

Ricerca di Sistema elettrico



Sintesi e caratterizzazione di materiali organici sostenibili non a base fullerenica per il trasporto di elettroni in celle solari a perovskite (LA1.15)

N. Barbero, C. Barolo, R. Borrelli, G. Spinelli, D. Civarelli



UNIVERSITÀ
DI TORINO

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI ORGANICI SOSTENIBILI NON A BASE FULLERENICA PER IL TRASPORTO DI ELETTRONI IN CELLE SOLARI A PEROVSKITE (LA1.15)

N. Barbero, C. Barolo, R. Borrelli, G. Spinelli, D. Civarelli
Università di Torino

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica – ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza"

Linea di attività: LA1.15

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Università di Torino

Mese inizio previsto: Gennaio 2023

Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione: "Sintesi e caratterizzazione di materiali organici sostenibili non a base fullerenica per il trasporto di elettroni in celle solari a perovskite"

Responsabile scientifico ENEA: Gabriella Rametta

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Nadia Barbero

INDICE

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Sintesi e caratterizzazione delle naftalendiimmidi (NDIs).....	10
7.2	Sintesi di azaceni.....	12
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	14
9	Pubblicazioni scientifiche	15
10	Eventi di disseminazione	16

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 – Strutture degli ETM candidati.....	10
Figura 2 – Sostituenti proposti per la sostituzione assiale.....	10
Figura 3 – Sintesi comune per gli NDI in posizione assiale.....	10
Figura 4 – NDI sintetizzati nel primo semestre	11
Figura 5 – Caratterizzazione NDI. UV-Vis, voltammetria ciclica e schema allineamento livelli energetici.....	11
Figura 6 – Sostituenti del core degli NDI per la fase 2 della sintesi	11
Figura 7 – Sintesi degli azaceni in acido acetico	12
Figura 8 – Sintesi degli azaceni in metanolo	12
Figura 9 – Sintesi comune per gli azaceni con la procedura finale.....	12
Figura 10 – <i>Strutture chimiche degli ETM a base di azaceni</i>	13

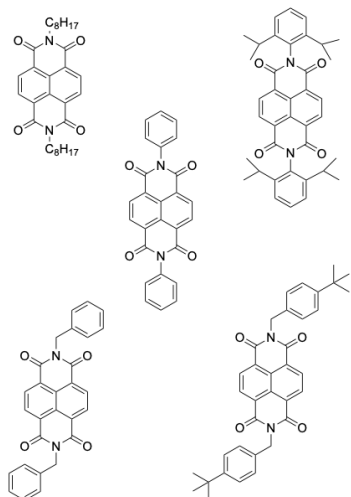
1 Risultati attesi

Si intendono produrre diverse classi (eventualmente ottimizzate in seguito ai feedback ricevuti dalle LA1.14 e LA1.19) di ETL che possano essere utilizzate alternativamente in celle a perovskite con geometria classica (n-i-p) o invertita (p-i-n). Tali materiali dovranno avere: (i) un LUMO con il corretto livello energetico per permettere l'estrazione quantitativa degli elettroni fotoeccitati dalla banda di conduzione della perovskite; (ii) un'elevata stabilità termica durante le fasi di fabbricazione della cella ($T_d > 200$ °C) e una temperatura di fusione al di fuori dell'intervallo operativo del dispositivo; (iii) la capacità dei materiali ottimizzati di formare un film omogeneo di diversi spessori (20-200 nm) e su substrati differenti (e.g. ITO, perovskite, vetro). Infine, per quanto riguarda l'architettura n-i-p, il film sottile di ETM, a spessore ottimizzato, deve mostrare una trasmittanza almeno pari al 90% nella regione di assorbimento della struttura perovskitica selezionata.

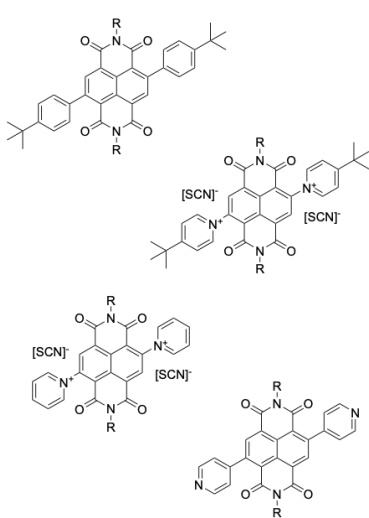
2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti sono stati in linea con i risultati attesi. Sono state sintetizzate e caratterizzate molecole aventi un LUMO allineato con quella della perovskite, con una elevata stabilità termica, con una trasmittanza almeno pari al 90% nella regione di assorbimento della struttura perovskitica e con una temperatura di fusione al di fuori di quella operativa della cella. I risultati più promettenti sono stati ottenuti con le molecole a base di NDI che soddisfano tutte le caratteristiche sopra elencate. Anche gli azaceni hanno mostrato buone proprietà sebbene l'allineamento dei livelli energetici e una trasmittanza almeno pari al 90% sia risultata più difficoltosa da raggiungere.

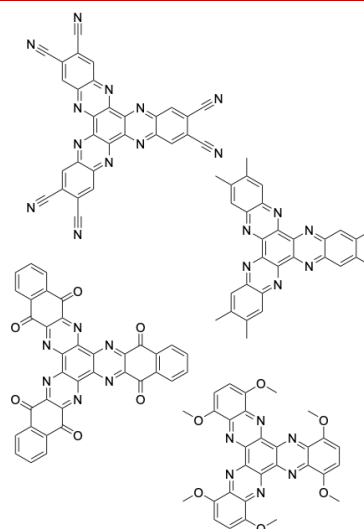
NDI assiale sostituiti



NDI core sostituiti



Azaceni



3 Prodotti attesi

Report tecnico scientifico dal titolo: "Sintesi e caratterizzazione di materiali organici sostenibili non a base fullerenica per il trasporto di elettroni in celle solari a perovskite"

4 Prodotti sviluppati

Il presente report dal titolo "Sintesi e caratterizzazione di materiali organici sostenibili non a base fullerenica per il trasporto di elettroni in celle solari a perovskite" - RdS_PTR22-24_PR1.1_LA1.15_408

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non sono state riscontrate criticità o scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo

6 Sintesi delle attività svolte

L'attività svolta ha riguardato principalmente la sintesi e la caratterizzazione di molecole ETM a base di NDI e azaceni. Per gli NDI si è deciso di modificare sia la parte assiale per andare a testare l'impatto che i vari sostituenti hanno per quanto riguarda la processabilità e la formazione del film sottile in cella mentre il core è stato modificato per ottenere variazioni dei livelli energetici e per l'inserimento di gruppi passivatori. Per quanto riguarda gli azaceni è stata dapprima ottimizzata la sintesi e poi sono stati inseriti gruppi elettronattrattori e donatori per osservare come questi impattassero sui livelli energetici per allinearli a quelli della perovskite. I composti sono stati caratterizzati con spettroscopia UV-Vis, voltammetria ciclica mentre con la calorimetria a scansione differenziale e analisi termogravimetrica sono state ottenute le proprietà termiche in funzione di stabilità.

7 Dettaglio delle attività svolte

Le molecole individuate in fase di scrittura del progetto come possibili materiali estrattori di elettroni (ETM) per le celle a Perovskite appartengono alle famiglie delle naftalendiimmidi (NDIs), benzobistiadiazoli (BTT), benzotiadiazoli (BTD) e azaceni (Figura 1).

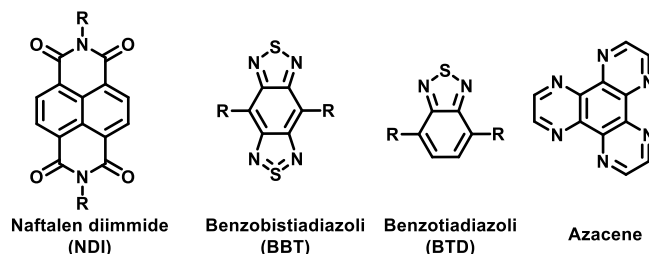


Figura 1 – Strutture degli ETM candidati

Inizialmente è stata effettuata una ricerca bibliografica per un aggiornamento dello stato dell'arte di questi ETM per le celle a Perovskite in configurazione sia tradizionale che invertita. In seguito, la seconda parte della ricerca bibliografica è stata effettuata per la progettazione e il design delle molecole individuate. Parte importante della ricerca è stata focalizzata sui sostituenti da aggiungere alle molecole per ottenere una solubilità e una formazione del film sottile adeguata a una solubilità sufficiente nei solventi generalmente utilizzati come il clorobenzene o il 1,2 diclorobenzene. Si è deciso di cominciare con NDI e azaceni che, secondo la letteratura, sembravano i composti più promettenti.

7.1 Sintesi e caratterizzazione delle naftalendiimmidi (NDIs)

Durante il primo semestre è stata iniziata la sintesi di molecole NDI. La fase di sintesi procede in due fasi. Nella prima fase vari sostituenti in posizione assiale sono stati aggiunti per ottimizzare la solubilità e la formazione del film. In Figura 2 sono mostrati i vari sostituenti per la sostituzione assiale.

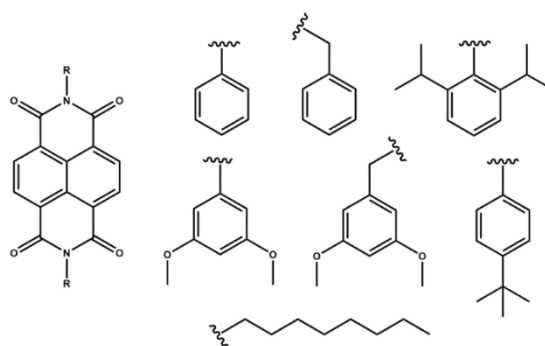


Figura 2 - Sostituenti proposti per la sostituzione assiale

La sintesi generale prevede un eccesso della base (Figura 3) in acido acetico e la reazione è lasciata reagire a 140°C per 24h.



Figura 3 - Sintesi comune per gli NDI in posizione assiale

In seguito, è stata effettuata una caratterizzazione approfondita dei composti sintetizzati nel primo semestre (Figura 4).

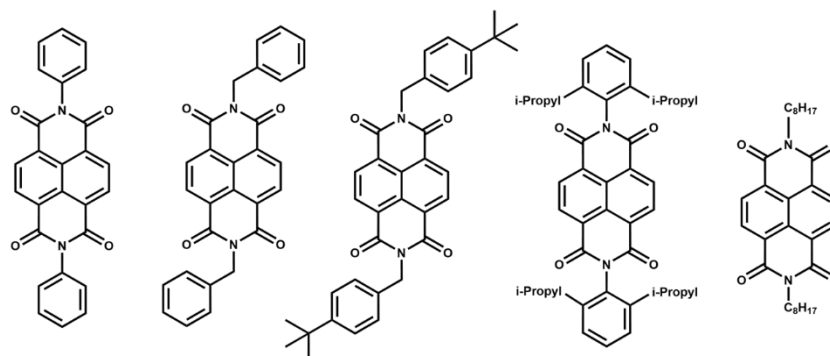


Figura 4 – NDI sintetizzati nel primo semestre

Le molecole sono state caratterizzate con l'uso di UV-Vis, voltammetria ciclica, termogravimetria (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC) (Figura 5). Gli assorbimenti UV-Vis come previsto non risentono della sostituzione in posizione assiale e tutti i cinque composti mostrano lo stesso andamento con nessun assorbimento nel visibile. La voltammetria ciclica è stata usata per stimare i livelli LUMO dei composti. Anche in questo caso, i livelli energetici rimangono praticamente inalterati al variare dei sostituenti. L'analisi termica fatta con TGA e DSC rivela invece un andamento diverso con le varie molecole che mostrano una temperatura di degradazione diversa al variare del sostituito.

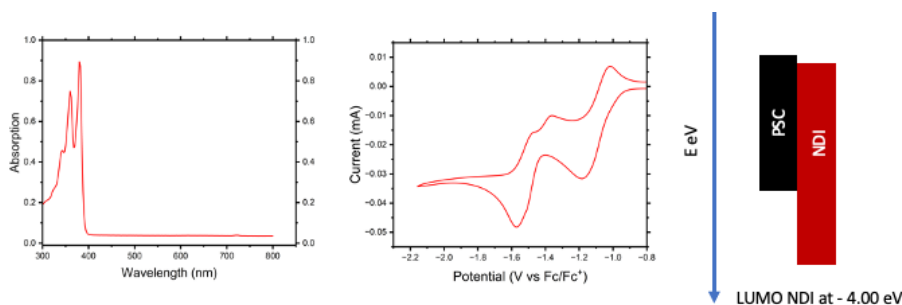


Figura 5 – Caratterizzazione NDI. UV-Vis, voltammetria ciclica e schema allineamento livelli energetici

Parallelamente alla caratterizzazione, sono state effettuate alcune sostituzioni sul core degli NDI per ottimizzare la stabilità ed efficienza per le celle a design classico.

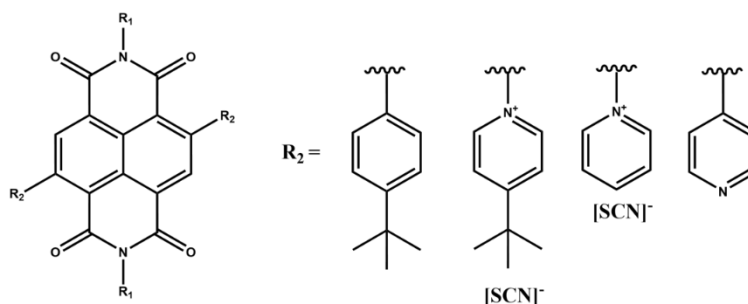


Figura 6 – Sostituenti del core degli NDI per la fase 2 della sintesi

Gli NDI ottenuti con sostituzione in posizione assiale sono stati inviati all'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" per test di deposizione ed evaporazione su film di perovskite e per essere testati nei dispositivi (LA 1.19).

7.2 Sintesi di azaceni

L'attività svolta durante il primo semestre del secondo anno ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione di composti a base azaceni e benzotriadiazoli.

Per quanto riguarda gli azaceni la progettazione e la sintesi si è focalizzata sull'inserimento di diversi gruppi funzionali nelle specie di-amminiche per testare il cambiamento che questi possono avere sui livelli energetici degli ETM. In particolare, gruppi eletronatrattatori e donatori sono stati impiegati per questo scopo. Una parte del lavoro è stata impiegata per l'ottimizzazione della sintesi degli azaceni sostituiti. La sintesi degli azaceni sostituiti è stata ottimizzata partendo da procedure descritte in letteratura per molecole molto simili. il cicloesano-1,2,3,4,5,6-esanone è stato fatto reagire in presenza di acido acetico con la diammina sostituita per 24h a refluxo (figura 7).

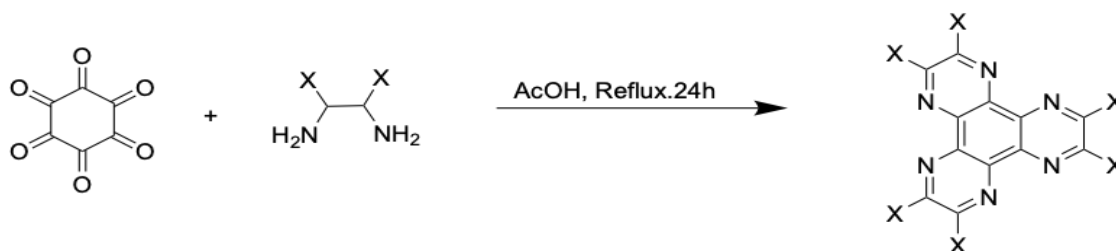


Figura 7 – Sintesi degli azaceni in acido acetico

La seconda prova è stata ottimizzare la reazione facendo reagire i composti in atmosfera di azoto seguendo la procedura descritta nello schema 1. Questa volta sebbene la reazione sembri produrre il prodotto desiderato la purificazione è stata resa difficile dalla natura basica del composto desiderato. È stato quindi deciso di usare un differente solvente. La terza prova è stata usare il metanolo come solvente così da evitare un ambiente acido.

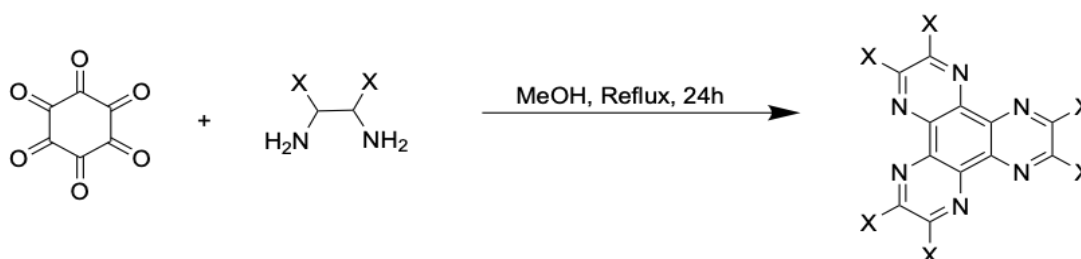


Figura 8 – Sintesi degli azaceni in metanolo

La terza prova ha portato i risultati desiderati anche se con la presenza di sottoprodotti, abbiamo quindi deciso di diminuire il tempo di reazione a refluxo a sole 3 ore e di mantenere la reazione a temperatura ambiente per altre 24h (Figura 9)

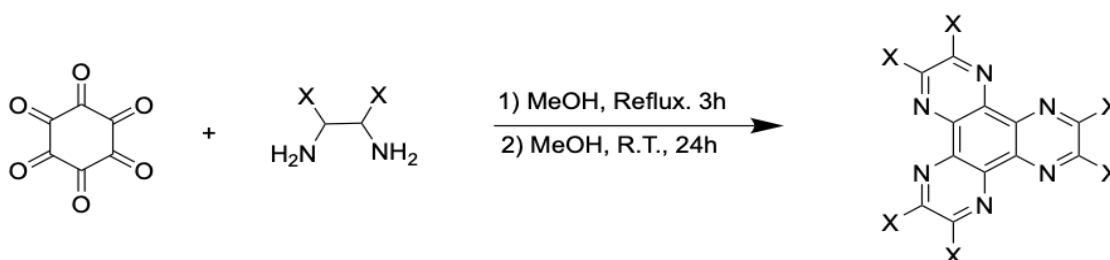


Figura 9 – Sintesi comune per gli azaceni con la procedura finale

La sintesi finale degli ETM a base di azaceni è stata performata con una procedura comune a tutti i composti dove la diammina sostituita viene reagita con il cicloesano-1,2,3,4,5,6-esanone.

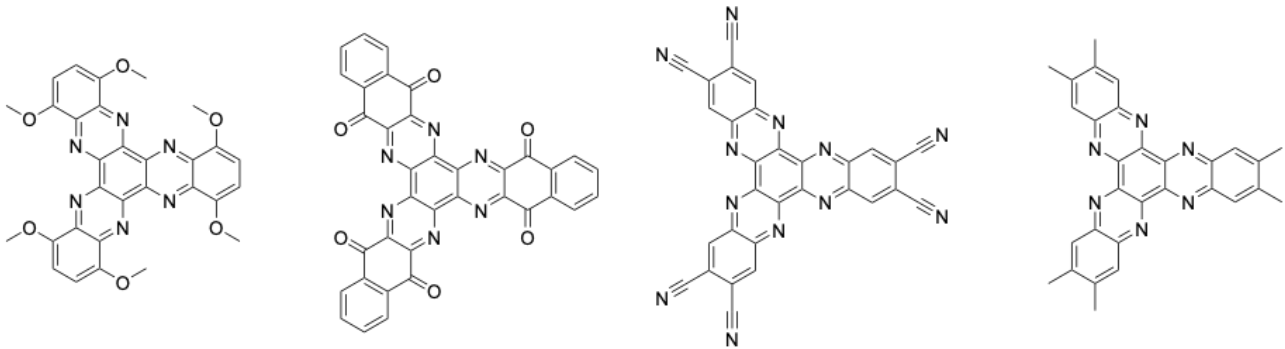


Figura 10 - Strutture chimiche degli ETM a base di azaceni

Le molecole sono state analizzate mediante spettroscopia UV-Vis e voltammetria ciclica. Come previsto l'introduzione di gruppi donatori e accettori hanno modificato considerevolmente i livelli energetici delle molecole a base di azacene.

Gli azaceni ottenuti con i livelli energetici in linea con quelli della Perovskite sono stati inviati all'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" per test di deposizione ed evaporazione su film di perovskite e per essere testati nei dispositivi (LA 1.19).

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

9 Pubblicazioni scientifiche

10 Eventi di disseminazione

- 14th Spanish-Italian Symposium on Organic Chemistry (SISOC-XIV), Torino, 25-27 febbraio 2024. Presentazione del Progetto RDS all'interno di un panel of discussion.
- 14th Spanish-Italian Symposium on Organic Chemistry (SISOC-XIV), Torino, 25-27 febbraio 2024. Presentazione poster. D. Dotta, M. Gastaldi, N. Barbero, C. Barolo, F. Brunelli, A. Fin, G.C. Tron, P. Quagliotto. Claisen Micellar Synthesis of Chalcones. The Surfactant Role and Selectivity.
- "ApertaMenteChimica, Chimica Eccellente e Dove Trovarla." Edizione 2024. Venerdì 10 maggio e sabato 11 maggio 2024 presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino (Via Pietro Giuria 7 - Torino).
- Unight, Notte Europea delle Ricercatrici e dei Ricercatori. 27 e 28 settembre 2024.