



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

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

C. Barolo, P. Quagliotto, G. Viscardi



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

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza"

Work package 1: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività: LA1.9 Materiali innovativi: Ottimizzazione sintetica dei polimeri selezionati da utilizzare come HMT in celle solari a base di perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package 1: Paola Delli Veneri, ENEA

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

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Gabriella Rametta

Responsabile scientifico Prof. Guido Viscardi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 SINTESI DEGLI INTERMEDI E DEI POLIMERI	6
2.1 SINTESI DEGLI INTERMEDI E DEI POLIMERI DURANTE IL TERZO ANNO DI PROGETTO.....	7
2.2 SINTESI DI POLIMERI DELLA SERIE 1	9
2.3 SINTESI DI UN DOPANTE ORGANICO: EH44OX.....	10
3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA E CHIMICO-FISICA	11
3.1 POLIMERI DONATORE-ACCETTORE.....	12
3.1.1 Spettroscopia UV.....	12
3.1.2 Fluorescenza	13
3.1.3 Efficienza quantica.....	15
3.1.4 Analisi termica	15
3.1.5 Analisi di Voltammetria Ciclica	17
3.1.6 Peso Molecolare.....	18
3.2 NUOVO POLIMERO TRIARILAMMINICO DELLA SERIE 1	18
3.3 POLIMERI 9 E 10c	20
4 PROCEDURE SPERIMENTALI	20
4.1 MATERIALI E METODI.	20
4.2 SINTESI.....	21
4.2.1 10-esil-10H-fenotiazina.....	21
4.2.2 Composto 5 (3,7-dibromo-10-hesil-10H-fenotiazina).	22
4.2.3 Composto 6 (10-esil-3,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-10H-fenotiazina).	23
4.2.4 Polimero 1a: Reazione generale di polimerizzazione.....	24
4.2.5 Polimero 1g.....	25
4.2.6 Polimero 9.....	26
4.2.7 Polimero 10c.	27
4.2.8 Ossidazione del EH44.[11-13].	28
5 CONCLUSIONI.....	28
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.	29
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30

Sommario

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

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

Durante il primo e secondo anno di progetto l'attività dell'unità di ricerca dell'Università di Torino è stata focalizzata sull'ottenimento di polimeri contenenti la fenotiazina, di tipo triarilamminico nel primo anno e di tipo donatore accettore (D-A) nel secondo. Tali polimeri sono sostanzialmente trasparenti e quindi sono stati utilizzati in celle di tipo p-i-n i primi e n-i-p i secondi, nonché in celle di tipo tandem.

La linea di attività prevista per l'ultimo anno di progetto ha avuto l'obiettivo di completare la caratterizzazione dei polimeri di tipo donatore-accettore (D-A) ottenuti in precedenza. La caratterizzazione termica dei polimeri ha evidenziato un'ottima stabilità termica, livelli energetici adeguati alle perovskiti usate nelle celle solari e assorbimento nel visibile con limite da 510 a 620 nm. Nell'anno 2021 la caratterizzazione è stata completata con la determinazione dei pesi molecolari, misure di spettroscopia UV-Visibile, di fluorescenza e conseguente determinazione del band gap e misure di calorimetria a scansione differenziale (DSC) che ha consentito di ottenere la temperatura di transizione vetrosa.

Dal punto di vista sintetico è stato preparato un ulteriore termine della serie di polimeri preparati durante il primo anno di progetto, per completare la serie e consentirne un migliore confronto con i polimeri del progetto precedente. Infine, sono stati preparati polimeri a base triarilamminica alternando gruppi donatori ed accettori, cercando di modularne le proprietà rispetto ai polimeri ottenuti nei primi due anni.

I polimeri ottenuti sono stati forniti all'unità operativa di Roma Tor Vergata per la realizzazione dei dispositivi fotovoltaici.

1 Introduzione

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

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

Durante gli ultimi anni, il gruppo di ricerca Materiali Organici Funzionali dell'Università di Torino coordinato dal Prof. Guido Viscardi, 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 terzo anno del presente progetto di ricerca.

Nell'ambito dei due anni precedenti di progetto, sono stati sviluppati polimeri conduttivi 1) a base triarilamminica contenenti un linker fenotiazinico, e 2) di tipo donatore-accettore alternando un gruppo fenotiazinico donatore con accettori basati sul benzotriazolo e benzotiadiazolo. I polimeri del primo tipo hanno proprietà di trasparenza e trasporto delle lacune che possono trovare utilizzo in celle a perovskite sia di tipo ordinario che inverso, mentre quelli del secondo tipo sono tendenzialmente più indicati per celle solari di tipo ordinario.

La tipica politriarilammina commerciale (PTAA), considerata lo standard di riferimento (efficienza > 22%) è uno dei materiali più utilizzati tra i trasportatori di lacune (Hole Transporting Materials, HTM). [2] Al tempo stesso, è desiderabile avere atomi di zolfo negli HTM, poiché essi consentono una migliore interazione con la perovskite e, in genere, migliori performances. [3, 4] Sulla base di queste premesse, si è deciso di continuare l'attività di preparazione di polimeri conduttivi, sempre basati sulla fenotiazina.

E' stato dimostrato che l'alternanza di gruppi donatori ed accettori crea una polarizzazione interna locale dell'HTM che favorisce la conducibilità ed il trasporto delle cariche. Talvolta si osserva questo miglioramento delle proprietà di trasporto anche in condizioni in cui il polimero non è dopato; e attualmente questo è un fenomeno di enorme interesse, in quanto spesso l'assenza di doping migliora la stabilità nel tempo del device fotovoltaico. [5-8] Pertanto sono stati scelti il benzotriazolo e la fenotiazina come unità accettrice e donatrice, cercando di preparare polimeri in cui essi fossero alternati, formando un'unità triarilamminica interposta tra loro. Tale attività di ricerca ha riscontrato notevoli problematiche durante lo studio della sintesi dei monomeri e ha fatto prevedere tempi decisamente lunghi per lo sviluppo della serie di composti.

Pertanto, durante questo periodo sono stati preparati altri polimeri, contraddistinti dalle stesse caratteristiche basilari di trasparenza. E' stato preparato un ulteriore analogo delle triarilammine sintetizzate durante il primo anno, il cui livello energetico è stabilizzato dalla presenza di un secondo metile nel gruppo fenilico dell'anilina di partenza. Sono stati preparati altresì 1) l'omopolimero della fenotiazina e 2) un polimero della fenotiazina con una triarilammina. Le caratteristiche dei polimeri ottenuti hanno consentito di fare alcuni paragoni con le serie precedentemente preparate, in particolare con i polimeri prodotti a partire da fenotiazina e aniline variamente sostituite.

I polimeri finali, opportunamente caratterizzati sono stati forniti al gruppo di ricerca dell'Università di Tor Vergata.

2 Sintesi degli intermedi e dei polimeri

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

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

Le strutture preparate durante il primo anno sono presentate in Fig. 1.

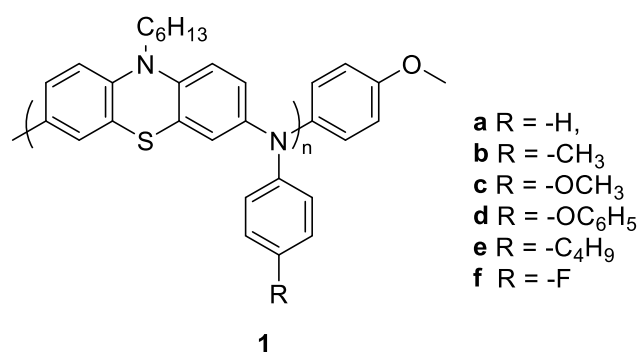


Figura 1. Strutture dei polimeri 1, preparati durante il primo anno.

Durante il secondo anno di progetto, sono stati preparati polimeri di tipo donatore-accettore (D-A) aventi due componenti ripetitive: un nucleo N-esilfenotiazinico donatore e un accettore di tipo benzotriazolico o benzotiadiazolico, anche separati da esiltiofeni (**2a-2b** e **3a-3b**, Fig. 2). I gruppi esiltiofenici modulano l'effetto accettore del benzotriazolo e del benzotiadiazolo e di conseguenza il livello energetico HOMO del polimero.

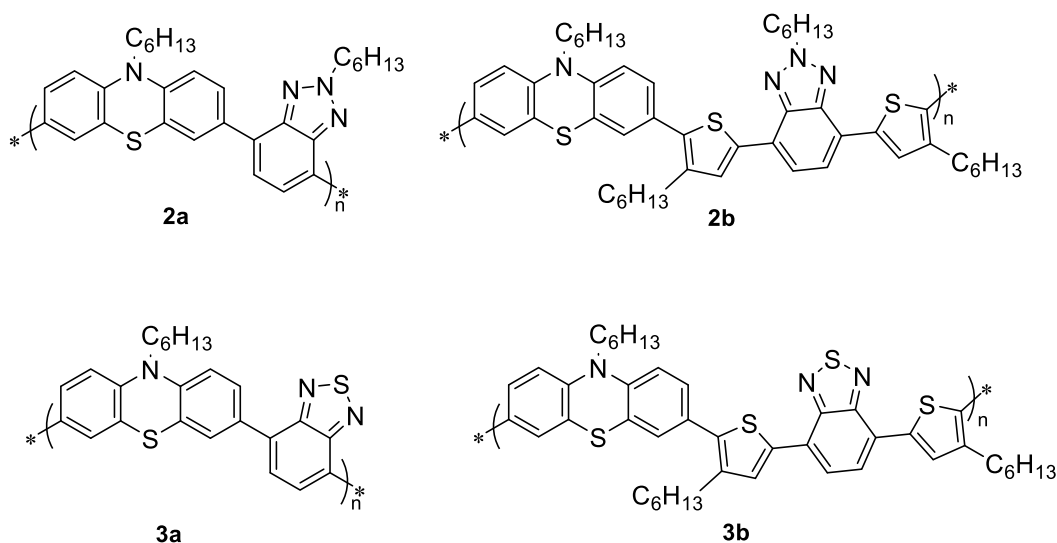


Figura 2. Strutture dei polimeri 2 e 3, sintetizzati durante il secondo anno.

Tutte le strutture dei polimeri sintetizzati in questi anni di progetto non presentano il problema della regioregolarità e quindi risultano meno complesse da studiare. Inoltre, sono stati utilizzati metodi che consentono di ottenere pesi molecolari ragionevolmente elevati (in particolare si veda il paragrafo 3.1.6). Uno degli obiettivi consiste nell'ottenere polimeri di adeguato peso molecolare al fine di proteggere dall'acqua (umidità) la perovskite nel device fotovoltaico. Pertanto, per i polimeri dotati di buona attività nel sistema fotovoltaico una possibile strada di innovazione per il futuro, sarebbe quella di incrementare il peso molecolare in quanto esso sembra essere in grado di migliorare la protezione della perovskite dall'acqua.

2.1 Sintesi degli intermedi e dei polimeri durante il terzo anno di progetto.

Nel terzo anno di progetto, sono state effettuate in primo luogo attività di tipo sintetico secondo lo schema di reazione riportato in figura 3. Sono stati preparati in quantità multigrammo gli intermedi **5** e **6**, la cui sintesi era già stata messa a punto in piccola scala nei primi due anni di progetto e che nel terzo anno di progetto sono stati convertiti in polimeri.

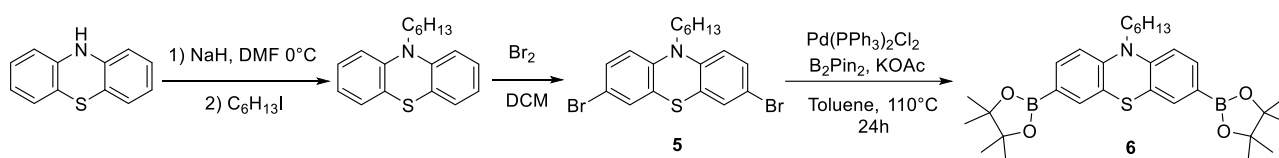


Figura 3. Preparazione degli intermedi fenotiazinici per la sintesi dei polimeri preparati durante il terzo anno.

Successivamente si è iniziato lo studio per la preparazione del polimero **4** riportato in Fig. 4. L'intenzione è quella di mettere a punto la metodica e di ottenere una famiglia di polimeri inserendo differenti gruppi sostituenti sull'anilina spaziatrice, possibilmente alternando un donatore ed un accettore.

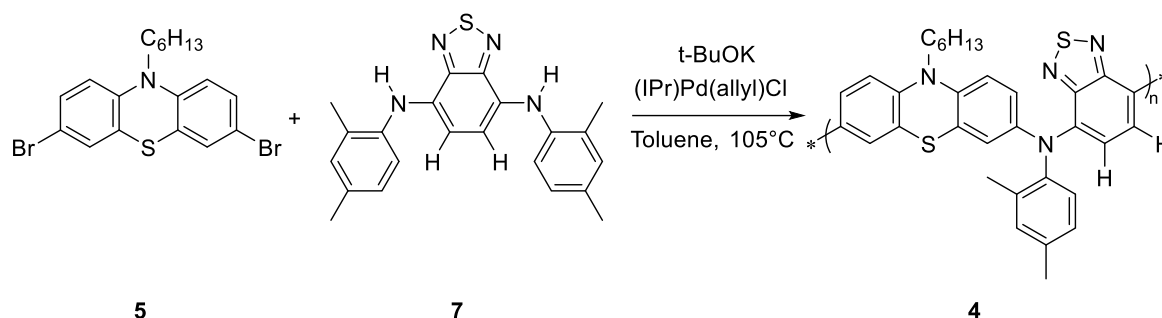


Figura 4. Proposta di sintesi per il polimero 4, oggetto del terzo anno di progetto.

E' stato preparato l'intermedio **7** (Fig. 5), adatto a reagire con l'intermedio **5**. Sono stati provati alcuni protocolli sintetici. Dapprima è stata applicata una reazione reperita in letteratura che coinvolge il 4,7-dibromobenzotiadiazolo e l'anilina.[9] E' stato ottenuto un prodotto principale che però non è stato possibile identificare in modo certo mediante caratterizzazione NMR e di spettrometria di massa. Dopo alcuni tentativi di modifica/ottimizzazione delle condizioni si è deciso di applicare lo stesso protocollo utilizzato per la polimerizzazione (si veda anche Fig. 3). Anche in questo caso la reazione fornisce un prodotto largamente maggioritario che è risultato non semplice da purificare e inoltre la caratterizzazione ha fornito risultati incerti.

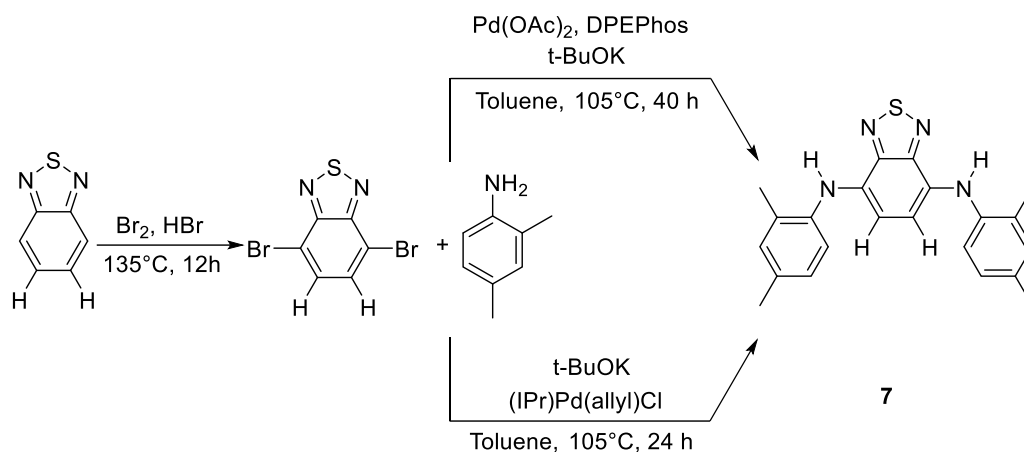


Figura 5. Tentativi di sintesi dell'intermedio 7.

E' stato pertanto deciso di preparare l'intermedio **8**, ossia quello in cui due aniline sono posizionate ai lati della fenotiazina, onde rivisitare il percorso di sintesi complessivo (Fig. 6). Sono stati applicati entrambi i protocolli qui evidenziati, senza successo. Un ulteriore protocollo di letteratura è stato applicato per provare a produrre l'intermedio di tipo **8**, senza tuttavia riuscire nell'intento.[10] A causa delle difficoltà emerse, la sintesi del polimero di tipo **4** è stata tralasciata a vantaggio di strutture simili e più facili da preparare.

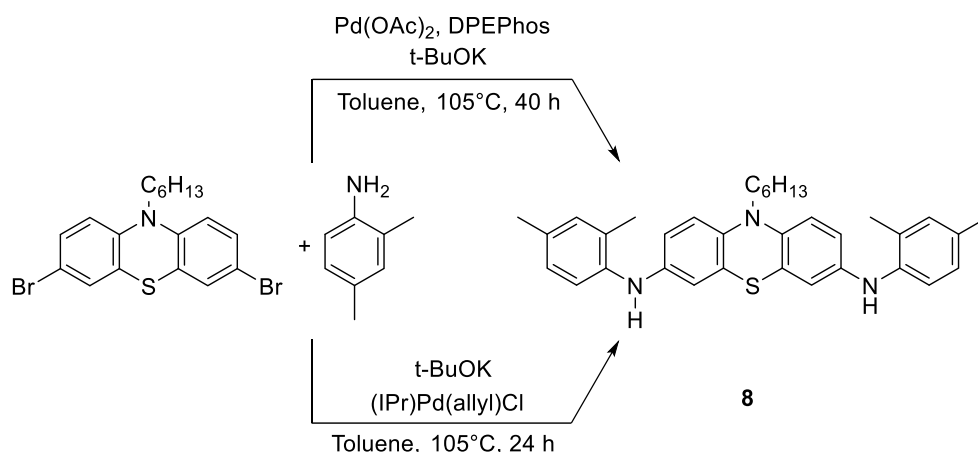


Figura 6. Proposta di sintesi del monomero 8.

Avendo incontrato maggiori difficoltà del previsto nella preparazione dei monomeri per ottenere il polimero **4** e altri derivati simili, è stata predisposta un'ulteriore strategia di sintesi al fine di superare i problemi incontrati per il polimero **4**. Basandosi sugli ottimi risultati ottenuti con le serie di polimeri **2** e **3**, si è individuato come possibile soluzione ai problemi di sintesi, una leggera modifica della struttura del polimero, inserendo tra la fenotiazina e l'azoto dell'anilina un gruppo fenilico, in modo da utilizzare la reazione di Suzuki per la polimerizzazione. In prima istanza si è pensato di cercare di ottenere l'omopolimero della fenotiazina **9** (Fig. 7), al fine di testare il metodo. Le condizioni di sintesi sono le medesime applicate per i polimeri delle serie **2** e **3**, prevedendo $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ come catalizzatore, Aliquat 336 come promotore, la base K_2CO_3 in toluene a refluxo. In questo metodo, prima di terminare la reazione sono stati aggiunti in sequenza prima l'acido fenilboronico e poi il bromobenzene, a distanza di circa due ore uno dall'altro, lasciando reagire per un'ulteriore ora dopo ogni aggiunta. In questo modo tutti i centri reattivi del polimero in crescita possono reagire secondo una reazione di "end-capping".

Successivamente, avendo immediata disponibilità dell'intermedio N,N-bis(4-bromofenil)-2,4,6-trimetilanilina per la preparazione del polimero **10c**, si è proceduto alla sua sintesi (Fig. 8), utilizzando le medesime condizioni messe a punto per il polimero **9**.

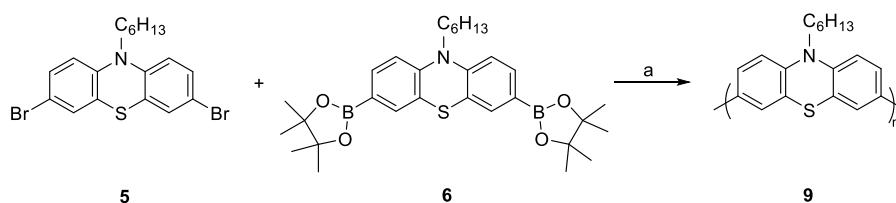


Figura 7. Sintesi del polimero 9, omopolimero della fenotiazina. Condizioni di reazione: a) Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, K₂CO₃, toluene, 110°C, 48h.

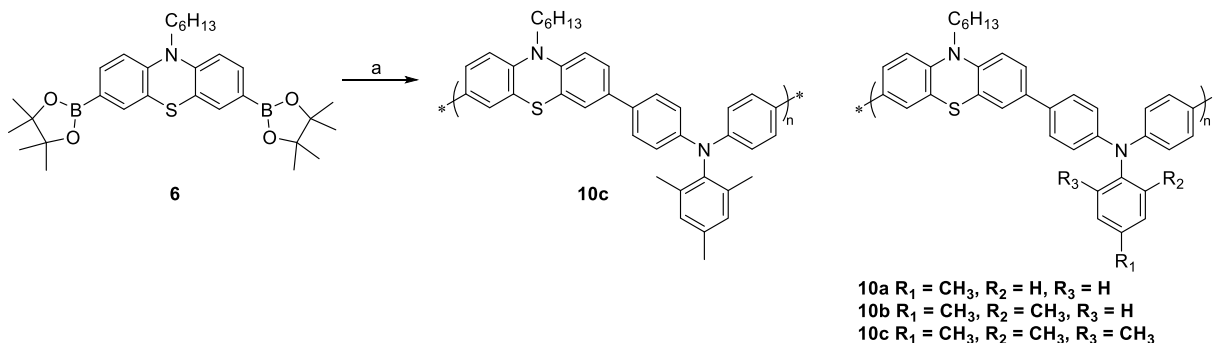


Figura 8. Proposta di sintesi dei polimeri 10. Condizioni di reazione: a) N,N-bis(4-bromofenil)-2,4,6-trimetilanilina, Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, K₂CO₃, toluene, 110°C, 48h.

2.2 Sintesi di polimeri della serie 1

Al fine di compensare le difficoltà incontrate, sono state predisposte altre attività di sintesi. In particolare, è stato preparato un ulteriore composto facente parte della serie di polimeri **1**, denominato **1g**, e contenente due metili nelle posizioni 2 e 4 dell'anilina di partenza (Fig. 9). Il metodo di sintesi è quello tradizionalmente usato per questi composti durante il primo anno, ossia la reazione di Buchwald-Hartwig con catalizzatore (IPr)Pd(allyl)Cl, tert-butoossido di potassio come base e toluene come solvente, a riflusso (105°C) per 24 h. Il polimero è stato ottenuto con buona resa dopo estrazione selettiva in Soxhlet con solventi di polarità differente.

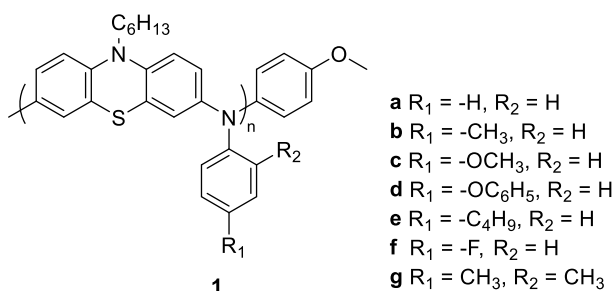


Figura 9. Nuovo polimero sintetizzato, 1g, onde estendere la serie di polimeri di tipo 1.

Si è cercato inoltre di ampliare ulteriormente la serie **1**, utilizzando la 2,4,6-trimetilanilina come reattivo onde ottenere un polimero analogo a **1g**, avente un terzo gruppo metilico nella posizione 6 del gruppo fenilico pendente (vedi Fig. 9 come riferimento). Da tale reazione è stato ottenuto un materiale che dopo estrazione con solventi ha dimostrato alla caratterizzazione strutturale di avere forti somiglianze con il prodotto atteso ma, all'atto pratico della caratterizzazione termica questo materiale non è risultato particolarmente stabile

(solo 138°C di temperatura alla perdita di peso del 5%, contro la temperatura di 362-380°C per gli altri componenti della serie **1**). La determinazione del peso molecolare ha evidenziato forti dubbi sulla natura polimerica del materiale che pertanto è stato accantonato, in attesa di ulteriori approfondimenti.

2.3 Sintesi di un dopante organico: EH44ox.

Le molecole e i polimeri utilizzati come trasportatori di buche necessitano di essere “dopati”, ossia è necessario aggiungere sostanze in grado di aumentare la conducibilità e la capacità di trasportare le buche (conosciuta come “mobilità delle buche” o “hole mobility”).[11] Sfortunatamente nella maggior parte dei casi, al miglioramento delle prestazioni spesso corrisponde una maggiore tendenza alla degradazione e alla perdita di stabilità dei dispositivi fotovoltaici. I tipici dopanti utilizzati sono costituiti da LiTFSI (litio bistrifluorosulfonilimmide) e t-BPy (tert-butilpiridina). Il vero e proprio “dopante” è il LiTFSI, che riesce ad ossidare l’HTM, mentre la t-BPy interagisce con l’HTM consentendo la formazione di film di migliore qualità. Il LiTFSI purtroppo è altamente igroscopico e la sua introduzione nel film di HTM deposto sulla perovskite tende ad attrarre umidità dall’esterno e farla percolare all’interno del film fino a raggiungere la perovskite, che viene completamente degradata dall’acqua in tempi brevi. La ricerca sta proponendo soluzioni differenti al problema. In primis, si riescono a migliorare i dispositivi, grazie ad una efficiente sigillatura del dispositivo stesso, che lo isola dall’ambiente esterno. D’altro canto, il problema può venire affrontato alla radice, cercando di sintetizzare materiali in grado di funzionare senza la necessità di essere dopati. Durante questi anni di progetto abbiamo già citato e discusso questa soluzione come particolarmente importante e gradita in quanto semplifica il dispositivo. Un terzo recente approccio, foriero di potenziali ottimi risultati consiste nel preparare la soluzione di HTM da deporre sulla perovskite introducendovi una molecola organica idrofobica già ossidata che consenta di aiutare il trasporto delle buche. Questo approccio è stato presentato da Schloemer et al. che hanno parzialmente ossidato un HTM, ora commercialmente distribuito e conosciuto come EH44 (**11**) (Fig. 10).[12, 13] Questa molecola è stata ossidata con AgTFSI (trifluorosulfonilimmide di argento) e opportunamente trattata, eliminando il precipitato di argento ed ottenendo un radicale catione, EH44ox (**12**).

La preparazione della molecola ossidata, un radicale catione, è stata oggetto di un primo studio volto a valutare la riproducibilità del procedimento di letteratura. Il materiale è stato riprodotto, ma la caratterizzazione risulta difficile, poiché la natura di radicale catione non consente l’utilizzo dell’NMR come tecnica di determinazione della struttura, in quanto lo spettro è allargato e complesso. L’applicazione del metodo di preparazione richiede la disponibilità di una centrifuga adeguata, necessaria ad eliminare completamente il precipitato di argento. La qualità del materiale è difficile da stimare in modo semplice e occorrerebbe preparare il materiale fresco e pronto all’utilizzo, misurando eventualmente la quantità di radicali mediante spettri ESR (Electron Spin Resonance). Sono state effettuate alcune misure di proprietà del materiale per replicare le caratterizzazioni di letteratura. I risultati sono ragionevolmente confortanti. Per ragioni legate alla riproducibilità del doping degli HTM e dei dispositivi ad essi correlati, sarebbe conveniente riprodurre EH44ox (**12**) nei tempi e nei modi coerenti con quanto riportato in letteratura e procedere alle relative caratterizzazioni ed utilizzo nei dispositivi.

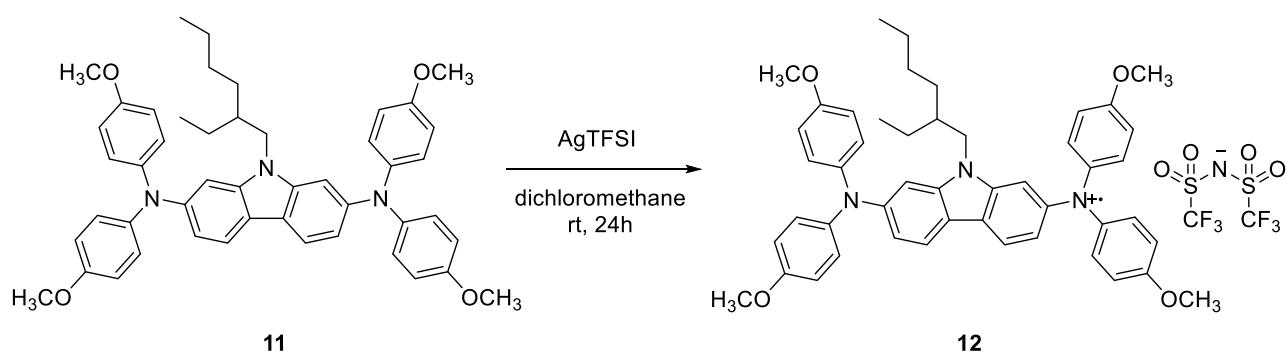


Figura 10. Sintesi del dopante EH44ox (16).

A testimoniare la produzione del radicale catione EH44ox, mediante spettroscopia UV è stato ottenuto uno spettro in cui la banda originaria di EH44 a 386 nm si riduce notevolmente e contemporaneamente si osserva la comparsa di una banda con due picchi tra 450 e 500 nm e un assorbimento largo che inizia attorno a 800 nm (Fig. 11).

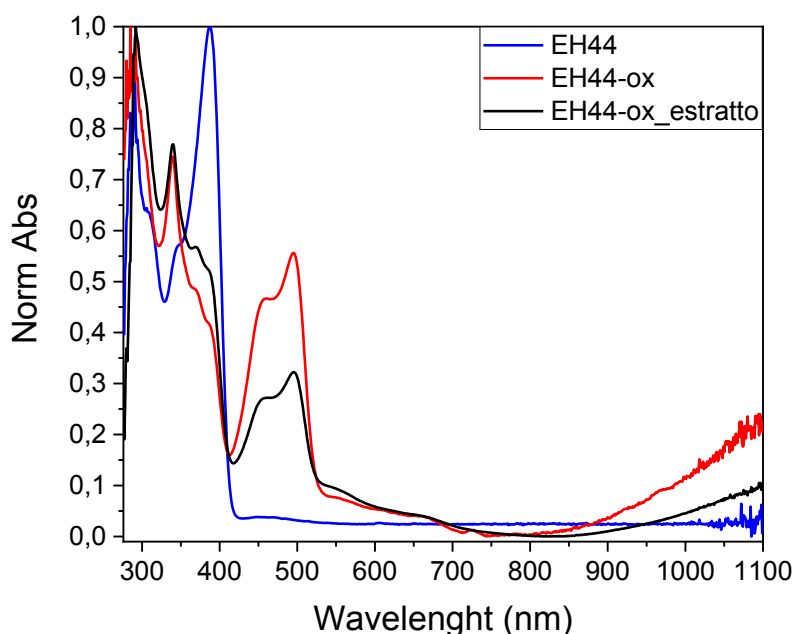


Figura 11. Spettri di EH44 (15) e EH44ox (16) a confronto.

3 Caratterizzazione spettroscopica e chimico-fisica

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

Al fine di fornire una discussione complessiva, in questa sezione compaiono alcune caratterizzazioni o discussioni già facenti parte della relazione del secondo anno di progetto. In tal modo la caratterizzazione complessiva risulta più completa e comprensibile.

Sono stati caratterizzati i polimeri donatore-accettore (Fig. 2) per i quali erano state precedentemente effettuate le caratterizzazioni spettroscopiche UV-Vis e analisi termica (TGA). Le caratterizzazioni che sono elemento di novità riguardano la determinazione dei pesi molecolari, la fluorescenza, la voltammetria ciclica e l'analisi termica DSC.

Sono stati successivamente caratterizzati i polimeri **1g** (che estende la serie **1**), **9** e **10c**.

3.1 Polimeri Donatore-Acettore.

Nei primi sei mesi del terzo anno sono state condotte le seguenti ulteriori caratterizzazioni: resa quantica di fluorescenza, voltammetria ciclica, analisi termica DSC. Si riportano in ogni caso le caratterizzazioni precedenti, al fine di costruire un discorso completo ed omogeneo.

3.1.1 Spettroscopia UV.

I polimeri prodotti, **2a-2b** e **3a-3b** sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV (Fig. 12, e Tabella 1).

Tabella 1. Caratterizzazione spettroscopica dei polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Polim.	Unità accettrice	$\lambda_{\max}$ (nm)	ε^a (ml mg ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	B_g^b (nm)	B_g^b (eV)	B_g^c (nm)	B_g^c (nm)
2a	BTAZ (benzotriazolo)	423	36.74	553	495.7	2.501	499.80	2.481
2b	HT-BTAZ-HT	443	56.06	565	507.6	2.443	505.02	2.455
3a	BTZ (benzotiadiazolo)	460	19.69	712	553.9	2.239	547.74	2.264
3b	HT-BTZ-HT	514	51.77	708	601.1	2.063	600.19	2.066

a) Coefficiente di assorbimento calcolato in base alla concentrazione espressa come mg/ml. b) band-gap ottenuto dal limite di assorbimento UV-Vis. c) band-gap ottico ottenuto dall'intersezione degli spettri UV e di fluorescenza (vedi paragrafo successivo).

Dalle curve spettrali riportate in figura 12 si nota come i polimeri contenenti l'unità benzotiadiazolica mostrano uno spostamento dei picchi a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelli con unità benzotriazolica.

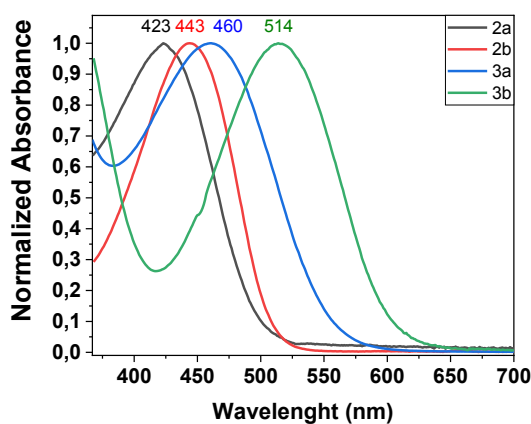


Figura 12. Spettri UV per i polimeri sintetizzati 2a-2b e 3a-3b.

Tale evidenza lascia intuire un maggiore effetto elettronattrattore del benzotiadiazolo rispetto al benzotriazolo. Inoltre, confrontando **2b** e **3b**, nella cui struttura sono presenti i gruppi esiltiofenici con i corrispettivi polimeri **2a** e **3a**, si evidenzia un ulteriore spostamento batocromico (443 nm per **2b** e 514 nm per **3b**) rispetto agli omologhi senza gruppo esiltiofenico (423 nm per **2a** e 460 nm per **3a**). La presenza dei gruppi tiofenici aumenta la coniugazione e di conseguenza si ha lo spostamento del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori.

Gli spettri UV-Vis acquisiti su soluzioni a diversa concentrazione hanno consentito di ottenere il coefficiente di assorbimento calcolato non sulla concentrazione molare ma sulla concentrazione espressa come mg/mL (tabella 1). Per ogni polimero, 5 mg sono stati disciolti in 10 ml di cloroformio in modo avere una soluzione

madre dalla quale sono state preparate alcune diluizioni. La sostanziale linearità del grafico che riporta l'assorbanza contro la concentrazione (mg/mL) esclude la formazione di aggregati in soluzione. A titolo di esempio si riporta il caso del polimero **2a** in Fig. 13.

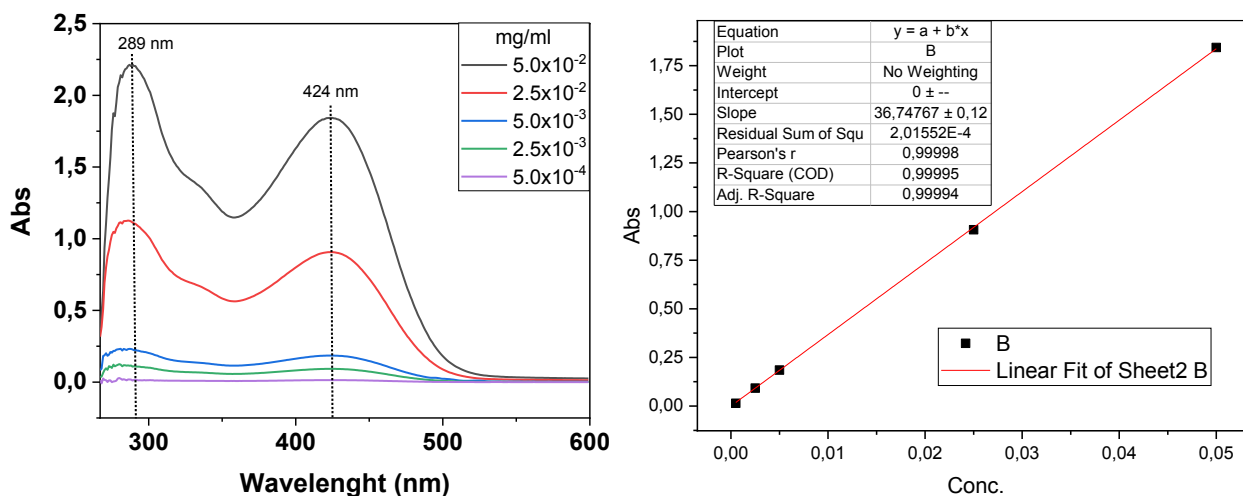


Figura 13. Spettri UV-visibile a concentrazione variabile per il polimero 2a, e stima del coefficiente di assorbimento.

3.1.2 Fluorescenza

Le misure di fluorescenza sono state condotte su soluzioni di polimero disciolto in cloroformio avendo l'accortezza di mantenere l'assorbanza al di sotto di 0.1 unità, per evitare effetti di autoassorbimento che pregiudicano la misura, distorcendo lo spettro. Sperimentalmente sono state utilizzate le seguenti condizioni: eccitazione alla lunghezza d'onda del picco UV a maggiore lunghezza d'onda, λ_{ex} (o in prossimità di esso), range di emissione da 5-10 nm oltre la λ_{ex} slits di eccitazione e di emissione variabili tra 2.5 e 5 nm. E' importante segnalare che di norma per l'eccitazione si utilizza la lunghezza d'onda del picco di assorbimento UV-Vis più batocromico, al fine di evitare la comparsa di picchi correlati ad armoniche della lunghezza d'onda di eccitazione. Nel caso del polimero **3b**, se si eccitasse sul primo picco UV (336 nm) si otterrebbe una sovrapposizione del picco di emissione (712 nm) con la seconda armonica di eccitazione (672 nm). La limitata fluorescenza di **3b** esalterebbe il contributo della seconda armonica e lo spettro sarebbe comunque compromesso.

E' stato evidenziato che i polimeri **3a** e **3b** (Fig. 14 e Fig. 15) che contengono l'unità benziotriazolica mostrano delle emissioni molto ridotte rispetto a quelli contenenti l'unità benzotriazolica (anche mantenendo identiche concentrazioni o valori di assorbanza). Per tale motivo è stato necessario acquisire questi spettri modificando le condizioni ed aprendo le slits in eccitazione ed in emissione (valori finali slits_{ex} = 10 nm e slits_{em} = 20 nm), per ottenere una migliore qualità dello spettro in termini di rapporto segnale/rumore.

Come già evidenziato per la spettroscopia UV-Vis, il picco massimo di fluorescenza si sposta a lunghezze d'onda maggiori in presenza del gruppo benziotriazolico (**3a**, 704 nm) rispetto a quello benzotriazolico (**2a**, 553 nm). In presenza dei gruppi 3-esiltiofene, l'effetto dei gruppi accettori si mantiene pressochè invariato livellando lo spostamento verso il rosso della lunghezza d'onda di fluorescenza, contribuendo in ogni caso ad uno spostamento molto pronunciato (708 nm per **3a** e 712 nm per **3b**).

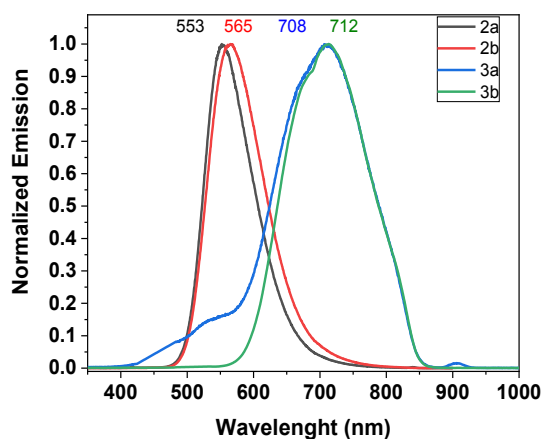


Figura 14. Spettri di fluorescenza per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

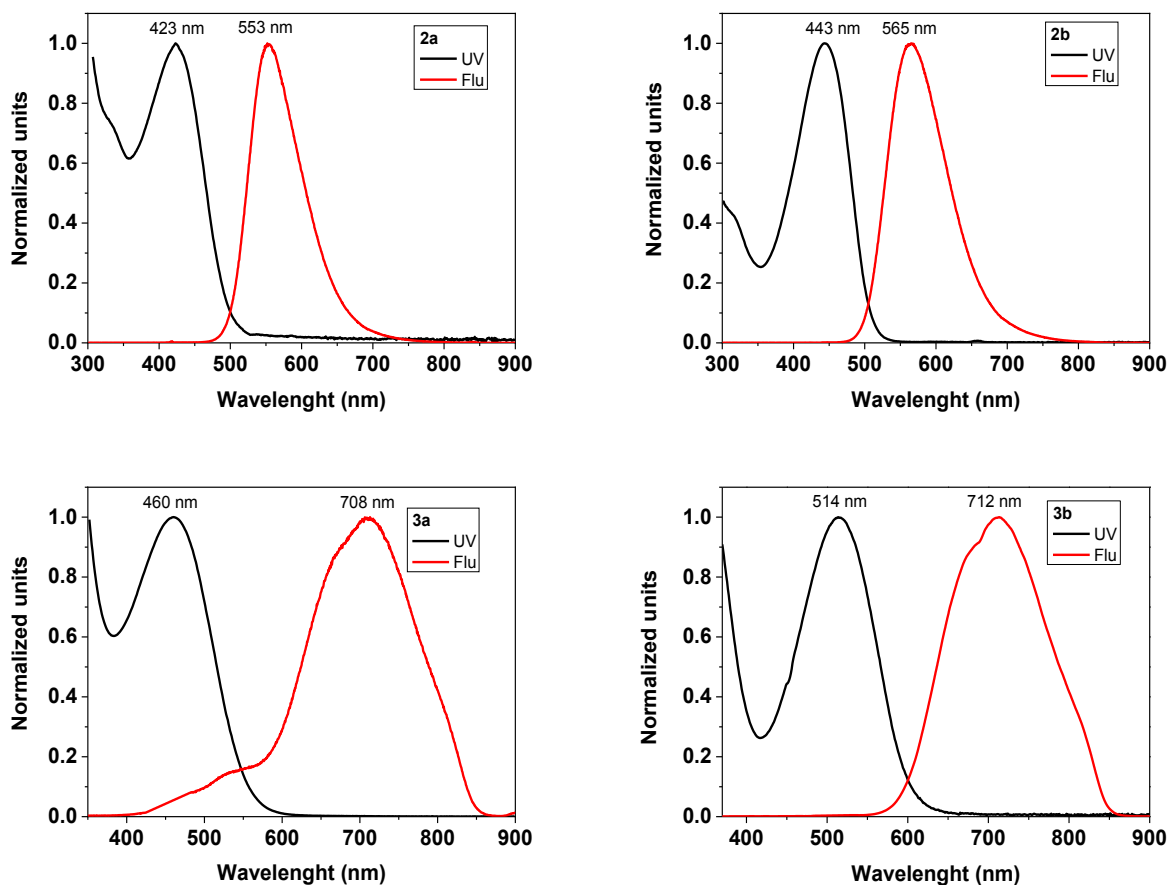


Figura 15. Comparazione degli spettri di assorbimento e di fluorescenza per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Considerando le sovrapposizioni fra lo spettro di assorbanza e di emissione per ciascun composto, si può ottenere il band gap ottico (vedi Tab. 1), ossia il valore in elettronvolt (eV) del punto di incrocio tra la curva di assorbimento e quella di fluorescenza. (Fig. 15). Da Tab. 1 in cui sono riportate le due modalità di valutazione del band gap, si evince che esiste sufficiente accordo tra le due metodologie. Quella basata sull'intersezione tra la curva di assorbimento e quella di fluorescenza è considerata tradizionalmente più accurata per lo scopo. Per quanto riguarda il band gap ottico (Tab. 1), i valori ottenuti mostrano: 1) una sensibile differenza tra il caso del benzotriazolo (**2a**) e del benzotiadiazolo (**3a**); 2) un piccolo effetto dei 3-

esiltiofeni quando l'accettore è il benzotriazolo rispetto al benzotiadiazolo (differenza tra **2a** e **2b** circa 6 nm, **3a** e **3b** circa 50 nm).

3.1.3 Efficienza quantica

Lo studio spettroscopico dei polimeri è proseguito con la determinazione delle rispettive efficienze quantiche di fluorescenza, che si suppone siano direttamente correlate alle efficienze fotovoltaiche in cella a base di perovskite.

Per il calcolo dell'efficienza quantica assoluta, sono state preparate tre soluzioni per ciascun polimero la cui assorbanza all'UV abbia un valore quanto più vicino a 0.1. Considerando la retta $y=m \cdot x$ dove y è l'assorbanza (che si desidera uguale a 0.1), m è la pendenza della retta (ossia il coefficiente di assorbimento), e x è la concentrazione da ottenere mediante diluizione: Utilizzando i coefficienti di assorbimento precedentemente determinati (vedi Tab.1) è stato possibile effettuare diluizioni precise.

I risultati in Tabella 2 mostrano come l'efficienza quantica assoluta dei polimeri che hanno l'unità benzotriazolica (**2a-2b**) risulti ben determinabile ed elevata. Per contro, i polimeri contenenti il benzotiadiazolo (**3a-3b**) non consentono di ottenere un'efficienza quantica determinabile, in quanto al di sotto del limite strumentale di affidabilità. Infatti, è stato impossibile ottenere un segnale adeguato e stabile, indice di un'efficienza quantica minore del 5%.

Tabella 2. Efficienze quantiche di fluorescenza per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Polimero	Unità accettrice	prova	QY	QY (avg) ^a (%)
2a	BTAZ (benzotriazolo)	1	40.22	38.20 ± 1.86
		2	37.84	
		3	36.55	
2b	HT-BTAZ-HT	1	44.95	45.45 ± 0.47
		2	45.74	
		3	45.77	
3a	BTZ (benzotiadiazolo)		n.d	<5
3b	HT-BTZ-HT		n.d	<5

a) Resa quantica assoluta ottenuta con sfera di integrazione.

3.1.4 Analisi termica

I quattro polimeri sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica (TGA), sia in aria che in azoto, mostrando una buona stabilità alla temperatura (Fig. 16 e Tab. 3).

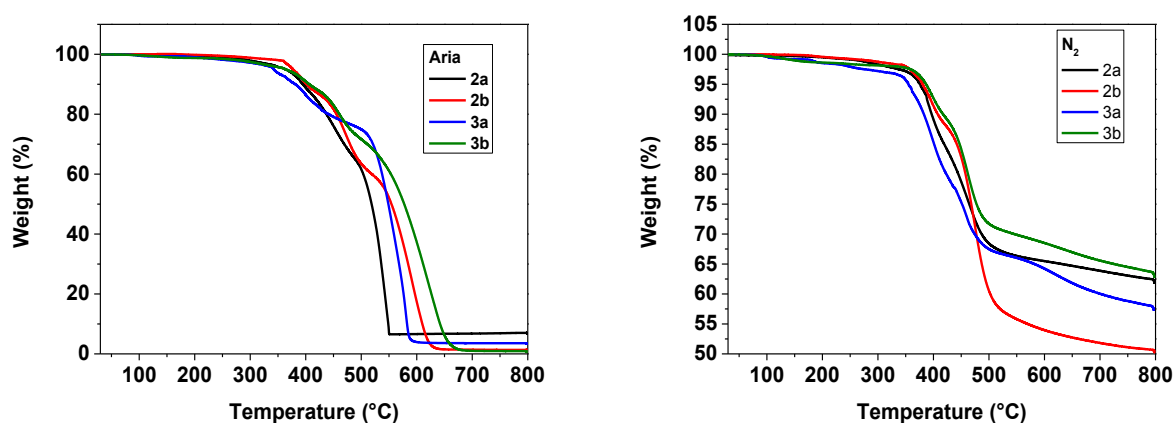


Figura 16. Analisi TGA in aria ed azoto per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Convenzionalmente si considera come temperatura di stabilità quella a cui corrisponde una perdita di peso del 5% rispetto al peso del campione iniziale. Tale temperatura è riportata in Tab. 3 per le misure condotte in aria ed in azoto. Si nota, come atteso, una minore stabilità dei polimeri in aria, comunque decisamente elevata e compresa tra 342°C e 376°C. I valori di residuo percentuale sono attestati attorno a 50-65% nel caso delle misure condotte in azoto, mentre per le misure condotte in aria il residuo è prossimo a 0% o comunque sotto il 10%, indicazione di una pressoché completa combustione.

Dai risultati di TGA si può sicuramente evincere una elevata stabilità termica dei polimeri, tale da garantire la processabilità richiesta per la produzione di celle PSC.

I polimeri sono stati sottoposti anche ad analisi calorimetriche differenziale a scansione (DSC) dalla quale si vedono dei picchi intorno ai 100°C, causati da un assorbimento energetico del materiale relativo alla mobilità delle catene alifatiche presenti (Fig. 17). Per i vari polimeri è stata evidenziata la temperatura di transizione vetrosa, T_g , compresa tra 82 e 135°C (Tab. 3), che può dare indicazioni di maggiore o maggiore stabilità delle celle PSC quando siano sottoposte a stress termico.

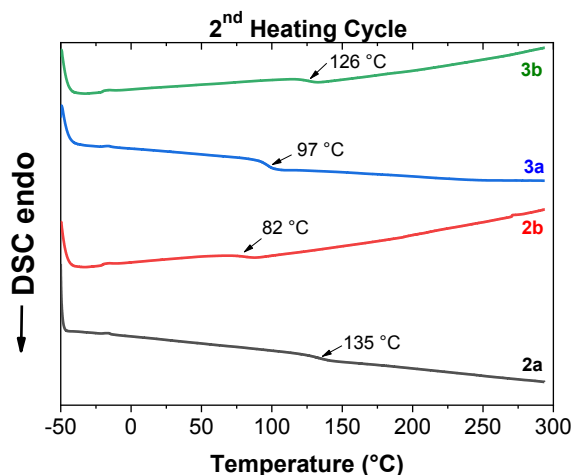


Figura 17. Analisi DSC in azoto per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Tabella 3: Caratterizzazione di analisi termica dei polimeri ottenuti.

Polimero	Unità accettrice	T _{stab} (aria) (°C)	T _{stab} (N ₂) (°C)	T _g (N ₂) (°C)
2a	BTAZ (benzotriazolo)	366.2	376.3	135
2b	HT-BTAZ-HT	376.9	380.7	82
3a	BTZ (benzotiadiazolo)	342.4	355.4	97
3b	HT-BTZ-HT	363.9	389.2	126

3.1.5 Analisi di Voltammetria Ciclica

I polimeri **2a-2b** e **3a-3b** sono stati sottoposti ad analisi di Voltammetria Ciclica, per ottenere il potenziale di ossidazione $E_{1/2}$, direttamente correlato alla posizione del livello energetico HOMO del polimero stesso (Fig. 18 e Tab. 4).

I valori di potenziale sono riferiti alla posizione del picco della coppia redox ferrocene/ferrocenio (Fc/Fc^+) rispetto all'elettrodo Ag/AgCl saturo, in diclorometano.

Tramite la formula:

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

è stato possibile calcolare il livello energetico HOMO.

E possibile utilizzare anche una legge analoga:

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

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

Tabella 4: Caratterizzazione di Voltammetria Ciclica dei polimeri.

Polimero	Unità accettrice	$E_{1/2}$ vs Fc/Fc^+ (V)	HOMO (eV)
2a	BTAZ (benzotriazolo)	0.18	-5.28
2b	HT-BTAZ-HT	0.14	-5.24
3a	BTZ (benzotiadiazolo)	0.33	-5.43
3b	HT-BTZ-HT	0.15	-5.25

Dai risultati riportati per **2a-2b** e **3a-3b** si evidenzia che il contributo del gruppo elettronaccettore risulta importante. Considerando i polimeri ottenuti durante il primo anno, **1a-f**, il cui livello HOMO si attestava attorno a -5.00 eV, è chiaro che l'introduzione di gruppi accettori nello scheletro polimerico al posto della triarilmina, abbassa sensibilmente il livello HOMO. Il confronto tra i polimeri **2a** e **3a** indica chiaramente che il benzotiadiazolo è un accettore più forte rispetto al benzotriazolo. L'introduzione dei due 3-esiltiofeni a lato del gruppo accettore (confronto tra **2a** e **2b** e **3a** e **3b**), tende ad alzare il livello HOMO in quanto il tiofene è gruppo elettron-donatore. Dai dati si deduce che, almeno nei confronti di questi due accettori, i gruppi 3-esiltiofene esercitano un effetto livellante rispetto all'energia dell'HOMO. Pur mostrando differenze

effetto elettronattrattore nei polimeri **2a** e **2b**, il benzotriazolo e il benzotiadiazolo non mostrano grandi differenze quando sono contornati ai lati dal 3-esiltiofene.

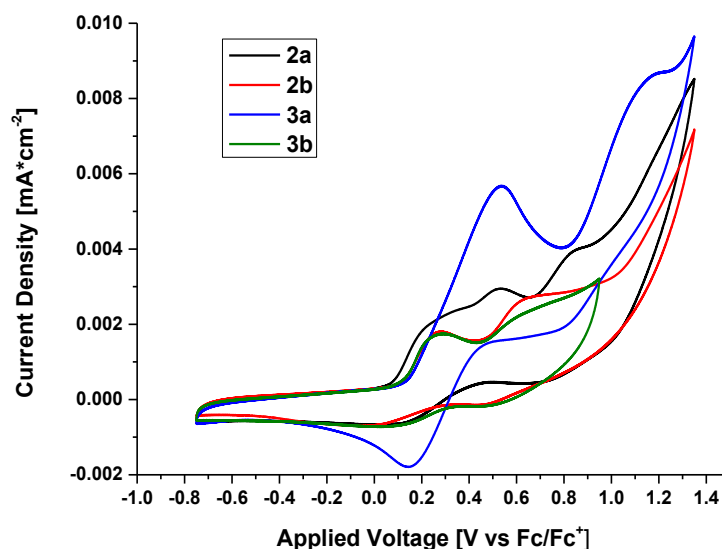


Figura 18. Analisi CV per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

3.1.6 Peso Molecolare

Le analisi SEC sono state eseguite con uno strumento modulare con multidetector, atto a valutare il peso molecolare con la maggior precisione ed accuratezza possibile. I campioni sono stati sciolti in cloroformio e filtrati con filtri a porosità 0.45 μm prima dell'analisi. I risultati sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5: Caratterizzazione del peso molecolare dei polimeri.

Polimero	Unità accettrice	M_n (kDa)	M_w (kDa)	PDI
2a	BTAZ (benzotriazolo)	9.9	20.4	2.04
2b	HT-BTAZ-HT	11.7	23.0	1.97
3a	BTZ (benzotiadiazolo)	3.9	12.8	3.57
3b	HT-BTZ-HT	1177.5	1269.7	1.08

I pesi molecolari ottenuti sono compresi tra i 12 e 23 kDa, salvo il caso del polimero **3b** per il quale sono stati ottenuti un peso molto elevato, pari a 1269.7 kDa, ed una polidispersità di 1.08, quasi ideale. Vista questa discrepanza tra i dati di **3b** rispetto agli altri polimeri sono state effettuate analisi a concentrazione differente. I risultati sono stati confermati. Evidentemente, le condizioni di reazione utilizzate ben si prestano ai due intermedi utilizzati limitando le reazioni parassite, in particolare la proto-deboronazione dell'estere boronico **6**, consentendo l'ottenimento di un peso molecolare elevatissimo. Un peso molto elevato può avere il pregio di proteggere dall'umidità la perovskite contenuta nel device fotovoltaico.

3.2 Nuovo polimero triarilamminico della serie 1

E' stato sintetizzato il polimero **1g** facente parte della serie **1**, sintetizzata durante il primo anno. Tale polimero è stato caratterizzato con le tecniche già utilizzate per la serie **1** (Tabella 6).

Tabella 6: Caratterizzazione dei polimeri della serie 1 (per le formule si veda Fig. 9).

Polimero	R	R1	$\lambda_{\max}$ ^a (nm)	λ_{onset} ^b (nm)	B_g^c (eV)	HOMO ^d (eV)	T_g^e (°C)	T_{stab}^f (°C)	M_n^g (kDa)	M_w^h (kDa)	PDI ⁱ
1a	H	H	269	418	2.966	-4.98	111.97	372	4.9	6.1	1.2
1b	CH ₃	H	266	430	2.88	-4.94	124.17	373	5.9	7.7	1.3
1c	OCH ₃	H	263	408	3.038	-4.91	117.91	373	5.0	8.1	1.6
1d	OC ₆ H ₅	H	266	415	2.987	-4.95	133.29	366	2.5	3.3	1.3
1e	C ₄ H ₉	H	263	402	3.08	-4.94	119.61	362	5.6	7.9	1.4
1f	F	H	269	422	2.94	-5.00	99.80	380	4.3	5.9	1.4
1g	CH ₃	CH ₃	265	415	2.987	-5.17	91.00	259	7.6	9.7	1.28

a) lunghezza d'onda del massimo di assorbimento; b) lunghezza d'onda limite di assorbimento, c) band gap ottico, d) livello dell'orbitale occupato a più alta energia del polimero; e) temperatura di transizione vetrosa; f) stabilità termica (da TGA); g) peso molecolare medio in numero, M_n ; h) peso molecolare medio in peso, M_w ; i) indice di polidispersità, PDI.

La caratterizzazione di **1g** è stata effettuata con le solite tecniche già evidenziate per gli altri polimeri di questo report. Si riportano come esempio gli spettri UV (Fig. 19). I dati ottenuti per **1g** sono in accordo con quelli degli altri polimeri della serie **1**. Il peso molecolare, misurato mediante SEC è risultato di 9.7 kDa, il più elevato nella serie **1**, e con una ridotta polidispersità.

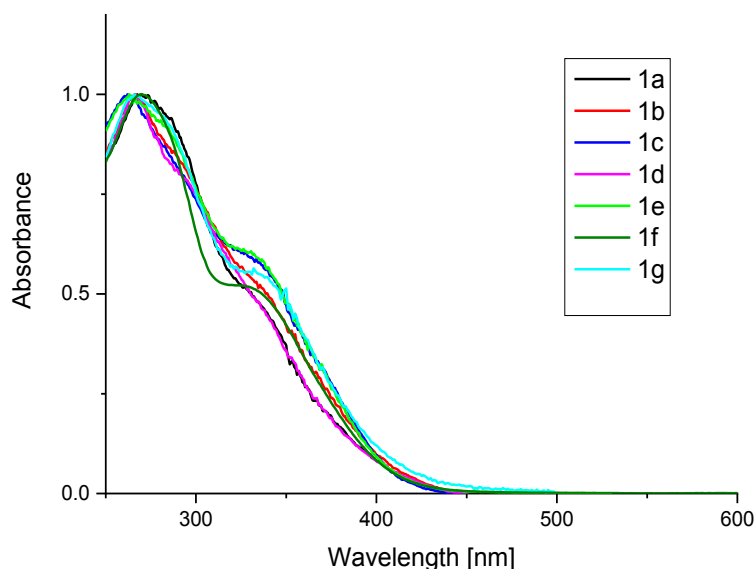


Figura 19. Spettri UV dei polimeri della serie 1.

La posizione del livello energetico HOMO appare essere più bassa rispetto agli altri polimeri. Potenzialmente, il polimero potrebbe possedere un migliore allineamento con il livello energetico della banda di valenza della perovskite e ciò potrebbe portare ad un miglioramento del potenziale a circuito aperto (V_{oc}) e delle prestazioni di cella. La stabilità termica è inferiore (259°C) agli altri polimeri (362-380°C), ma più che sufficiente a garantire la processabilità per la produzione dei dispositivi fotovoltaici. La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è più bassa rispetto agli altri polimeri. Questo parametro, in base a come l'HTM si struttura nel film depositato sulla perovskite, può essere legato alla stabilità della cella alla temperatura. Una T_g maggiore dovrebbe garantire maggiore stabilità.

Si è cercato di sintetizzare un ulteriore polimero, contenente un terzo gruppo metilico, ma pur avendo ottenuto un materiale solido, alcune caratterizzazioni hanno mostrato dati incoerenti con la struttura di un polimero. La stabilità termica è risultata di soli 138°C, molto bassa rispetto agli altri polimeri della serie **1**. Inoltre, le misure di peso molecolare non forniscono dati certi, che sono tali da escludere di essere in presenza di un polimero ma solo di un oligomero.

3.3 Polimeri **9** e **10c**

I polimeri **9** e **10c** sono stati sintetizzati (vedi par. 2.1) e sono stati caratterizzati con le stesse tecniche utilizzate per i polimeri precedenti (Tabella 7).

Tabella 7: Caratterizzazione dei polimeri **9 e **10c**.**

Polimero	λ_{max} (nm)	λ_{em} (nm)	B_g^c (eV)	HOMO ^d (eV)	T_g^e (°C)	T_{stab}^f (°C)	M_n^g (kDa)	M_w^h (kDa)	PDI ⁱ
9	376	475	2.82	-5.16	150.0	376	6.7	8.5	1.3
10c	369	472	2.84	-5.28	229.9	374	9.2	12.6	1.4

La reazione di Suzuki ha dimostrato di poter produrre polimeri di buon peso molecolare (8.5 kDa per **9** e 12.6 kDa per **6**) e con ridotta polidispersità. Entrambi i polimeri risultano trasparenti, avendo un band gap superiore a 2.8 eV, e mostrano uno Stoke's shift di circa 100 nm. Il confronto tra il polimero **9** e il polimero **10c** mostra come l'inserimento del gruppo trifenilamminico (dotato di tre sostituenti metilici) tra gli spaziatori fenotiazinici causa un abbassamento del livello energetico HOMO di 0.12 eV. Quando si inserisce la sola anilina tra spaziatori fenotiazinici, si osserva un innalzamento dell'HOMO se il fenile dell'anilina non possiede sostituenti o un solo metile in posizione para (-4.98 eV per **1a**, -4.94 eV per **1b**) ed un sostanziale mantenimento dello stesso valore del livello HOMO dell'omopolimero se sono presenti 2 gruppi metilici sul fenile dell'anilina. (-5.17 eV per **1g**, Tabella 6).

La stabilità termica è risultata eccellente per entrambi i polimeri, assestandosi attorno ai 374-376°C, mentre la T_g del polimero **9** è ragguardevole (150.0°C) e può garantire la stabilità termica dello strato di HTM nel dispositivo fotovoltaico. Il polimero **10c** mostra una T_g molto elevata (229.9°C) la quale può favorire l'ottenimento di dispositivi molto stabili dal punto di vista termico. Il confronto strutturale con la serie di polimeri **1**, benché non sia presente un composto avente lo stesso numero di gruppi metilici nel fenile delle ammine utilizzate, consente di dire l'inserimento di un gruppo anilिनico tra spaziatori fenotiazinici riduce in maniera sensibile il valore di T_g rispetto all'omopolimero, mentre l'introduzione di una trifenilammina, tende ad innalzare notevolmente il valore della T_g . Pertanto, in vista dell'ottenimento di polimeri e dispositivi più stabili dal punto di vista termico, la serie di polimeri di tipo **10** è da considerarsi molto promettente.

4 Procedure Sperimentali

4.1 Materiali e Metodi.

Le sostanze chimiche sono state utilizzate senza particolare purificazione. Tutta la vetreria utilizzata durante le reazioni è stata anidrificata in stufa a 150°C per una notte. Le misure UV sono state condotte in cloroformio con uno spettrofotometro UV-1700 Shimadzu o un Cary 60. Le analisi fluorescenza statica sono state effettuate in cloroformio su un Cary Eclipse o su uno spettrofluorimetro Jobyn-Ivon Fluorolog-3. Le rese

quantiche sono state misurate in cloroformio su uno spettrofluorimetro Jobyn-Ivon Fluorolog-3, mediante l'utilizzo di una sfera di integrazione.

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

L'analisi DSC è stata effettuata con una DSC TAQ 20 (TA Instruments) in atmosfera di azoto con rampa di temperatura pari a 30°C/min da -50 a 290°C.

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

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

4.2 Sintesi

I polimeri sono indicati con numerazione da **1** (preparati nel primo anno) a **2** e **3** (preparati nel secondo anno), Nel terzo anno sono stati preparati i polimeri **1g**, **9** e **10c**, oltre agli intermedi ad essi correlati.

4.2.1 10-esil-10H-fenotiazina.

La vetreria è stata mantenuta in stufa a 150°C per una notte, assemblata calda, chiusa con tappi e lasciata raffreddare sotto flusso di Argon. La fenotiazina, (5.00 g, 25.09 mmol, 1 eq) è stata introdotta in un pallone da 250 ml, e disciolta con DMF anidra (50 ml) sotto argon. La soluzione è stata raffreddata a 0°C ed è stato aggiunto NaH (0.903 g, 37.64, 1,5 eq) in piccole porzioni, poco per volta. Al termine delle aggiunte l'agitazione è continuata per 1 h. E' stato successivamente aggiunto 1-iodoesano (7.98 g, 5.54 ml, 37.64 mmol, 1,2 eq) e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente fino a completa conversione dei materiali di partenza, monitorata mediante TLC. La reazione è stata fermata aggiungendo poco per volta acqua fredda e raffreddando la miscela con ghiaccio. La miscela di reazione è stata estratta con etile acetate e soluzione satura di NaCl. Dopo evaporazione, il materiale ottenuto è stato purificato su colonna di silice con etere di petrolio come eluente. Resa: 6.10 g (85.8%). TLC: silica gel, esano:diclorometano 85:15.

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

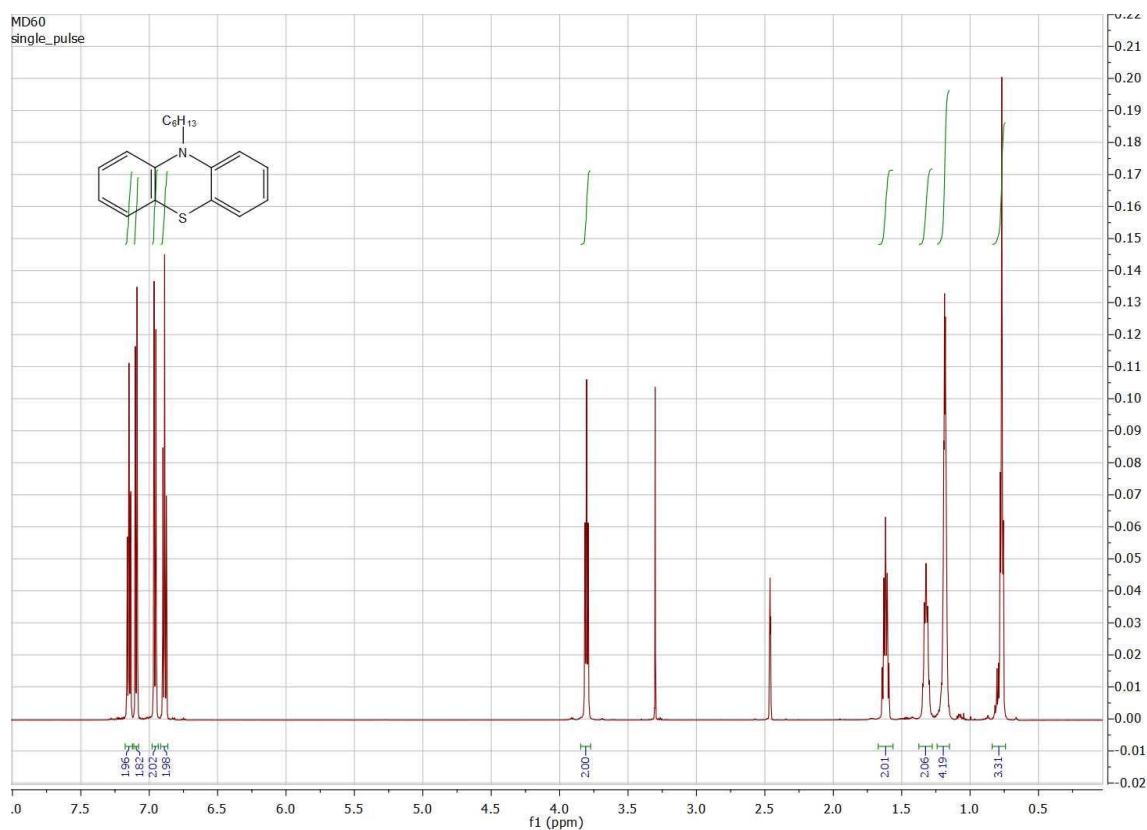


Figura 20. ^1H -NMR del Composto 4.

4.2.2 Composto 5 (3,7-dibromo-10-hesil-10H-fenotiazina).

La 10-esil-10H-fenotiazina (2.00 g, 7.06 mmol, 1 eq) è stata disciolta in diclorometano (60 ml), e successivamente una soluzione di bromo (5.64 g, 1.81 ml, 35.28 mmol, 5 eq) in diclorometano (40 ml) è stata aggiunta goccia a goccia mantenendo il sistema in rapida agitazione a temperatura ambiente. Quando la reazione è terminata la miscela è stata raffreddata a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed è stata aggiunta acqua (50 ml) e sodio solfito solido in eccesso fino a che il colore della soluzione cambia da viola a biancastro. Successivamente è stata aggiunta NaOH, e la miscela è stata estratta due volte con diclorometano e dopo anidificazione con Na_2SO_4 il solvente è stato rimosso a pressione ridotta, fornendo un olio giallo che poco per volta diventa un solido verdino. Resa 2.94 g (95%).

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

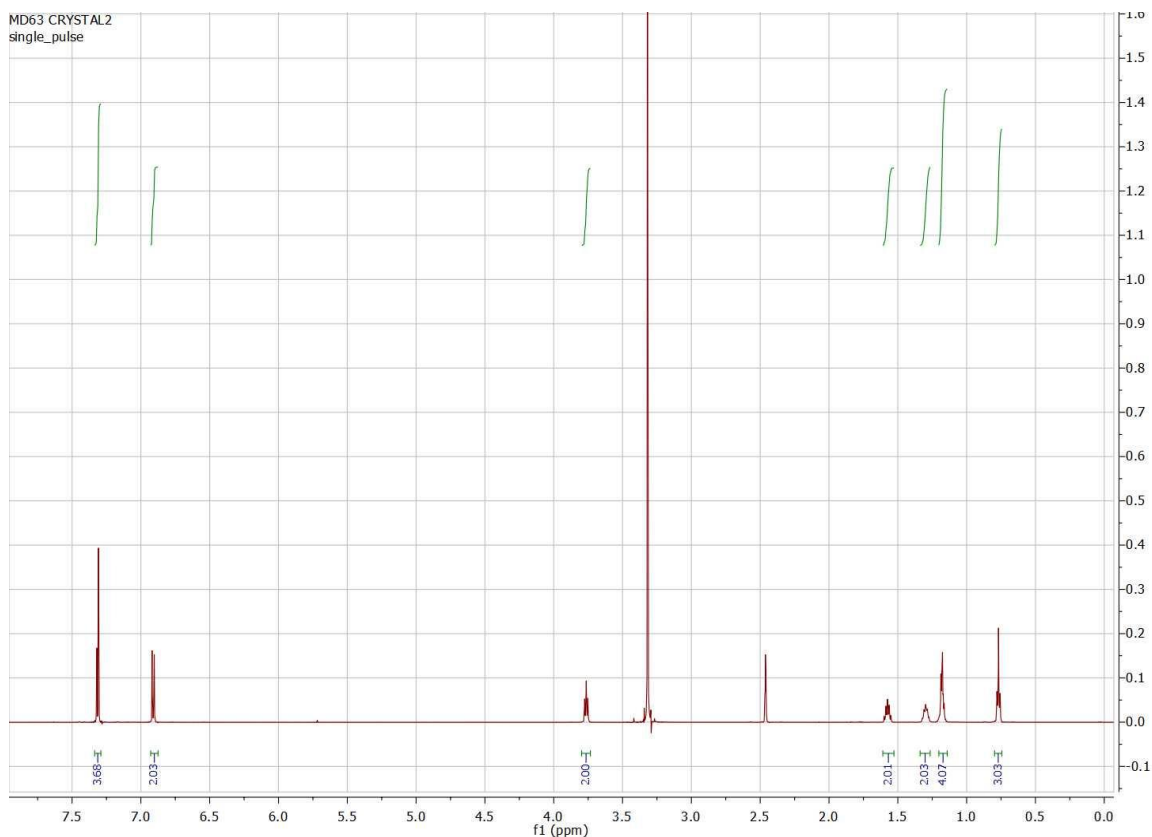


Figura 21. ^1H -NMR del Composto 5.

4.2.3 Composto 6 (10-esil-3,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-10H-fenotiazina).

La vetreria è stata mantenuta in stufa a 150°C per una notte. L'apparecchiatura, costituita da un pallone a tre colli, un refrigerante, tappi in vetro e setti di gomma è stata montata calda e sottoposta a flusso di argon per eliminare l'ossigeno. In un pallone da 50 ml sono stati introdotti il composto **5** (1 g, 2.26 mmol, 1 eq.), B_2pin_2 (1.26 g, 4.97 mmol, 2.2 eq.), KOAc (1.1 g, 11.2 mmol, 5 eq) e $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (g, mmol, 0.02 eq.) a toluene anidro (20 ml). La soluzione è stata portata a riflusso e lasciata reagire a 110°C sotto atmosfera di argon per 18 h. Dopo aver raffreddato la reazione, la miscela è stata versata in acqua (20 ml) e lo strato organico è stato separato. Lo strato acquoso è stato estratto con diclorometano (3 x 10 ml) e le fasi organiche sono stata riunite ed anidificate con Na_2SO_4 e filtrate. Il solvente è stato evaporato sotto vuoto e il residuo è stato purificato mediante flash cromatografia su silice con esano/diclorometano. E' stato ottenuto un solido giallo pallido (0.83 g, 68.5%) insieme ad una frazione ancora leggermente impura (0.23 g, 19%). La resa totale è prossima a 87.5%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.54 (d, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.80 (d, 2H), 3.84 (t, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.43 – 1.37 (m, 2H), 1.32 (m, 24H), 1.30 – 1.25 (m, 4H), 0.90 – 0.79 (t, 3H).

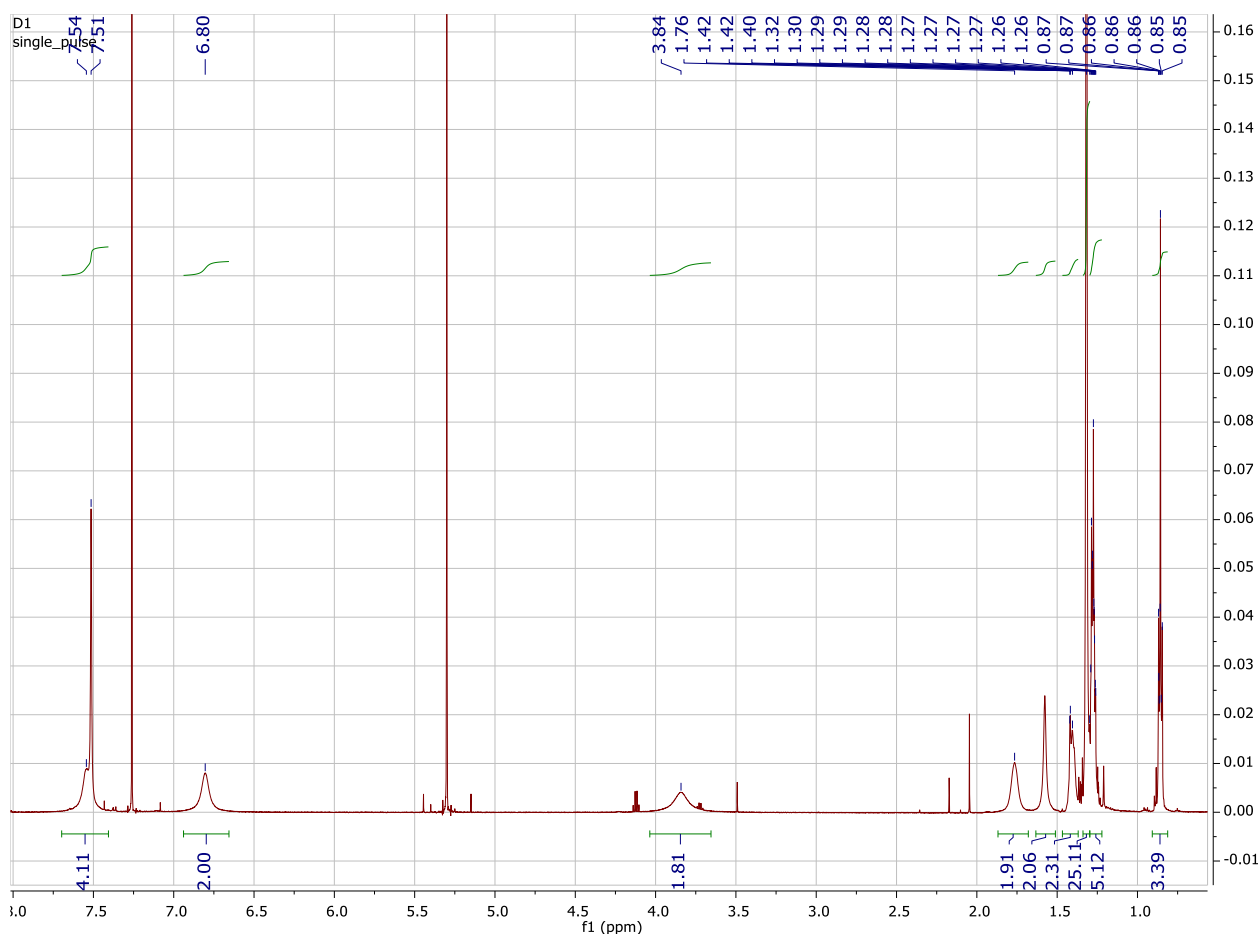


Figura 22. ^1H -NMR del Composto 6.

4.2.4 Polimero 1a: Reazione generale di polimerizzazione.

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

Il vial è stato introdotto in bagno d'olio a 105°C ed agitato con agitazione magnetica per 22h. Al temrime, la miscela è stata lasciata raffreddare ed è stata gocciolata in metanolo, da cui il grezzo precipita. Il materiale grezzo è stata sciolto in diclorometano e filtrato su uno strato di silice e la soluzione ottenuta è stata estratta con una soluzione 0.1 M di N,N-dietilditiocarbammato di sodio. La fase organica è stata anidrificata con MgSO_4 e concentrata sotto vuoto. Questa soluzione è stata gocciolata in metanolo da cui il prodotto precipita. Il grezzo è stato filtrato ed estratto quattro volte con Soxhlet con in successione i seguenti solventi: meatolo, esano, 2-butanone e diclorometano. La soluzione estratta con diclorometano è stata concentrata, precipitata in metanolo e il prodotto finale è stato recuperato per filtrazione (100 mg, 18.3 %).

^1H NMR (600 MHz, THF-d8) δ 7.30 – 6.57 (m, 11H), 3.85 (m, 2H), 1.80 (s, 2H), 1.46 (s, 2H), 1.32 (m, 4H), 0.87 (m, 3H).

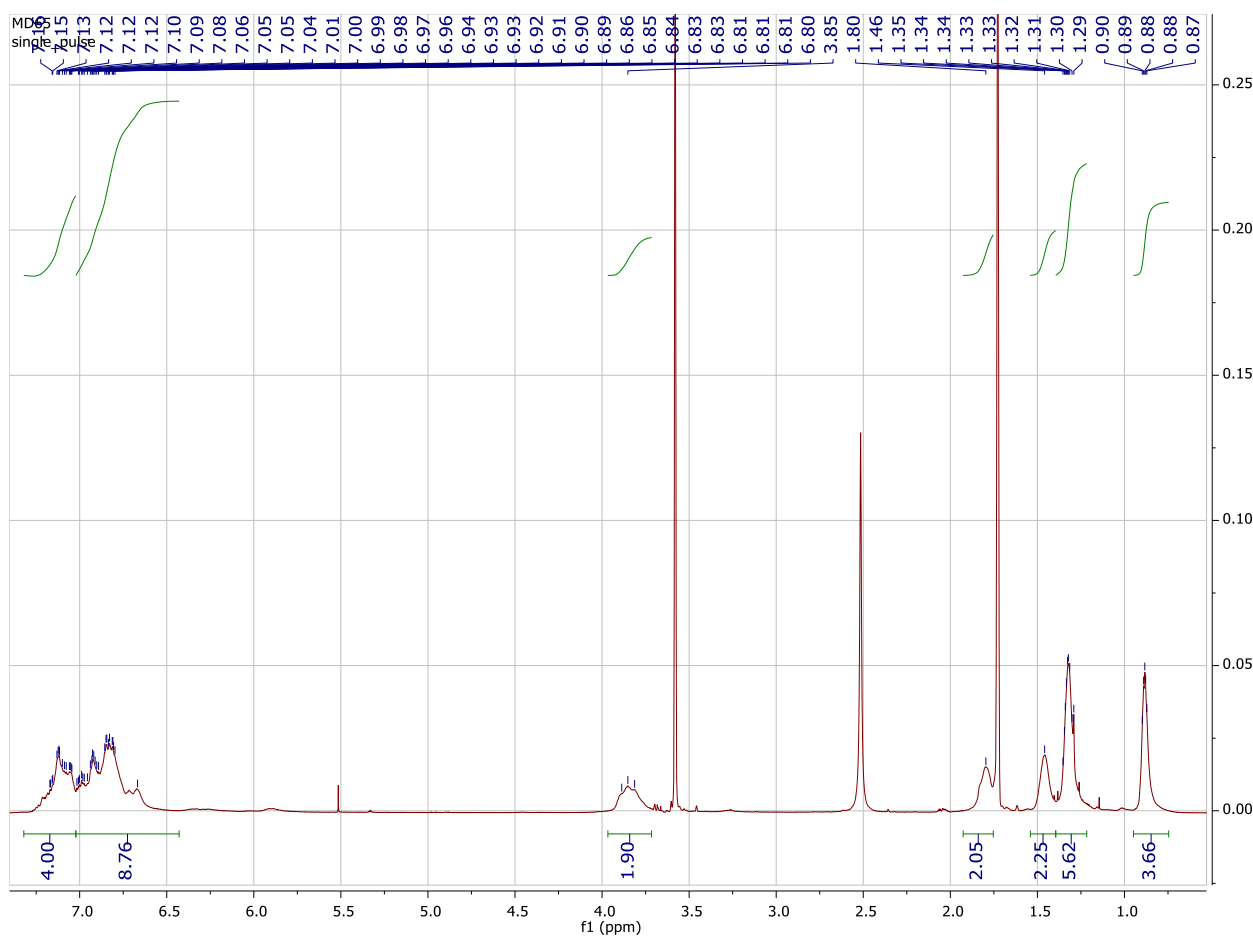


Figura 23. ^1H -NMR del polimero **1a**.

4.2.5 Polimero **1g**.

E' stata applicata la procedura generale relativa al polimero **1a**, utilizzando t-BuOK, (1.27 g, 9.1 mmol, 4 eq), il composto **5** (1.00 g, 2.3 mmol, 1 eq) e il catalizzatore and (IPr)Pd(allyl)Cl (26 mg, 0.046 mmol, 0.02 eq), il toluene anidro (20 ml), l'anilina (0.27 g, 0.28 ml, 2.3 mmol, 1 eq) e una soluzione 50 mmol/L di 4-bromoanisolo (4.10 mg, 0.328 ml, 8.16 micromol, 0.06 eq). Dopo purificazione per estrazione con solventi, la soluzione di estrazione in diclorometano è stata evaporata, fornendo 1.3292 g. di prodotto, con resa stimata del'82.4%.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.19 – 6.49 (m, 9H), 3.85 (m, 2H), 1.76 (s, 2H), 1.41 (s, 2H), 1.28 (m, 4H), 0.87 (m, 3H).

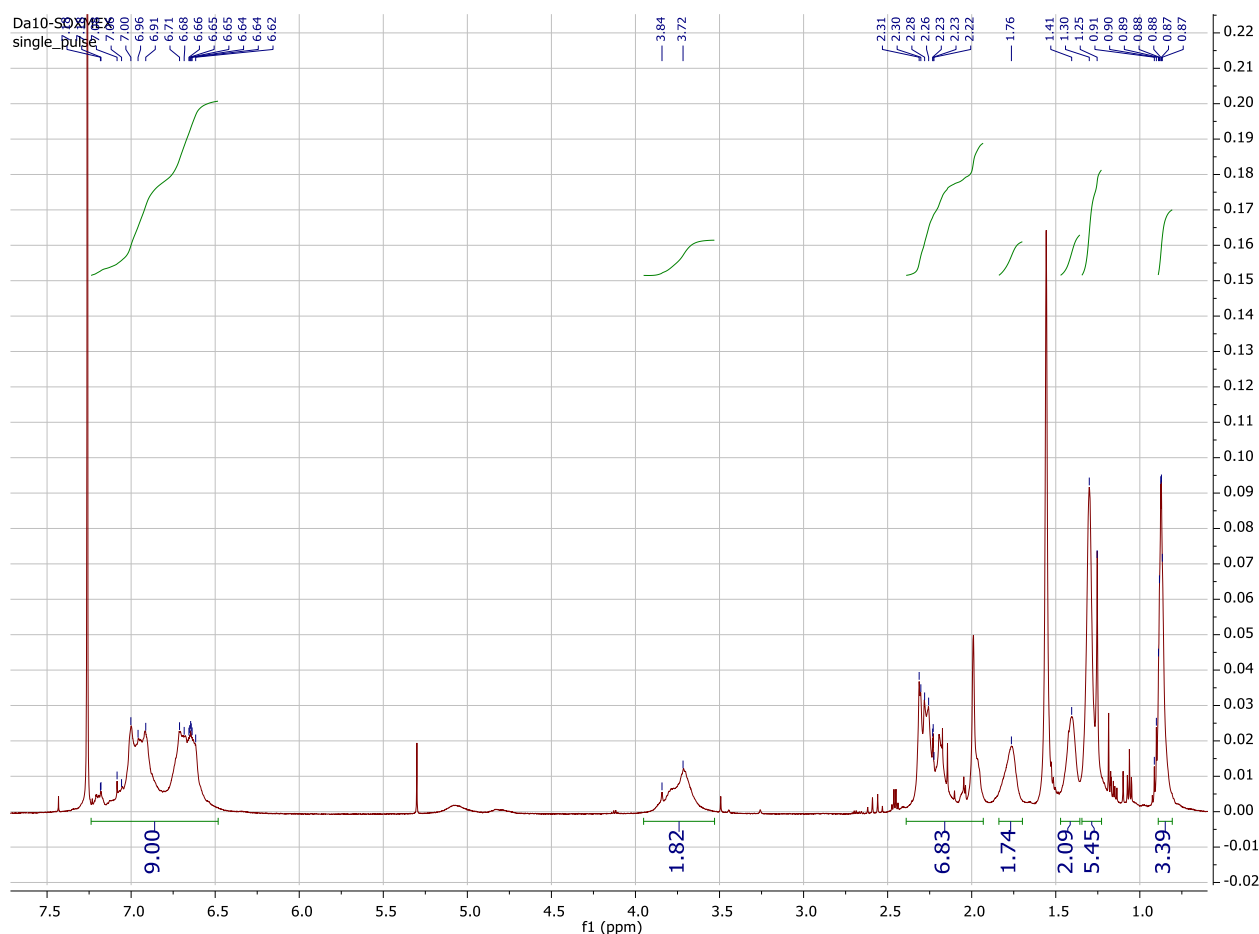


Figura 24. ^1H -NMR del polimero 1g.

4.2.6 Polimero 9.

Un pallone Schlenk a due colli da 50 ml è stato equipaggiato con un condensatore a bolle e degasato con argon. Il composto **5** (1.00 g, 2.30 mmol, 1 eq.), il composto **6** (1.21 g, 2.30 mmol, 1 eq.) e il $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0786 g, 0.0680 mmol, 0.03 eq.) sono stati pesati ed introdotti nel pallone di reazione insieme ad una goccia di Aliquat 336. I solidi sono stati ciclicamente degasati con vuoto ed introduzione di argon e successivamente sono stati introdotti il toluene (20 ml) e la soluzione acquosa di K_2CO_3 2M. La reazione è stata portata a 110°C e lasciata reagire 48 h, al termine delle quali è stato introdotto l'acido fenilboronico (0.100 g) e la reazione è proseguita per 1h. Infine è stato aggiunto bromobenzene (0.500 ml) e il riscaldamento è stato mantenuto per un'ulteriore ora di reazione. La miscela di reazione è stata quindi raffreddata a temperatura ambiente e versata goccia a goccia in metanolo (400 ml), lasciando agitare per tutta la notte. Il materiale solido precipitato è stato filtrato su membrana di cellulosa e lavato con metanolo. Il solido ottenuto è stato purificato mediante estrazione con Soxhlet con metanolo, etere di petrolio, 2-butanone e diclorometano. La frazione ottenuta dall'evaporazione del diclorometano ha fornito un solido verde scuro brillante (0.569 g, 87%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.58 – 7.30 (m, 4H), 6.87 (d, 2H), 3.86 (s, 2H), 1.83 (s, 2H), 1.45 (s, 2H), 1.32 (s, 4H), 0.87 (m, 3H).

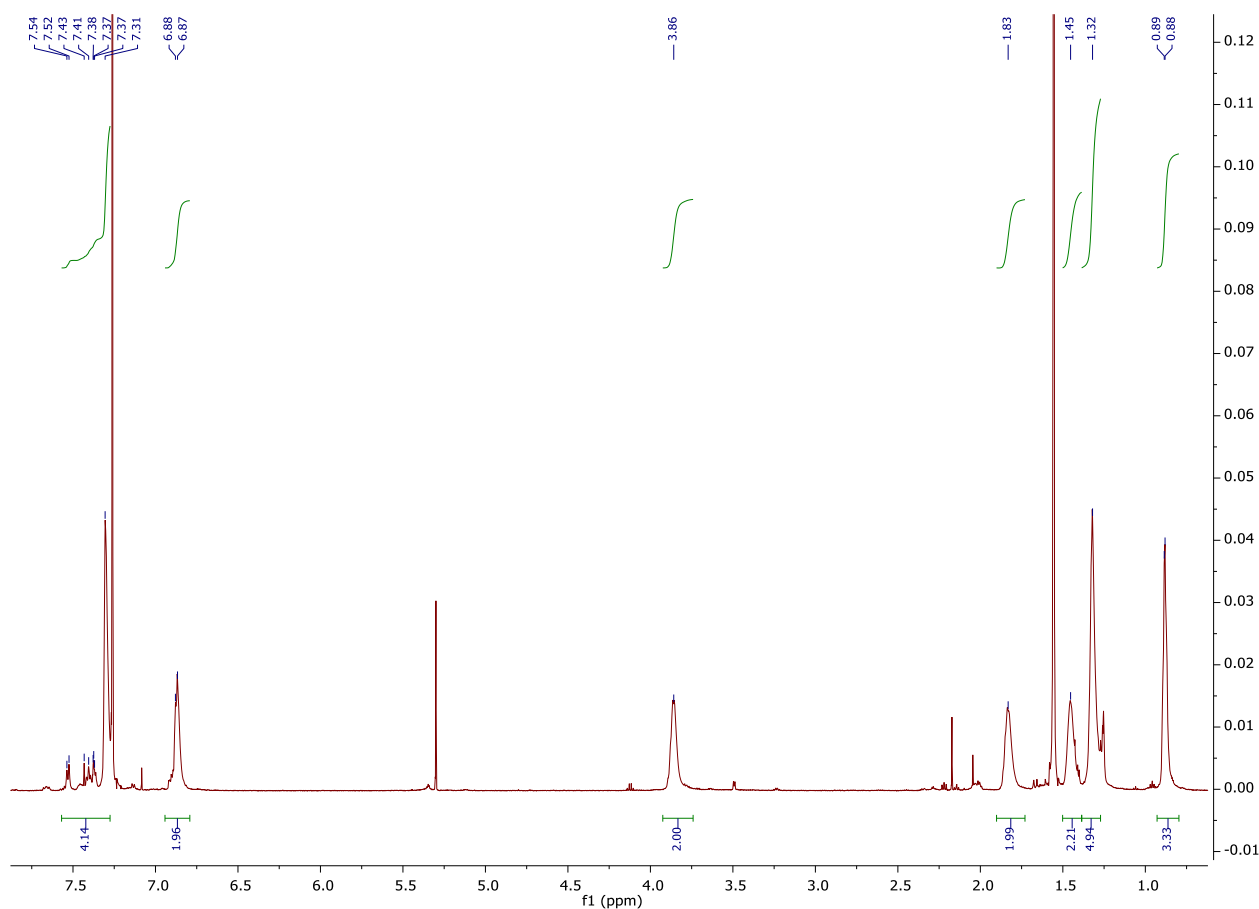


Figura 25. ^1H -NMR del polimero 9.

4.2.7 Polimero 10c.

Un pallone Schlenk a 3 colli da 50 ml è stato equipaggiato con un condensatore a bolle e degasato con argon. Il composto **6** (1.20 g, 2.25×10^{-3} mol, 1 eq.) la N,N-bis(4-bromofenil)-2,4,6-trimetilanilina **5** (1.00 g, 2.25×10^{-3} mol, 1 eq.) e il $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0779 g, 6.80×10^{-5} mol, 0.02 eq.) sono stati pesati ed introdotti nel pallone di reazione insieme ad una goccia di Aliquat 336. I solidi sono stati ciclicamente degasati con vuoto ed introduzione di argon e successivamente sono stati introdotti il toluene (25 ml) e la soluzione acquosa di K_2CO_3 2M (5 ml). La reazione è stata portata a 110°C e lasciata reagire 48 h, al termine delle quali è stato introdotto l'acido fenilboronico (0.100 g) e la reazione è proseguita per 1h. Infine è stato aggiunto bromobenzene (0.500 ml) e il riscaldamento è stato mantenuto per un'ulteriore ora di reazione. La miscela di reazione è stata quindi raffreddata a temperatura ambiente e versata goccia a goccia in metanolo (400 ml), lasciando agitare per tutta la notte. Il materiale solido precipitato è stato filtrato su membrana di cellulosa e lavato con metanolo. Il solido ottenuto è stato purificato mediante estrazione con Soxhlet con metanolo, etere di petrolio, 2-butanone e diclorometano. La frazione ottenuta dall'evaporazione del diclorometano ha fornito un solido verde scuro brillante (0.896 g, 70%)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.43-7.32 (m, 8H), 7.03-6.87 (m, 8H), 3.86 (s, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.03 (s, 6H), 1.84 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.32-1.25 (m, 4H), 0.88 (m, 3H).

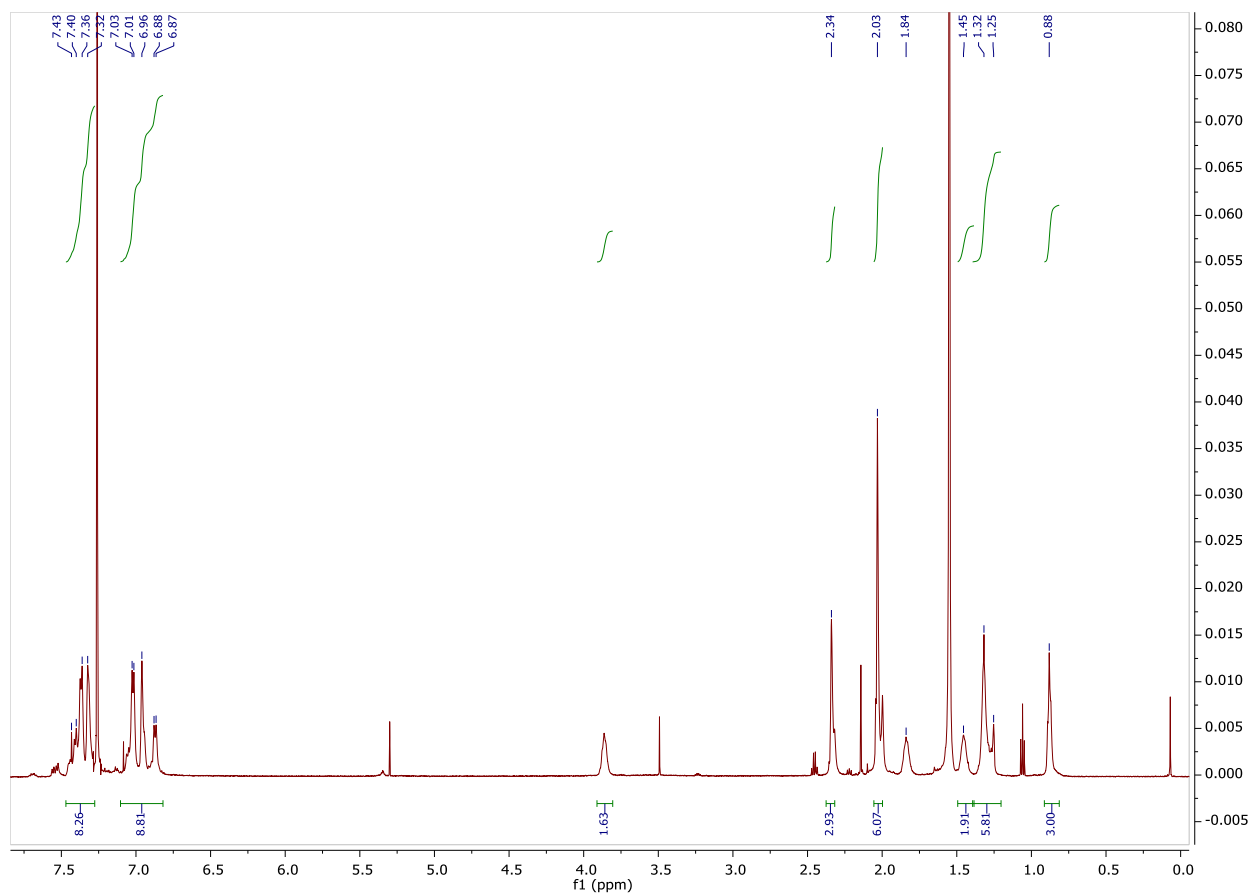


Figura 26. ^1H -NMR del polimero 10c.

4.2.8 Ossidazione del EH44.[11-13].

Il composto EH44 (0,40 g, 54,5 mmoli) e l'argento bis(trifluorometansolfonil)immide (AgTFSI) (0,25 g, 65,4 mmoli) sono stati aggiunti a un pallone Schlenk a secco, seguiti da tre cicli sottovuoto/argon. Diclorometano anidro (DCM) è stato aggiunto tramite siringa e la reazione è stata agitata a temperatura ambiente. Dopo 24 ore, la miscela di reazione è stata filtrata attraverso un filtro in PTFE con pori da 0,2 μm . Dopo concentrazione tramite evaporatore rotante, la soluzione rimanente è stata lavata con esano e glicole etilenico. Dopo il lavaggio, il prodotto è stato sciolto in DCM e centrifugato per 30 minuti a 5.000 rpm per rimuovere eventuali particelle di Ag rimanenti e decantato. Questo processo è stato ripetuto ancora una volta. La soluzione decantata è stata concentrata ed essiccata sotto vuoto a 80°C per 48 ore per ottenere un solido verde-nero (0,56 g, 90%). Lo spettro di assorbimento UV-Vis di EH44-ox è stato precedentemente riportato.

Le rese sono state determinate dalla massa del prodotto, poiché le masse d'argento raccolte erano sistematicamente inferiori a causa delle filtrazioni in PTFE.

UV-Vis (diclorometano): λ (nm): 456, 500.

5 Conclusioni.

Nel corso della ricerca presentata è stata tentata la preparazione di una nuova tipologia di polimeri di tipo triarilamminico, basati sull'alternanza di un gruppo elettron donatore e di un gruppo elettron accettore. A causa di difficoltà incontrate nella preparazione dei monomeri non è stato possibile ottenere il polimero desiderato. Sono stati comunque preparati l'omopolimero della fenotiazina, (polimero **9**) ed un polimero simile alla serie **1**. Tale polimero, denominato **10c**, fa parte di una serie ideata interponendo un gruppo fenilico tra l'azoto dell'anilina usata nella serie **1** e la fenotiazina. In tal modo è stato possibile utilizzare la

reazione di Suzuki per la polimerizzazione. ottenendo un polimero che ha mostrato eccellenti caratteristiche di stabilità termica, elevato band gap e buoni livelli energetici.

Inoltre, è stato preparato un ulteriore termine della serie di polimeri **1**, avente due gruppi metilici sul fenile dell'anilina di partenza, cosa che consente un migliore confronto con i polimeri ottenuti in un precedente progetto e che presentano questa analogia strutturale.

Parallelamente all'attività di sintesi, è proseguita la caratterizzazione dei polimeri ottenuti in precedenza (serie **2** e **3**). I polimeri sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche e in particolare hanno mostrato una grande differenza a proposito della resa quantica. I polimeri della serie **2**, contenenti il mostrando una resa quantica approssimativamente tra il 35% e il 45%, mentre quelli della serie 3, contenenti il benzotriadiazolo hanno resa quantica molto bassa, e poco precisa da rilevare, al di sotto del 5%. Le analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) hanno rivelato la presenza di una temperatura di transizione vetrosa. Infine, tramite voltammetria ciclica è stato stimato il valore del livello energetico HOMO più elevato quando l'accettore è il benzotriazolo e più profondo per il benzotriadiazolo.

Queste caratteristiche mostrano la loro piena aderenza alle caratteristiche richieste per i materiali trasportatori di buche, sfruttabili per costruire celle solari PSC.

I nuovi polimeri sono stati inviati all'unità operativa dell'Università di Tor Vergata per la preparazione delle celle PSC e l'esecuzione dei test fotovoltaici.

6 Riferimenti bibliografici.

1. NREL, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
2. Zhou, W.; Wen, Z.; Gao, P., Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (9), 1702512.
3. Chen, H.; Fu, W.; Huang, C.; Zhang, Z.; Li, S.; Ding, F.; Shi, M.; Li, C.-Z.; Jen, A. K.-Y.; Chen, H., Molecular Engineered Hole-Extraction Materials to Enable Dopant-Free, Efficient p-i-n Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (18), 1700012.
4. Rakstys, K.; Paek, S.; Grancini, G.; Gao, P.; Jankauskas, V.; Asiri, A. M.; Nazeeruddin, M. K., Low-Cost Perovskite Solar Cells Employing Dimethoxydiphenylamine-Substituted Bistricyclic Aromatic Enes as Hole Transport Materials. *ChemSusChem* **2017**, *10* (19), 3825-3832.
5. Liu, X.; Tan, X.; Chen, Q.; Shan, H.; Liu, C.; Xu, J.; Chen, Z.-K.; Huang, W.; Xu, Z.-X., Facile synthesis of a dopant-free hole transporting material with a phenothiazine core for planar perovskite solar cells. *RSC Adv.* **2017**, *7* (84), 53604-53610.
6. Park, J.-H.; Cho, N. S.; Jung, Y. K.; Cho, H.-J.; Shim, H.-K.; Kim, H.; Lee, Y. S., Polymeric light emitting properties and structural relationships of fluorene-based conjugated copolymers containing various hole transporting derivatives. *Org. Electron.* **2007**, *8* (2-3), 272-285.
7. Elkassih, S. A.; Sista, P.; Magurudeniya, H. D.; Papadimitratos, A.; Zakhidov, A. A.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C., Phenothiazine Semiconducting Polymer for Light-Emitting Diodes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (5), 572-577.
8. Zhang, F.; Wang, S.; Zhu, H.; Liu, X.; Liu, H.; Li, X.; Xiao, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., Impact of Peripheral Groups on Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (5), 1145-1152.
9. Ritonga, M. T. S.; Sakurai, H.; Hirao, T., Synthesis and characterization of p-phenylenediamine derivatives bearing a thiadiazole unit. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (50), 9009-9013.
10. Pereteanu, I. S.; Muller, T. J., Synthesis and electronic properties of 3,7-dianilino substituted N-hexyl phenothiazines. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (31), 5127-35.

11. Schloemer, T. H.; Christians, J. A.; Luther, J. M.; Sellinger, A., Doping strategies for small molecule organic hole-transport materials: impacts on perovskite solar cell performance and stability. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (7), 1904-1935.
12. Schloemer, T. H.; Gehan, T. S.; Christians, J. A.; Mitchell, D. G.; Dixon, A.; Li, Z.; Zhu, K.; Berry, J. J.; Luther, J. M.; Sellinger, A., Thermally Stable Perovskite Solar Cells by Systematic Molecular Design of the Hole-Transport Layer. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (2), 473-482.
13. Christians, J. A.; Schulz, P.; Tinkham, J. S.; Schloemer, T. H.; Harvey, S. P.; Tremolet de Villers, B. J.; Sellinger, A.; Berry, J. J.; Luther, J. M., Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability. *Nat. Energy* **2018**, *3* (1), 68-74.

7 Abbreviazioni ed acronimi

Se nel rapporto si fa uso di molte abbreviazioni e acronimi si suggerisce di inserire un elenco alla fine del documento, i termini devono comunque essere definiti anche all'interno del testo la prima volta che vengono utilizzati.

BTAZ	Benzotriazolo
BTZ	Benzotiadiazolo
CV	Cyclic Voltammetry
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESR	Electron Spin Resonance
HTM	Hole Transporting Material
NMR	Risonanza Magnetica Nucleare
PCE	Power Conversion Efficiency
PSC	Perovskite Solar Cell
PTAA	Politriarilammina
TGA	Thermogravimetric Analysis
UV-Vis	Spettroscopia UV - Visibile

Curriculum del gruppo di lavoro MOF

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

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

Prof. Claudia Barolo (Professore Associato di Chimica Industriale)

Dott. Pierluigi Quagliotto (Professore Associato di Chimica Organica)

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

Nell'ambito di queste tematiche, il gruppo MOF ha stretto diverse collaborazioni, con i gruppi del Prof. M. Grätzel (EPFL – Losanna – Svizzera), del Prof. R. Costa (Università di Valencia – Spagna), del Prof. C. Gerbaldi (Politecnico di Torino - Torino), del Prof. F. Sauvage (Università di Amiens – Francia). Il gruppo svolge attività di ricerca sulla sintesi e la caratterizzazione dei materiali organici e ibridi organici-inorganici anche all'interno del Centro Interdipartimentale NIS "Nanostructured Surface and Interfaces", dell'Università di Torino.

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

Guido Viscardi si è laureato in Chimica Industriale nel 1981 all'Università di Torino. Come Professore Ordinario di Chimica Organica lavora presso il Dipartimento di Chimica ed il Centro Interdipartimentale NIS (Nanostructured Interfaces and Surfaces) dell'Università di Torino, ove coordina il gruppo di ricerca sui Materiali Organici Funzionali (MOF). Il Prof. Viscardi insegna Chimica Organica e Chimica Organica Applicata. Negli anni recenti la sua attività di ricerca si è focalizzata sulla sintesi e sulla caratterizzazione di materiali funzionali completamente organici per applicazioni nei settori della conversione dell'energia. Il Prof. Viscardi ha pubblicato 189 articoli scientifici su riviste internazionali recensite ISI, 2 brevetti, e due monografie (Scopus: h-index 37, 7194 citazioni). 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. Come Professore Ordinario di Chimica Industriale è attualmente Vicedirettore alla Ricerca del dipartimento di Chimica. 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 140 articoli su riviste internazionali recensite ISI (Scopus: h-index 37, 4648 citazioni).

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. Ermanno 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 88 articoli su riviste internazionali recensite ISI (Scopus: h-index 28, 2299 citazioni).