



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. Yaghobi Nia, A. Di Carlo



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

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

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

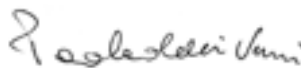
Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

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

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



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

Responsabile scientifico ENEA: Antonella De Maria

Responsabile scientifico: Prof. Guido Viscardi



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SCOPO DEL LAVORO.....	6
2.2 POLITIOFENI	6
2.2.1 Polimeri preparati mediante metodo ossidativo con FeCl_3	7
2.2.2 Polimeri preparati mediante metodo di metatesi di reattivi di Grignard (GRIM)	9
2.3 POLITRIARILAMMINE	9
2.3.1 Sintesi di Politriarilammine: (metodo di Buchwald-Hartwig).....	10
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.	12
2.5 PROCEDURE SPERIMENTALI	14
2.5.1 Poli(3-esil)tiofene PTF-005 (Metodo ossidativo con FeCl_3).....	14
2.5.2 Poli(3-esiltiofene) PTF-006A (Metodo ossidativo con FeCl_3)	16
2.5.3 Reazione generale per Poli(3-esiltiofene) regioregolare (Metodo GRIM).....	18
2.5.4 Poli(N,N-difenil(4-metilanilina)) PTAA-008 (Metodo Buchwald-Hartwig)	19
2.5.5 Poli(N,N-difenil(4-metossianilina)) PTAA-009 (Metodo Buchwald-Hartwig)	20
2.5.6 Poli(N,N-difenil(2,4-dimetilanilina)) PTAA-012 (Metodo Buchwald-Hartwig)	21
2.5.7 Poli(N,N-difenil(2,4-dimetilanilina)) PTAA-013 (Metodo Buchwald-Hartwig)	22
2.5.8 Determinazione del peso molecolare dei polimeri ottenuti	23
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	25
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26

Sommario.

Nel campo del fotovoltaico, le celle a perovskite (PSC) sono al momento i dispositivi più studiati a causa delle loro potenzialità di sviluppo. Al fine di isolare le perovskiti dal contatto con l'aria e con l'umidità, causa della loro instabilità, si cerca di sviluppare polimeri conduttivi che consentano il trasporto delle lacune, formando al tempo stesso una barriera idrofobica al passaggio dell'ossigeno e dell'acqua.

Sulla base dei risultati ottenuti durante il primo anno di progetto, sono stati sviluppati altri poli(3-esiltiofeni) (P3HT) aventi maggiore peso molecolare. Questi P3HT sono in fase di studio mediante produzione di dispositivi fotovoltaici a base di perovskite presso il gruppo di ricerca dell'Università di Tor Vergata. Sono state inoltre ottimizzate le condizioni di produzione dei dispositivi per i polimeri che hanno fornito i migliori risultati nell'anno precedente.

Sono state inoltre preparate alcune politriarilammine. Tale classe di polimeri ha mostrato in letteratura ottimi risultati. Le prime strutture preparate sono di tipo semplice, per facilitare la sintesi e la purificazione. Dai test in cella PSC, è stato evidenziato che uno di questi polimeri risulta sufficientemente attivo (13%) e che l'aumento del suo peso molecolare causa un miglioramento dell'efficienza fotovoltaica della cella (13.47%). Nel complesso, i risultati ottenuti incoraggiano a proseguire gli studi al fine di migliorare le prestazioni fotovoltaiche di queste categorie di polimeri.

1 Introduzione.

Il contributo del gruppo Materiali Organici Funzionali del Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino al progetto consiste nella preparazione di materiali trasportatori di lacune (HTM, Hole Transporting Materials), utilizzabili nella preparazione di celle solari a perovskite. I notevoli livelli di efficienza fotovoltaica di questi dispositivi, sviluppati in anni recenti, non possono prescindere da questi materiali. Nella perovskite la luce solare causa la separazione di carica producendo elettroni e lacune la cui estrazione deve essere assistita da materiali progettati a questo scopo. Oltre a sviluppare HTM efficienti, lo scopo del progetto si focalizza anche sull'ottenimento di celle stabili su orizzonti temporali più ampi, in quanto attualmente alcuni fattori limitano l'applicabilità pratica dei dispositivi a perovskite. Tra essi, l'interazione delle perovskiti con l'umidità e quindi l'acqua, ne causa un rapido degrado. E' pertanto necessario isolare la perovskite dal contatto con l'esterno. La soluzione attualmente perseguita consiste nel ricoprire il materiale perovskitico con uno strato di HTM polimerico che, grazie alle sue proprietà idrofobiche e filmanti, lo isola dall'umidità mantenendo comunque un contatto elettrico con l'elettrodo sovrastante, assicurando l'estrazione delle cariche (lacune) con una buona conducibilità.

Il gruppo di ricerca Materiali Organici Funzionali dell'Università di Torino possiede competenze nella sintesi, purificazione, caratterizzazione strutturale e chimico-fisica di polimeri conduttivi e durante il primo anno di progetto ha preparato alcuni polimeri appartenenti alle classi dei poli(3-esil)tiofeni [1] e delle politriarilammine. [2]

Nell'ambito del secondo anno di progetto, sono stati presi in considerazione i poli(3-esil)tiofeni (P3HT) e le politriarilammine e si è iniziato uno studio sintetico su polimeri costituiti da una alternanza tra monomeri elettron donatori ed elettron accettori. Sono stati prodotti alcuni P3HT nell'ottica di migliorare le caratteristiche dei materiali e le relative prestazioni. Un P3HT possiede moderata regioregolarità ma elevato peso molecolare. Questi polimeri sono stati prodotti al fine di indagare le relazioni tra peso molecolare e/o regioregolarità e attività fotovoltaica.

Sono state anche preparate quattro politriarilammine tramite un linker che collega gruppi anilini. L'uso di differenti aniline ha consentito di evidenziare il gruppo più adatto ad aumentare l'efficienza fotovoltaica.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati.

2.1 Scopo del Lavoro.

Lo scopo del lavoro dell'anno 2017 è stato rivolto a migliorare la qualità dei materiali polimerici conduttivi come trasportatori di lacune per celle solari a Perovskite (PSC) e/o ibridi. I materiali su cui è stato svolto lo studio durante l'anno 2017 sono i poli(3-esil)tiofeni (Fig. 1, composto **1**) e le poli(triarilammine) (Fig. 1, composto **2**).

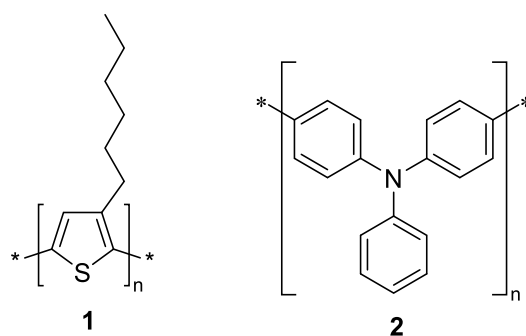


Figura 1. 1) poli(3-esiltiofene); 2) poli(triarilammine).

2.2 Politiofeni.

Tra i vari poli(3-alciltiofeni) ottenibili, i poli(3-esil)tiofeni (Fig. 1, composto **1**) sono ampiamente studiati perchè disponibili commercialmente. Durante le attività dell'anno 2016 è stato evidenziato che tra i principali fattori che possono influenzare l'attività di questi polimeri come trasportatori di carica si annoverano il peso molecolare[4] e la percentuale di regioregolarità. [1] Quest'ultima è definita come la percentuale di legami di tipo "testa-coda" (H-T) rispetto al totale delle possibili connessioni tra monomeri, includendo quelli di tipo "irregolare", "testa-testa" H-H e "coda-coda" T-T, evidenziati in Fig. 2. A supporto di questi risultati, a maggiore regioregolarità corrisponde maggiore cristallinità e capacità di trasportare la carica nelle diverse direzioni dello spazio (diffusione degli elettroni e delle buche).

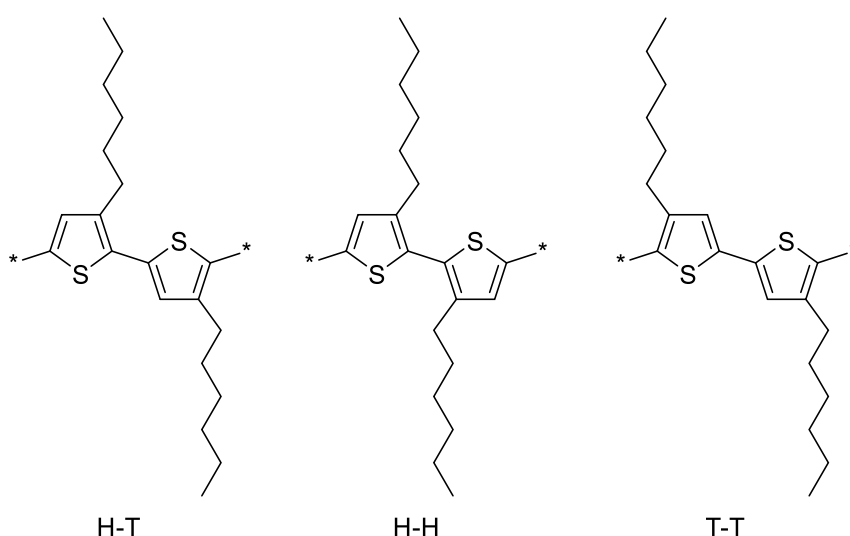


Figura 2. Regioregolarità dei poli(3-esiltiofeni): Connessioni testa-coda (H-T); testa-testa (H-H), coda-coda (T-T).

Come già evidenziato da 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. Come base di riferimento sono stati considerati P3HT commerciali aventi rispettivamente pesi molecolari di

44 kDa, 54 kDa, 77 kDa, 94 kDa, 124 kDa, regioregolarità di 96, 99, 94, 95 e 94%, ed efficienze su Crystal Engineering Perovskite (CE Perovskite) pari a 4.9%, 7.9% e 11.6%, 14.82% 16.27%. [4]

Lo studio sintetico è stato pertanto rivolto alla preparazione di poli(3-esiltiofeni) che potessero avere caratteristiche applicative migliori rispetto a quelli ottenuti durante il primo anno di progetto. La base di partenza è quindi costituita dai risultati dei materiali HTM nei dispositivi fotovoltaici (Tab. 1).

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

Polimero	sintesi	Regioregolarità (%)	M _n ^a (kDa)	M _{wb} (kDa)	PDI ^c	PCE (TC) ^d (%)	PCE (CE) ^e (%)
PTF-001	ossidativa	80	59.925	289.350	4.83	14.5	-
PTF-004	ossidativa	79	54.957	223.430	4.06	13.5	12
PTF-005	ossidativa	80	52.681	296.174	5.6	-	-
FB-1-7	DArP	91	6.036	12.455	2.06	-	4.5
FB-1-14	GRIM	99-100	-	-	-	-	-

a) peso molecolare medio in numero, M_n; b) peso molecolare medio in peso, M_w; c) 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 definito; d) Efficienza di fotoconversione su Triple Cation Perovskite; e) Efficienza di fotoconversione su Crystal Engineering Perovskite.

I migliori risultati ottenuti con i poli(3-esil)tiofeni durante il primo anno di progetto hanno riguardato il campione PTF-001, poco regioregolare (80%) ma di elevato peso molecolare (289 kDa). Tra gli altri campioni di poli(3-esil)tiofeni uno in particolare contraddistinto dalla sigla FB-1-14 possiede caratteristiche ottimizzate di regioregolarità (circa 100%) e di peso molecolare (stimato di circa 100 kDa). Campioni aventi tale regioregolarità ed elevato peso molecolare risultano poco solubili nei normali solventi utilizzati per la determinazione dei pesi molecolari.

I risultati ottenuti hanno permesso di evidenziare i metodi sintetici maggiormente promettenti in termini di proprietà dei materiali finali. Il metodo ossidativo fornisce moderate regioregolarità ma pesi molecolari elevati (PTF-001, PTF-004 e PTF-005) mentre il metodo GRIM (Metatesi di Reattivi di Grignard) permette di ottenere una regioregolarità prossima al 100% e un peso molecolare modulabile in base al rapporto tra monomero e catalizzatore (FB-1-14).

Durante questo anno di progetto, è stato tralasciato il metodo di Arilazione Diretta (DArP), poiché esso non consente attualmente di ottenere pesi molecolari superiori a 20-22 kDa, pur raggiungendo regioregolarità attorno al 92-95% (FB-1-3 e FB-1-7). Il risultato di PCE mostrato da FB-1-7 (4.5%, e 6.2% quando lo spessore del film è stato ottimizzato) mostra come una buona regioregolarità e un peso molecolare ancora ragionevolmente modesto (12 kDa) lo rendano competitivo con polimeri commerciali di simile regioregolarità e pesi molecolari maggiori (P3HT di peso molecolare 44 kDa, 54 kDa e 77 kDa hanno efficienza rispettivamente di 4.9%, 7.9% e 11.6%).[4] I valori di PCE inferiori a quanto ottenuto con i polimeri prodotti con il metodo ossidativo e il limite del processo sintetico che non consente di ottenere pesi molecolari molto elevati ha fatto propendere per la scelta degli altri metodi anzidetti per continuare la ricerca.

2.2.1 Polimeri preparati mediante metodo ossidativo con FeCl₃.

Il metodo ossidativo (Fig. 3) con tricloruro di Ferro (FeCl₃), [5-7] fornisce 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.

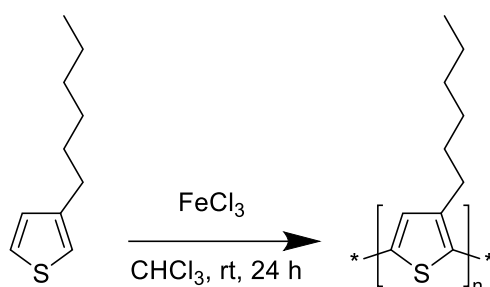


Figura 3. Metodo ossidativo di sintesi di poli(3-esiltiofeni), mediante l'uso di FeCl_3 .

Verso il termine del primo anno di progetto è stato preparato il polimero PTF-005 simile a PTF-001, per il quale nel secondo anno è stato determinato con maggiore accuratezza il peso molecolare, risultato pari a 296 KDa, sostanzialmente in linea con quello di PTF-001 (289 KDa) a dimostrazione che il metodo di preparazione è ragionevolmente affidabile e ripetibile. Tale nuovo polimero è stato preparato in quantità adeguate al fine di consentire una replica degli studi effettuati con il PTF-001 ed eventuali approfondimenti.

Dall'analisi della letteratura, il metodo ossidativo è sostenuto da due meccanismi che compartecipano alla reazione, rispettivamente radicalico e cationico. [8] E' stato altresì messo in evidenza che il meccanismo che procede per via cationica tende a fornire polimeri di peso molecolare più elevato e in genere più regioregolari. E' stato deciso di sfruttare questa opportunità per aumentare il peso molecolare del P3HT preparato per metodo ossidativo.

In questa variante del metodo sintetico, il 3-esiltiofene (3HT) è stato introdotto in un pallone contenente il solvente (CHCl_3), e il CoCl_2 che ha lo scopo di inibire il processo di polimerizzazione per via radicalica. Una sospensione di FeCl_3 in cloroformio è stata aggiunta per lento gocciolamento alla soluzione del monomero, mantenendo il sistema sotto atmosfera inerte mediante flusso di argon. La metodica ricalca pertanto quella utilizzata per i polimeri precedentemente ottenuti. I risultati ottenuti sono essenzialmente ascrivibili all'utilizzo del cloruro di cobalto. Il polimero è stato isolato per precipitazione in metanolo, dedoping con idrazina idrato, filtrazione e successiva estrazione in Soxhlet con diversi solventi (nell'ordine: metanolo, esano e cloroformio). È stata ottenuto un materiale (designato PTF-006A) avente aspetto di polvere nera (resa 41%) e di regioregolarità comparabile ai prodotti ottenuti precedentemente (76%). La resa è risultata inusualmente bassa rispetto a quanto osservato per i polimeri ottenuti durante il primo anno. A tal fine, il materiale residuo presente nel sistema Soxhlet è stato estratto con clorobenzene, per cercare di verificare la presenza di materiali a peso molecolare molto elevato, difficilmente solubili negli altri solventi utilizzati. La quantità di materiale recuperato è stata tuttavia modesta e, inaspettatamente, a minore peso molecolare rispetto alla prima frazione isolata.

Le analisi SEC sul campione PTF-006A hanno fornito un peso molecolare medio in numero $M_n = 60$ kDa; peso molecolare medio in peso $M_w = 338$ kDa e indice di polidispersità $\text{PDI} = 5.06$. A commento di questi dati, sembra che l'aggiunta dell'inibitore radicalico CoCl_2 aiuti l'ottenimento di pesi molecolari maggiori a prezzo di un leggero aumento della polidispersità. Siccome da quanto riportato in letteratura ci si attendeva un peso molecolare maggiore, è evidente che il metodo deve essere affinato. Eventuali sviluppi saranno valutati sulla base dei risultati di efficienza nei device fotovoltaici. I dettagli sperimentali sono riportati nella sezione specifica (sez. 2.6).

I due polimeri ottenuti (PTF-005 e PTF-006A) sono stati inviati al gruppo di ricerca di Roma per i primi test applicativi.

2.2.2 Polimeri preparati mediante metodo di metatesi di reattivi di Grignard (GRIM).

Durante il primo anno è stato ottenuto un polimero (FB-1-14), preparato con il metodo GRIM, modificato al fine di ottenere polimeri “viventi” grazie all’utilizzo di particolari catalizzatori dotati di un legante carbenico di tipo NHC (N-Heterocyclic Carbene) (Fig. 4). Grazie a questa variante[9] del metodo GRIM (**GR**ignard **Me**tathesis; reazione di metatesi, o scambio, dei reattivi di Grignard), sviluppato originariamente da McCullough, [10] è possibile regolare il peso molecolare dei polimeri a piacimento, mantenendo altresì una regioregolarità pressochè pari al 100%. Nel caso di polimeri ad elevato peso molecolare e estremamente regioregolari, la loro solubilità nei comuni solventi organici è relativamente limitata e ciò costituisce un problema per determinarne il peso molecolare stesso, in quanto è necessario utilizzare solventi aromatici ed elevate temperature di esercizio per lo strumento. La disponibilità di gruppi o enti di ricerca dotati di questa tipologia di strumenti è limitata. E’ stato individuato un ente in grado di effettuare le misure.. L’interesse per polimeri ad elevata regioregolarità e peso molecolare risiede nel fatto che queste caratteristiche sembrano essere fondamentali per migliorare il trasporto della carica nei film. La solubilità invece non costituisce un problema per la processazione poiché durante la preparazione dei film di HTM sulla perovskite si utilizzano normalmente solventi aromatici quali il clorobenzene o l’1,2-diclorobenzene, nei quali il polimero risulta solubile.

Il campione FB-1-14 è stato preparato in quantità ridotta, durante la messa a punto del metodo di sintesi. Durante il secondo anno di progetto è stato preparato un campione paragonabile a FB-1-14. Il campione VI-004 è una replica del campione FB-1-14, ottenuto utilizzando il catalizzatore (IPr)Ni(acac)₂ a concentrazione pari allo 0.5% rispetto al 2-bromo-3-esil-5-iodotiofene, per verificare la riproducibilità del procedimento dal punto di vista chimico e del comportamento del campione dal punto di vista applicativo.

La regioregolarità di VI-004 è stata determinata mediante NMR, ed è prossima al 100%.

Il polimero VI-004 è in fase di caratterizzazione per i pesi molecolari e sarà inviato quanto prima al gruppo di ricerca di Roma per i primi test applicativi.

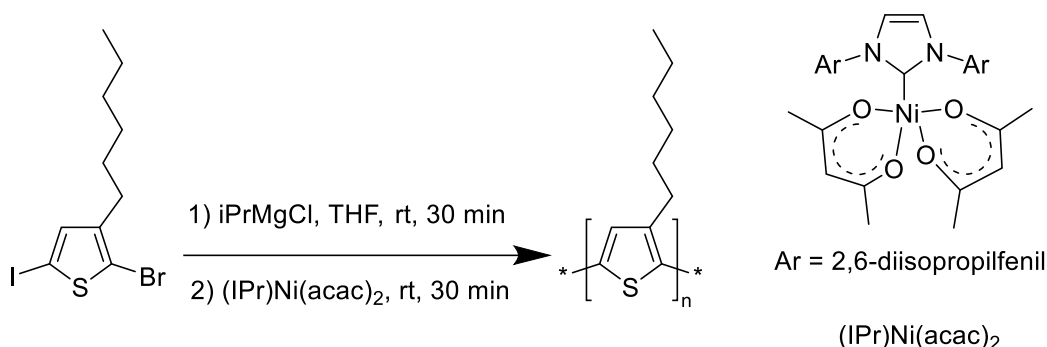


Figura 4. Metodo GRIM di sintesi di poli(3-esilpolitiofeni).

2.3 Politriarilammine.

Le politriarilammine risultano essere polimeri interessanti per preparare celle fotovoltaiche a perovskite in quanto esse sono strutturalmente simili allo Spiro-OMeTAD, composto che ha fornito PCE molto elevate e al tempo stesso sono dotate delle proprietà filmanti dei polimeri e quindi in grado di isolare meglio la perovskite al contatto con l’acqua. In genere possiedono anche il vantaggio di assorbire poco nella finestra della luce visibile e quindi sono adatte anche per celle a configurazione “inversa”, in cui l’HTM è il primo strato che viene attraversato dalla luce, rischiando di filtrare parte della luce che dovrebbe essere destinata al successivo strato perovskitico.

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

Tra i vari metodi presenti in letteratura: ossidativo, [11] Suzuki, [12] Ullmann modificato [13] e Buchwald-Hartwig, [2, 12] è stato scelto quest'ultimo, perché in genere è molto efficiente e fornisce un buon controllo delle caratteristiche del materiale finale (Fig. 5). Durante il primo anno è stato iniziato lo studio sintetico relativo alle politriarilammine ed è stato prodotto il campione PTAA-002.

Nel secondo anno di progetto sono state preparati altri 4 campioni, designati PTAA-008, PTAA-009, PTAA-012 e PTAA-013 (Fig. 5). La reazione è quella già utilizzata per il campione PTAA-002. 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 solvente (toluene) e il terminatore di catena (4-bromoanisolo) e il tutto è stato fatto reagire a 105° C per 24 h. Il polimero è stato poi precipitato in metanolo e filtrato. La purificazione è stata effettuata mediante estrazione Soxhlet con metanolo, etere di petrolio, 2-butanone ed infine diclorometano, con rese del 21-80%. Rispetto al campione PTAA-002 è stato inserito lo step di estrazione con 2-butanone, che estrae impurezze residue dai campioni e ne migliora la qualità. Il campione PTAA-008, pertanto, sostituisce il campione PTAA-002.

I campioni PTAA-008, PTAA-009, PTAA-012 e PTAA-013 sono stati spediti al gruppo di ricerca di Roma al fine di saggiarne le proprietà applicative.

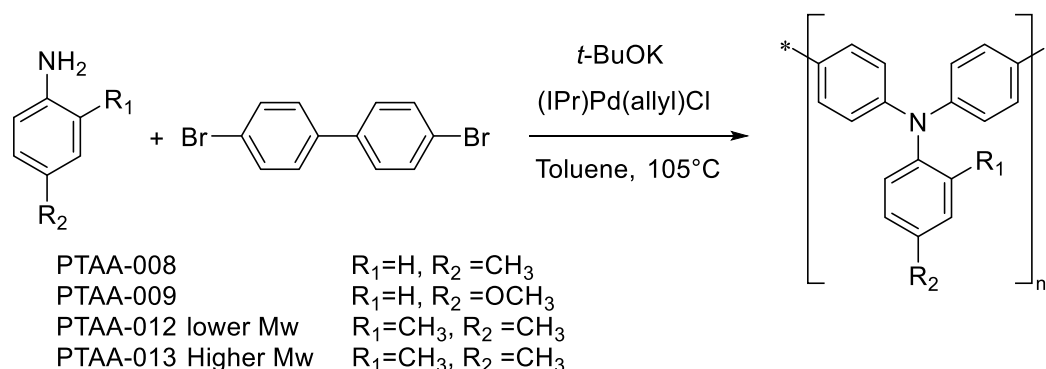


Figura 5. Metodo di Buchwald-Hartwig per la sintesi di politriarilammine.

2.4 Caratterizzazione dei polimeri ottenuti.

2.4.1 Determinazione dei pesi molecolari dei polimeri ottenuti.

La determinazione del peso molecolare dei polimeri PTF-005, PTF-006, PTAA-008, PTAA-009, PTAA-012 e PTAA-013 è stata eseguita mediante Size Exclusion Chromatography (SEC) (esempi di curve sono riportati in Fig. 6). I valori elevati di peso molecolare mostrati dai polimeri della serie PTF (Tab. 2, sono compresi anche i polimeri preparati l'anno precedente come confronto) 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] Questi valori sono conformi a quanto atteso. Il polimero PTF-005 è in sostanza una replica del polimero PTF-001 e i rispettivi pesi molecolari sono estremamente simili (296 kDa per PTF-005 e 289 kDa per PTF-001), indicando di una buona riproducibilità del processo sintetico.

L'utilizzo del cloruro di cobalto per aiutare ad aumentare il peso molecolare del P3HT, ottenuto con il metodo ossidativo, ha consentito di raggiungere un Mw = 338 kDa.

Le Politriarilammine mostrano pesi molecolari generalmente bassi (4.7-11.8 kDa) ed una polidispersità contenuta.

Tabella 2. Riassunto dei dati di caratterizzazione dei polimeri ottenuti.

Polimero	sintesi	Resa (%)	Regioregolarità (%)	$\lambda_{\max}^a$ (nm)	$\log \epsilon^b$	M_n^c (Da)	M_w^d (Da)	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	442	3.76	52.681	296.174	5.6
PTF-006A	ossidativa	41	76	442	3.91	60.867	338.963	5.6
FB-1-7	DArP	76	91	439	3.91	6.036	12.455	2.06
FB-1-14	GRIM	81	99-100	455 ^f	3.85 ^f	-	-	-
VI-004	GRIM	68 (50 pur)	99-100	-	-	-	-	-
PTAA-008	Buchwald-Hartwig	43	-	373	4.22	2.835	4.744	1.67
PTAA-009	Buchwald-Hartwig	21	-	377	4.31	3.793	6.310	1.67
PTAA-012	Buchwald-Hartwig	89	-	379	4.30	5.701	10.541	1.85
PTAA-013	Buchwald-Hartwig	52	-	380	4.34	5.627	11.867	2.1

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 CH_2Cl_2 per le PTAA); 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 definito; f) spettro UV misurato in cloroformio a caldo. Il valore riportato è una stima del picco di assorbimento in soluzione ma lo spettro mostra anche componenti attorno a 560 e 605 nm tipiche di P3HT aggregato (ad es. come film).

La misura dei pesi molecolari del politiofene ad alta regioregolarità ed elevato peso molecolare (VI-004) è in corso presso un laboratorio esterno, con un metodo di SEC in solventi quali clorobenzene o 1,2-diclorobenzene, nel quale tale polimero risulta solubile.

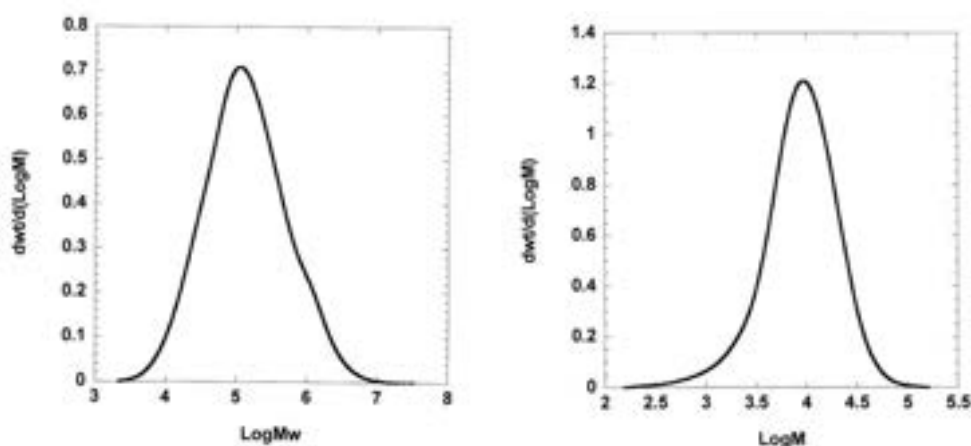


Figura 6. Esempi di curva SEC per P3HT-006A (a sinistra) e PTAA-013 (a destra).

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 corrispondenti politiofeni o politriarilammine commerciali. Le prove effettuate sono state condotte sulla Triple Cation Perovskite.[15] Come standard di riferimento è stato utilizzato un P3HT avente un peso molecolare $M_w = 124$ kDa. I politiofeni sono stati studiati in stato "non dopato" e "dopato", mediante addizione di 4-(t-butil)piridina e bis(trimetilsulfonil)immide di litio per doparli in modo controllato.

Come già riportato precedentemente, Nia et al. [4] hanno studiato alcuni poli(3-esiltiofeni) commerciali di diverso peso molecolare (44 - 124 kDa) e regioregolarità 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.

Durante il primo anno di progetto, sulla Triple Cation Perovskite il PTF-001 (289 kDa) ha presentato un'efficienza di circa 14.5% e il PTF-004 (223 kDa) di circa il 13%. Pur presentando una regioregolarità solo del 78-80%; il loro maggiore peso molecolare ha un effetto compensativo sul risultato di PCE, relativamente ai polimeri commerciali usati come standard.

Gli stessi polimeri, PTF-001 e PTF-004 sono stati studiati nel secondo anno di progetto, per ottimizzarne le prestazioni utilizzando sempre la Triple Cation Perovskite. [15] In condizioni non dopate i polimeri hanno prestazione modeste, attorno al 5% (massimo), mentre in condizioni di dopaggio PTF-001 ha raggiunto il 12.5%. Quando è stato ottimizzato lo spessore dello strato di HTM, lo stesso polimero ha raggiunto il 15.5% mentre il polimero commerciale P3HT-124 kDa ha ottenuto una PCE del 17.2%.

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

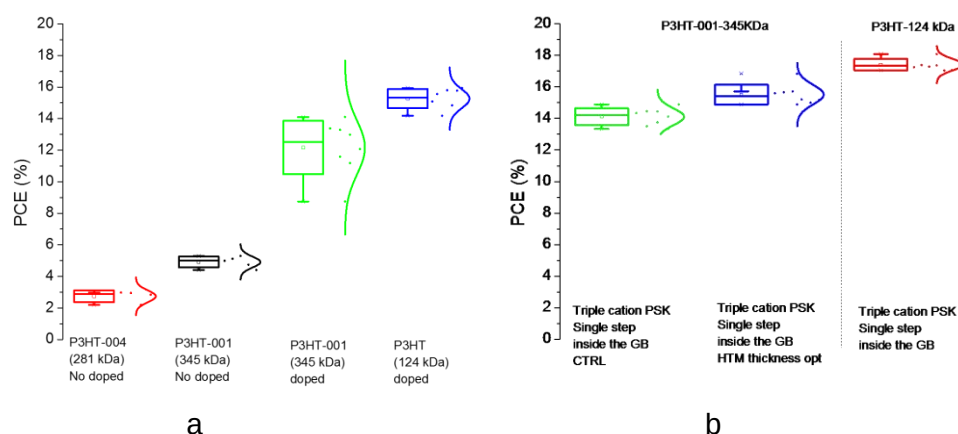


Figura 7. Grafici di efficienza fotovoltaica ottenuti con due differenti perovskiti con alcuni dei polimeri preparati dal gruppo di ricerca MOF dell'Università di Torino. Sono riportati i limiti di variazione delle misure e i singoli punti, corredati della distribuzione della media dei dati: a) confronto tra P3HT-001, P3HT-004 in stato dopato e non dopato e standard P3HT-124kDa (dopato); b) confronto tra deposizione ordinaria (CTRL) e di spessore ottimizzato per P3HT-001, e lo standard P3HT-124kDa, in stato dopato.

Il polimero PTF-001 è stato quindi utilizzato per costruire celle il cui funzionamento è stato monitorato nel tempo. Lo standard di riferimento è stato il composto commerciale P3HT-124 kDa. Mentre il PTF-001 il cui

strato non è stato ottimizzato presenta prestazioni in continuo calo, raggiungendo una PCE del 13.7% dopo 2 minuti, entrambi i composti mostrano, nelle condizioni di ottimizzazione, prestazioni migliori e in leggero aumento pari rispettivamente a 17.3% per il PTF-001 ed a 18.4% per lo standard commerciale P3HT-124 kDa (Fig. 8). Pur restando al di sotto delle prestazioni del migliore polimero commerciale, il P3HT-001 si rivela essere interessante a causa della ridotta differenza di prestazioni (circa 1%) a fronte di una notevole semplicità ed economicità di sintesi. Questo fatto induce a migliorare le prestazioni tramite modifiche sintetiche, in parte già messe in opera durante il secondo anno.

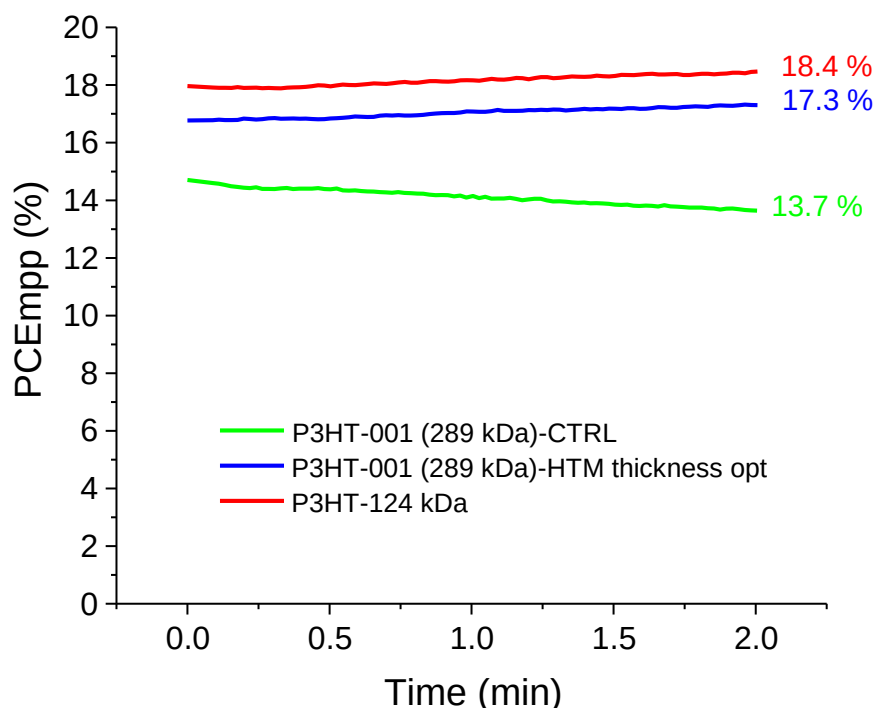


Figura 8. Caratterizzazione di celle PSC tramite MPP (Maximum Power Point tracking) basate su P3HT-001-289 kDa (dopato) e P3HT-124 kDa (dopato), come materiale HTM.

Le politriarilammine PTAA-008, PTAA-009, PTAA-012 e PTAA-013 sono state sottoposte a test nelle celle PSC. I migliori risultati sono stati ottenuti, al momento, con la PTAA-012 che ha raggiunto circa il 12.0% con un valore massimo del 13.1% (Tab. 3 e Fig. 9). In questo studio preliminare, la PTAA-012 risulta il composto più attivo rispetto a PTAA-008 e PTAA-009, probabilmente a causa di un basso peso molecolare di PTAA-008 e PTAA-009, ma soprattutto a causa della struttura dell'anilina di partenza. Il metile in posizione orto rispetto al gruppo amminico nell'anilina di partenza, crea distorsione della disposizione degli anelli benzenici sulla triarilammina e ciò può influire sulle proprietà elettroniche del composto finale. Sulla base di questi dati è stata misurata la PCE del composto PTAA-013 che ha struttura simile a PTAA-012 ma peso molecolare di poco maggiore (circa 12 kDa). La PTAA-013 fornisce risultati migliori (14.0%) rispetto a PTAA-012, a riprova che l'aumento del peso molecolare contribuisce all'efficienza fotovoltaica. La differenza di PCE con il composto commerciale di partenza (17.3% nelle identiche condizioni e 18.2% in celle planari) suggerisce che ancora molti fattori devono essere considerati, nella progettazione di composti ad elevata attività fotovoltaica. Il composto commerciale non è mai stato oggetto di pubblicazioni e non è descritta la sua sintesi in letteratura. Eventuali altre vie sintetiche potranno essere esplorate in futuro per ottenere PTAA simili a quella commerciale.

Tabella 3. Riassunto della caratterizzazione molecolare e fotovoltaica su PSC delle PTAA.

Polimero	M _n ^a (Da)	M _w ^b (Da)	PDI ^c	PCE (%)	PCE best cell (%)
PTAA-008	2.835	4.744	1.67	7.1	8.63
PTAA-009	3.793	6.310	1.67	8.7	9.81
PTAA-012	5.701	10.541	1.85	12.0	13.18
PTAA-013	5.627	11.867	2.1	13.1	13.47
PTAA commerciale	-	-	-	17.8	19.69

a) peso molecolare medio in numero, M_n; b) peso molecolare medio in peso, M_w; c) 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 definito.

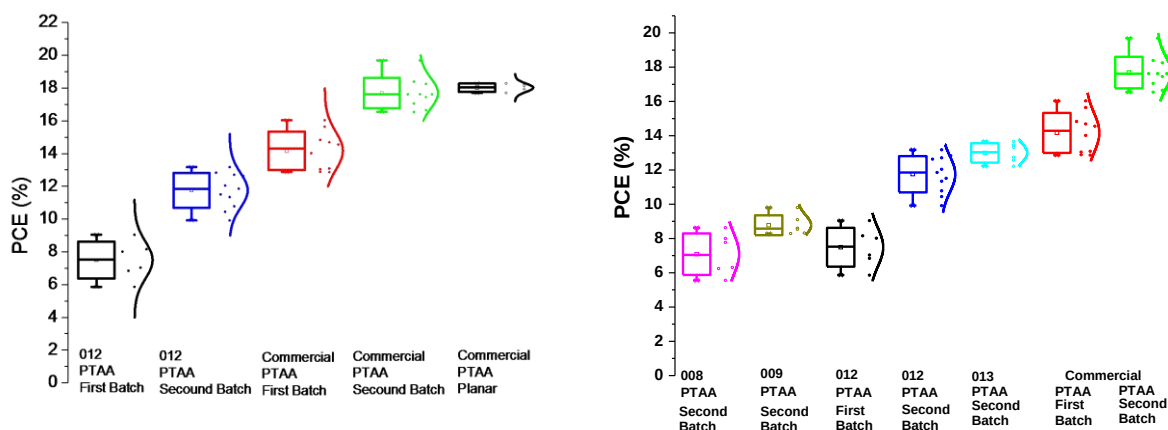


Figura 9. Grafici di efficienza fotovoltaica ottenuti con due differenti procedure sulle 4 PTAA sintetizzate, a confronto con una PTAA commerciale.

2.5 Procedure Sperimentali.

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

La reazione è stata condotta come segue. 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 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.

Nell'imbuto gocciolatore è stato introdotto il cloroformio (30 ml) e successivamente è stato pesato velocemente l'ossidante FeCl₃ (5.78 g, 35,7 mmol, 3 eq.), ed introdotto nell'imbuto gocciolatore, aprendolo per pochi secondi. Nel pallone è stato caricato il cloroformio anidro (120 ml) come solvente e successivamente il 3-esiltiofene (2 g, 11.9 mmol, 1 eq.) tramite il rubinetto Schlenk con una siringa. Nell'imbuto gocciolatore è stato introdotto altro cloroformio (40 ml). L'introduzione rapida del FeCl₃ ha consentito un minore rischio di introdurre umidità rispetto alle procedure utilizzate l'anno precedente.

La sospensione è stata fatta gocciolare lentamente nel pallone. Il FeCl₃ tende a ridepositarsi nell'imbuto gocciolatore per cui è stato periodicamente riportato in sospensione 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 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. 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 (CHCl_3): λ_{max} : 443 nm; $\log \epsilon$: 3.83; ϵ : $6.839 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ 600 MHz, (CDCl_3), 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 = 52.681 Da; M_w = 296.174 Da; PDI = 5.6.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$, misurato a 50°C conferma una moderata 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%). [5] Inoltre, l'assenza di picchi nella zona a 2.38-2.18 ppm, consente di affermare che non esistono pressoché ramificazioni del polimero. [16-18]

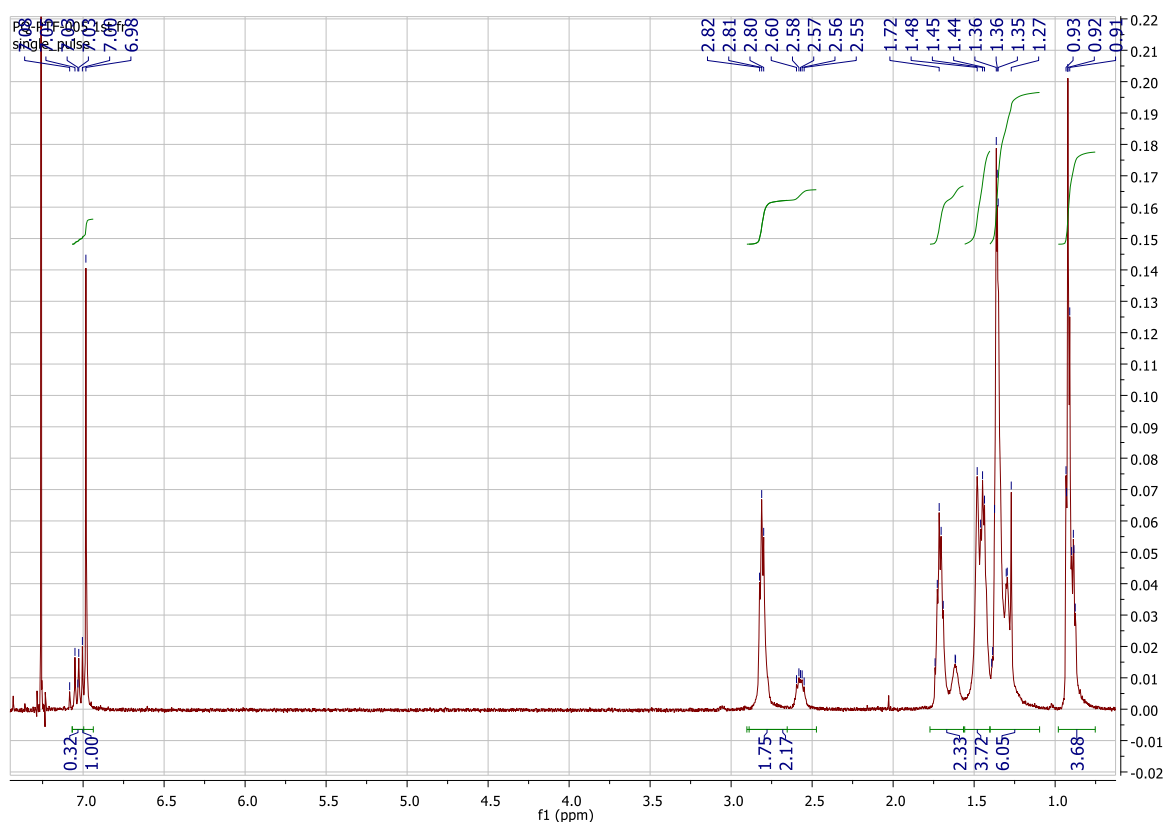


Figura 10. $^1\text{H-NMR}$ del composto P3HT-005.

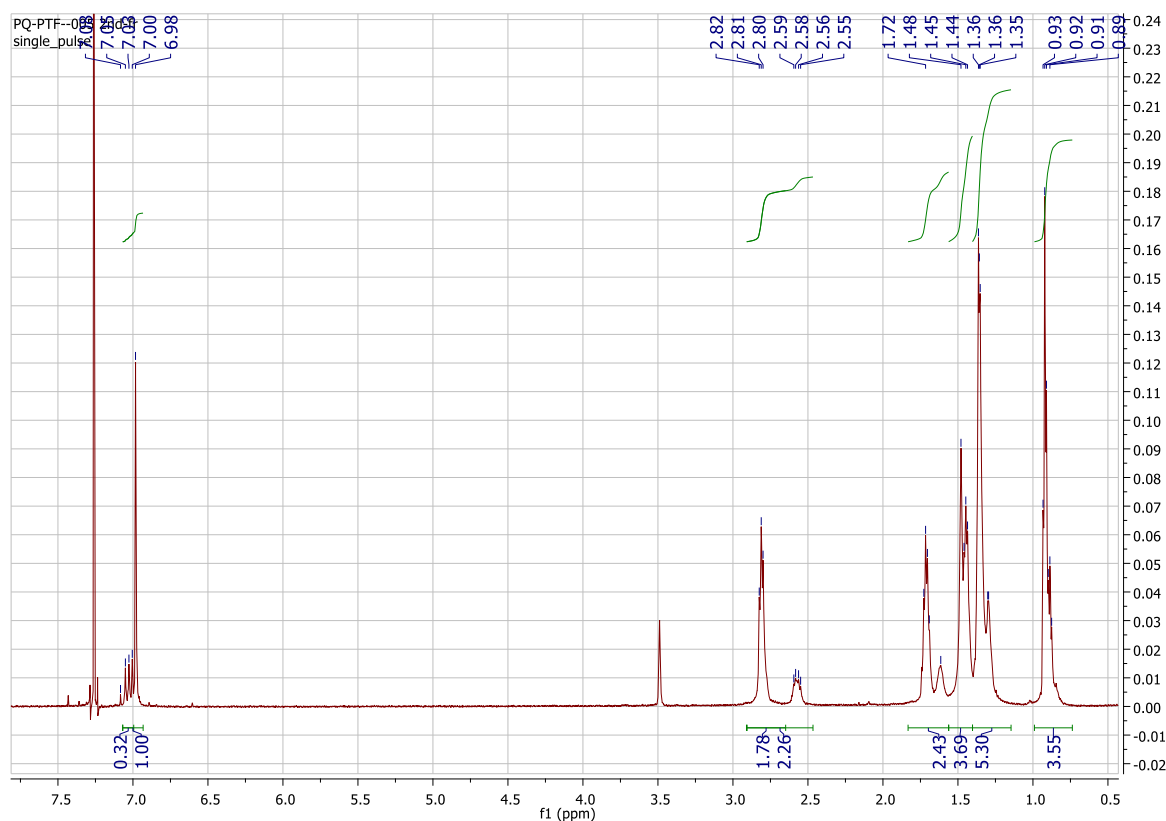


Figura 11. ^1H -NMR del composto P3HT-005 (seconda frazione).

2.5.2 Poli(3-esiltiofene) PTF-006A (Metodo ossidativo con FeCl_3).

Il metodo utilizzato ha seguito una procedura di letteratura. [5] 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 cloruro di cobalto, CoCl_2 (154 mg, 1.19 mmol, 0.1 eq) è stato aggiunto al pallone di reazione. Successivamente il cloroformio anidro è stato introdotto come solvente nel pallone di reazione (20 ml) e nell'imbuto gocciolatore (30 ml). Nell'imbuto gocciolatore è stato introdotto FeCl_3 (5.81 g, 35.8 mmol, 3 eq) e infine è stata aggiunta una seconda porzione di cloroformio (20 ml), per lavare i residui di FeCl_3 che si sono depositati sulla parete del gocciolatore in alto.

Sono stati aggiunti ulteriori 100 ml di Cloroformio nel pallone e il 3-esiltiofene (2g, 2.137 ml, 23.8 mmol, 1 eq.) tramite il rubinetto Schlenk, con una siringa.

La sospensione di FeCl_3 è stata fatta gocciolare lentamente nel pallone. Prima di ogni aggiunta di FeCl_3 , il materiale solido che si deposita 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 (250 ml) 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 500 ml ed è stata mantenuta in agitazione in 50 ml di una soluzione di idrazina idrato (10ml) in metanolo (180 ml) 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} : 446 nm, $\log \epsilon$: 3.82; ϵ : $6.607 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ 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), 1.72 (m, 2H), 1.45, (m, 2H), 1.36 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

SEC (35°C , THF): M_n = 60.867 Da; M_w = 338.963 Da; PDI = 5.6.

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 una moderata 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 del 76%, comunque maggiore di quella presentata nell'articolo di riferimento (70%),[5] anche se leggermente inferiore a quella ottenuta per i campioni ottenuti in assenza di cloruro di cobalto (ad es. PTF-001, PTF-004 e PTF-005). Inoltre, l'assenza di picchi nella zona a 2.38-2.18 ppm, consente di affermare che non esistono pressoché ramificazioni del polimero. [16-18]



Figura 12. ^1H -NMR del composto P3HT-006A.

2.5.3 Reazione generale per Poli(3-esiltiofene) regioeregolare (Metodo GRIM).

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

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

Dopo pochi minuti, è stato introdotto il catalizzatore $\text{Ni}(\text{iPr})(\text{acac})_2$, come soluzione 5 mmol/L in THF, in quantità opportuna: 0.34 ml (0.5%) o 0.69 ml (1%). L'aggiunta è rapida, affinché ogni molecola di catalizzatore faccia partire la polimerizzazione nello stesso momento, a garanzia di una polidispersità controllata e molto bassa. La soluzione, da debolmente gialla, è diventata quasi immediatamente arancione in tempi rapidi e poi rosso scuro e il polimero si separa per precipitazione dopo solo 3-6 minuti. Dopo circa 30 minuti il polimero è già precipitato in notevole quantità e la reazione è stata fermata introducendo 2 ml di HCl 5 M. Il polimero è stato precipitato definitivamente versando la soluzione in metanolo. Il solido è stato filtrato su imbuto Hirsch ed è stato ottenuto il polimero grezzo che è stato ridisciolti in una minima quantità di 1,2-diclorobenzene e riprecipitato in metanolo. Dopo filtrazione su imbuto Hirsch si lava con etere di petrolio.

L'¹H-NMR ha confermato l'ottenimento di una struttura estremamente regolare, come desiderato.

Dati di caratterizzazione del prodotto VI-004:

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

¹H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), (50°C) δ ppm: 6.98 (s, 1H), 2.82 (t, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.36-1.21 (m, 4H), 0.92 (t, 3H).

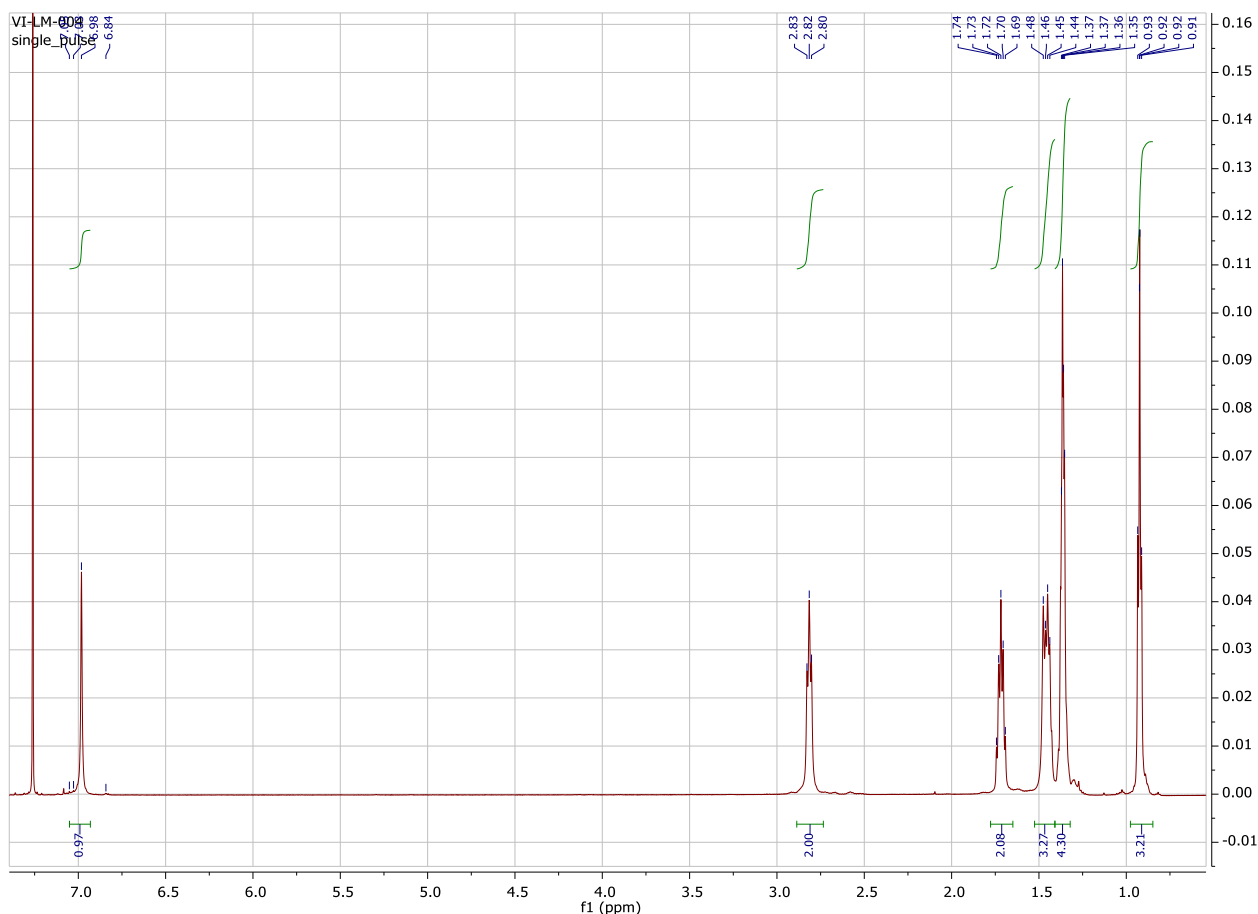


Figura 13. ¹H-NMR del composto VI-004.

2.5.4 Poli(N,N-difenil(4-metilnilina)) PTAA-008 (Metodo Buchwald-Hartwig).

Un vial e un reattore da 100 ml, contenete un'ancoretta magnetica sono stati scaldati in stufa a 175°C per una notte e sono stati condizionati fluendo argon per 10-15 min. I reagenti sono stati introdotti rapidamente nel reattore: t-BuOK (2.693 g, 24 mmol, 4 eq.), 4,4'-dibromobifenile (1.874 g, 6 mmol, 1 eq.), (IPr)Pd(allyl)Cl (69.8 mg, 0.12 mmol, 0.02 eq.), 4-metilnilina (644 mg, 6 mmol, 1 eq.).

E' stato aggiunto toluene anidro (36 ml) e il reattore è stato lasciato sotto flusso di argon. Nel vial sono stati introdotti il 4-bromoanisolo (62.6 µl) e 10 ml di toluene anidro, ottenendo una concentrazione di 4-bromoanisolo pari a 50 mmol/L. La soluzione di 4-bromoanisolo è stata aggiunta al reattore (0.72 ml), 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 stata 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, 2-butanone e diclorometano. L'estratto in diclorometano è stato evaporato, ottenendo una polvere giallo-verde (resa: 43%).

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} : 373 nm, $\log \epsilon$: 4.22; ϵ : $16.596 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

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

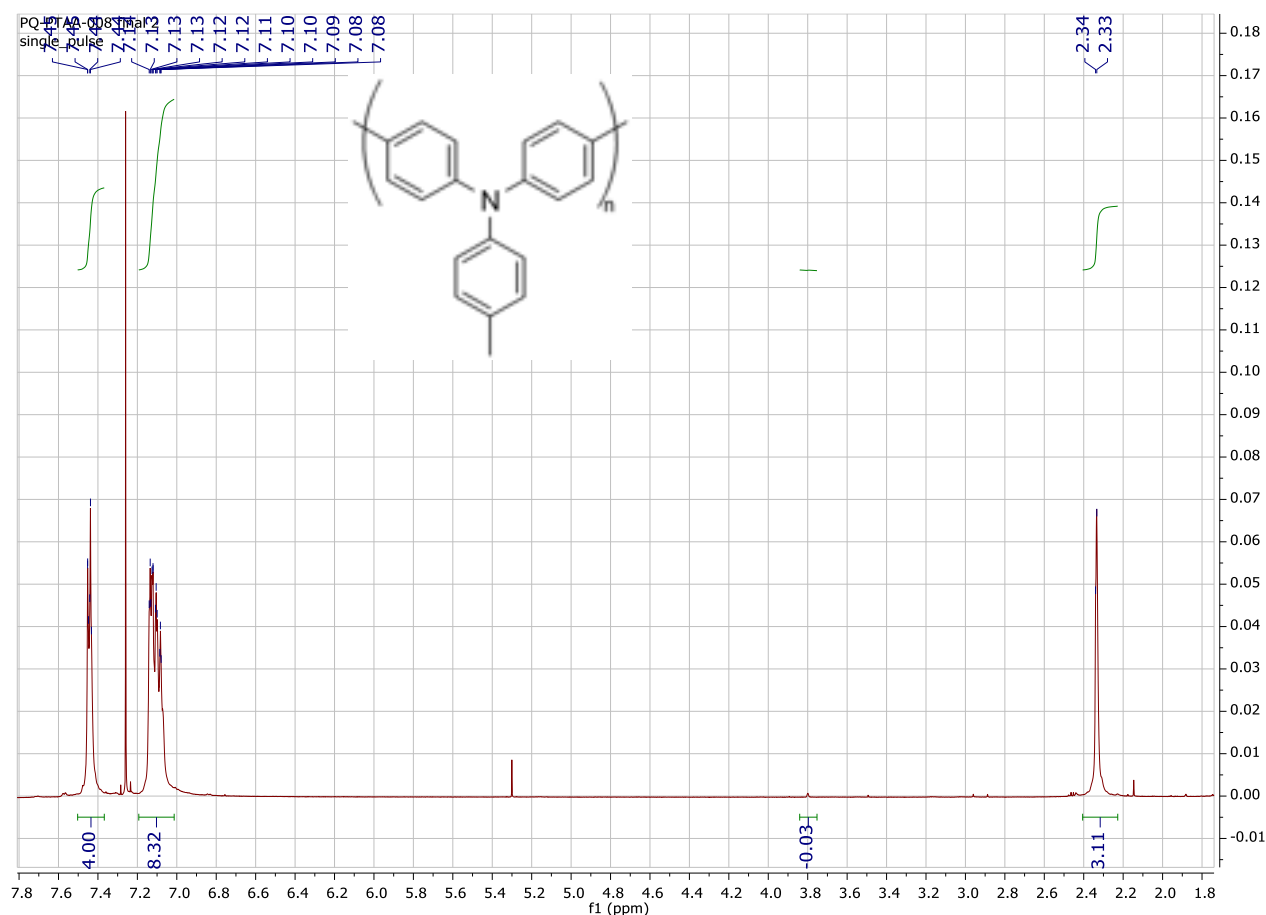


Figura 14. $^1\text{H-NMR}$ del composto PTAA-008.

2.5.5 Poli(N,N-difenil(4-metossianilina)) PTAA-009 (Metodo Buchwald-Hartwig).

Un vial e un reattore da 100 ml, contenete un'ancoretta magnetica sono stati scaldati in stufa a 175°C per una notte e sono stati condizionati flussando argon per 10-15 min. I reagenti sono stati introdotti rapidamente nel reattore: t-BuOK (2.693 g, 24 mmol, 4 eq.), 4,4'-dibromobifenile (1.874 g, 6 mmol, 1 eq.), (IPr)Pd(allyl)Cl (69.8 mg, 0.12 mmol, 0.02 eq.), 4-metossianilina (739 mg, 6 mmol, 1 eq.).

E' stato aggiunto toluene anidro (36 ml) e il reattore è stato lasciato sotto flusso di argon. Nel vial sono stati introdotti il 4-bromoanisolo (62.6 μl) e 10 ml di toluene anidro, ottenendo una concentrazione di 4-bromoanisolo pari a 50 mmol/L. La soluzione di 4-bromoanisolo è stata aggiunta al reattore (0.36 ml), fornendo una concentrazione di 4-bromoanisolo pari a 0.3% rispetto ai reattivi limitanti. La soluzione è stata rapidamente portata a 105°C e lasciata reagire per 22 h. La reazione cambia immediatamente colore, diventando arancione e dopo 30 min si separa un materiale nero sul bordo del reattore. Al termine è stata ottenuta una sospensione che è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente. La sospensione è stata versata in 250 ml di metanolo, lasciata agitare per 1 h. Si separa un solido verde che è stato filtrato. Il residuo solido è stato estratto mediante Soxhlet per 24 h con: metanolo, etere di petrolio, 2-butanone e diclorometano. L'estratto in diclorometano è stato evaporato, ottenendo una polvere verde (resa: 21%).

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} : 377 nm, log ϵ : 4.31; ϵ : 20.417 M⁻¹ cm⁻¹.

¹H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), δ ppm: 7.44 (m, 4H), 7.11 (m, 4H), 6.87 (m, 4H), 2.33 (s, 3H).

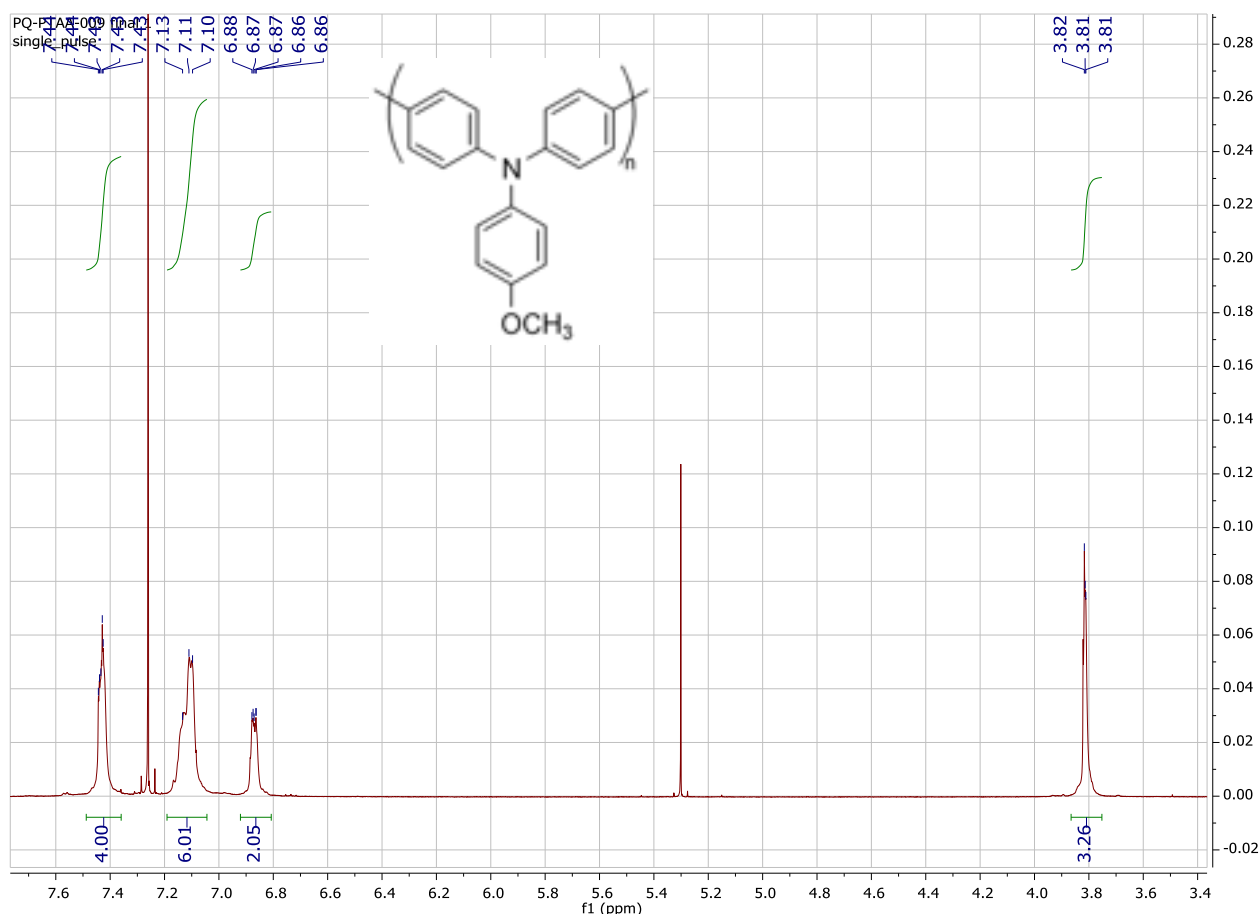


Figura 15. ¹H-NMR del composto PTAA-009.

2.5.6 Poli(N,N-difenil(2,4-dimetilanilina)) PTAA-012 (Metodo Buchwald-Hartwig).

Un vial e un reattore da 100 ml, contenete un'ancoretta magnetica sono stati scaldati in stufa a 175°C per una notte e sono stati condizionati flussando argon per 10-15 min. I reagenti sono stati introdotti rapidamente nel reattore: t-BuOK (2.693 g, 24 mmol, 4 eq.), 4,4'-dibromobifenile (1.874 g, 6 mmol, 1 eq.), (IPr)Pd(allyl)Cl (69.8 mg, 0.12 mmol, 0.02 eq.), 2,4-dimetilanilina (727 mg, 6 mmol, 1 eq.).

E' stato aggiunto toluene anidro (36 ml) e il reattore è stato lasciato sotto flusso di argon. Nel vial sono stati introdotti il 4-bromoanisolo (62.6 μ l) e 10 ml di toluene anidro, ottenendo una concentrazione di 4-bromoanisolo pari a 50 mmol/L. La soluzione di 4-bromoanisolo è stata aggiunta al reattore (0.18 ml), fornendo una concentrazione di 4-bromoanisolo pari a 0.15% rispetto ai reattivi limitanti. La soluzione è stata rapidamente portata a 105°C e lasciata reagire per 22 h. La reazione cambia immediatamente colore, diventando arancione e dopo 30 min si separa un materiale nero sul bordo del reattore. Al termine è stata ottenuta una sospensione che è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente. La sospensione è stata versata in 250 ml di metanolo, lasciata agitare per 1 h. Si separa un solido verde che è stato filtrato. Il residuo solido è stato estratto mediante Soxhlet per 24 h con: metanolo, etere di petrolio, 2-butanone e diclorometano. L'estratto in diclorometano è stato evaporato, ottenendo una polvere verde (resa 89%).

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} : 379 nm, log ϵ : 4.30; ϵ : 19.952 M⁻¹ cm⁻¹.

¹H-NMR 600 MHz, (CDCl₃), δ ppm: 7.41 (d, 4H), 7.08 (d, 2H), 7.02 (m, 5H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H).

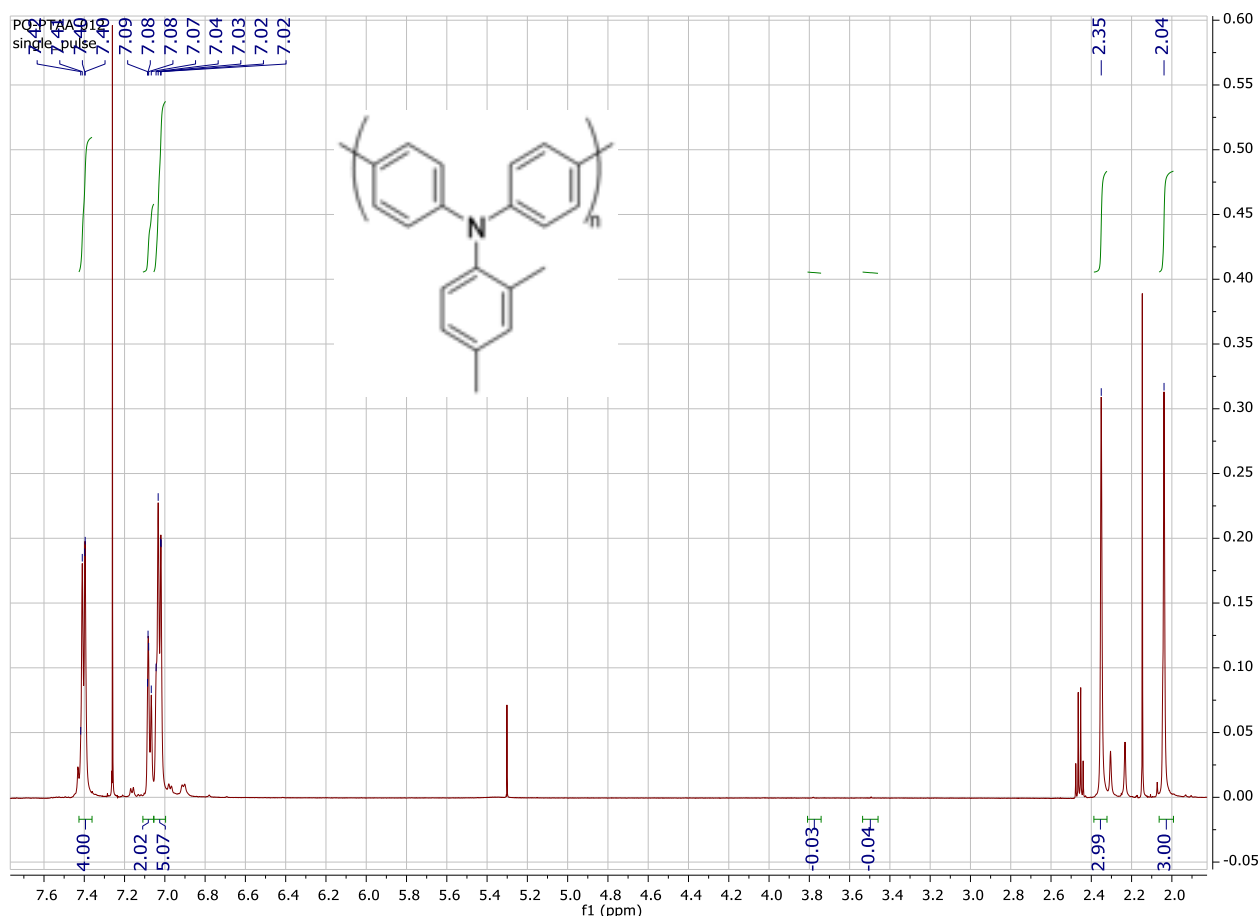


Figura 16. ¹H-NMR del composto PTAA-012.

2.5.7 Poli(N,N-difenil(2,4-dimetilanilina)) PTAA-013 (Metodo Buchwald-Hartwig).

Un vial e un reattore da 100 ml, contenete un'ancoretta magnetica sono stati scaldati in stufa a 175°C per una notte e sono stati condizionati fluendo argon per 10-15 min. I reagenti sono stati introdotti rapidamente nel reattore: t-BuOK (2.693 g, 24 mmol, 4 eq.), 4,4'-dibromobifenile (1.874 g, 6 mmol, 1 eq.), (IPr)Pd(allyl)Cl (69.8 mg, 0.12 mmol, 0.02 eq.), 2,4-dimetilanilina (727 mg, 6 mmol, 1 eq.).

E' stato aggiunto toluene anidro (36 ml) e il reattore è stato lasciato sotto flusso di argon. Nel vial sono stati introdotti il 4-bromoanisolo (62.6 μ l) e 10 ml di toluene anidro, ottenendo una concentrazione finale di 4-bromoanisolo pari a 50 mmol/L. La soluzione di 4-bromoanisolo è stata aggiunta al reattore (0.18 ml), fornendo una concentrazione di 4-bromoanisolo pari a 0.15% rispetto ai reattivi limitanti. La soluzione è stata rapidamente portata a 105°C e lasciata reagire per 22 h. La reazione cambia immediatamente colore, diventando arancione e dopo 30 min si separa un materiale nero sul bordo del reattore. Al termine è stata ottenuta una sospensione che è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente. La sospensione è stata versata in 250 ml di metanolo, lasciata agitare per 1 h. Si separa un solido verde che è stato filtrato. Il residuo solido è stato estratto mediante Soxhlet per 24 h con: metanolo, etere di petrolio, 2-butanone e diclorometano. L'estratto in diclorometano è stato evaporato, ottenendo una polvere verde scura (resa 52%).

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} : 380 nm, $\log \epsilon$: 4.34; ϵ : $21.877 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ 600 MHz, (CDCl_3), δ ppm: 7.40 (d, 4H), 7.08-7.02 (d, 7H), 2.35 (s, 3H), 2.04 (s, 3H).

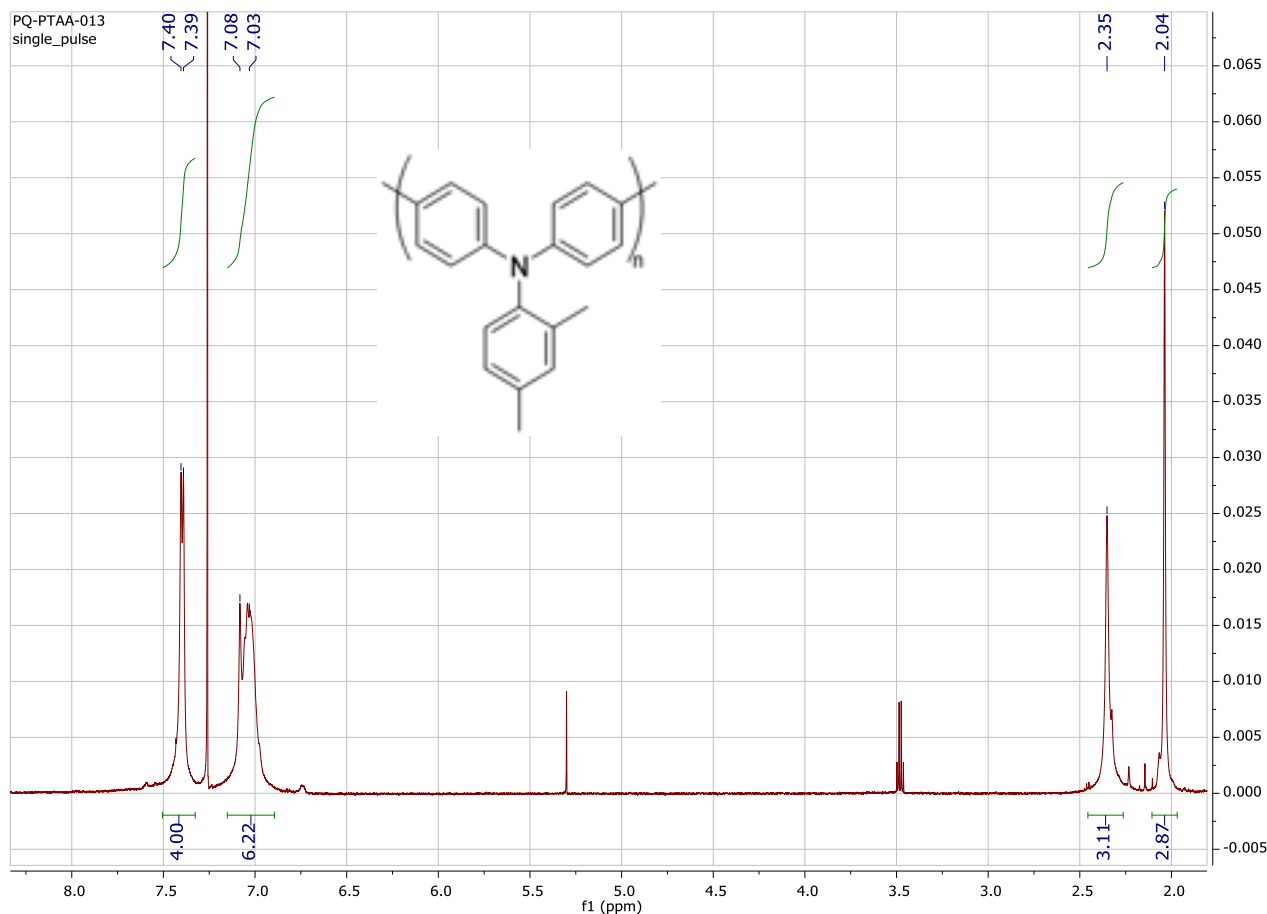


Figura 17. $^1\text{H-NMR}$ del composto PTAA-013.

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 $10^6 \text{ \AA}$ 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: $0.45 \text{ }\mu\text{m}$).

3 Conclusioni

Sono stati preparati 7 differenti campioni di polimeri conduttivi appartenenti alle classi dei politiofeni (3 campioni) e delle politriarilammine (4 campioni). Lo studio della sintesi dei politiofeni è stato rivolto all'aumento del peso molecolare mantenendo in generale elevato il livello di regioregolarità, in base a quanto permesso dai metodi di sintesi utilizzati.

Per i polimeri ottenuti con il metodo ossidativo, sono stati ottenuti una regioregolarità del 76% e un peso molecolare di 338 kDa, superiore a quanto ottenuto nel primo anno, con il metodo sintetico non modificato. Tale polimero si presenta come un valido candidato a superare i valori di PCE ottenuti finora con polimeri a moderata regioregolarità.

Un altro politiofene è stato preparato con il metodo GRIM e possiede una regioregolarità del 100%. Esso non è sufficientemente solubile nei più comuni solventi organici ma solo in solventi aromatici. Questa caratteristica indica che il suo peso molecolare è molto elevato. Le condizioni di sintesi sono state messe a punto per essere riproducibili. La misurazione del peso molecolare, attualmente in corso, richiede metodi che sono disponibili solo in laboratori altamente specializzati. La disponibilità di questi valori di peso molecolare consentirà di confermare la riproducibilità del metodo di sintesi.

Sono state preparate 4 diverse politriarilammine, utilizzando un linker bifenilico e tre diverse aniline. La 2,4-dimetilanilina ha prodotto i polimeri a maggiore peso molecolare che hanno rivelato anche i migliori valori di PCE. Due politriarilammine sono state preparate con la 2,4-dimetilanilina, ottenendo polimeri a differente peso molecolare.

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

Le prove di efficienza fotovoltaica sui poli(3-esiltiofeni) hanno riguardato per lo più l'ottimizzazione delle condizioni per il polimero PTF-001 preparato nell'anno precedentemente. E' stato ottimizzato lo spessore dello strato polimerico attivo, ottenendo aumenti di PCE fino a raggiungere l'optimum del 17.3% durante prove di MPP (Maximum Power Point tracking).

Le prove fotovoltaiche sulle politriarilammine hanno evidenziato la maggiore attività della politriarilammina basata sulla 2,4-dimetilanilina a minore peso molecolare ottenendo un valore medio di circa 12% con un valore di punta di 13.5%. Dalle prove preliminari sulla seconda politriarilammina basata sulla 2,4-dimetilanilina a maggiore peso molecolare, sembra evidente che l'aumento del peso molecolare favorisca un miglioramento delle prestazioni fotovoltaiche.

4 Riferimenti bibliografici

1. Quagliotto, P.; Fin, A., Advances in Synthetic Methods for the Preparation of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT). *Lett. Org. Chem.* 2018, 15 (11).
2. Madec, M.-B.; Morrison, J. J.; Sanchez-Romaguera, V.; Turner, M. L.; Yeates, S. G., Organic field effect transistors from ambient solution processed poly(triarylamine)-insulator blends. *J. Mater. Chem.* 2009, 19 (37), 6750-6755.
3. Zhou, W.; Wen, Z.; Gao, P., Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* 2018, 8 (9), 1702512.
4. Nia, N. Y.; Matteocci, F.; Cina, L.; Di Carlo, A., High-Efficiency Perovskite Solar Cell Based on Poly(3-Hexylthiophene): Influence of Molecular Weight and Mesoscopic Scaffold Layer. *ChemSusChem* 2017, 10 (19), 3854-3860.
5. Sivaraman, P.; Mishra, S. P.; Bhattacharrya, A. R.; Thakur, A.; Shashidhara, K.; Samui, A. B., Effect of regioregularity on specific capacitance of poly(3-hexylthiophene). *Electrochimica Acta* 2012, 69, 134-138.
6. Leclerc, M.; Martinez Diaz, F.; Wegner, G., Structural analysis of poly(3-alkylthiophenes). *Makromol. Chem.* 1989, 190 (12), 3105-16.
7. Amou, S.; Haba, O.; Shirato, K.; Hayakawa, T.; Ueda, M.; Takeuchi, K.; Asai, M., Head-to-tail regioregularity of poly(3-hexylthiophene) in oxidative coupling polymerization with FeCl₃. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 1999, 37 (13), 1943-1948.
8. Pratt, C. M.; Foot, P. J. S.; Davis, R., Effects of CoCl₂, and other additives on the oxidative chemical synthesis and properties of poly(3-hexylthiophene). *Polym. Polym. Compos.* 2016, 24 (3), 185-190.
9. Shi, X.; Sui, A.; Wang, Y.; Li, Y.; Geng, Y.; Wang, F., Controlled synthesis of high molecular weight poly(3-hexylthiophene)s via Kumada catalyst transfer polycondensation with Ni(IPr)(acac)₂ as the catalyst. *Chem Commun (Camb)* 2015, 51 (11), 2138-40.
10. Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D., A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using Grignard metathesis. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 1999, 11 (3), 250-253.
11. Zhan, C.; Cheng, Z.; Zheng, J.; Zhang, W.; Xi, Y.; Qin, J., Synthesis and fluorescence of polymeric triphenylamine obtained by oxidative-coupling polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 85 (13), 2718-2724.
12. McCulloch, I.; Heeney, M., Polytriarylamine semiconductors. *Mater. Matters (Milwaukee, WI, U. S.)* 2009, 4 (3), 70-71.
13. Thelakkat, M.; Hagen, J.; Haarer, D.; Schmidt, H. W., Poly(triarylamine)s - synthesis and application in electroluminescent devices and photovoltaics. *Synth. Met.* 1999, 102 (1-3), 1125-1128.
14. Chen, C.; Cheng, M.; Liu, P.; Gao, J.; Kloo, L.; Sun, L., Application of benzodithiophene based A-D-A structured materials in efficient perovskite solar cells and organic solar cells. *Nano Energy* 2016, 23, 40-49.
15. Yaghoobi Nia, N.; Zendejdel, M.; Cinà, L.; Matteocci, F.; Di Carlo, A., A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: a full out of glove box procedure. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6 (2), 659-671.
16. Rudenko, A. E.; Thompson, B. C., Optimization of direct arylation polymerization (DAP) through the identification and control of defects in polymer structure. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2015, 53 (2), 135-147.
17. Rudenko, A. E.; Wiley, C. A.; Tannaci, J. F.; Thompson, B. C., Optimization of direct arylation polymerization conditions for the synthesis of poly(3-hexylthiophene). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2013, 51 (12), 2660-2668.

18. Okamoto, K.; Housekeeper, J. B.; Michael, F. E.; Luscombe, C. K., Thiophene based hyperbranched polymers with tunable branching using direct arylation methods. *Polymer Chemistry* 2013, 4 (12), 3499-3506.

5 Abbreviazioni ed acronimi

3HT	3-esiltiofene
DArP	Direct Arylation Polymerization (Polimerizzazione per Arilazione Diretta)
GRIM	GRignard Metathesis (Reazione di Metatesi di reattivi di Grignard)
M _n	Peso molecolare media in numero
M _w	Peso molecolare media in peso
NHC	N-Heterocyclic Carbene (Carbene N-Eterociclico)
P3HT	poli(3-esiltiofene)
PCE	Power Conversion Efficiency
PTAA	Politriarilammina
SEC	Size Exclusion Chromatography

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 170 articoli scientifici su riviste internazionali recensite ISI, 2 brevetti, e due monografie. Nel 2011 ha ricevuto il premio Ravani-Pellati dall'Accademia delle Scienze di Torino, come riconoscimento del suo contributo scientifico nel settore dei coloranti funzionali.

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

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

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

Ha pubblicato 78 articoli su riviste internazionali recensite ISI.