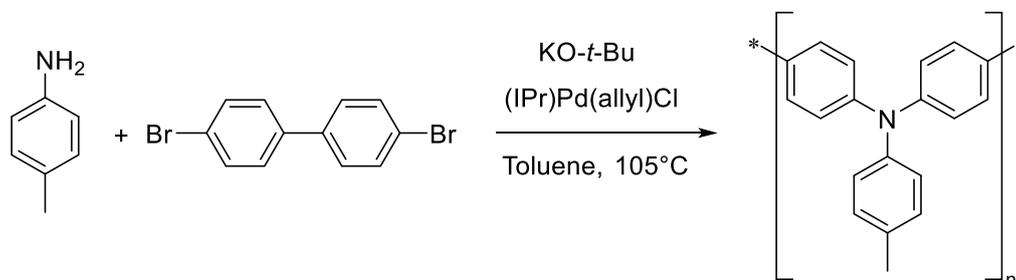


Figura 5. Metodo di Buchwald-Hartwig per la sintesi di politriarilammine.

La politriarilammina è stata purificata mediante estrazione Soxhlet con metanolo, etere di petrolio ed infine diclorometano, con una resa del 43%. Il prodotto è stato spedito al gruppo di ricerca di Roma al fine di saggiarne le proprietà applicative.

2.4 Caratterizzazione dei polimeri ottenuti

2.4.1 Determinazione dei pesi molecolari dei polimeri ottenuti

La determinazione del peso molecolare dei polimeri PTF-001, PTF-004, PTF-005, FB-1-3, FB-1-7 è stata eseguita mediante Size Exclusion Chromatography (SEC). I valori elevati di peso molecolare mostrati dai polimeri della serie PTF (Tab. 1) risultano interessanti dal punto di vista dello studio applicativo, poiché a maggiore peso molecolare ci si attende una maggiore efficienza dei dispositivi fotovoltaici a perovskite.[4]

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

Polimero	sintesi	Resa (%)	Regioregolarità (%)	λ_{\max}^a (nm)	$\log \epsilon^b$	M_n^c (kDa)	M_w^d (kDa)	PDI ^e
PTF-001	ossidativa	72	80	440	3.71	59.925	289.350	4.83
PTF-004	ossidativa	44	79	440	3.93	54.957	223.430	4.06
PTF-005	ossidativa	83	80	443	3.83	54.682	226.930	4.15
FB-1-3	DArP	91	95	444	3.92	8.190	18.880	2.30
FB-1-7	DArP	76	91	439	3.91	6.036	12.455	2.06
FB-1-14	GRIM	81	99-100	455	3.85	-	-	-
PTAA-002	Buchwald-Hartwig	43	Non applicabile	369	4.28	-	-	-

a) lunghezza d'onda del massimo di assorbimento; b) logaritmo del coefficiente molare di assorbimento alla lunghezza d'onda del massimo di assorbimento (solvente CHCl_3 , salvo CHCl_2 per PTAA-002); c) peso molecolare medio in numero, M_n ; d) peso molecolare medio in peso, M_w ; e) indice di polidispersità, PDI. 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 controllato.

I politiofeni sono stati ottenuti con il metodo ossidativo, più adatto ad una implementazione per motivi pratici e di costi. Tuttavia questi composti presentano minore regioregolarità strutturale, la quale in genere riduce le prestazioni di trasferimento di carica. I polimeri FB-1-3, FB-1-7 risultano avere pesi molecolari decisamente più bassi, ma presentano una maggiore regioregolarità, ottenuta tramite il metodo di sintesi di Arilazione diretta (DArP). Essi sono stati preparati nello stesso modo, al fine di stabilire il metodo di purificazione più economico a parità di prestazioni. La maggiore regioregolarità ottenuta attraverso i differenti metodi di sintesi per i polimeri FB-1-3 e FB-1-7 dovrebbe favorire buone prestazioni nel dispositivo finale. Il polimero FB-1-14 è risultato solo moderatamente solubile in THF, solvente tipicamente usato per determinare i pesi molecolari via SEC, e pertanto non è stato possibile misurarne il peso molecolare. Tale comportamento lascia presumere che il polimero sia a peso molecolare molto elevato da 100 kDa in su. Nel prosieguo del progetto si intende mettere a punto un metodo di SEC in solventi quali 1,2-diclorobenzene, nel quale tale polimero risulta solubile.

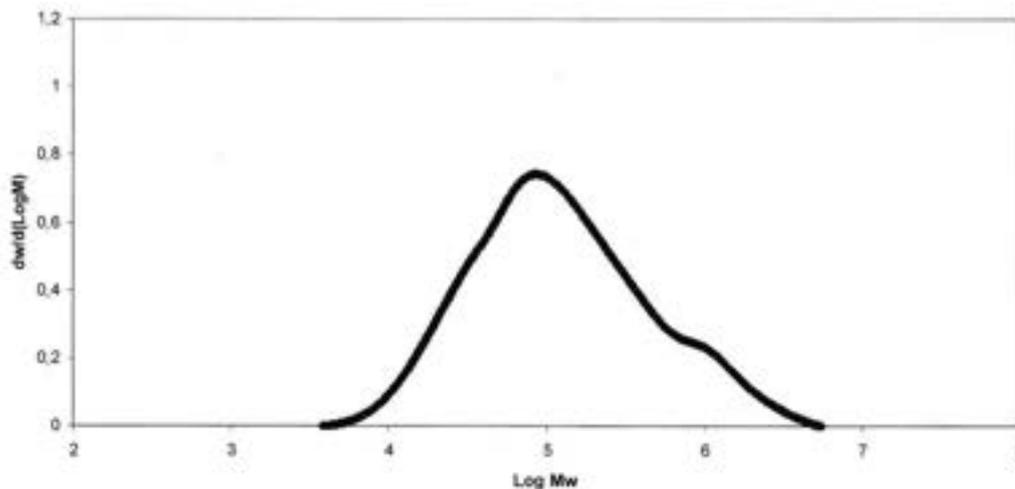


Figura 6. Esempio di curva SEC per la determinazione dei pesi molecolari per P3HT-001.

2.4.2 Efficienza fotovoltaica in dispositivi a base perovskite.

I prodotti inviati presso il gruppo di ricerca dell'Università di Roma Tor Vergata sono già stati utilizzati per costruire celle fotovoltaiche e confrontati con politiofeni commerciali. Le prove effettuate presso il gruppo di Roma Tor Vergata sono state effettuate su due tipologie di perovskite: la perovskite ottenuta mediante Crystal Engineering Approach (CE) e la Triple Cation Perovskiti. Come standard di riferimento è stato utilizzato un P3HT avente un peso molecolare $M_w = 94$ kDa. I politiofeni sono stati addizionati di 4-(t-butil)piridina e bis(trimetilsulfonil)immide di litio per doparli in modo controllato.

Recentemente, Yaghoobi Nia et al.[4] hanno studiato alcuni poli(3-esiltiofeni) commerciali di diverso peso molecolare che sono stati studiati anche presso il nostro laboratorio mediante $^1\text{H-NMR}$ per valutarne la regioregolarità che è risultata essere compresa tra il 91 ed il 96%. Tali polimeri hanno fornito efficienze fotovoltaiche (PCE) comprese tra 4.9% e 16.2% presso i laboratori di Roma Tor Vergata. Le efficienze sono correlabili con i pesi molecolari poiché la variazione di regioregolarità tra i polimeri utilizzati nell'articolo citato è minimo.

In Fig. 7 sono riportati i valori di PCE dei polimeri PTF-001, PTF-004 e FB-1-7 con i quali sono state preparate delle celle fotovoltaiche.

I polimeri sintetizzati mediante metodo ossidativo hanno mostrato valori di efficienza di poco inferiori a quelli ottenuti col P3HT standard (94 kDa), molto regioregolare, intorno al 16%. Il fatto che i polimeri sintetizzati presso i laboratori UNITO presentino analoghi valori di PCE li rende interessanti per il prosieguo del progetto di ricerca perché sono ottenibili con metodo sintetico decisamente più economico rispetto a quelli commerciali. Con la Triple Cation Perovskite il PTF-001 (289 kDa) presenta un'efficienza di circa 14.5% e il PTF-004 (223 kDa) di circa il 13%, mentre utilizzando il Crystal Engineering Approach (CE) per la preparazione della perovskite i valori sono un po' più bassi: il P3HT standard (94 kDa), raggiunge il 13.5% mentre il PTF-004 (223 kDa) circa il 12%. I P3HT ottenuti per via ossidativa hanno mostrato una regioregolarità solo del 79-80%; il loro maggiore peso molecolare compensa in larga parte la regioregolarità minore.

Tra i polimeri preparati mediante Arilazione diretta (DArP) al momento è stato studiato il polimero FB-1-7, la cui purificazione non è stata condotta mediante estrazione con Soxhlet ma mediante riprecipitazione. I due polimeri, hanno un peso molecolare M_w pari a circa 19 kDa per FB-1-3, e 12 kDa per FB-1-7. L'efficienza fotovoltaica di FB-1-7 su (CE) Perovskite è risultata di 4.5%, e di 6.2% quando la formulazione del polimero è stata ottimizzata. Il risultato è estremamente interessante se paragonato con quanto riportato da

Yaghoobi Nia e collaboratori,[4] (ad es. per tre polimeri commerciali rispettivamente da 44 kDa, 54 kDa e 77kDa aventi efficienza rispettivamente di 4.9%, 7.9% e 6.7%).

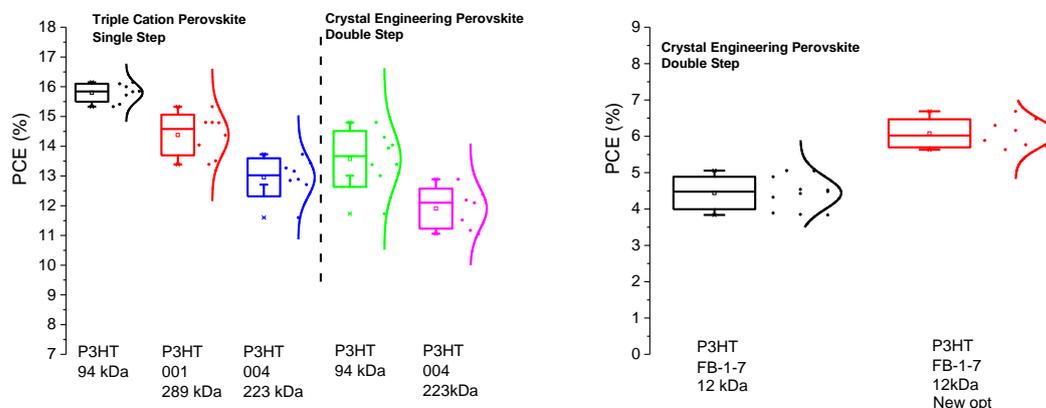


Figura 7. Grafici di efficienza fotovoltaica ottenuti con due differenti perovskiti con alcuni dei polimeri preparati. Sono riportati i limiti di variazione delle misure ed i singoli punti, corredati della distribuzione della media dei dati.

L'efficienza ottenuta con un polimero da 12 kDa, ed avente una regioregolarità leggermente inferiore rispetto a quelli commerciali, indica che anche altri fattori strutturali possono influire sull'efficienza fotovoltaica, benchè il concetto secondo il quale l'efficienza fotovoltaica è migliorata da pesi molecolari elevati sia assolutamente valido, in senso generale. E' stato però anche dimostrato che la purezza dei polimeri ha importanza per la resa fotovoltaica.[20] Dal polimero FB-1-3, pertanto, ci si attendono risultati migliori, rispetto a FB-1-7. Il punto focale della ricerca è ottenere nello stesso polimero le caratteristiche rilevanti: regioregolarità, peso molecolare elevato nonché la purezza. Il polimero FB-1-14 è stato ottenuto con un metodo che dovrebbe fornire un peso molecolare di circa 120 kDa. Il fatto che non sia stato possibile sciogliere adeguatamente il polimero onde consentirne la misura del peso molecolare, sta ad indicare la sua natura estremamente regioregolare ed un peso molecolare elevato di FB-1-14. Da tale polimero ci si attende un risultato di efficienza fotovoltaica elevato dai test in corso.

2.5 Procedure Sperimentali

2.5.1 Poli(3-esiltiofene) PTF-001 (Metodo ossidativo con FeCl_3)

Il metodo utilizzato ha seguito una procedura di letteratura.[6] L'apparecchiatura di reazione è stata assemblata con vetreria mantenuta in stufa per una notte a 175°C . L'apparecchiatura consiste in un pallone a 3 colli, dotato di un collo con rubinetto Schlenk su cui è stato montato un imbuto gocciolatore avente anch'esso in cima un entrata di tipo rubinetto Schlenk. Mentre l'apparecchiatura è stata raffreddata a temperatura ambiente, si è provveduto a introdurre argon dal rubinetto del pallone per creare l'atmosfera inerte.

Il 3-esiltiofene è stato introdotto nel pallone tramite il rubinetto Schlenk con una siringa. Successivamente è stato introdotto il cloroformio anidro come solvente. In un vial, precedentemente tenuto in stufa e opportunamente chiuso, e raffreddato a temperatura ambiente con flusso di argon, è stato introdotto l'ossidante FeCl_3 e il vial è stato ulteriormente flussato con argon. Nel vial è stato aggiunto cloroformio e la sospensione è stata agitata per alcuni minuti, e successivamente è stata trasferita nell'imbuto gocciolatore. La sospensione è stata fatta gocciolare lentamente nel pallone. Quando il FeCl_3 si è ridepositato nell'imbuto gocciolatore, è stato periodicamente risospeso mediante un leggero flusso di argon attraverso il liquido presente nell'imbuto gocciolatore. Il gocciolamento è stato protratto per 6 h, mediante aggiunte in piccole porzioni. Al termine del gocciolamento, la reazione è proseguita per ulteriori 18 h. Si osserva inizialmente un colore arancio-rossiccio che in breve tempo diventa nero.

Al termine della reazione la sospensione ottenuta è stata versata in metanolo sotto agitazione, provocando la precipitazione del polimero come polvere di colore nero. Il polimero grezzo è stato filtrato su imbuto Hirsch e il solido è stato lavato sul filtro con metanolo. La polvere ottenuta, dopo essiccazione all'aria dimostra di possedere cariche elettrostatiche.

La polvere è stata posta nuovamente in un pallone da un collo da 100 ml ed è stata mantenuta in agitazione in 50 ml di una soluzione metanolica di idrazina idrato per una notte, onde ridurre il Fe^{3+} residuo ed eliminare tutto il ferro residuo dal polimero.

La sospensione è stata filtrata su imbuto Hirsch e lavata.

Il polimero è stato sottoposto ad estrazione in sistema Soxhlet con metanolo, esano e infine cloroformio, avendo cura di condurre ogni estrazione per 24 h. L'estratto in cloroformio contiene il polimero finale ed è stato evaporato, fornendo il polimero che si presenta come un film rosso scuro - nero traslucido.

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} : 440 nm, $\log \epsilon$: 3.712; ϵ : $5152 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ 600 MHz, (CDCl_3), (50°C) δ ppm: 7.05 (s), 7.03 (s), 7.00 (s), 6.98 (s), 2.81 (t), 2.56 (t), 1.71 (m, 2H), 1.44, (m, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.91 (t, 3H).

SEC (35°C , THF): $M_n = 59.925 \text{ Da}$; $M_w = 289.350 \text{ Da}$; PDI = 4.83.

Lo spettro UV in soluzione di CHCl_3 mostra un massimo a 446 nm, spostato a lunghezze d'onda maggiori rispetto a 428 nm, che è il tipico valore dei politiofeni considerati regiorandom. Ciò indica una struttura maggiormente regioregolare, avente una maggiore lunghezza di coniugazione.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$, misurato a 50°C per ridurre effetti di aggregazione, e standardizzare il metodo per tutti i politiofeni ottenuti, conferma la maggiore regioregolarità, poiché l'integrazione dei picchi osservabili nella zona a 2.90-2.40 ppm ($\text{integrale}(2.95-2.65 \text{ ppm})/\text{integrale}(2.95-2.40 \text{ ppm})$) fornisce una regioregolarità dell'80.2%, maggiore di quella presentata nell'articolo di riferimento (70%).[6] Inoltre, l'assenza di picchi nella zona a 2.38-2.18 ppm, consente di affermare che non esistono pressoché ramificazioni del polimero.[9-10, 21]

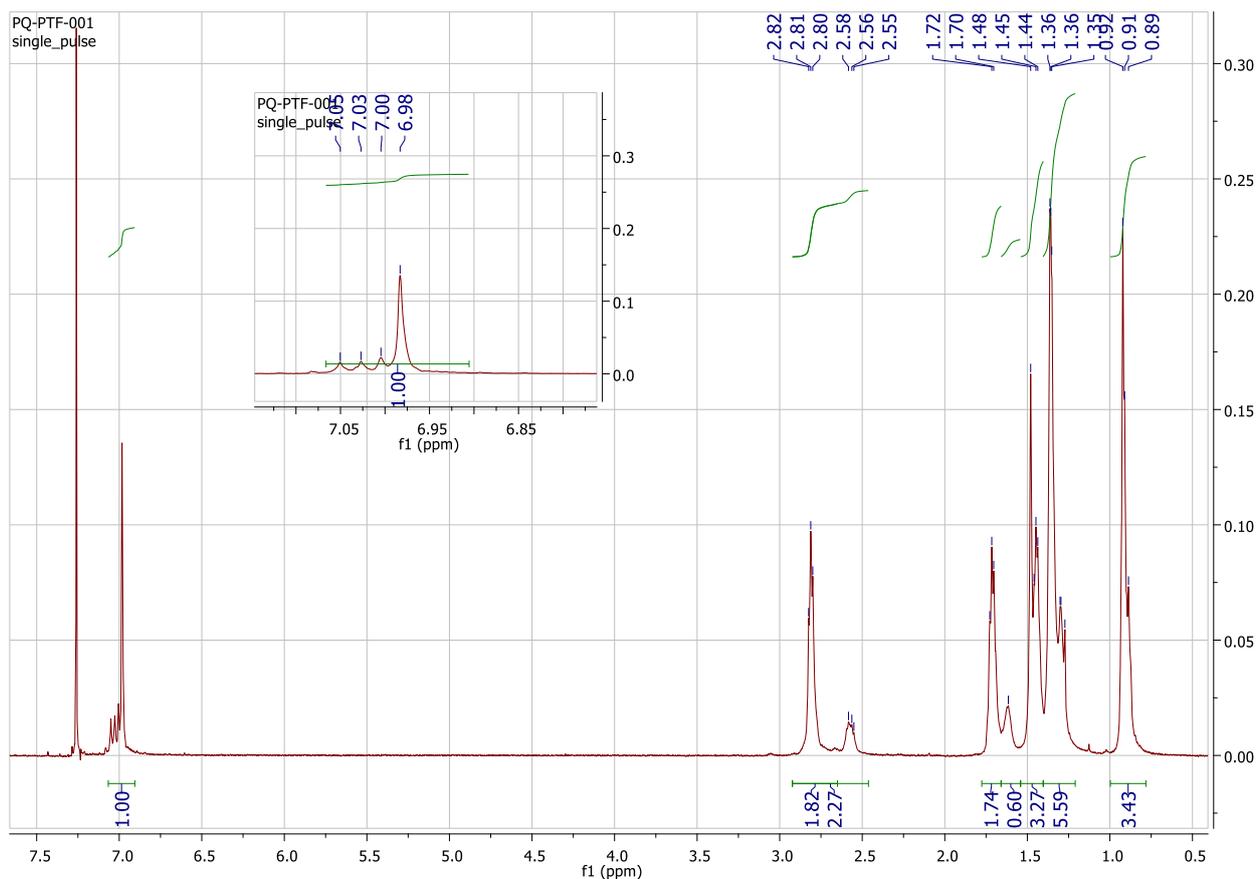


Figura 8. 1H-NMR del composto P3HT-001.

2.5.2 Poli(3-esiltiofene) PTF-004 (Metodo ossidativo con FeCl_3)

La reazione è stata condotta come nel caso precedente (PTF-001, par. 2.5.1) fatta eccezione per accorgimenti e modifiche dovute alla scala maggiore. Il 3-esiltiofene è stato introdotto nel pallone tramite il rubinetto Schlenk con una siringa. Successivamente è stato introdotto del cloroformio anidro come solvente.

In due vial, precedentemente tenuti in stufa e opportunamente chiusi, e raffreddati a temperatura ambiente con flusso di argon, è stato introdotto l'ossidante FeCl_3 e i vial sono stati ulteriormente flussati con argon. In ogni vial è stato aggiunto cloroformio (15 ml) e la sospensione è stata agitata per alcuni minuti, e successivamente è stata trasferita nell'imbutto gocciolatore. Ulteriore cloroformio è stato usato per consentire il completo trasferimento del FeCl_3 . In totale sono stati usati 70 ml di cloroformio per trasferire il FeCl_3 . La sospensione è stata fatta gocciolare lentamente nel pallone. Il FeCl_3 tende a rideposarsi nell'imbutto gocciolatore. Esso è stato periodicamente risospeso (circa ogni 30 minuti) mediante un leggero flusso di argon attraverso il liquido presente nell'imbutto gocciolatore. Il gocciolamento è stato protratto per 6 h, mediante aggiunte in piccole porzioni. Al termine del gocciolamento, la reazione è stata portata avanti per ulteriori 18 h. Si osserva inizialmente un colore arancio -rossiccio che in breve tempo diventa nero.

Al termine della reazione la sospensione ottenuta è stata versata in circa 500 ml di metanolo sotto agitazione, provocando la precipitazione del polimero come polvere di colore nero. Il polimero grezzo è stato filtrato su un piccolo imbuto Buchner e il solido è stato lavato sul filtro con 5 porzioni di 50 ml di metanolo. La polvere ottenuta è un solido nero.

La polvere è stata posta nuovamente in un pallone da un collo ed è stata mantenuta in agitazione in una soluzione metanolica di idrazina idrato per una notte, onde ridurre il Fe^{3+} residuo ed eliminare tutto il ferro residuo dal polimero. La soluzione è stata agitata per 24 h.

La sospensione è stata filtrata su imbuto Buchner e lavata con metanolo.

Il polimero è stato introdotto in un "ditale" per estrazioni e sottoposto ad estrazione in sistema Soxhlet con metanolo, esano e infine cloroformio, avendo cura di condurre ogni estrazione per 24 h. L'estratto in cloroformio contiene il polimero finale ed è stato evaporato, fornendo il polimero che si presenta come un film nero traslucido.

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} : 440 nm; $\log \epsilon$: 3.932; ϵ : $8551 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ 600 MHz, (CDCl_3), (50°C) δ ppm: 7.05 (s), 7.03 (s), 7.00 (s), 6.98 (s), 2.81 (t), 2.56 (t), 1.71 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.37 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

SEC (35°C , THF): $M_n = 54.957 \text{ Da}$; $M_w = 223.430 \text{ Da}$; PDI = 4.06.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$, misurato a 50°C conferma la maggiore regioregolarità, poiché l'integrazione dei picchi osservabili nella zona a 2.90-2.40 ppm (integrale(2.95-2.65 ppm)/integrale (2.95-2.40 ppm)) fornisce una regioregolarità pari a 79.4%, maggiore di quella presentata nell'articolo di riferimento (70%).[6] Inoltre, l'assenza di picchi nella zona a 2.38-2.18 ppm, consente di affermare che non esistono pressoché ramificazioni del polimero.[9-10, 21]

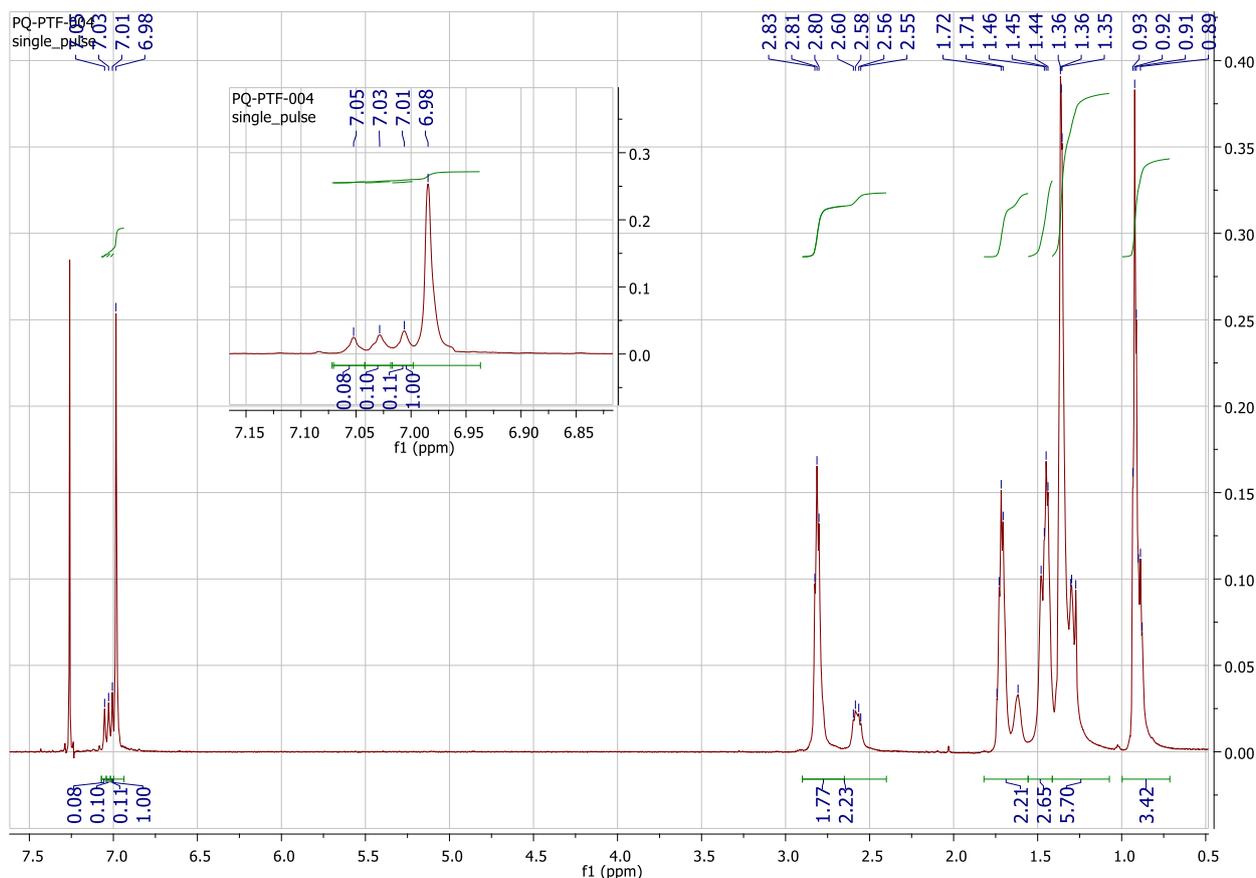


Figura 9. $^1\text{H-NMR}$ del composto P3HT-004.

2.5.3 Poli(3-esil)tiofene PTF-005 (Metodo ossidativo con FeCl₃)

La reazione è stata condotta come nel caso precedente (PTF-004, par. 2.5.2) fatta eccezione per accorgimenti e modifiche dovute all'introduzione del FeCl₃. Nell'imbuto gocciolatore è stato introdotto del cloroformio e successivamente è stato pesato velocemente l'ossidante FeCl₃, introdotto aprendo l'imbuto gocciolatore per pochi secondi. Nel pallone è stato caricato del cloroformio anidro come solvente e successivamente il 3-esiltiofene tramite il rubinetto Schlenk con una siringa. L'introduzione rapida del FeCl₃ ha consentito un minore rischio di introdurre umidità rispetto alle procedure precedenti (par. 2.5.1 e 2.5.2).

La sospensione è stata fatta gocciolare lentamente nel pallone. Il FeCl₃ tende a ridepositarsi nell'imbuto gocciolatore per cui è stato periodicamente risospeso mediante un leggero flusso di argon attraverso il liquido presente nell'imbuto gocciolatore. Il gocciolamento è stato protratto per 6 h, mediante aggiunte in piccole porzioni. Al termine del gocciolamento, la reazione è continuata per ulteriori 18 h. Si osserva inizialmente un colore giallo che diventa rapidamente arancio-rossiccio e, successivamente, nero.

Al termine della reazione la sospensione ottenuta è stata versata in metanolo sotto agitazione, provocando la precipitazione del polimero come polvere di colore nero. Il polimero grezzo è stato filtrato su un piccolo imbuto Buchner e il solido è stato lavato sul filtro con metanolo. La polvere ottenuta è un solido nero.

La polvere è stata posta nuovamente in un pallone ad un collo ed è stata mantenuta in agitazione in una soluzione metanolica di idrazina idrato per una notte, onde ridurre il Fe³⁺ residuo ed eliminare tutto il ferro residuo dal polimero. La soluzione è stata agitata per 24 h.

La sospensione è stata filtrata su imbuto Buchner e lavata con metanolo.

Il polimero è stato introdotto in un "ditale" per estrazioni e sottoposto ad estrazione in sistema Soxhlet con metanolo, esano e infine cloroformio. L'estrazione in cloroformio ha richiesto 5 giorni. L'estratto in cloroformio contiene il polimero finale ed è stato evaporato, fornendo il polimero che si presenta come un film nero traslucido.

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} : 443 nm; log ϵ : 3.835; ϵ : 6839 M⁻¹ cm⁻¹.

¹H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), δ ppm (50°C): 7.05, 7.03, 7.00, 6.98 (4 s, 1H), 2.81, 2.56 (2 t, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.37 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

SEC (35°C, THF): M_n = 54.682 Da; M_w = 226.930 Da; PDI = 4.15.

Lo spettro ¹H-NMR, misurato a 50°C conferma la maggiore regioregolarità, poiché l'integrazione dei picchi osservabili nella zona a 2.90-2.40 ppm (integrale(2.95-2.65 ppm)/integrale(2.95-2.40 ppm)) fornisce una regioregolarità pari a 80%, maggiore di quella presentata nell'articolo di riferimento (70%).[6] Inoltre, l'assenza di picchi nella zona a 2.38-2.18 ppm, consente di affermare che non esistono pressoché ramificazioni del polimero.[9-10, 21]

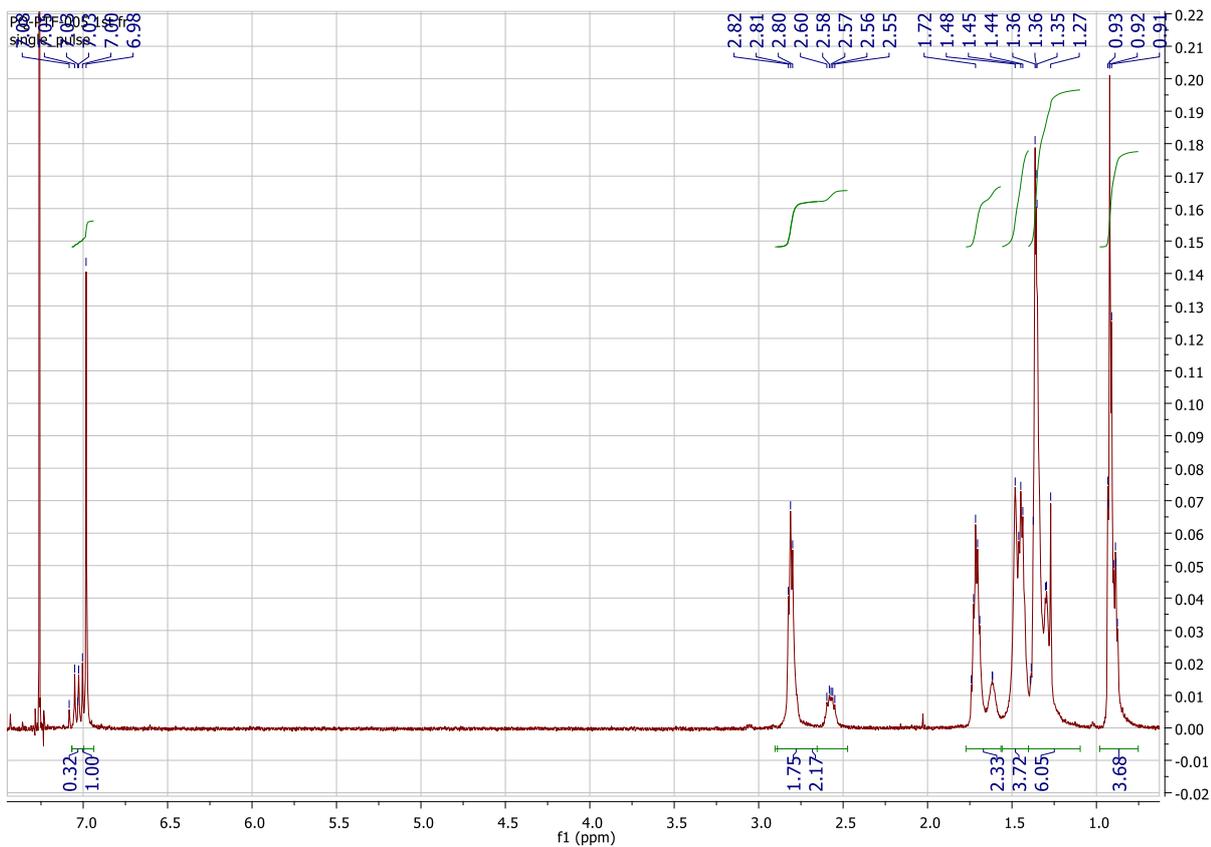


Figura 10. 1H-NMR del composto P3HT-005 (prima frazione).

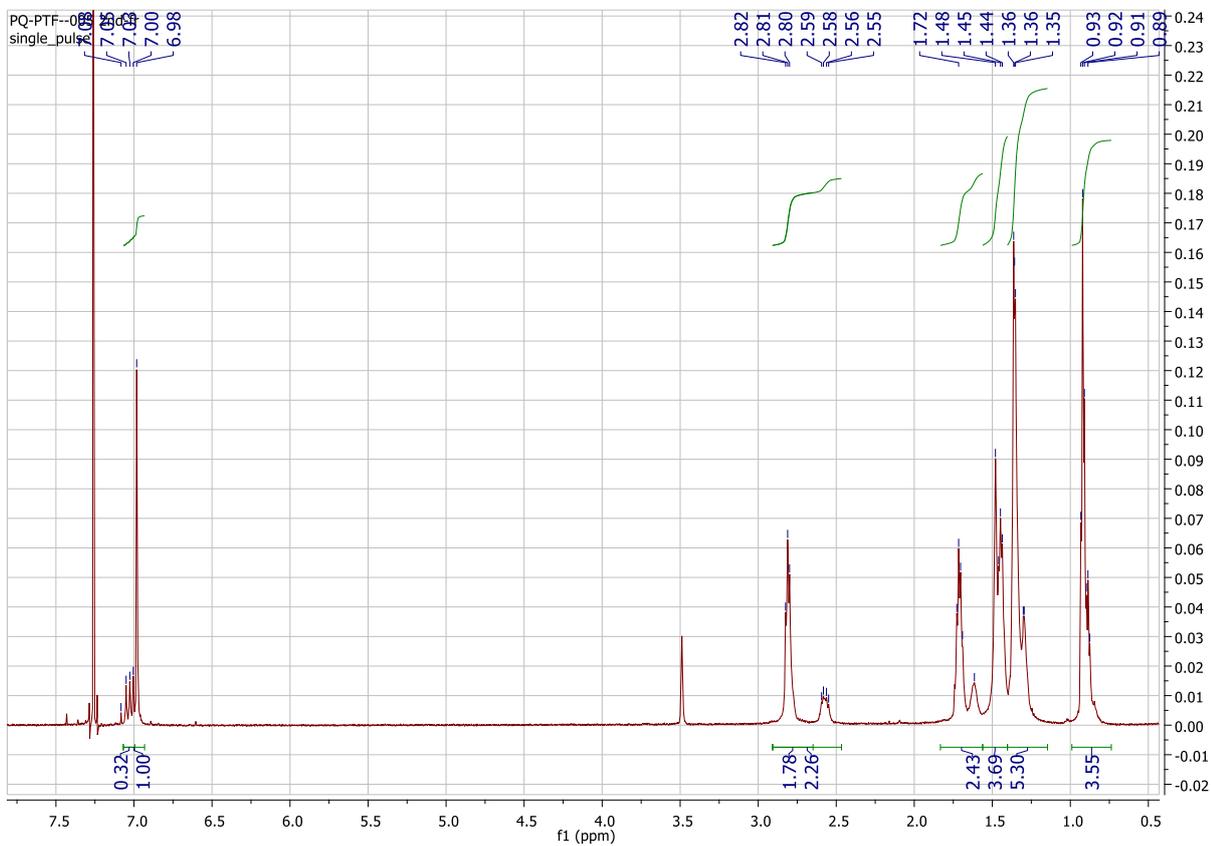


Figura 11. 1H-NMR del composto P3HT-005 (seconda frazione).

2.5.4 Poli(3-esiltiofene) FB-1-3 (Metodo DArP)

La vetreria è stata mantenuta a 175°C per una notte. Si monta un'apparecchiatura costituita da un pallone a 3 colli con un collo dotato di rubinetto Schlenk e da un condensatore a bolle dotato di connettore con rubinetto Schlenk e palloncino per gas utilizzato come protezione dall'aria. Si elimina l'aria mediante flusso di argon (10-15 minuti) e si carica il K₂CO₃ nel pallone e si degasa con argon per ulteriori 10 minuti. In un vial da microonde, opportunamente degasato con argon, è caricato l'acido neodecanoico e la dimetilacetammide anidra (DMA) degasando con argon per 10 minuti. In un altro vial da microonde, opportunamente degasato con argon, sono caricati l'acetato di palladio e la DMA anidra degasando per 10 minuti con argon. Nel pallone sono caricati ancora DMA ed il bromoesiltiofene, degasando per ulteriori 10 minuti con argon. Si trasferiscono le soluzioni dell'acido neodecanoico e del catalizzatore e si aggiungono ancora 20 ml di DMA per un totale di 50 ml di DMA. Si riscalda la soluzione a 70°C che rapidamente diventa di colore arancione e poi rosso scuro dopo solo 3 ore. Il riscaldamento viene protratto per 48 h. Al termine si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente. Si versa la miscela di reazione in metanolo per fare precipitare il polimero. Dopo 20 minuti in agitazione si filtra il polimero su filtro Hirsch. Il polimero grezzo viene inserito in un ditale per estrazioni e si eseguono estrazioni successive mediante Soxhlet con metanolo, esano e cloroformio. L'estratto con cloroformio è stato concentrato per evaporazione del solvente e precipitato in metanolo, ottenendo il polimero P3HT.

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} : 444 nm; log ϵ : 3.921; ϵ : 8327 M⁻¹ cm⁻¹.

¹H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), (50°C) δ ppm: 6.98 (s, 1H), 2.82 (t), 2.58 (t), 1.72 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

SEC (35°C, THF): M_n = 8.190 Da; M_w = 18.880 Da; PDI = 2.30.

La regioregolarità, ottenuta mediante NMR risulta essere del 95%, maggiore di quella indicata in letteratura (93%).[9-10, 21]

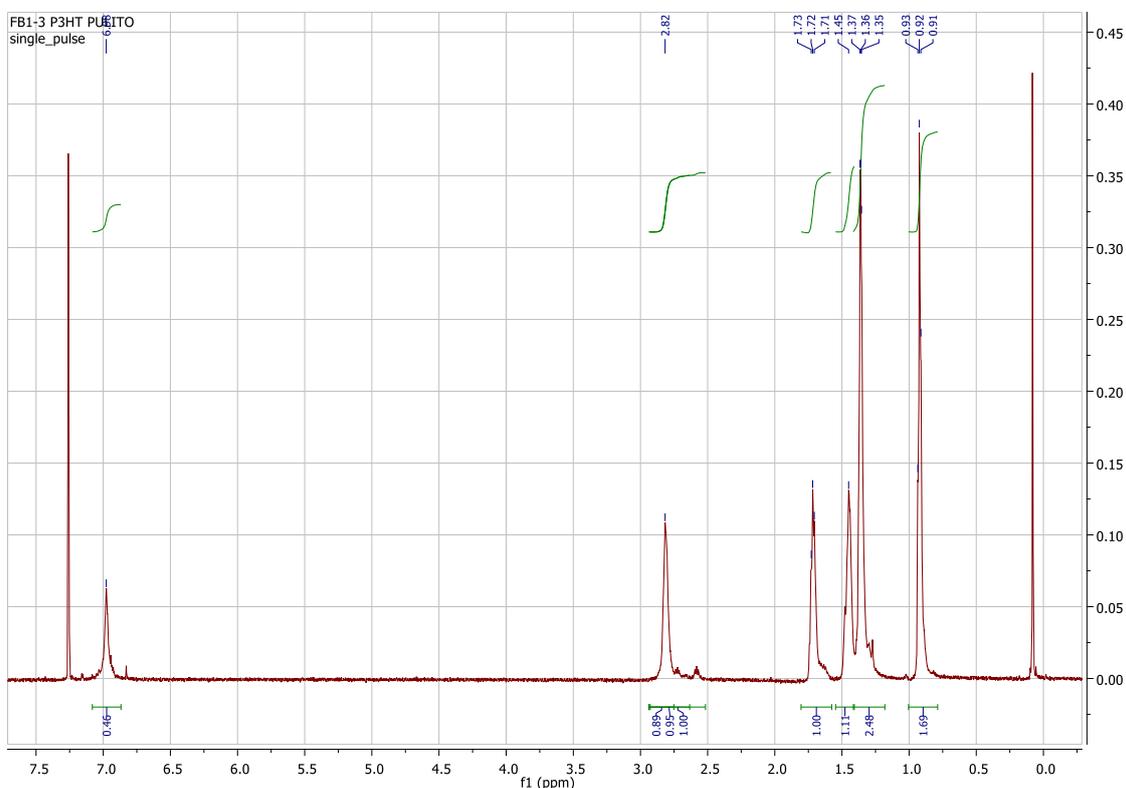


Figura 12. ¹H-NMR del composto FB-1-3.

2.5.5 Poli(3-esiltiofene) FB-1-7 (Metodo DArP)

La vetreria è stata mantenuta a 175°C per una notte. Si monta un'apparecchiatura costituita da un pallone a 3 colli con un collo dotato di rubinetto Schlenk e da un condensatore a bolle dotato di connettore con rubinetto Schlenk e palloncino per gas utilizzato come protezione dall'aria. Allontanata l'aria mediante flusso di argon è caricato il K₂CO₃ nel pallone degasando con argon. In un vial da microonde, opportunamente degasato con argon, sono caricati l'acido neodecanoico e la dimetilacetammide anidra (DMA) degasando con argon (10 minuti). In un altro vial da microonde, opportunamente degasato con argon, sono caricati l'acetato di palladio e 15 ml di DMA anidra degasando per 10 minuti con argon. Nel pallone da 100 ml sono aggiunti la DMA e ed il bromoesiltiofene, degasando per ulteriori 10 minuti con argon. Sono aggiunte le soluzioni dell'acido neodecanoico, del catalizzatore e ancora 20 ml di DMA per un totale di 50 ml di DMA. Si riscalda la reazione a 70°C che rapidamente diventa di colore arancione e poi rosso scuro dopo solo 3 ore. Il riscaldamento viene protratto per 48 h. Al termine si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente. Si versa la miscela di reazione in metanolo per farlo precipitare. Il film residuo nel pallone di reazione viene sciolto con la minima quantità di cloroformio ed aggiunta al metanolo, consentendone il recupero come precipitato. Dopo 20 minuti in agitazione si filtra il polimero su filtro Hirsch. Una prima quota è stata fornita al gruppo di ricerca di Roma per i test in cella solare. Mediante analisi 1H-NMR si osserva che il polimero non è ancora puro come quello FB1-3 (purificato mediante estrazione Soxhlet). La restante quantità di polimero è stato sciolto in circa 5 ml di cloroformio e precipitato in 100 ml di metanolo. Il precipitato è stato filtrato su Hirsch e lavato con acqua e acetone in successione. Il polimero è stato asciugato convenientemente dando un polimero avente una regioregolarità del 91%.

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} : 439 nm, log ϵ : 3.905; ϵ : 8035 M⁻¹ cm⁻¹.

1H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), (50°C) δ ppm: 6.98 (s, 1H), 2.82, 2.58 (t, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

SEC (35°C, THF): M_n = 6.036 Da; M_w = 12.455 Da; PDI = 2.06.

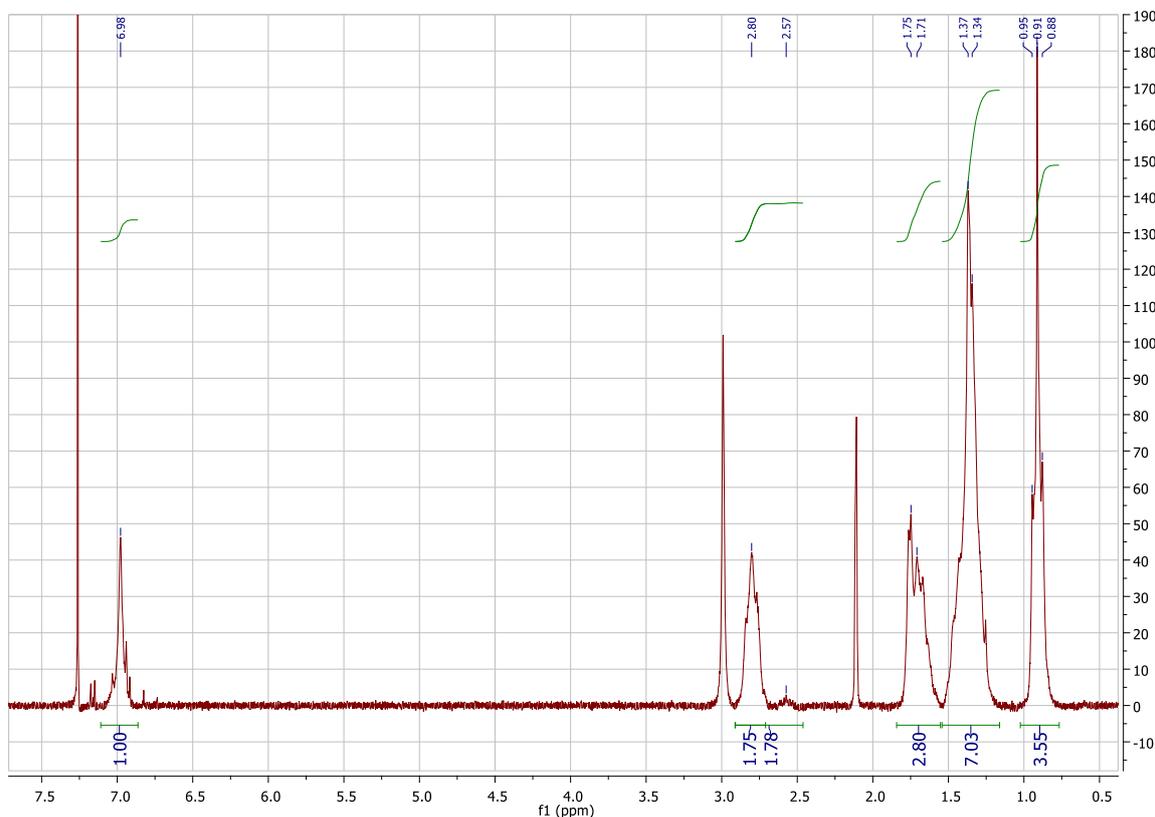


Figura 13. 1H-NMR del composto FB-1-7 grezzo.

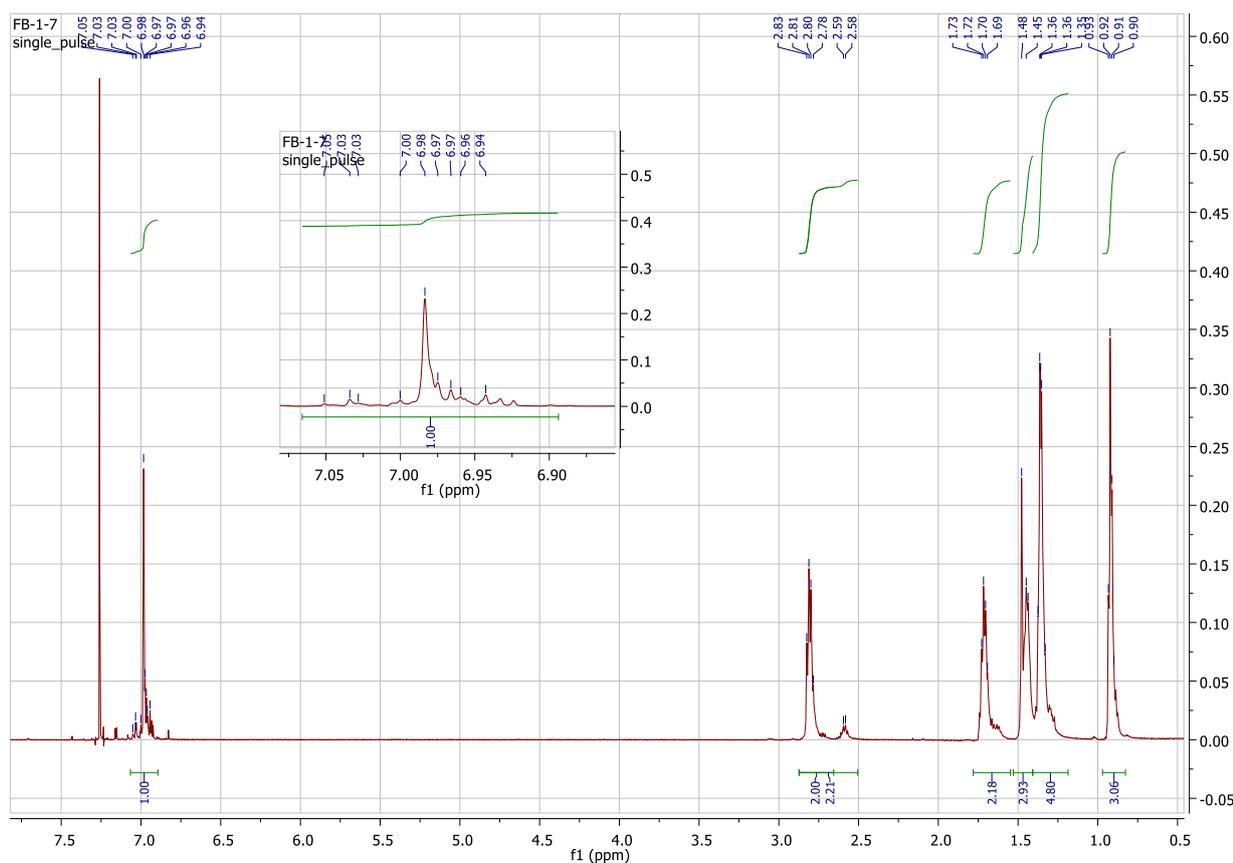


Figura 14. $^1\text{H-NMR}$ del composto FB-1-7 purificato.

2.5.6 Poli(3-esiltiofene) FB-1-14 (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. Sono stati caricati THF anidro facendo fluire argon. È stato successivamente aggiunto il 2-bromo-3-esil-5-iodotiofene e il $i\text{PrMgCl}$, come soluzione 2M in THF sotto agitazione. Dopo 1 h di reazione a temperatura ambiente è stato introdotto LiCl, seccato in stufa da vuoto a 130°C per una notte, come soluzione in THF anidro.

Dopo pochi minuti, è stato introdotto il catalizzatore $\text{Ni}(i\text{Pr})(\text{acac})_2$ come soluzione 5mmol/L in THF. 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 dopo solo 6 minuti. Dopo circa 40 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 metanolo. Il solido è stato filtrato su imbuto Hirsch ed è stato ottenuto il polimero grezzo che è stato ridisciolto in una minima quantità di cloroformio e riprecipitato in metanolo. Dopo filtrazione su imbuto Hirsch si lava con etere di petrolio.

L' $^1\text{H-NMR}$ ha confermato l'ottenimento di una struttura estremamente regolare, come desiderato.

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} : 439 nm, $\log \epsilon$: 3.905; ϵ : $8035 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ 600 MHz, (CDCl_3), (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).

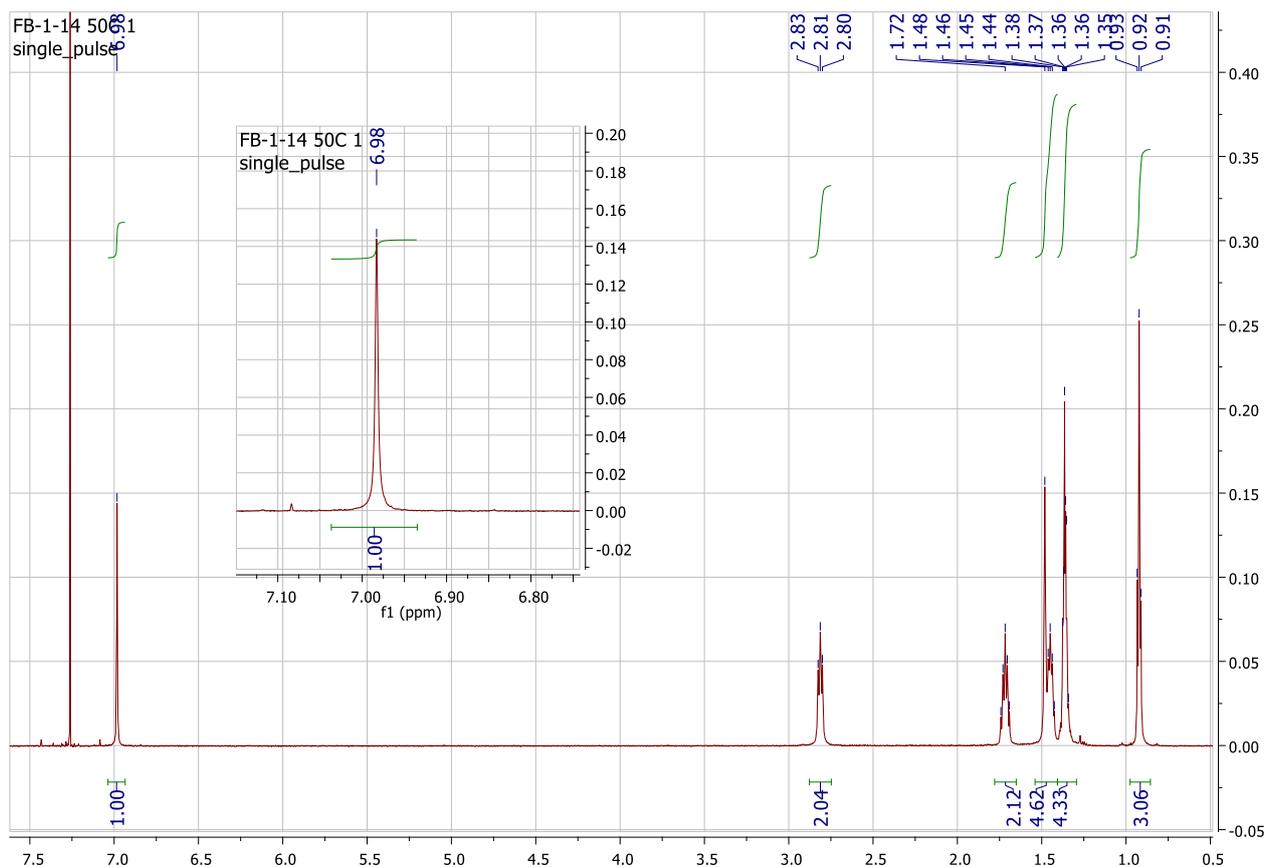


Figura 15. $^1\text{H-NMR}$ del composto FB-1-14.

2.5.7 Poli(N,N-difenil(4-metilnilina)) PTAA-002 (Metodo Buchwald-Hartwig)

Un vial e un reattore da 100 ml, contenete un'ancoretta magnetica scaldati in stufa a 175°C per una notte sono condizionati flussando argon per 10-15 min. I reagenti sono stati introdotti rapidamente nel reattore: KO-t-Bu, 4,4'-dibromobifenile, (IPr)Pd(allyl)Cl, 4-metilnilina. E' stato aggiunto toluene anidro e il reattore è stato lasciato sotto flusso di argon. Nel vial sono stati introdotti il 4-bromoanisolo e 10 ml di toluene anidro. La soluzione di 4-bromoanisolo è stata aggiunta al reattore, fornendo una concentrazione di 4-bromoanisolo pari a 0.6% rispetto ai reattivi limitanti. La soluzione è stata rapidamente portata a 105°C e lasciata reagire per 22 h. Al termine è stata ottenuta una sospensione che è lasciata raffreddare a temperatura ambiente. La sospensione è stata versata in 250 ml di metanolo e il solido è stato filtrato. Il residuo solido è stato estratto mediante Soxhlet per 24 h con: metanolo, etere di petrolio e diclorometano. L'estratto in diclorometano è stato evaporato, ottenendo una polvere giallo-bruna.

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} : 369 nm, $\log \epsilon$: 4.278; ϵ : $18967 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ 600 MHz, (CDCl_3), δ ppm: 7.44 (m, 4H), 7.11 (m, 8H), 2.33 (s, 3H).

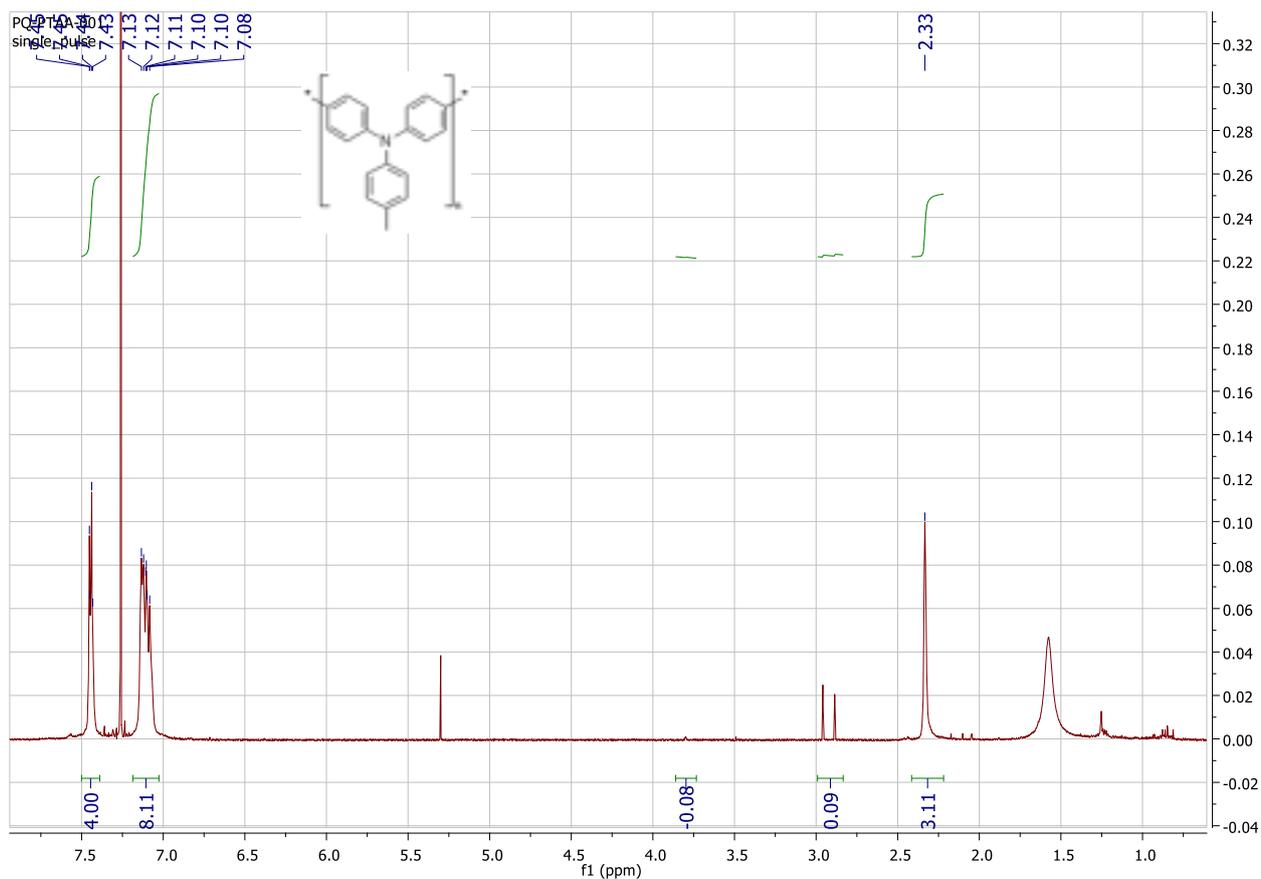


Figura 16. 1H-NMR del composto PTAA-002.

2.5.8 Determinazione del peso molecolare dei polimeri ottenuti

Le analisi sono state eseguite con uno strumento modulare Waters provvisto di pompa, un autocampionatore (Waters 717 Plus), un rifrattometro differenziale (Waters 2410) una precolonna, tre colonne in serie aventi porosità compresa tra 10^2 e 10^6 Å e un sistema di termostatazione delle colonne. Per la calibrazione è stato utilizzato una serie di standard di polistireni ($M_w = 575 - 3.848.000 \text{ g mol}^{-1}$). L'eluente utilizzato è THF (flusso: 1.0 ml/min). Le analisi sono state effettuate termostatando le colonne a 35 °C. I campioni sono stati preparati ad una concentrazione di 1 mg ml^{-1} in THF agitando per 1 h. I campioni sono stati filtrati su filtri monouso di poliammide (porosità: 0.45 μm).

3 Conclusioni

Sono stati preparati 7 differenti campioni di polimeri conduttivi appartenenti alle classi dei politiofeni (6 campioni) e politriarilammine (1 campione). Lo studio della sintesi dei politiofeni è stato rivolto all'ottenimento sia di elevate regioregolarità, sia di elevati pesi molecolari, poiché studi precedenti hanno mostrato che in particolare un peso molecolare elevato favorisce l'ottenimento di buone performance di dispositivi fotovoltaici basati su perovskiti. I politiofeni sono stati preparati utilizzando differenti metodi, al fine di ottenere elevata regioregolarità e/o peso molecolare. Sono stati ottenuti pesi molecolari da 12.000 a 289.000 u.m.a e regioregolarità comprese fra il 79 e il 100%. I polimeri a maggiore peso molecolare sono risultati essere i meno regioregolari (79-80%), mentre quelli più regioregolari hanno un peso molecolare compreso tra circa 12.000 e circa 18.000 u.m.a. Un prodotto per il quale non è stato possibile misurare il peso molecolare non è molto solubile nei solventi tradizionalmente usati per la misura del peso molecolare e ciò indica che il suo peso molecolare è molto elevato. Nel prosieguo del progetto sarà messo a punto un metodo SEC utilizzando solventi adatti a sciogliere convenientemente i polimeri con pesi molecolari molto alti. Il lavoro ha consentito di mettere a punto condizioni controllate per l'ottenimento dei materiali, così da permettere una ragionevole riproducibilità.

L'inizio dell'attività sintetica sulle politriarilammine ha aperto la strada all'ottenimento di materiali le cui proprietà potranno essere modulate grazie all'utilizzo di differenti sostituenti e linkers. A seguito della valutazione delle prestazioni in celle fotovoltaiche a base perovskite della politriarilamina già inviata al gruppo di ricerca di Roma Tor Vergata, saranno preparate altre politriarilammine con struttura modificata in funzione delle prestazioni desiderate.

Le prove di efficienza fotovoltaica sui poli(3-esiltiofeni) hanno fornito PCE tra il 6.5% e il 14.5%, ottenute anche con polimeri non molto regioregolari. Questo feedback consente di ottenere una prima serie di relazioni struttura-proprietà e di ricercare e proporre ulteriori modifiche strutturali e sintetiche per la preparazione di materiali migliori. In particolare si desiderano preparare poli(3-esiltiofeni) a peso molecolare molto elevato e molto regioregolari grazie al metodo GRIM, tali da soddisfare le esigenze di sviluppo delle celle a perovskite e di miglioramento delle prestazioni, rispetto a quelle finora ottenute. In tale modo si possono raggiungere pesi molecolari fino a circa 400 kDa, con regioregolarità superiore al 99% che, secondo i risultati ottenuti in questa prima parte del progetto, si auspica migliorino le prestazioni ottenute finora.

Tutti i metodi sintetici consentono di ottenere materiali validi per lo scopo del progetto. La sintesi ossidativa ha fornito materiali ad elevato peso molecolare ma modesta regioregolarità che, in ogni caso, hanno fornito rese fotovoltaiche comprese tra il 12% e il 14.5%. Il metodo di Arilazione diretta (DARp) ha fornito polimeri dotati di buona regioregolarità e peso molecolare relativamente basso, che tuttavia hanno al momento raggiunto un'efficienza di fotoconversione del 6.5%, decisamente più elevata rispetto a polimeri aventi pesi molecolari più che tripli (4.9% per un P3HT con M_w 44 kDa). Infine il metodo GRIM ha permesso di ottenere un polimero estremamente regioregolare con caratteristiche tali da far presagire un peso molecolare molto elevato, superiore ai polimeri commerciali.

In prospettiva, l'ottimizzazione dei metodi di preparazione potrà proseguire attraverso un ulteriore affinamento delle condizioni operative delle reazioni per le quali non sono state ancora definite le condizioni migliori.

4 Riferimenti bibliografici

1. Z. H. Bakr; Q. Wali; A. Fakharuddin; L. Schmidt-Mende; T. M. Brown; R. Jose, Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. *Nano Energy* 34, (2017), 271-305.
2. L. Calio; S. Kazim; M. Gratzel; S. Ahmad, Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angew Chem Int Ed Engl* 55, (2016), 14522-14545.
3. A. Isakova; P. D. Topham, Polymer strategies in perovskite solar cells. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 55, (2017), 549-568.
4. N. Y. Nia; F. Matteocci; L. Cina; A. Di Carlo, High-Efficiency Perovskite Solar Cell Based on Poly(3-Hexylthiophene): Influence of Molecular Weight and Mesoscopic Scaffold Layer. *ChemSusChem* 10, (2017), 3854-3860.
5. I. Osaka; R. D. McCullough, Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. *Acc. Chem. Res.* 41, (2008), 1202-1214.
6. P. Sivaraman; S. P. Mishra; A. R. Bhattacharya; A. Thakur; K. Shashidhara; A. B. Samui, Effect of regioregularity on specific capacitance of poly(3-hexylthiophene). *Electrochim. Acta* 69, (2012), 134-138.
7. M. Leclerc; F. Martinez Diaz; G. Wegner, Structural analysis of poly(3-alkylthiophenes). *Makromol. Chem.* 190, (1989), 3105-3116.
8. S. Amou; O. Haba; K. Shirato; T. Hayakawa; M. Ueda; K. Takeuchi; M. Asai, Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 37, (1999), 1943-1948.
9. A. E. Rudenko; B. C. Thompson, Optimization of direct arylation polymerization (DARp) through the identification and control of defects in polymer structure. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 53, (2015), 135-147.
10. A. E. Rudenko; C. A. Wiley; J. F. Tannaci; B. C. Thompson, Optimization of direct arylation polymerization conditions for the synthesis of poly(3-hexylthiophene). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51, (2013), 2660-2668.
11. X. Shi; A. Sui; Y. Wang; Y. Li; Y. Geng; F. Wang, Controlled synthesis of high molecular weight poly(3-hexylthiophene)s via Kumada catalyst transfer polycondensation with Ni(IPr)(acac)₂ as the catalyst. *Chem Comm.* 51, (2015), 2138-2140.
12. R. S. Loewe; S. M. Khersonsky; R. D. McCullough, A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using Grignard metathesis. *Adv. Mater.* 11, (1999), 250-253.
13. D. R. Greve; J. J. Apperloo; R. A. J. Janssen, Synthesis and characterization of novel regioregular polythiophenes. *Synth. Met.* 119, (2001), 369-370.
14. D. W. Laird; R. S. Loewe; P. C. Ewbank; J. Liu; L. Zhai; R. McCullough, Mechanistic aspects of regioregularity in head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophenes). *Polym. Prepr.* 42, (2001), 556-557.
15. R. S. Loewe; P. C. Ewbank; J. Liu; L. Zhai; R. D. McCullough, Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity. *Macromolecules* 34, (2001), 4324-4333.
16. C. Zhan; Z. Cheng; J. Zheng; W. Zhang; Y. Xi; J. Qin, Synthesis and fluorescence of polymeric triphenylamine obtained by oxidative-coupling polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 85, (2002), 2718-2724.
17. I. McCulloch; M. Heeney, Polytriarylamine semiconductors. *Mater. Matters (Milwaukee, WI, U. S.)* 4, (2009), 70-71.
18. M. Thelakkat; J. Hagen; D. Haarer; H. W. Schmidt, Poly(triarylamine)s - synthesis and application in electroluminescent devices and photovoltaics. *Synth. Met.* 102, (1999), 1125-1128.

19. M.-B. Madec; J. J. Morrison; V. Sanchez-Romaguera; M. L. Turner; S. G. Yeates, Organic field effect transistors from ambient solution processed poly(triarylamine)-insulator blends. *J. Mater. Chem.* **19**, (2009), 6750-6755.
20. J. H. Bannock; N. D. Treat; M. Chabiny; N. Stingelin; M. Heeney; J. C. de Mello, The influence of polymer purification on the efficiency of poly(3-hexylthiophene):fullerene organic solar cells. *Sci. Rep.* **6**, (2016), 23651.
21. K. Okamoto; J. B. Housekeeper; F. E. Michael; C. K. Luscombe, Thiophene based hyperbranched polymers with tunable branching using direct arylation methods. *Polym. Chem.* **4**, (2013), 3499-3506.

5 Abbreviazioni ed acronimi

P3HT	poli(3-esiltiofene)
3HT	3-esiltiofene
SEC	Size Exclusion Chromatography
M _n	Peso molecolare media in numero
M _w	Peso molecolare media in peso
DArP	Direct Arylation Polymerization (Polimerizzazione per Arilazione Diretta)
DMA	Dimetilacetammide
GRIM	GRignard Metathesis (reazione di metatesi di reattivi di Grignard)
NHC	N-Heterocyclic Carbene
PCE	Photo Conversion Efficiency

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 (Ricercatore Confermato 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 150 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 70 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. Il dott. Quagliotto ha trascorso periodi come visiting researcher all'EPFL presso il laboratorio del Prof. M. Grätzel. I principali interessi scientifici del Dott. 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 76 articoli su riviste internazionali recensite ISI.