

**Alma Mater Studiorum – Università di Bologna**

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

## **Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

### **Perovskiti a base di piombo ioduro con cationi imidazolio**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

**Rolando Scotillo**

**RELATORE**

**Prof. Daniele Cortecchia**

**CORRELATORE**

**Prof. Massimiliano Curcio**

---

**Anno Accademico 2023-2024**

---

## Abstract

Nell'ultimo ventennio, le perovskiti ibride a base di alogenuri metallici stanno rapidamente emergendo come possibili materiali del futuro per la creazione di dispositivi optoelettronici. Questo grazie alla facilità di processo, basso costo ed enorme versatilità in termini di proprietà chimico-fisiche. Tuttavia, la loro scarsa stabilità agli agenti atmosferici, in particolare umidità, ossigeno ed alte temperature, ne limita lo sviluppo su scala industriale. Per ovviare a questa problematica, recentemente sta trovando molto successo l'utilizzo degli imidazoli e suoi derivati, come additivi o liquidi ionici per la passivazione di difetti e come protettivi superficiali. Tuttavia, le informazioni strutturali sulla loro coordinazione con la parte inorganica sono molto limitate e impediscono una analisi approfondita del loro meccanismo di azione. In questo progetto sono state sintetizzate e caratterizzate tre nuove tipologie di materiali riconducibili a strutture perovskitiche formate da cluster lineari (1D) frammentati di piombo ioduro. L'assemblaggio supramolecolare della struttura ibrida è ottenuto mediante cationi a base di n-alchil imidazolio nei quali è stata variata la lunghezza della catena alchilica (butile, ottile e decile). Lo scopo della tesi è stata quella di studiare queste perovskiti non ancora note in letteratura, paragonandone le proprietà fotofisiche e strutturali rispetto alle corrispondenti strutture con cationi alchilammonio. È stato dunque investigato l'impatto dell'imidazolio nella generazione della struttura perovskitica e l'influenza della lunghezza della catena alifatica. I risultati hanno evidenziato che i cationi imidazolio portano a una frammentazione del reticolo inorganico formando strutture di tipo cluster, in contrasto con le classiche strutture bidimensionali tipicamente ottenute attraverso cationi alchilammonio, con conseguente impatto sulle proprietà fotofisiche, aumento del bandgap ed emissione di fotoluminescenza a banda ultra-larga.

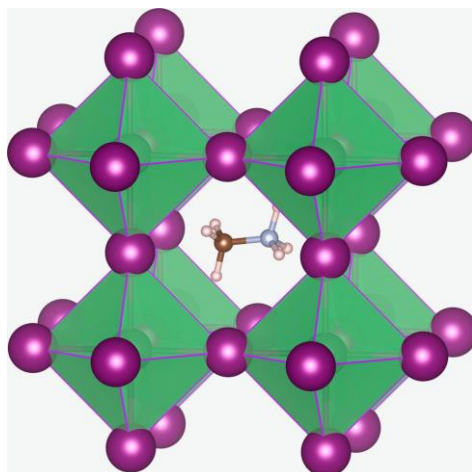
<b>1. Introduzione</b> .....	5
1.1 Struttura delle perovskiti ibride.....	5
1.2 Proprietà optoelettroniche .....	8
1.3 Applicazioni .....	10
1.3.1 Celle solari.....	10
1.3.2 LED .....	10
1.3.3 Fotorivelatori.....	11
1.3.4 Laser .....	12
1.4 Usi e ruoli dell'imidazolo in ambito perovskiti .....	13
1.4.1 Additivi.....	13
1.4.2 Liquidi ionici .....	14
1.4.3 Perovskiti basate su cationi imidazolo polifluorinati .....	14
1.5. Proprietà delle perovskiti 0D.....	16
1.6 Perovskiti trattate nel presente lavoro di tesi .....	17
<b>2. Obiettivi della tesi</b> .....	18
<b>3. Materiali e metodi</b> .....	19
3.1 Sintesi degli n-alchil imidazoli.....	19
3.2 Sintesi dei sali imidazolio .....	26
3.3 Sintesi delle perovskiti imidazolio .....	31
3.4 Preparazione dei film sottili delle perovskiti imidazolio .....	33
3.5 Sintesi perovskiti di ammonio.....	34
3.6 Sintesi dei sali di ammonio .....	35
3.7 Preparazione dei film sottili delle perovskiti ammonio .....	38
3.8 Caratterizzazione .....	39
<b>4. Risultati e discussione</b> .....	41
4.1 Analisi cristallografica – single crystal XRD .....	41

4.2 Cristallinità – powder/thin film XRD.....	44
4.2.1 Serie degli n-alchil ammoni di paragone.....	44
4.2.2 Serie degli n-alchil imidazolii .....	46
4.3 Proprietà ottiche – Assorbimento UV-vis/ PL.....	49
4.4 Misure NMR a stato solido .....	52
4.4.1 Tempo di rilassamento spin-lattice nel sistema di riferimento rotazionale.....	52
<b>5. Conclusioni.....</b>	<b>59</b>
<b>6. Bibliografia .....</b>	<b>61</b>

## 1.Introduzione

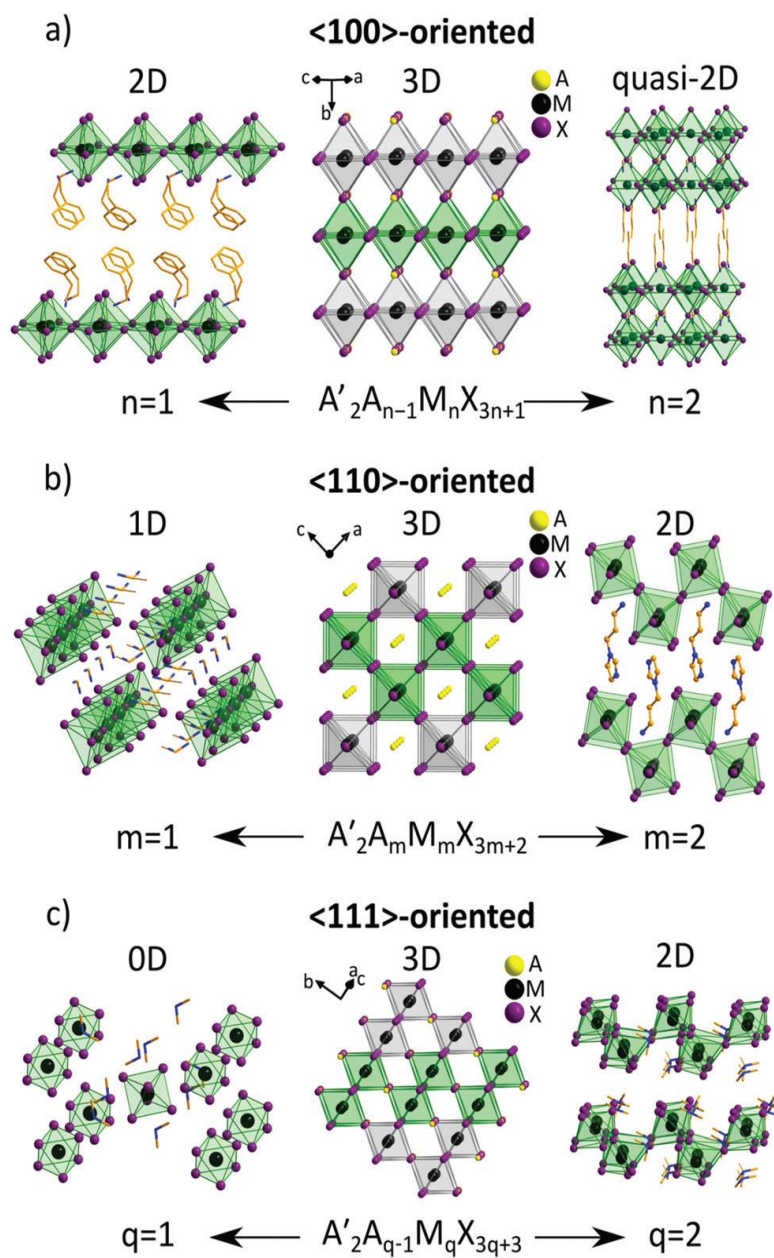
### 1.1 Struttura delle perovskiti ibride

Nell'ultimo trentennio l'attenzione verso una transizione energetica più sostenibile ha riscosso molto entusiasmo nell'ambito della ricerca. Ci sono stati innumerevoli sforzi, sia nell'ottimizzazione delle attuali tecnologie, con sorprendenti riduzioni degli impatti ambientali, sia nell'investigazione di nuovi materiali più efficienti e meno inquinanti. Il mondo delle perovskiti ricade in questa seconda sfera. Inizialmente scoperte da Gustav Rose nel 1839 sui monti Urali, presero il loro nome da L.A. Perovski. Questi materiali presentano una struttura cristallina del tipo  $AMX_3$  come mostrato in fig.1 dove 'A' e 'M' sono due cationi metallici doppiamente carichi ed 'X' un anione, specificatamente un ossido. La prima perovskite metallo alogenuro ibrida fu invece scoperta nel 1958 da Moller<sup>1</sup> dove la formula generale rimaneva invariata, ma 'A' presentava un catione monovalente organico o metallico, 'M' un catione metallico divalente ed 'X' un alogenuro. Soprattutto questa tipologia di perovskiti ha riscosso grande successo per le loro applicazioni in svariati campi tecnologici<sup>2</sup>, come celle fotovoltaiche, LED, laser, scintillatori e fotorivelatori. In linea generale per prevedere la stabilità e la distorsione cristallina di una perovskite si prendono in considerazione il fattore ottaedrico con formula  $\mu = \frac{RM}{RX}$  e il fattore di tolleranza di Goldschmidt<sup>3</sup> calcolato dalla formula  $t = \frac{RA+RX}{\sqrt{2}(RM+RX)}$  (con R indicante il raggio atomico dei vari componenti). In una perovskite ideale il valore di  $\mu$  è compreso tra 0.442 e 0.895 mentre quello di t tra 0.8 ed 1.1 che porta ad una struttura cubica. Per valori di t diversi si generano delle distorsioni nel reticolo 3D fino ai valori limiti di  $t < 0.7$  per cui i cationi 'A' e 'M' hanno raggi ionici simili e di  $t > 1.1$  per cui il catione 'A' è troppo grande o 'M' troppo piccolo. Tuttavia, questi fattori non sono assoluti ed esistono delle eccezioni per cui anche perovskiti teoricamente non stabili; si formano e viceversa.



**Fig. 1:** struttura cristallina del metilammonio piombo ioduro ( $\text{MA}_2\text{PbI}_4$ ) dove il catione organico è inserito nella cavità formata dagli ottaedri di piombo ioduro<sup>5</sup>.

A partire dalle perovskiti 3D è possibile ottenere strutture a più bassa dimensionalità attraverso dei tagli lungo diversi piani di orientazione come mostrato in figura 2 che ne modificano le proprietà sia strutturali sia optoelettroniche<sup>4</sup>. Perovskiti 3D orientate sul piano  $\langle 100 \rangle$  hanno formula generale  $\text{A}_2'\text{A}_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3n+1}$  dove con  $\text{A}'$  si intende un catione organico stericamente ingombrante e con  $n$  un numero intero. Quando  $n$  è uguale a 1 si forma una perovskite 2D in cui gli strati organici ed inorganici piatti si accatastano in maniera alternata (fig. 2a sinistra). In questa struttura gli ottaedri  $\text{MX}_6$  condividono i quattro angoli in posizione equatoriale. Modificando le condizioni stechiometriche della reazione è possibile aumentare lo spessore dello strato inorganico arrivando ad  $n$  maggiori 2, che portano alla formazione di perovskiti “multidimensionali” della serie di Ruddelsden-Popper (fig. 2a destra). Perovskiti 3D orientate sul piano  $\langle 110 \rangle$  hanno formula generale  $\text{A}_2'\text{A}_m\text{M}_m\text{X}_{3m+2}$ . Quando  $m$  è uguale a 1 abbiamo la formazione delle perovskiti 1D caratterizzate da una catena di ottaedri  $\text{MX}_6$  che condividono due angoli equatoriali (fig. 2b sinistra). Quando  $m$  è uguale a 2 la risultante perovskite 2D assume una struttura ondulata della parte inorganica in cui per ogni due ottaedri si coordina un alogenuro (fig. 2b destra). Perovskiti orientate sul piano  $\langle 111 \rangle$  hanno formula generale  $\text{A}_2'\text{A}_{q-1}\text{M}_q\text{X}_{3q+3}$ . Quando  $q$  è uguale a 1 formano strutture 0D formate da ottaedri  $\text{MX}_6$  isolati (fig. 2c sinistra). Quando  $q$  è uguale a 2 invece si ha la formazione di strati inorganici di ottaedri che condividono tre angoli.



**Fig. 2:** rappresentazione schematica dell'ottenimento di perovskiti a bassa dimensionalità a partire da una 3D su piani differenti<sup>4</sup>.

## 1.2 Proprietà optoelettroniche

Le perovskiti di qualsiasi dimensionalità, presentano una immensa versatilità sintetica, in quanto è possibile portare a importanti modificazioni delle loro proprietà fisico-strutturali anche solamente cambiando l'alogenuro 'X'. Inoltre, utilizzare tecniche di sintesi diverse, potrebbe indurre a deviazioni nell'angolo di legame M-X-M con distorsioni nel reticolo inorganico e cambiamenti nelle connettività delle facce o delle estremità degli ottaedri. Questo, influisce profondamente sull'energia del gap di banda e quindi sulle proprietà emissive della perovskite<sup>6</sup>. Cambiamenti strutturali che aumentano la sovrapposizione orbitale metallo-alogenuro portano ad una riduzione dell'energia del gap di banda (fig. 3). Ciò è dovuto al fatto che il massimo della banda di valenza è un orbitale ibrido di antilegame degli orbitali s del metallo e p dell'alogenuro e il minimo della banda di conduzione è un orbitale ibrido p del metallo e p dell'alogenuro con meno carattere di antilegame e più di non legame. Pertanto, ogni cambiamento nel reticolo della perovskite che porta ad una migliore sovrapposizione metallo-alogenuro, destabilizza la banda di valenza alzandola in energia.

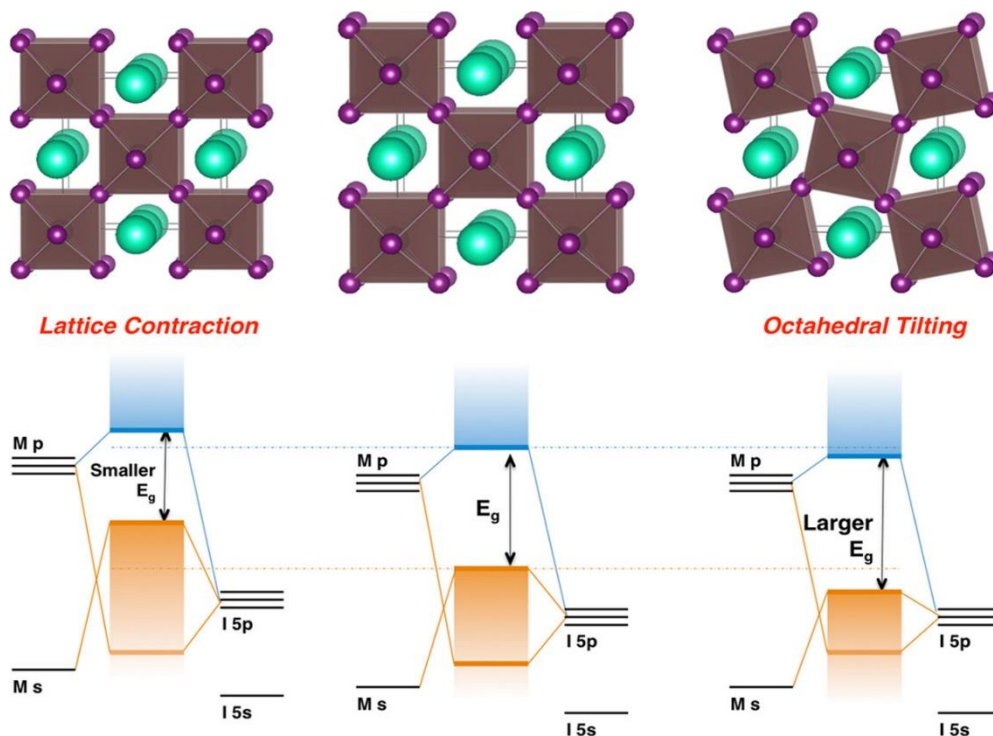


Fig. 3: rappresentazione schematica dell'effetto della distorsione del reticolo ottaedrico sull'energia del gap di banda<sup>6</sup>



Un altro fattore che modifica l'energia del gap di banda è l'aumento del confinamento quantico che si ha passando da perovskiti 3D a 0D dove gli eccitoni (coppie buca-elettrone) che delocalizzati nelle strutture ad alta dimensionalità si ritrovano ad essere via via sempre più confinati<sup>7</sup> (eccitone di Frenkel). In generale perovskiti 3D presentano basse energie di legame eccitonico ( $>50$  meV) con veloce dissociazione in cariche libere, spettri di assorbimento stretti e alti coefficienti di assorbimento. Elevata mobilità di cariche, lunghi tempi di vita di ricombinazione radiativa (centinaia di ns), elevata resa quantica di fotoluminescenza, alta tolleranza ai difetti (di punto e superficie) e una facile processabilità da soluzione e fase vapore<sup>8</sup>.

Perovskiti 2D invece presentano alte energie di legame eccitonico ( $<200$  meV) dovuto ai marcati effetti del confinamento quantico. Gli eccitoni sono pertanto stabili anche a temperatura ambiente e diventano il meccanismo principale di emissione di luce. Tuttavia, diversamente dai tipici picchi degli spettri di assorbimento eccitonico stretti, moltissime perovskiti a bassa dimensionalità mostrano un comportamento opposto, con fotoluminescenza ultra-larga ed un elevato spostamento di Stokes. Questo è dovuto al fatto che gli eccitoni localizzati che si generano, vengono intrappolati deformando il reticolo inorganico. Questo processo può portare ad avere temporanei legami chimici a corto raggio tra ioni vicini (polaroni) e il loro annichilimento porta ad avere emissioni a banda larga, che compete con quelle strette degli eccitoni liberi<sup>9</sup>.

Per le perovskiti a più bassa dimensionalità come le 1D e le 0D si osservano proprietà simili alle 2D con un gap di banda che aumenta per via del confinamento quantico. Similmente alle 2D le loro proprietà optoelettroniche sono altamente modificabili in base alla dimensionalità, connettività degli ottaedri e distorsione del reticolo<sup>10</sup>.

## 1.3 Applicazioni

### 1.3.1 Celle solari

La grande modificabilità delle perovskiti gioca un ruolo critico nelle applicazioni tecnologiche a cui possono prendere parte. Sicuramente quello più importante ricade nello sviluppo delle celle solari. Queste ultime possono essere descritte come un eterogiunzione PIN (fig. 4) nel quale si ha uno strato dedicato al trasporto degli elettroni, uno al trasporto delle buche e quello centrale perovskitico intrinseco per la generazione della carica. La dinamica di fototrasporto in una cella solare prevede gli step di: generazione della carica, separazione, trasporto, ricombinazione e raccolta. Proprio nella fase di generazione della carica entra in gioco la perovskite, che colpita dai raggi solari porta alla formazione di eccitoni che velocemente dissociano in cariche libere che vengono estratte e trasportate dai semiconduttori di tipo p e n. La presenza di difetti superficiali nella perovskite può generare ricombinazioni non radiative delle cariche che insieme a quelle radiative sempre presenti, portano alla degradazione e alla conseguente perdita di efficienza<sup>11</sup>.

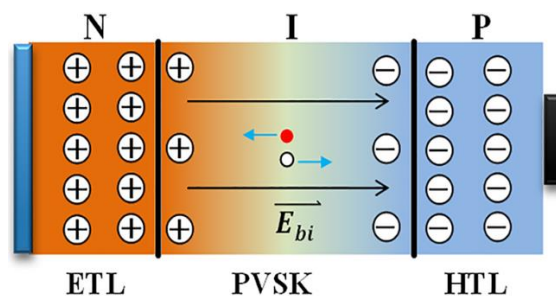
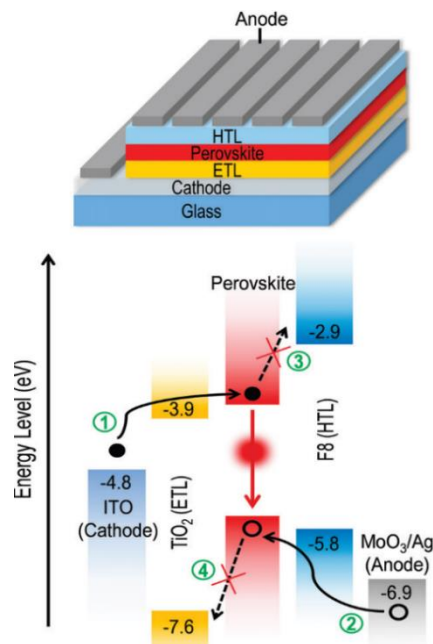


Fig. 4: schema dell'eterogiunzione PIN di una cella solare<sup>11</sup>

### 1.3.2 LED

Un'altra importante applicazione delle perovskiti è osservata nel campo dei LED dove la loro purezza cromatica, modificabilità spettrale e un basso costo di progettazione li hanno fatti emergere come ottimi candidati per la prossima generazione di dispositivi di illuminazione. I LED funzionano attraverso la ricombinazione di elettroni e buche iniettate nel sistema per la produzione di fotoni. Maggiore l'efficienza della ricombinazione e migliori sono le prestazioni. Le perovskiti risultano essere degli ottimi materiali in quanto hanno una elevata resa quantica

di fotoluminescenza e cambiando il contenuto dell'alogenuro 'X' e del metallo centrale 'M' è possibile ottenere emissioni lungo l'intera finestra spettrale<sup>12</sup>.



**Fig. 5:** schema di un dispositivo LED. I numeri in verde indicano il ruolo dei diversi strati: (1) iniezione di elettroni; (2) iniezione di buche; (3) blocco degli elettroni; (4) blocco delle buche<sup>12</sup>

### 1.3.3 Fotorivelatori

Le perovskiti vengono utilizzate anche come fotorivelatori, in particolare sia come fotodiodi a due terminali (anodo e catodo) come nelle celle solari sia come fototransistor a tre terminali (source, drain e gate) come mostrato in figura 6. Entrambi i dispositivi assorbono energia luminosa per generare corrente, con la principale differenza che il fototransistor amplifica la corrente di base a discapito di una risposta leggermente più lenta. Passando da perovskiti 3D a più bassa dimensionalità è possibile generare fotorivelatori che assorbono dai raggi X fino all'infrarosso con l'enorme potenzialità di creare dispositivi per comunicazioni ed imaging<sup>13</sup>.

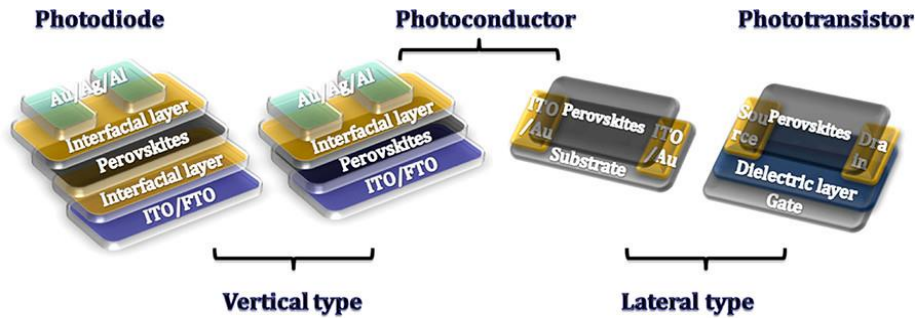


Fig.6: architettura dei fotorivelatori<sup>13</sup>

### 1.3.4 Laser

Le perovskiti trovano successo anche nel campo dei laser, principalmente composto da tre fattori chiave, gain medium, optical feedback resonator e pumping source. Il gain medium nel nostro caso è la perovskite che rappresenta il materiale responsabile dell'amplificazione della luce. L'optical feedback resonator è la struttura (cavità) che intrappola e riflette la luce nuovamente sul gain medium per generare ulteriori emissioni (principalmente specchi piani o strati di materiali con indice di rifrazione diversi). La pumping source infine è la sorgente di energia esterna (lampada o un altro laser) che ha il compito di eccitare gli elettroni del gain medium. L'elevata resa quantica di fotoluminescenza delle perovskiti le rende degli ottimi gain medium, capaci di amplificare l'energia luminosa esterna generando luce coerente<sup>11</sup>.

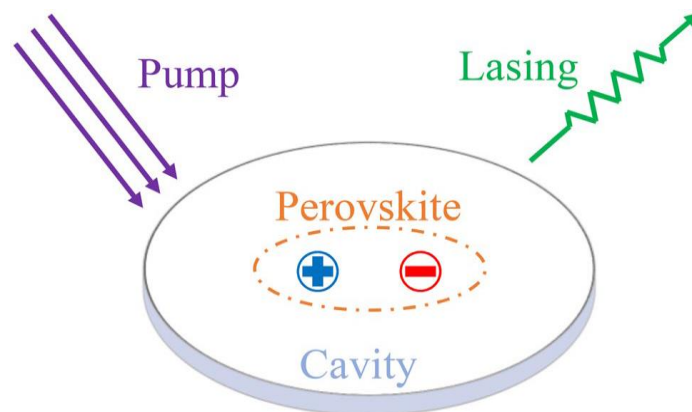


Fig.7: schema di funzionamento di un laser da perovskite<sup>11</sup>

## 1.4 Usi e ruoli dell'imidazolo in ambito perovskiti

### 1.4.1 Additivi

Nonostante l'enorme potenzialità dei materiali perovskitici, questi soffrono di alcuni gravi problemi che ne inficiano la processabilità su grande scala e il tempo di vita. Fra tutti l'elevata sensibilità agli agenti atmosferici, in particolare acqua, ossigeno e umidità. Pertanto, sono stati fatti enormi passi in avanti per rendere questi materiali più durevoli ed efficienti. Come, ad esempio, l'incorporazione di cationi con catene carboniose idrofobiche stericamente ingombranti o l'uso di additivi per migliorarne la stabilità a lungo termine. In quest'ultima categoria hanno trovato successo gli imidazoli e i suoi derivati. Questi agiscono come basi di Lewis coordinandosi agli eventuali ioni di  $Pb^{2+}$  sotto coordinati, passivandone i difetti a bordo grano e superficie riducendo i centri di ricombinazione non radiativa<sup>14</sup>. Inoltre, l'azoto dell'imidazolo può formare legami a idrogeno con gli ioni alogenuro portando ad una stabilizzazione della struttura cristallina aumentandone la rigidità. Ciò riduce anche la tendenza degli ioni a migrare all'interno del materiale che è causa di degradazione e basso trasporto di carica. Promuovono la crescita di cristalli uniformi, con grani più grandi e di qualità superiore, che portano a migliori proprietà elettroniche e più veloci ed efficienti trasporti di carica<sup>14</sup>.

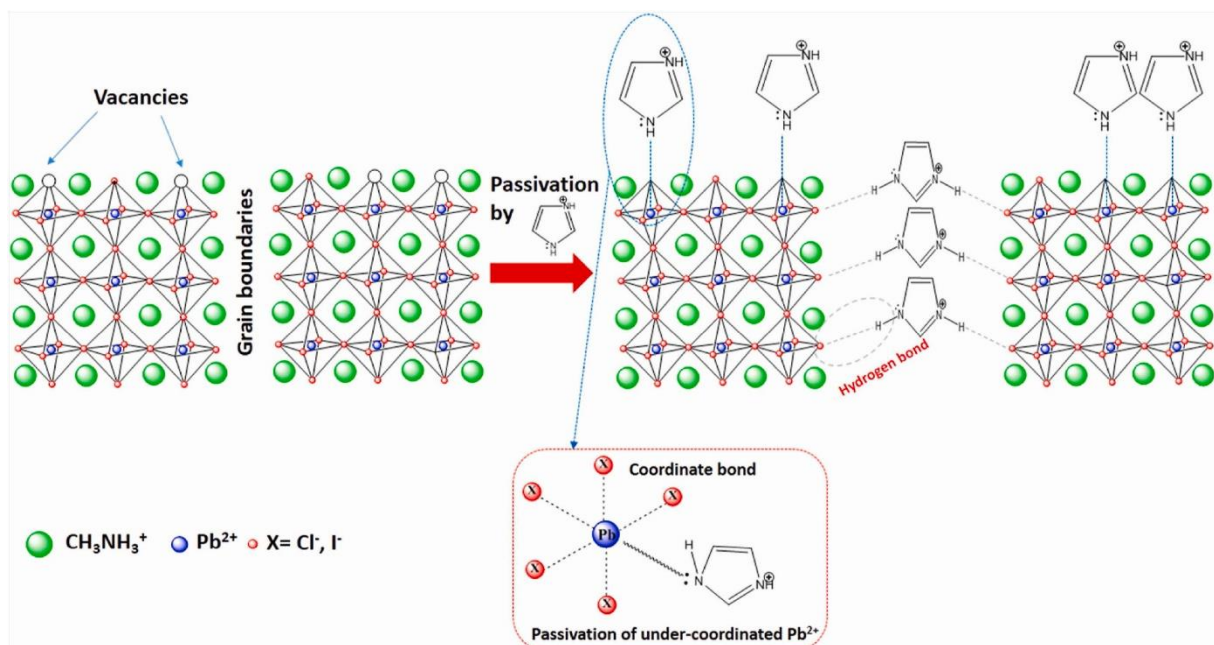


Figura 8: Meccanismo di passivazione dei difetti attraverso l'interazione del catione imidazolo<sup>14</sup>

## 1.4.2 Liquidi ionici

Un altro utilizzo che trova successo degli imidazoli e derivati è il loro uso come solventi alternativi ai più tossici dimetilformammide e dimetilsolfossido per la solubilizzazione dei precursori perovskitici. Offrono bassa volatilità, non infiammabilità, stabilità termica e protezione all'umidità. Riescono a regolare la cinetica di cristallizzazione portando ad una crescita uniforme del cristallo con minori difetti, per via del fatto che facilita la forte interazione tra i precursori perovskitici ed il solvente, portando ad una migliore orientazione dei grani<sup>15</sup>. Inoltre, aiutano nella passivazione dei difetti. Tutto questo contribuisce a migliorare le proprietà elettroniche e l'efficienza della perovskite; tuttavia, la loro elevata viscosità pone dei problemi nei processi di fabbricazione con scale up industriale dove spesso vengono usati in percentuale con solventi classici come acetonitrile per aumentarne la processabilità<sup>16</sup>.

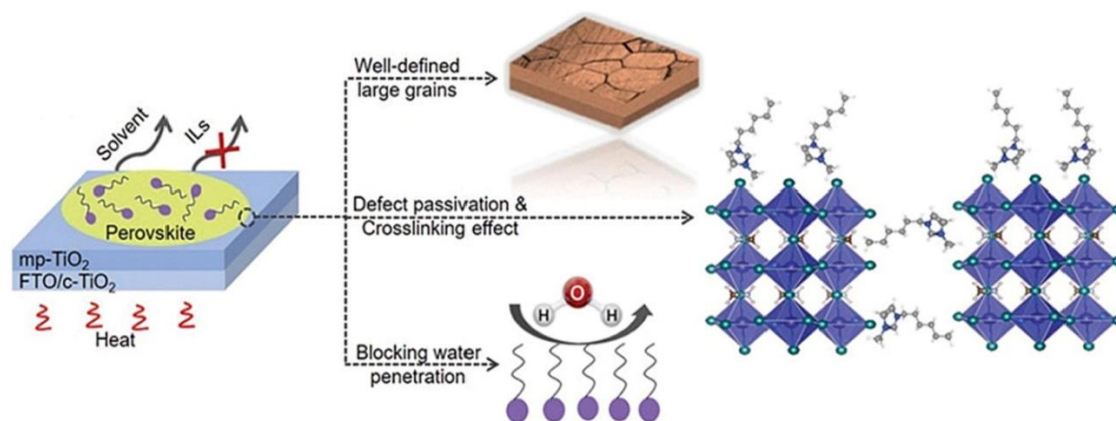
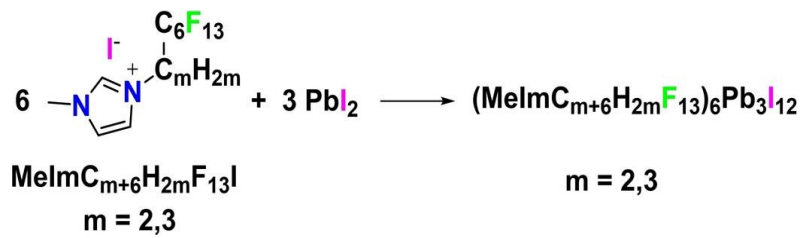


Figura 9: schema dell'influenza dei liquidi ionici<sup>15</sup>

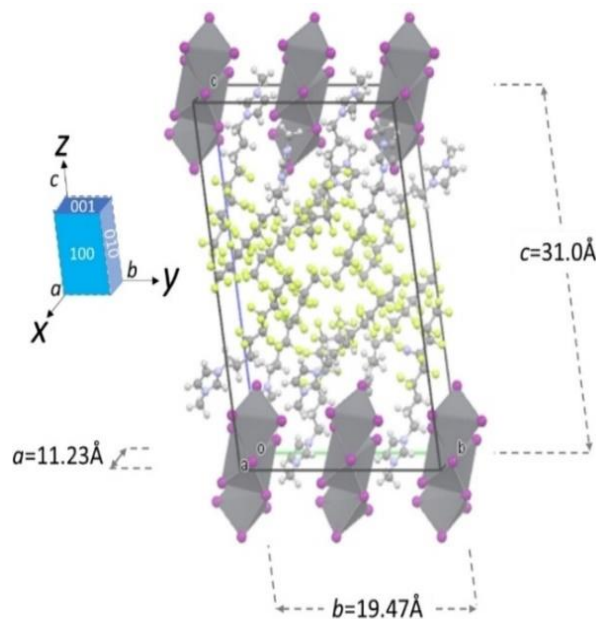
## 1.4.3 Perovskiti basate su cationi imidazolo polifluorinati

Un recente sviluppo nel campo degli imidazoli è stato ottenuto facendo reagire del piombo ioduro con un cristallo liquido basato su un catione di imidazolo polifluorinato come mostrato in figura 10. L'introduzione di questo tipo di catione ha permesso alla perovskite di adottare un comportamento da liquido-cristallino termotropico. All'aumentare della temperatura questa perovskite passa da solido cristallino ad una fase smettica A. Questo stato ne migliora sia la processabilità sia le proprietà meccaniche. Le catene polifluorinate del catione imidazolio mostrano molteplici interazioni fluoro-fluoro che portano ad una stabilizzazione dei cluster piombo alogeno, generando una struttura quasi 0D come mostrato in figura 11. Questi materiali

hanno dimostrato elevata resistenza ad agenti atmosferici. Inoltre, cambiando la grandezza della catena polifluorinata del catione imidazolo (da C<sub>8</sub> a C<sub>9</sub>) è stato possibile modificare la transizione termica ed il punto di fusione della perovskite liquido-cristallina<sup>17</sup>. Questo elevato eclettismo apre numerose strade alle diverse implementazioni di questa tipologia di cationi, che impartiscono migliori caratteristiche di stabilità termica, durabilità ed efficienza.



**Figura 10:** formula molecolare del catione 'A' a base di imidazolo e la perovskite derivante<sup>17</sup>



**Figura 11:** Rappresentazione della perovskite quasi 0D (MeImC<sub>9</sub>H<sub>6</sub>F<sub>13</sub>)<sub>6</sub>Pb<sub>3</sub>I<sub>12</sub><sup>17</sup>

## 1.5. Proprietà delle perovskiti 0D

Le perovskiti 0D si presentano come cluster o singoli ottaedri di metallo alogenuro isolati, spazialmente separati da cationi 'A' organici od inorganici. Questa struttura viene definita nucleo-guscio e permette a questa tipologia di materiali di conservare le proprietà fotofisiche del singolo ottaedro. Per via della loro natura isolata, le perovskiti 0D rispetto a quelle a più alta dimensionalità, risultano avere energie di gap di banda maggiori, alte energie di legame eccitonico, dovuto anche in parte all'effetto del confinamento quantico e una piccola dispersione di banda causata anche del quasi assente accoppiamento elettronico tra i singoli cluster o ottaedri<sup>18</sup>. La loro principale fonte di fotoluminescenza è causata dalla presenza di eccitoni auto-intrappolati e presentano un'elevata resa quantica di fotoluminescenza frutto dell'assenza di formazione di eccitoni liberi. L'eccellente stabilità all'umidità e alle alte temperature, resa possibile dal guscio protettivo di cationi che ne prevengono la degradazione, li rende ideali per applicazioni dove il tempo di vita è importante come nel caso dei detectors, LED e celle solari<sup>19</sup>. Tuttavia, se per le prime due applicazioni le 0D rispecchiano i requisiti optoelettronici per poter funzionare efficacemente, grazie ad una emissione larga ed elevata resa quantica coniugata ad una elevata stabilità; funziona molto meno nel caso delle celle solari dove la bassa mobilità di carica presenta una sfida ancora attuale da superare per ottenere alte efficienze.



## 1.6 Perovskiti trattate nel presente lavoro di tesi

In questo lavoro di tesi, diversamente dal tipico uso degli imidazoli che è possibile trovare in letteratura e già precedentemente esplicitato, ci siamo incentrati particolarmente sul loro uso come cationi 'A' tal quali senza eccessive modificazioni strutturali. Abbiamo inizialmente sintetizzato come da letteratura<sup>20</sup> una serie di tre perovskiti di ammonio 2D già ampiamente studiate, quali il BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (butil ammonio piombo ioduro), OA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (ottil ammonio piombo ioduro) e DA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (decil ammonio piombo ioduro). Queste ci sono servite come base di paragone per la strutturazione della nostra nuova serie. Con l'idea di sintetizzare una perovskite con struttura simile alla nostra serie di confronto, abbiamo preparato tre cationi imidazolio con la stessa catena alifatica della controparte ammonio come mostrato in figura 12.



**Figura 12:** struttura dell'ammonio di paragone e dell'imidazolio (n = 2, 6 e 8)

Uno dei primi ostacoli è stato quello di osservare l'effettiva formazione di una struttura perovskitica, cosa non banale. Questo perché sebbene, ad esempio, il fattore di tolleranza di Goldschmidt ci dia una direzione nella scelta di un catione 'A' che dovrebbe avere delle dimensioni adeguate; nella grande maggioranza dei casi, capire a priori o teorizzare la formazione di una struttura perovskitica è pressoché impossibile. L'unica via disponibile al momento è quella di tentare per errori, strategie di sintesi differenti, malgrado molti sforzi si stanno compiendo per creare dei dataset completi da dare come feed a dei programmi di machine learning per la predizione di strutture chimiche<sup>21</sup>. In particolare, da questo confronto, volevamo osservare ed evidenziare differenze e analogie nell'uso di un nuovo gruppo di testa come quello dell'imidazolo sulla struttura finale della perovskite e l'investigazione della relazione struttura-catione rispetto alle tre diverse catene alifatiche paragonate alle medesime ammine e tra gli imidazoli stessi.

## 2. Obiettivi della tesi

Lo scopo principale di questo progetto di tesi è quello di investigare l'impatto nell'utilizzo di un nuovo gruppo di testa quale l'imidazolio nel generare una struttura perovskitica ed il ruolo che gioca la grandezza della catena alifatica ad esso connessa. Trovare una strategia di sintesi efficace ed utilizzare la tecnologia dell'NMR a stato solido per la caratterizzazione dei complessi. Una delle finalità è stata quella di trovare una metodologia di sintesi che fosse quanto più semplice e intuitiva. Infatti, nonostante la maggior parte delle perovskiti ibride che si trovano in letteratura presentano cationi 'A' tipicamente molto semplici e facilmente reperibili sul mercato come l'ammonio; in questo progetto vengono sostituiti con delle molecole organiche che seppur semplici come dei derivati dell'imidazolio presentano degli step di sintesi organica e successiva purificazione che devono essere rigorosi; in quanto devono portare a prodotti che siano il più puro possibile per evitare di inficiare lo step di sintesi della perovskite. La scelta di un catione 'A' meno sinteticamente impegnativo gioca un ruolo fondamentale, in quanto niente ci assicura la formazione o meno di una struttura perovskitica. Quindi, andare a tentativi e trovare le giuste condizioni di reazione e caratterizzazione, comprenderne le proprietà e la struttura in paragone a perovskiti chimicamente simili ampiamente studiate in letteratura; ci permette di avere una maggiore consapevolezza dei limiti chimico-fisici di ciò che stiamo sintetizzando, ed usarlo come base per la sperimentazione di cationi più complessi per impartire particolari proprietà alla nostra struttura o forzarla in una determinata dimensionalità. Un altro importante obiettivo è quello di promuovere l'analisi delle perovskiti con la tecnica dell'NMR a stato solido che ci permette di investigare la struttura locale della perovskite. Questo, ci dà preziose indicazioni nell'investigazione della relazione struttura-catione che è centrale nella comprensione delle proprietà elettroniche delle perovskiti. Per cui, riuscire a trovare delle misure a stato solido che ci permettano di capire rapidamente in che tipo di dimensionalità si trova la perovskite in esame o in generale se la perovskite si sia effettivamente formata o meno, sarebbe un enorme vantaggio. Lo studio a stato solido permetterebbe di ridurre i tempi di analisi e avere un dataset riproducibile in tempi molto più brevi e di poter confrontare alcuni fattori chiave nell'influenza che hanno i diversi elementi nella formazione di un tipo di perovskite rispetto ad un'altra. Questo, unito alle misure XRD e di cristallografia a raggi X che ci consentono di indagare la struttura a lungo raggio della perovskite, ci offre un importantissimo aiuto nell'avere una raccolta completa di dati, utile a gettare le basi per lo sviluppo di nuove tipologie di perovskiti alogenuro ibride non ancora presenti in letteratura.

### 3. Materiali e metodi

#### 3.1 Sintesi degli n-alchil imidazoli

##### Sintesi del 1-butil-1H-imidazolo:

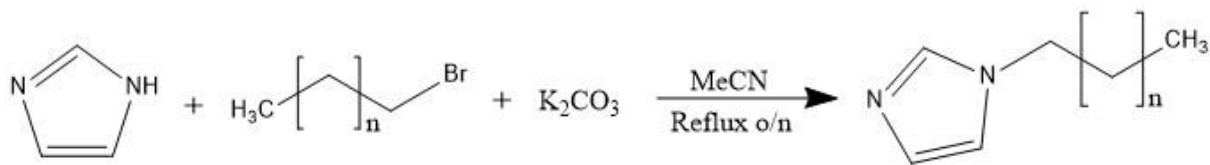


Figura 13: schema di sintesi del 1-butil-1H-imidazolo con (n = 2)

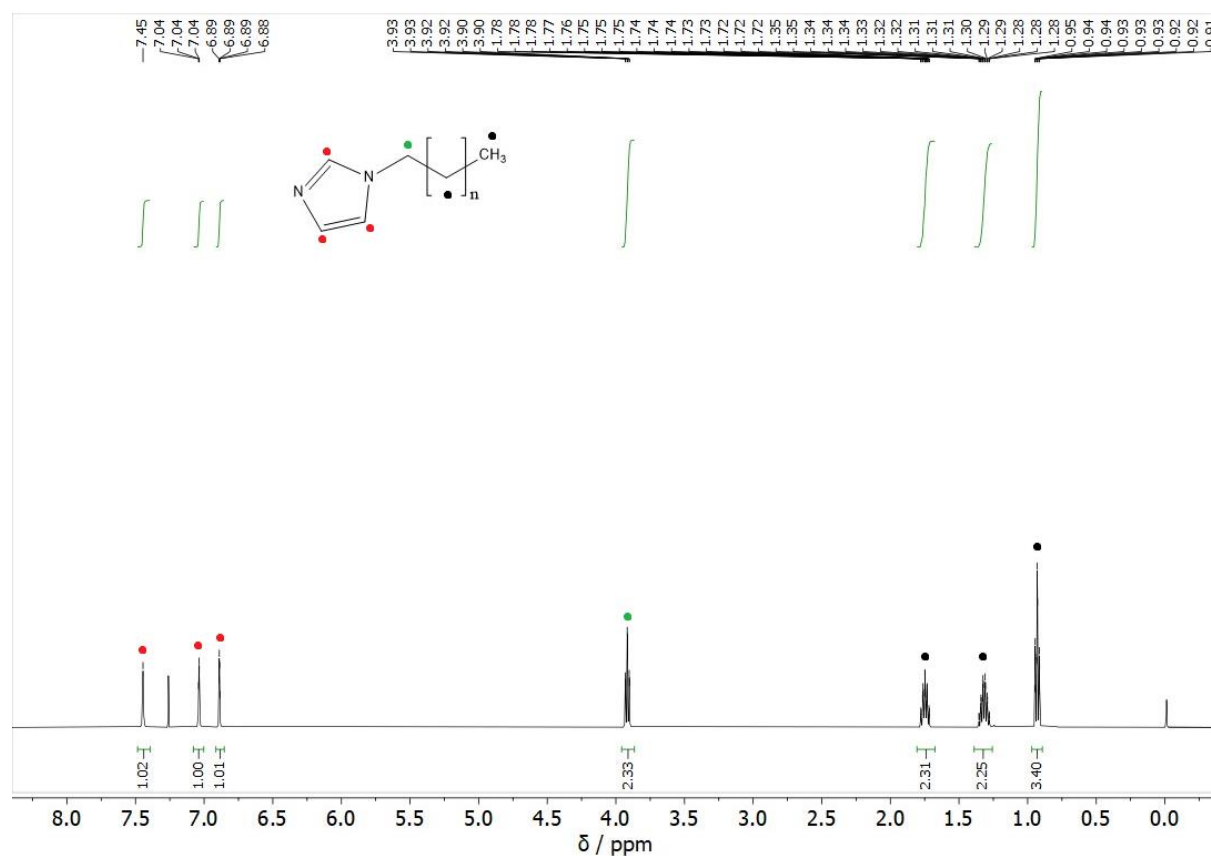
In un pallone a due colli da 500 mL provvisto di ancoretta magnetica si è aggiunto il carbonato di potassio (25,70 g) e l'imidazolo (13,62 g). Si sono aggiunti all'incirca 250 mL di acetonitrile e si è montato il condensatore a bolle su uno dei due colli e si è chiuso l'altro con un tappino in vetro. Si è portato a riflusso il sistema (con piastra a 700 rpm e 95°C) e si è proseguiti con l'aggiunta a gocce del 1-bromobutano (5,48 g) diluito in qualche mL di acetonitrile. Si lascia la reazione a riflusso per tutta la notte.

Workup: si ferma la reazione spegnendo la piastra e facendo raffreddare il pallone di reazione. Si travasa tutto il contenuto del pallone di reazione in un pallone da 500 mL a singolo collo, lavando più volte con acetonitrile o diclorometano per non perdere prodotto. Si tira poi a secco al rotavapor e si aggiungono circa 200 mL di diclorometano. Si prepara una soluzione basica di carbonato di potassio e si inizia un'estrazione in imbuto separatore. Si eseguono i primi due lavaggi con la soluzione basica ed il terzo con sola acqua distillata, utilizzandone una quantità pari a quella di diclorometano aggiunto per lavaggio. La soluzione organica di interesse resterà sul fondo dell'imbuto. Terminati i lavaggi si anidrifca con sodio solfato, si filtra la soluzione e la si porta a secco al rotavapor.

Purificazione: si eseguono delle prove di TLC sul grezzo di reazione per capire quale sia la miscela eluente adatta per una colonna di distillazione, utilizzando come riferimento l'imidazolo. Le TLC vengono sviluppate immergendole in permanganato e poi asciugandole con una pistola ad aria calda. Dopo varie prove, la miscela che ha dato i risultati di separazione migliore è stata la 95:5 acetato di etile – metanolo. Si è pertanto impaccata una colonna flash, si è caricato il grezzo dissolto in diclorometano e si è iniziata la purificazione. Dopo otto e sedici provette raccolte si è fatta una TLC di controllo ogni due provette per controllare l'andamento della eluizione, confermando che la macchia del prodotto di interesse era stato

eluito dalla terza alla quattordicesima provetta. A questo punto, le provette contenenti il prodotto vengono riunite in un unico pallone a singolo collo e portate a secco al rotavapor. Avendo la tara del pallone vuoto è possibile calcolare la resa della reazione una volta ottenuto il prodotto asciutto. Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Di seguito gli spettri NMR liquido del campione purificato

Resa ottenuta: 89%.



**Figura 14:** spettro  $^1\text{H}$  NMR del 1-butil-1H-imidazolo

Escluso il picco a 7.26 ppm del  $\text{CDCl}_3$  è possibile osservare la presenza dei tre idrogeni imidazolicici nella regione aromatica segnati in rosso, il tripletto che integra per due idrogeni a 3.93 ppm connesso all'azoto dell'imidazolio segnato in verde ed infine i tre segnali degli idrogeni della catena alifatica segnati in nero. Questa tipologia di assegnazione si ritrova similmente anche per la variante ottile e decile, con la principale differenza nell'integrazione del numero di idrogeni nei picchi alifatici che aumentano all'aumentare della catena.

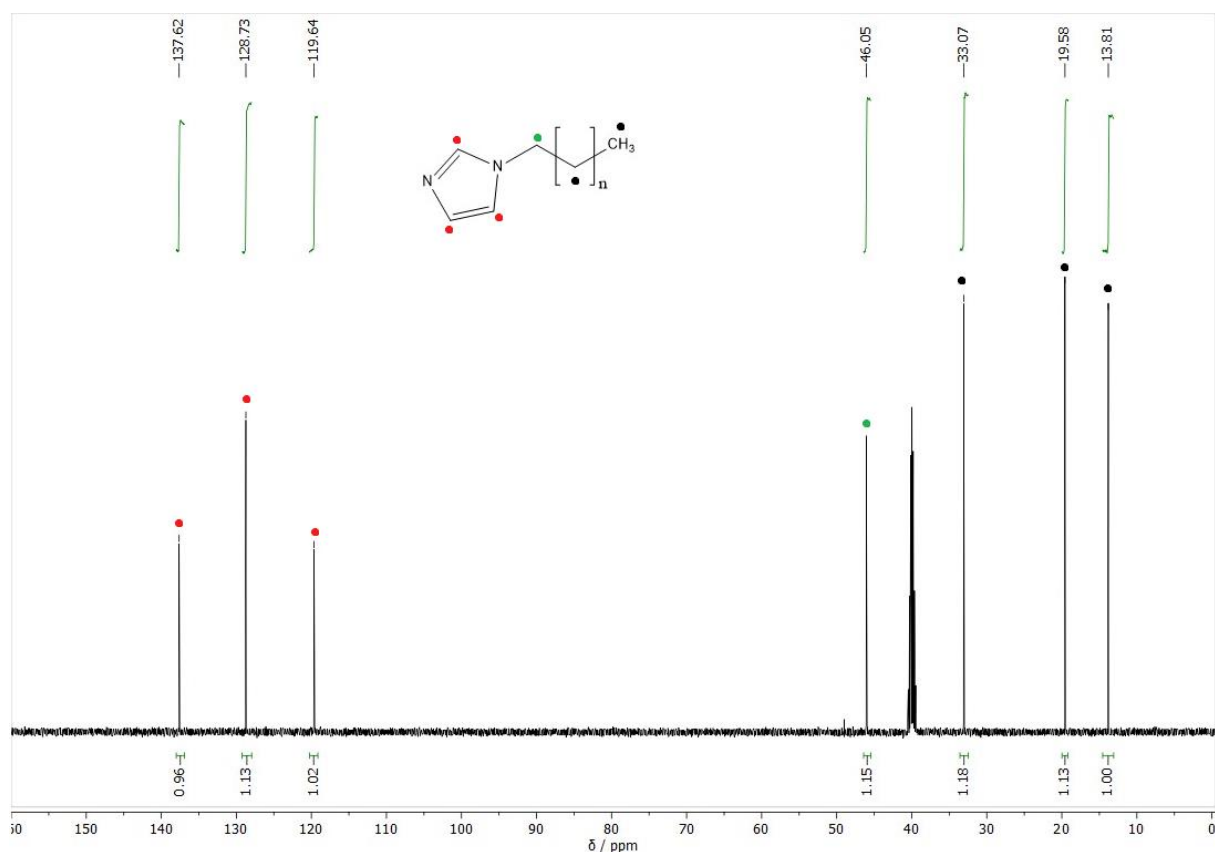


Figura 15: spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del 1-butil-1H-imidazolo

Escluso il multipletto a 40 ppm circa del DMSO solvente è possibile osservare nella zona aromatica i segnali dei tre carboni imidazolici segnati in rosso, in verde il carbonio legato all'azoto maggiormente schermato ed infine i segnali dei restanti carboni alifatici in nero. Questa tipologia di assegnazione si ritrova similmente anche per la variante ottile e decile, con la principale differenza nel numero dei picchi dei carboni alifatici che aumentano all'aumentare della catena.

#### Sintesi del 1-ottil-1H-imidazolo:

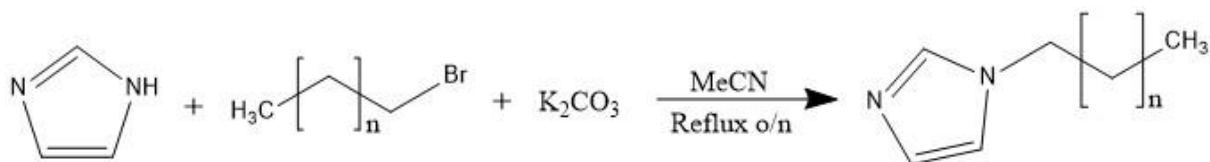


Figura 16: schema di sintesi del 1-ottil-1H-imidazolo ( $n = 6$ )

In un pallone a due colli da 500 mL provvisto di ancoretta magnetica si è aggiunto il carbonato di potassio (19,30 g) e l'imidazolo (10,21 g). Si sono aggiunti all'incirca 250 mL di acetonitrile e si è montato il condensatore a bolle su uno dei due colli e si è chiuso l'altro con un tappino in vetro. Si è portato a riflusso il sistema (con piastra a 700 rpm e 95°C) e si è proseguiti con l'aggiunta a gocce del 1-bromoottano (5,80 g) diluito in qualche mL di acetonitrile. Si lascia la reazione a riflusso per tutta la notte.

Workup: si ferma la reazione spegnendo la piastra e facendo raffreddare il pallone di reazione. Si travasa tutto il contenuto del pallone di reazione in un pallone da 500 mL a singolo collo, lavando più volte con acetonitrile o diclorometano per non perdere prodotto. Si tira poi a secco al rotavapor e si aggiungono circa 200 mL di diclorometano. Si prepara una soluzione basica di carbonato di potassio e si inizia un'estrazione in imbuto separatore. Si eseguono i primi due lavaggi con la soluzione basica ed il terzo con sola acqua distillata, utilizzandone una quantità pari a quella di diclorometano aggiunto per lavaggio. La soluzione organica di interesse resterà sul fondo dell'imbuto. Terminati i lavaggi si anidifica con sodio solfato, si filtra la soluzione e la si porta a secco al rotavapor.

Purificazione: si eseguono delle prove di TLC sul grezzo di reazione per capire quale sia la miscela eluente adatta per una colonna di distillazione, utilizzando come riferimento l'imidazolo. Le TLC vengono sviluppate immergendole in permanganato e poi asciugandole con una pistola ad aria calda. Dopo varie prove, la miscela che ha dato i risultati di separazione migliore è stata la 95:5 diclorometano – metanolo. Si è pertanto impaccata una colonna flash, si è caricato il grezzo dissolto in diclorometano e si è iniziata la purificazione. Dopo otto e sedici provette raccolte si è fatta una TLC di controllo ogni due provette per controllare l'andamento della eluizione, confermando che la macchia del prodotto di interesse era stato eluito dalla terza alla ottava provetta. A questo punto, le provette contenenti il prodotto vengono riunite in un unico pallone a singolo collo e portate a secco al rotavapor. Avendo la tara del pallone vuoto è possibile calcolare la resa della reazione una volta ottenuto il prodotto asciutto. Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Di seguito gli spettri NMR liquido

Resa ottenuta: 75,8%

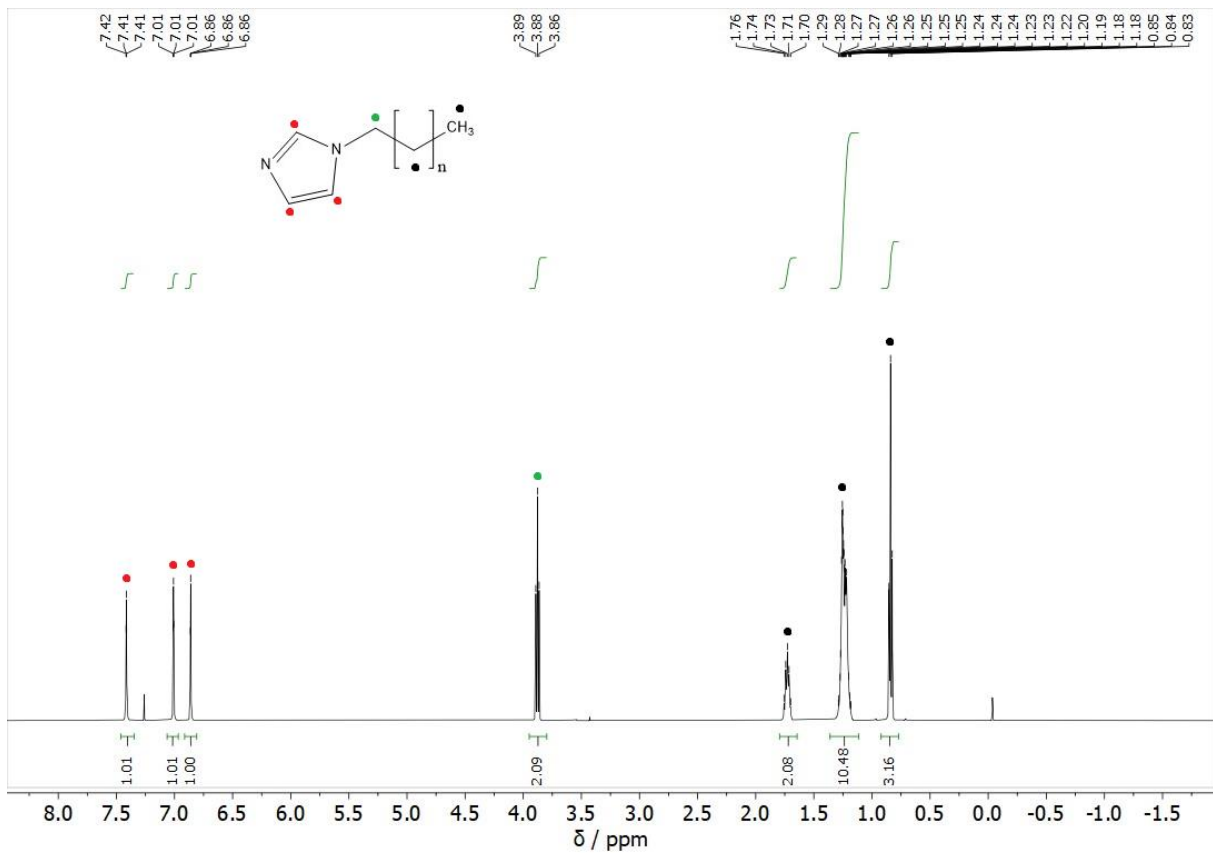


Figura 17: spettro  $^1\text{H}$  NMR del 1-ottil-1H-imidazolo

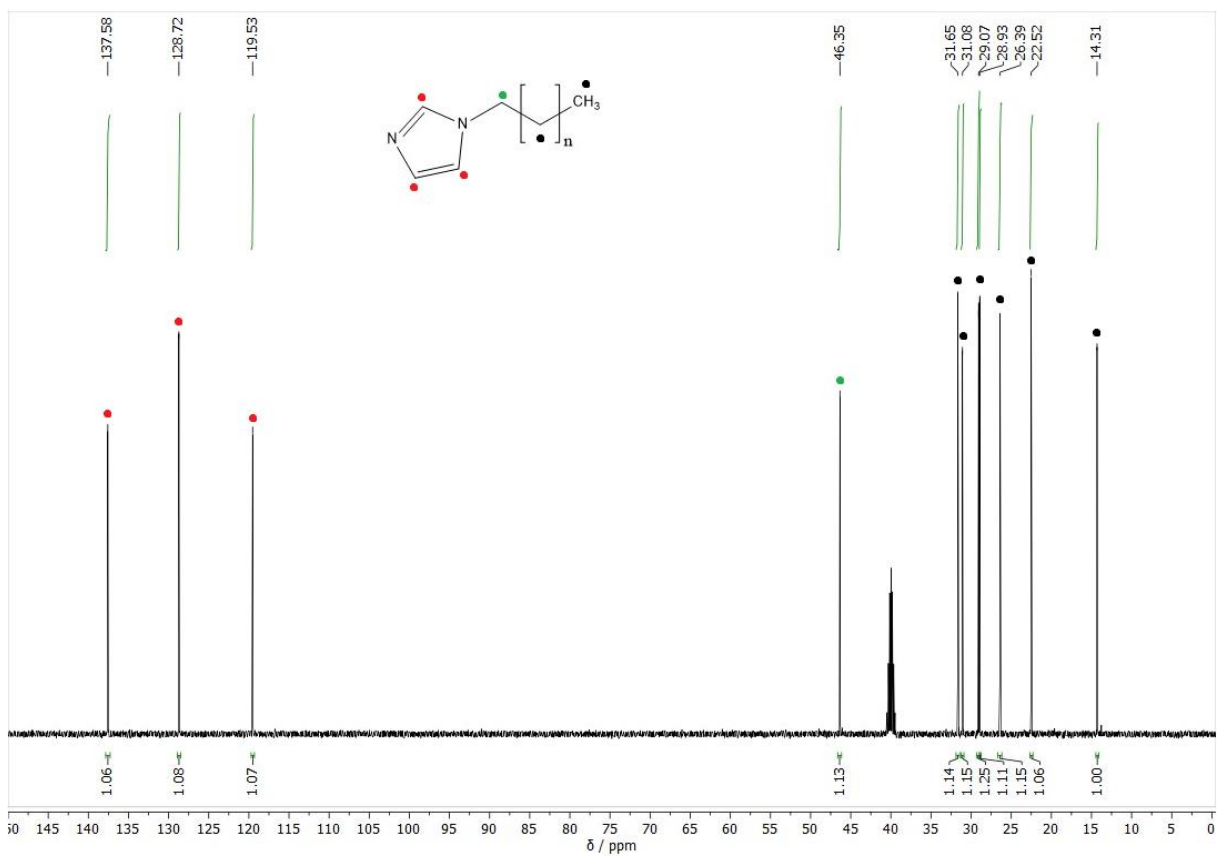


Figura 18: spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del 1-ottil-1H-imidazolo

### Sintesi del 1-decil-1H-imidazolo:

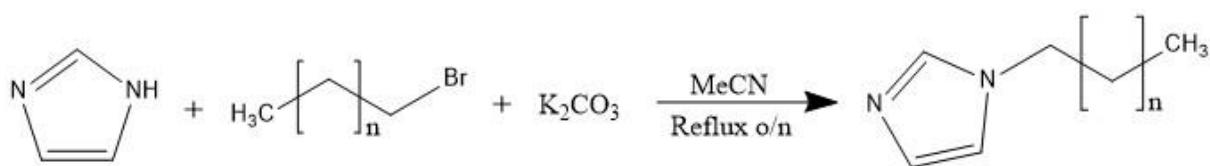


Figura 19: schema di sintesi del 1-decil-1H-imidazolo (n = 8)

In un pallone a due colli da 500 mL provvisto di ancoretta magnetica si è aggiunto il carbonato di potassio (12,83 g) e l'imidazolo (6,81 g). Si sono aggiunti all'incirca 250 mL di acetonitrile e si è montato il condensatore a bolle su uno dei due colli e si è chiuso l'altro con un tappino in vetro. Si è portato a riflusso il sistema (con piastra a 700 rpm e 95°C) e si è proseguiti con l'aggiunta a gocce del 1-bromodecano (4,42 g) diluito in qualche mL di acetonitrile. Si lascia la reazione a riflusso per tutta la notte.

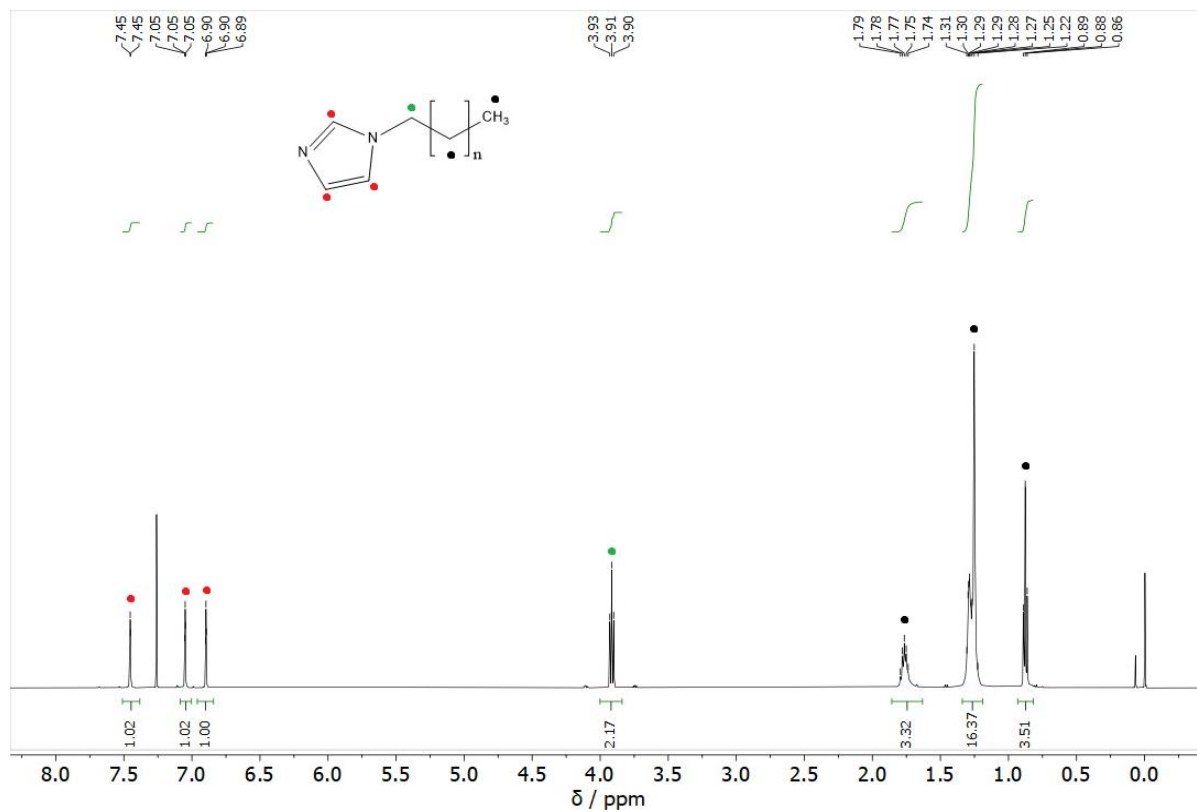
Workup: si ferma la reazione spegnendo la piastra e facendo raffreddare il pallone di reazione. Si travasa tutto il contenuto del pallone di reazione in un pallone da 500 mL a singolo collo, lavando più volte con acetonitrile o diclorometano per non perdere prodotto. Si tira poi a secco al rotavapor e si aggiungono circa 200 mL di diclorometano. Si prepara una soluzione basica di carbonato di potassio e si inizia un'estrazione in imbuto separatore. Si eseguono i primi due lavaggi con la soluzione basica ed il terzo con sola acqua distillata, utilizzandone una quantità pari a quella di diclorometano aggiunto per lavaggio. La soluzione organica di interesse resterà sul fondo dell'imbuto. Terminati i lavaggi si anidrifca con sodio solfato, si filtra la soluzione e la si porta a secco al rotavapor.

Purificazione: si eseguono delle prove di TLC sul grezzo di reazione per capire quale sia la miscela eluente adatta per una colonna di distillazione, utilizzando come riferimento l'imidazolo. Le TLC vengono sviluppate immergendole in permanganato e poi asciugandole con una pistola ad aria calda. Dopo varie prove, la miscela che ha dato i risultati di separazione migliore è stata la 95:5 diclorometano – metanolo. Si è pertanto impaccata una colonna flash, si è caricato il grezzo dissolto in diclorometano e si è iniziata la purificazione. Dopo otto e sedici provette raccolte si è fatta una TLC di controllo ogni due provette per controllare l'andamento della eluizione, confermando che la macchia del prodotto di interesse era stato eluito dalla terza alla ottava provetta. A questo punto, le provette contenenti il prodotto vengono riunite in un unico pallone a singolo collo e portate a secco al rotavapor. Avendo la tara del pallone vuoto è possibile calcolare la resa della reazione una volta ottenuto il prodotto asciutto.



Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Di seguito gli spettri NMR liquido

Resa ottenuta: 78%



**Figura 20:** spettro  $^1\text{H}$  NMR del 1-decil-1H-imidazolo

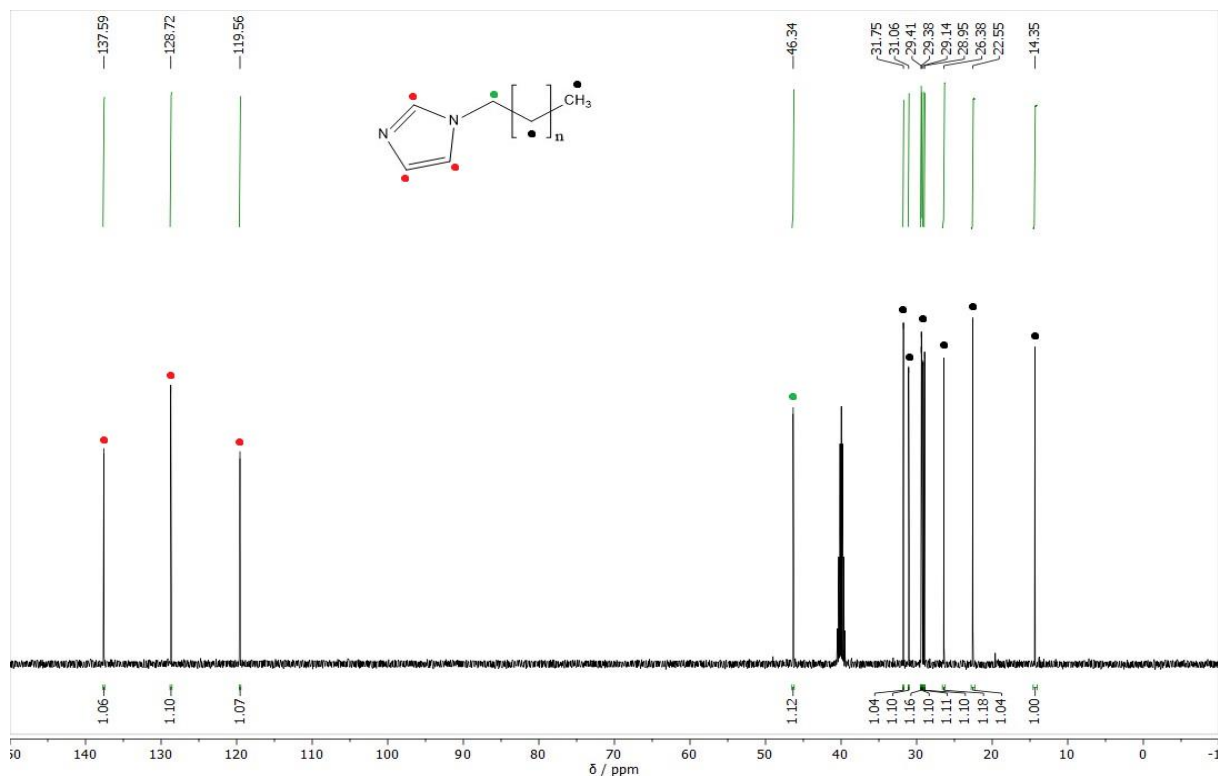


Figura 21: spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del 1-decile-1H-imidazolo

### 3.2 Sintesi dei sali imidazolio

#### Sintesi del sale ioduro del C<sub>4</sub>Imidazolo:

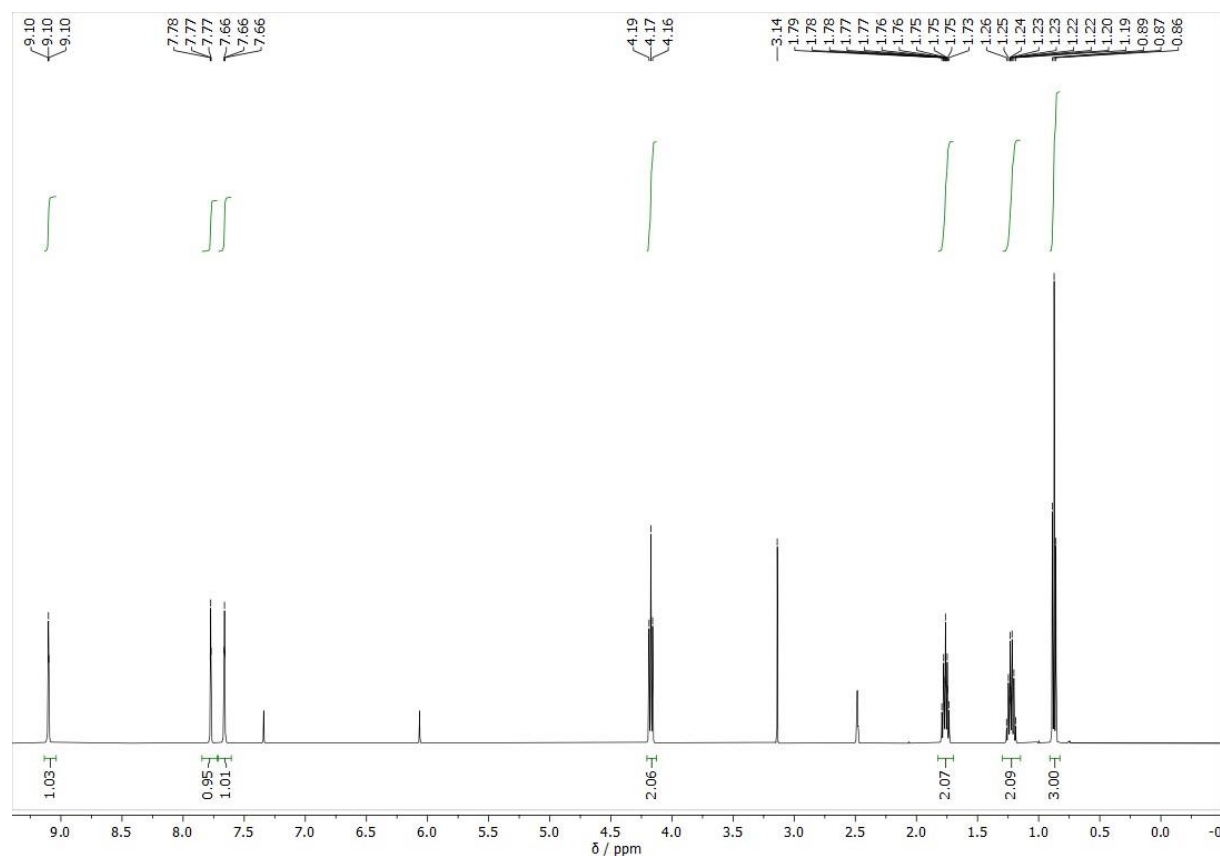


Figura 22: schema di reazione generale del sale ioduro di imidazolio, ( $n = 2, 6$  o  $8$ )

In un pallone da 250 mL provvisto di ancoretta magnetica si aggiunge l'1-butil-1H-imidazolo (3,0 g). In una vial da 10 mL si prepara la soluzione di acido iodidrico (5,42 mL) diluito in qualche mL di etanolo con un'ulteriore aggiunta di circa 1 mL di acido ipofosforoso come stabilizzante (175  $\mu\text{L}$  per ogni 1 mL di acido). Sotto agitazione, si gocciola l'acido nel pallone di reazione e si lascia reagire per cinque minuti. Si aggiunge poi etere dietilico fino a

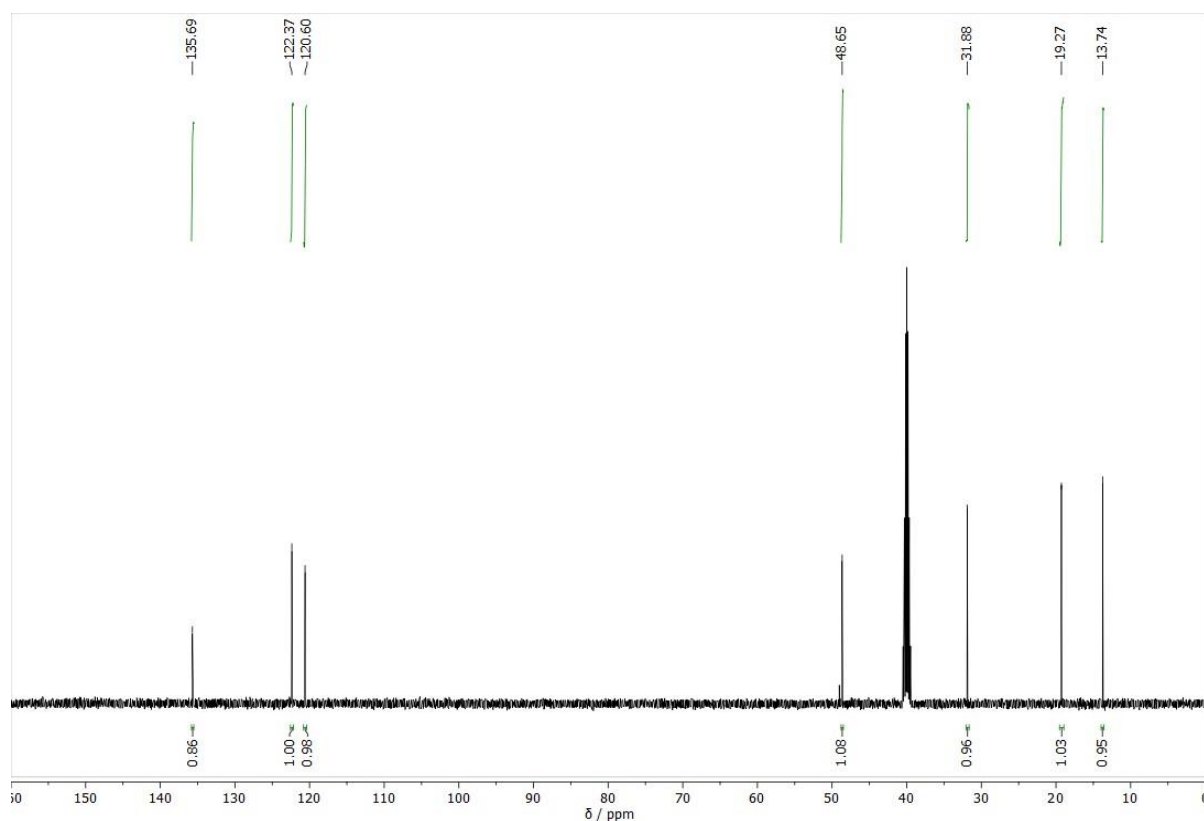
precipitazione di un solido bianco sul fondo del pallone. Si eseguono almeno tre lavaggi con etere dietilico e si porta poi a secco al rotavapor. Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Resa ottenuta: 77%



**Figura 23:** spettro  $^1\text{H}$  NMR del sale ioduro del 1-butil-1H-imidazolo

Unico picco di cui tenere traccia è il tripletto a 4.20 ppm dell'idrogeno vicino all'azoto dell'imidazolio che si sposta a campi più deschermati rispetto alla controparte neutra e ci dà una chiara indicazione della formazione del sale. Uguale a quello che accade per la variante ottile e decile. A 2.5 ppm circa abbiamo il segnale del DMSO solvente e 3.15 è acqua presente nel solvente.



**Figura 24:** spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del sale ioduro del 1-butil-1H-imidazolo

### Sintesi del sale ioduro del $\text{C}_8$ Imidazolo:

In un pallone da 250 mL provvisto di ancoretta magnetica si aggiunge l'1-ottil-1H-imidazolo (4,1 g). In una vial da 10 mL si prepara la soluzione di acido iodidrico (5,12 mL) diluito in qualche mL di etanolo con un'ulteriore aggiunta di circa 1 mL di acido ipofosforoso come stabilizzante (175 uL per ogni 1 mL di acido). Sotto agitazione, si gocciola l'acido nel pallone di reazione e si lascia reagire per cinque minuti. Si aggiunge poi etere dietilico fino a precipitazione di un solido giallastro sul fondo del pallone. Si eseguono almeno tre lavaggi con etere dietilico e si porta poi a secco al rotavapor. Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Resa ottenuta: 82%

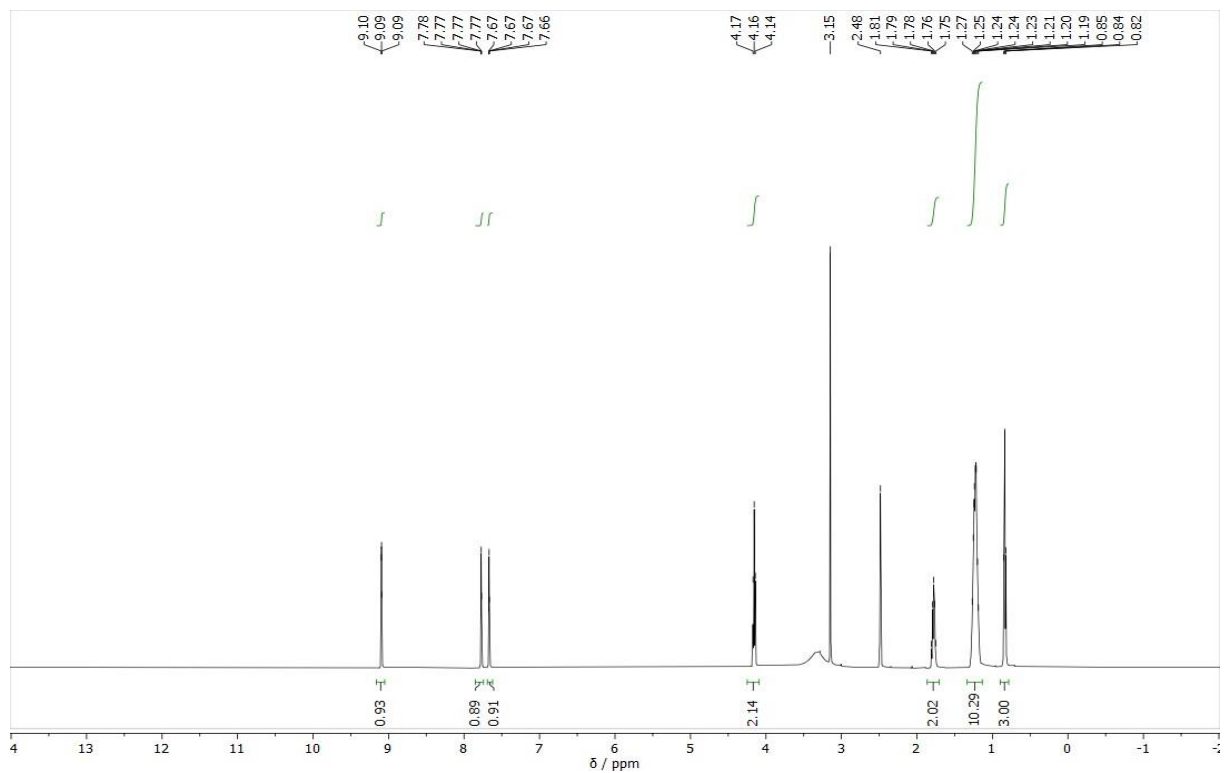


Figura 25: spettro  $^1\text{H}$  NMR del sale ioduro del 1-ottil-1H-imidazolo

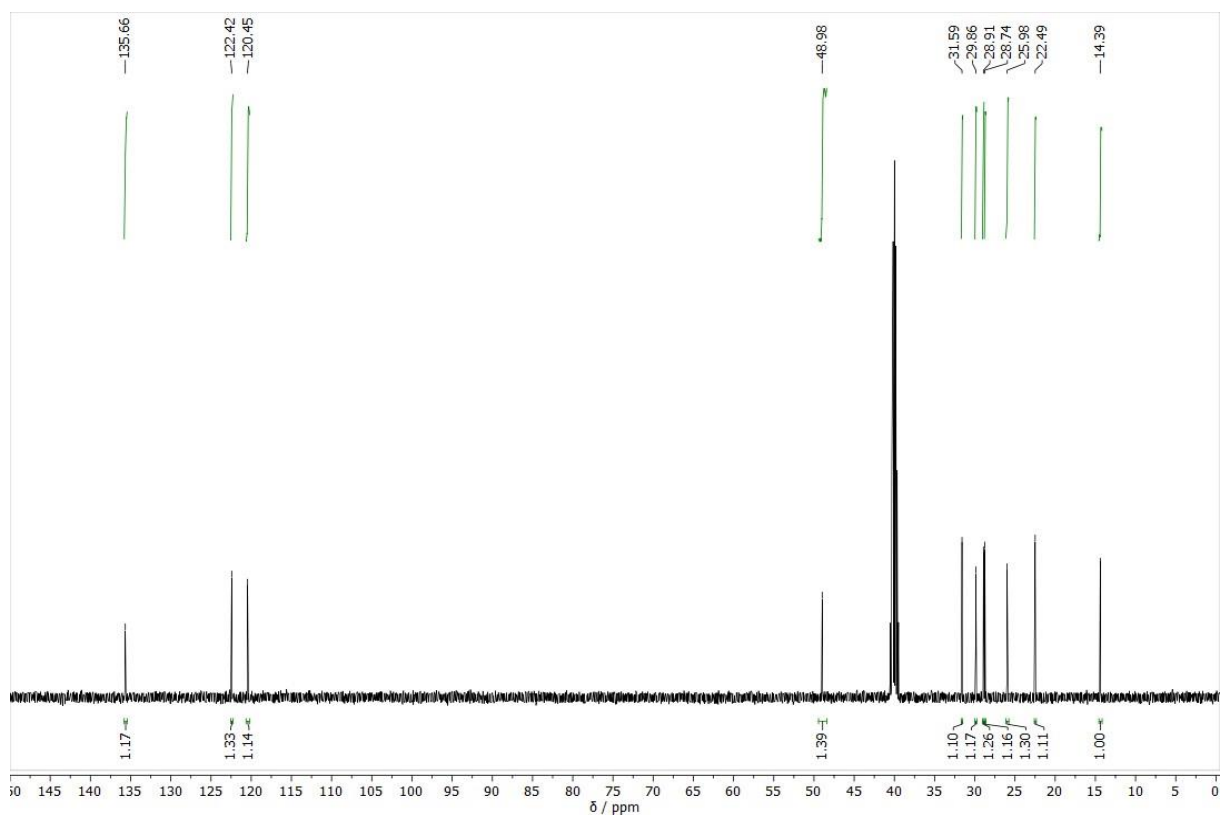


Figura 26: spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del sale ioduro del 1-ottil-1H-imidazolo

### Sintesi del sale ioduro del C<sub>10</sub>Imidazolo:

In un pallone da 250 mL provvisto di ancoretta magnetica si aggiunge l'1-decil-1H-imidazolo (2,0 g). In una vial da 10 mL si prepara la soluzione di acido iodidrico (2,16 mL) diluito in qualche mL di etanolo con un'ulteriore aggiunta di circa 0,380 mL di acido ipofosforoso come stabilizzante (175 uL per ogni 1 mL di acido). Sotto agitazione, si gocciola l'acido nel pallone di reazione e si lascia reagire per cinque minuti. Si aggiunge poi etere dietilico fino a precipitazione di un solido bianco sul fondo del pallone. Si eseguono almeno tre lavaggi con etere dietilico e si porta poi a secco al rotavapor. Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

Resa ottenuta: 78%

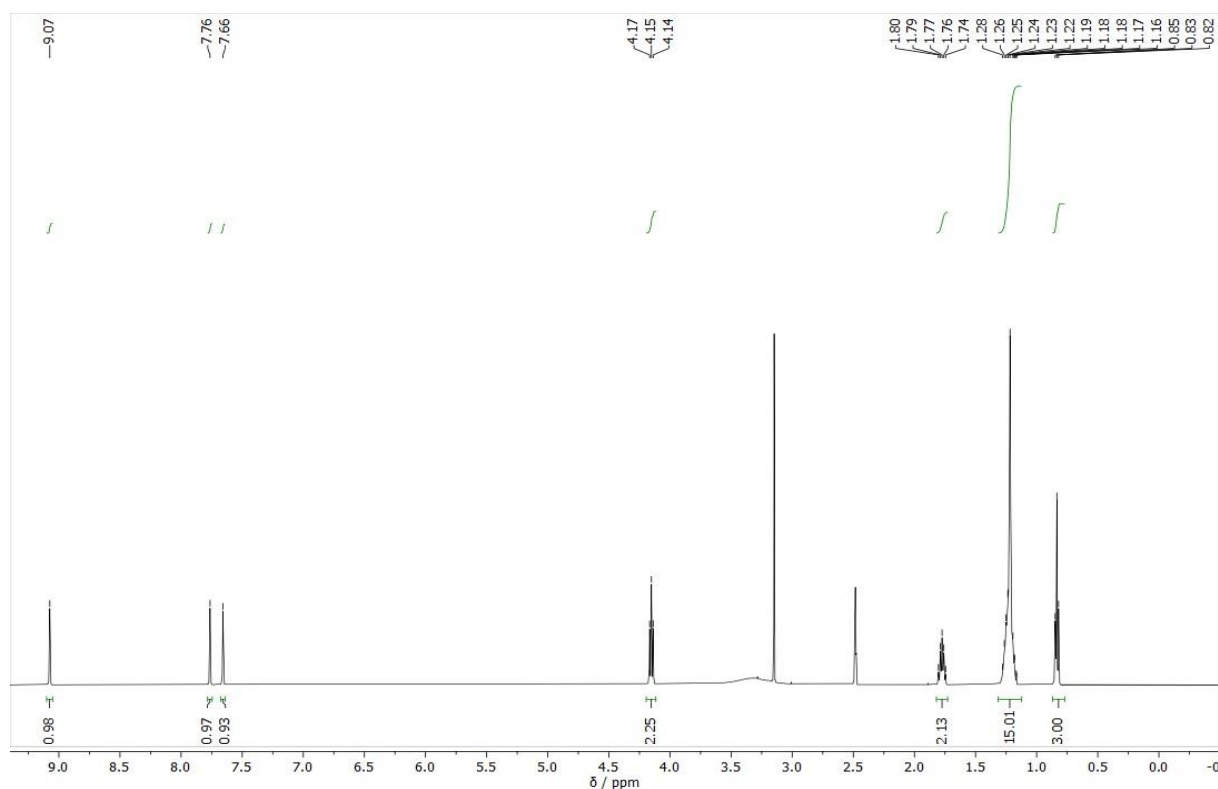
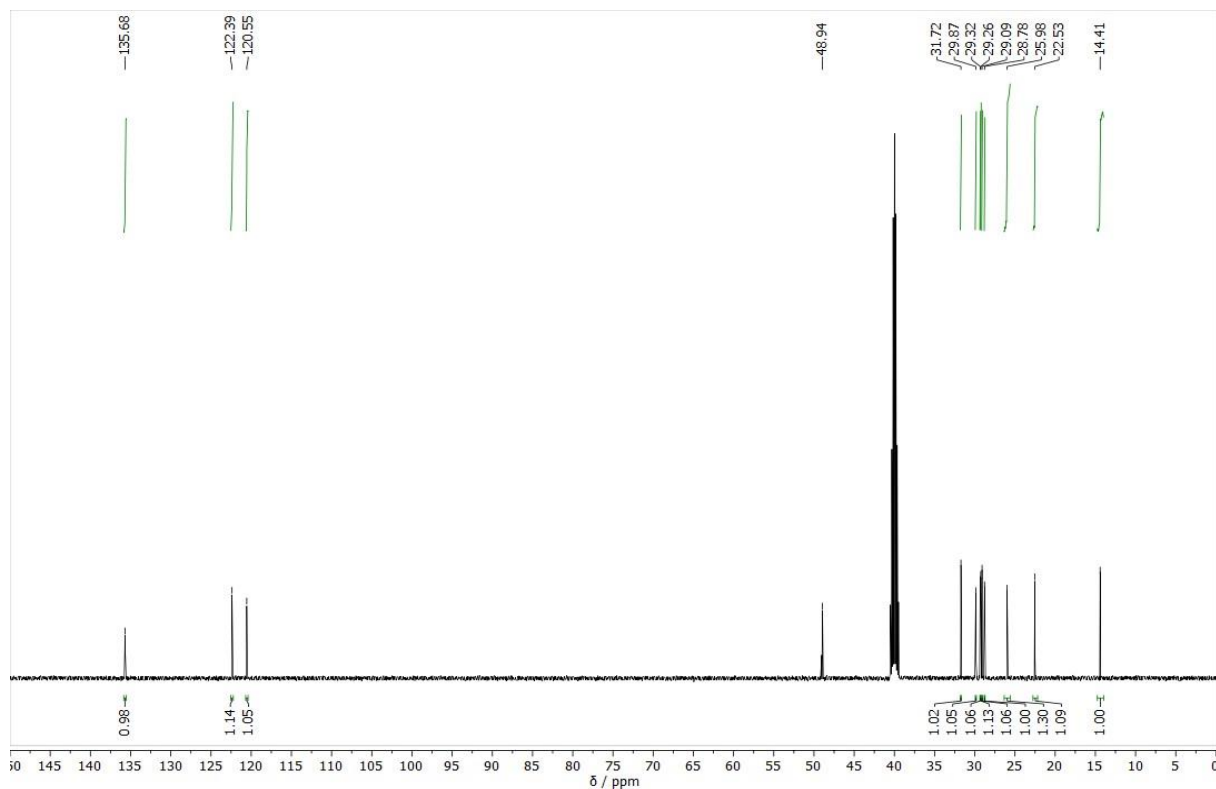


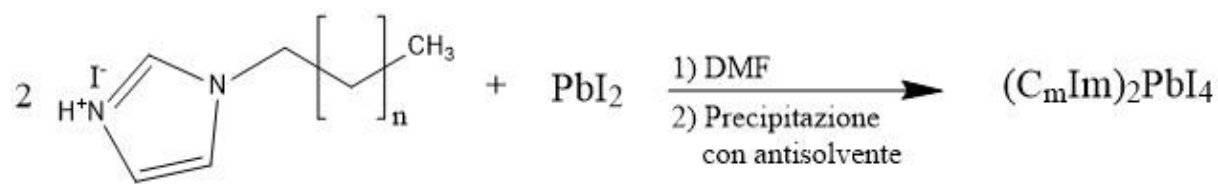
Figura 27: spettro <sup>1</sup>H NMR del sale ioduro del 1-decil-1H-imidazolo



**Figura 28:** spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del sale ioduro del 1-decil-1H-imidazolo

### 3.3 Sintesi delle perovskiti imidazolio

#### Sintesi Perovskite $(\text{C}_m\text{Im})_2\text{PbI}_4$ :



**Figura 29:** schema di sintesi generale delle perovskiti imidazolio, ( $n = 2, m = 4$ ;  $n = 6, m = 8$ ;  $n = 8, m = 10$ )

In una vial da 10 mL provvista di ancoretta magnetica si aggiunge il piombo ioduro (1,38 g) e 6 mL di DMF (per una soluzione 0,5M). Si lascia in agitazione riscaldando la vial fino a completa dissoluzione del solido. Si aggiunge poi il sale ioduro del 1-butyl-1H-imidazolo (1,50 g) e si lascia reagire per cinque minuti. Si prepara poi un pallone con 50 mL di etere dietilico e sotto agitazione si gocciola la soluzione di perovskite nell'antisolvente. Inizialmente si ha la

precipitazione di un olio giallo in fondo al pallone, che dopo svariati lavaggi con etere dietilico e l'aiuto del sonicatore è stato reso polveroso. Si è poi portato a secco al rotavapor e lasciato per una notte al vuoto a 50°C.

#### **Sintesi perovskite (C<sub>3</sub>Im)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:**

In una vial da 10 mL provvista di ancoretta magnetica si aggiunge il piombo ioduro (1,13 g) e 5 mL di DMF (per una soluzione 0,5M). Si lascia in agitazione riscaldando la vial fino a completa dissoluzione del solido. Si aggiunge poi il sale ioduro del 1-ottil-1H-imidazolo (1,50 g) e si lascia reagire per cinque minuti. Si prepara poi un pallone con 50 mL di etere dietilico e sotto agitazione si gocciola la soluzione di perovskite nell'antisolvente. Inizialmente si ha la precipitazione di un olio giallo in fondo al pallone, che dopo svariati lavaggi con etere dietilico e l'aiuto del sonicatore è stato reso polveroso. Si è poi portato a secco al rotavapor e recuperato il solido giallino.

#### **Sintesi perovskite (C<sub>10</sub>Im)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:**

In una vial da 10 mL provvista di ancoretta magnetica si aggiunge il piombo ioduro (0,345 g) e 1,5 mL di DMF (per una soluzione 0,5M). Si lascia in agitazione riscaldando la vial fino a completa dissoluzione del solido. Si aggiunge poi il sale ioduro del 1-decil-1H-imidazolo (0,500 g) e si lascia reagire per cinque minuti. Si prepara poi un pallone con 50 mL di etere dietilico e sotto agitazione si gocciola la soluzione di perovskite nell'antisolvente. Inizialmente si ha la precipitazione di un olio giallo in fondo al pallone, che dopo svariati lavaggi con etere dietilico e l'aiuto del sonicatore è stato reso polveroso. Si è poi portato a secco al rotavapor e lasciato per una notte al vuoto a 50°C.



### 3.4 Preparazione dei film sottili delle perovskiti imidazolio

#### Sintesi film Perovskite (C<sub>4</sub>Im)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:

In una vial da 2 mL si aggiungono in glove box il piombo ioduro (0,115 g), il sale ioduro del 1-butil-1H-imidazolo (0,104 g) e 0,5 mL di DMF. Si lascia su piastra riscaldante a 120°C fino a completa dissoluzione. Una volta pronti per lo spinning, si toglie la vial dalla piastra e si lascia raffreddare qualche minuto. Con una micropipetta si prelevano 100 uL da sgocciolare uniformemente sul vetrino in quarzo. Sono state eseguite svariate prove per trovare le condizioni di spinning migliori. Il film che ha dato il risultato migliore è stato quello ottenuto ruotando a 6000 giri al minuto seguito da annealing a 100°C su piastra riscaldante per cinque minuti.

#### Sintesi film Perovskite (C<sub>8</sub>Im)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:

In una vial da 2 mL si aggiungono in glove box il piombo ioduro (0,115 g), il sale ioduro del 1-ottil-1H-imidazolo (0,153 g) e 0,5 mL di DMF. Si lascia su piastra riscaldante a 120°C fino a completa dissoluzione. Una volta pronti per lo spinning, si toglie la vial dalla piastra e si lascia raffreddare qualche minuto. Con una micropipetta si prelevano 100 uL da sgocciolare uniformemente sul vetrino in quarzo. Sono state eseguite svariate prove per trovare le condizioni di spinning migliori. Il film che ha dato il risultato migliore è stato quello ottenuto ruotando a 6000 giri al minuto e poi lasciato raffreddare per qualche minuto. Per via del fatto che questa perovskite risulta particolarmente sensibile all'umidità dell'aria è stata successivamente incapsulata per eseguire le analisi al difuori della glove box.

#### Sintesi film Perovskite (C<sub>10</sub>Im)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:

In una vial da 2 mL si aggiungono in glove box il piombo ioduro (0,115 g), il sale ioduro del 1-ottil-1H-imidazolo (0,166 g) e 0,5 mL di DMF. Si lascia su piastra riscaldante a 120°C fino a completa dissoluzione. Una volta pronti per lo spinning, si toglie la vial dalla piastra e si lascia raffreddare qualche minuto. Con una micropipetta si prelevano 100 uL da sgocciolare uniformemente sul vetrino in quarzo. Sono state eseguite svariate prove per trovare le condizioni di spinning migliori. Il film che ha dato il risultato migliore è stato quello ottenuto ruotando a 6000 giri al minuto, seguito da annealing a 100°C su piastra riscaldante per cinque minuti.

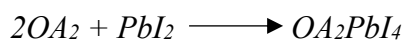
### 3.5 Sintesi perovskiti di ammonio

#### Sintesi del (BA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:



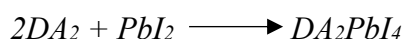
In una vial da 4 mL si aggiungono il piombo ioduro (0,461 g) e 1 mL di acido iodidrico addizionato di 175 uL di acido ipofosforoso come stabilizzante. Si lascia la vial su piastra a 125°C fino a quando non si ha completa dissoluzione. In una seconda vial da 2 mL si dissolve la n-butilammina (CAS 109-73-9) (0,147 g) in 1 mL di acido iodidrico addizionata di 175 uL di acido ipofosforoso. A dissoluzione completata, si toglie dalla piastra la vial contenente il piombo ioduro e si inizia a spipettare la soluzione dell'ammina in quella del piombo. Si è subito osservata la precipitazione di un solido arancio, che è stato recuperato e asciugato su carta filtro, lavato su buchner con etere dietilico freddo e lasciato per la notte al vuoto.

#### Sintesi del (OA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:



In una vial da 4 mL si aggiungono il piombo ioduro (0,461 g) e 1 mL di acido iodidrico addizionato di 175 uL di acido ipofosforoso come stabilizzante. Si lascia la vial su piastra a 125°C fino a quando non si ha completa dissoluzione. In una seconda vial da 2 mL si dissolve la n-ottilammina (CAS 111-86-4) (0,147 g) in 1 mL di acido iodidrico addizionata di 175 uL di acido ipofosforoso. A dissoluzione completata, si toglie dalla piastra la vial contenente il piombo ioduro e si inizia a spipettare la soluzione dell'ammina in quella del piombo. Si è subito osservata la precipitazione di un solido arancio, che è stato recuperato e asciugato su carta filtro, lavato su buchner con etere dietilico freddo e lasciato per la notte al vuoto.

#### Sintesi del (DA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:



In una vial da 4 mL si aggiungono il piombo ioduro (0,461 g) e 1 mL di acido iodidrico addizionato di 175 uL di acido ipofosforoso come stabilizzante. Si lascia la vial su piastra a 125°C fino a quando non si ha completa dissoluzione. In una seconda vial da 2 mL si dissolve la n-decilammina (CAS 2016-57-1) (0,147 g) in 1 mL di acido iodidrico addizionata di 175 uL

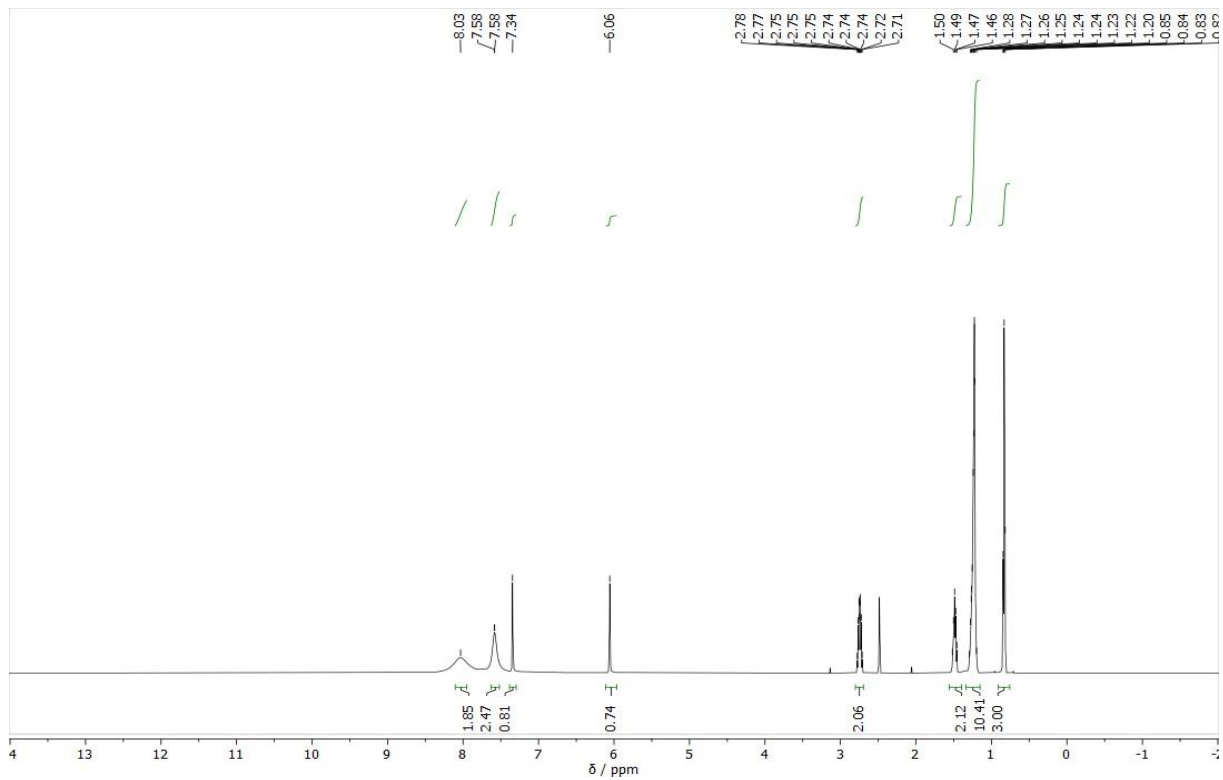
di acido ipofosforoso. A dissoluzione completata, si inizia a spipettare la soluzione dell'ammina in quella del piombo a caldo, per evitare che a freddo precipiti il sale d'ammonio. Si è subito osservata la precipitazione di un solido arancio, che è stato recuperato e asciugato su carta filtro, lavato su buchner con etere dietilico freddo e lasciato per la notte al vuoto.

### **3.6 Sintesi dei sali di ammonio**

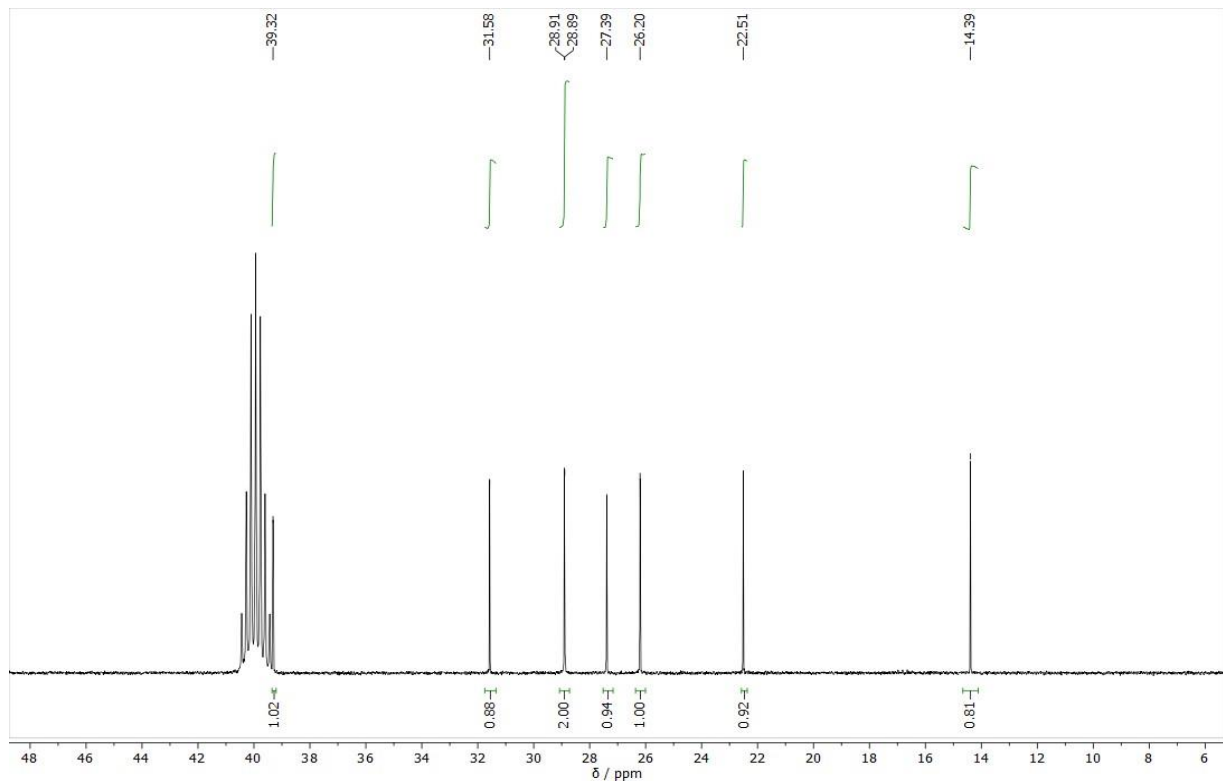
#### **Sintesi del sale ioduro della n-ottilammina:**

In un pallone da 100 mL provvisto di ancoretta magnetica si aggiunge la n-ottilammina (CAS 111-86-4) (0,65 mL). In una vial da 4 mL si prepara la soluzione di acido iodidrico (0,44 mL) diluito in qualche mL di etanolo con un'ulteriore aggiunta di circa 0,077 uL di acido ipofosforoso come stabilizzante (175 uL per ogni 1 mL di acido). Sotto agitazione, si gocciola l'acido nel pallone di reazione e si lascia reagire per cinque minuti. Si aggiunge poi etere dietilico fino a quando non si osserva la formazione di un olio giallo sul fondo del pallone. Si rimuove la maggior parte dell'etere e si porta a secco al rotavapor fino alla formazione di un solido bianco, che viene poi ulteriormente lavato con etere dietilico freddo e riportato a secco. Lo si lascia poi una notte al vuoto. Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Resa ottenuta: 92%



**Figura 30:** spettro  $^1\text{H}$  NMR del sale ioduro della n-ottilammina (n-ottilammonio)



**Figura 31:** spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del sale ioduro della n-ottilammina (n-ottilammonio)

### Sintesi del sale ioduro della n-decilammina:

In un pallone da 100 mL provvisto di ancoretta magnetica si aggiunge la n-decilammina (CAS 2016-57-1) (0,70 mL). In una vial da 4 mL si prepara la soluzione di acido iodidrico (0,40 mL) diluito in qualche mL di etanolo con un'ulteriore aggiunta di circa 0,070 uL di acido ipofosforoso come stabilizzante (175 uL per ogni 1 mL di acido). Sotto agitazione, si gocciola l'acido nel pallone di reazione e si lascia reagire per cinque minuti. Si aggiunge poi etere dietilico fino a quando non si osserva la formazione di un olio giallo sul fondo del pallone. Si rimuove la maggior parte dell'etere e si porta a secco al rotavapor fino alla formazione di un solido bianco, che viene poi ulteriormente lavato con etere dietilico freddo e riportato a secco. Lo si lascia poi una notte al vuoto. Successivamente è stata fatta una caratterizzazione tramite spettroscopia NMR liquida su  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Resa ottenuta 95,5%

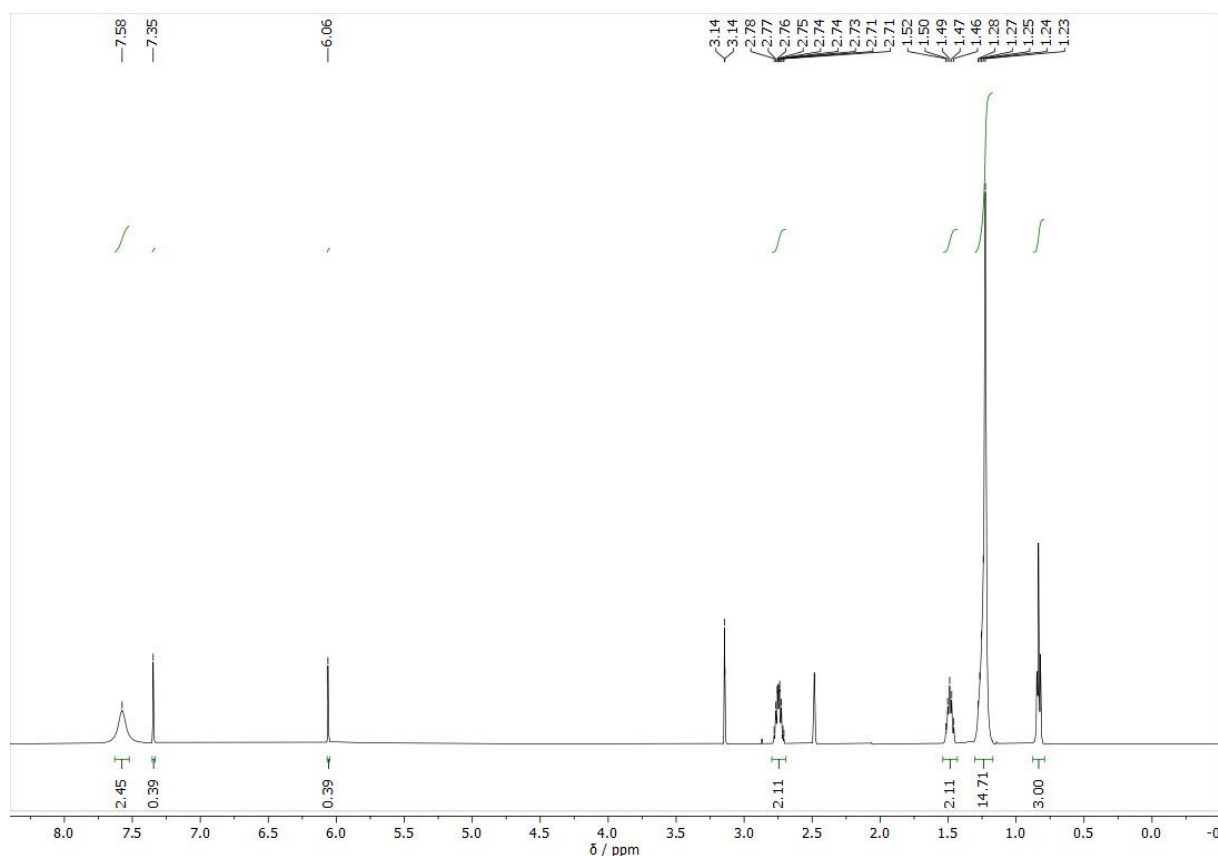
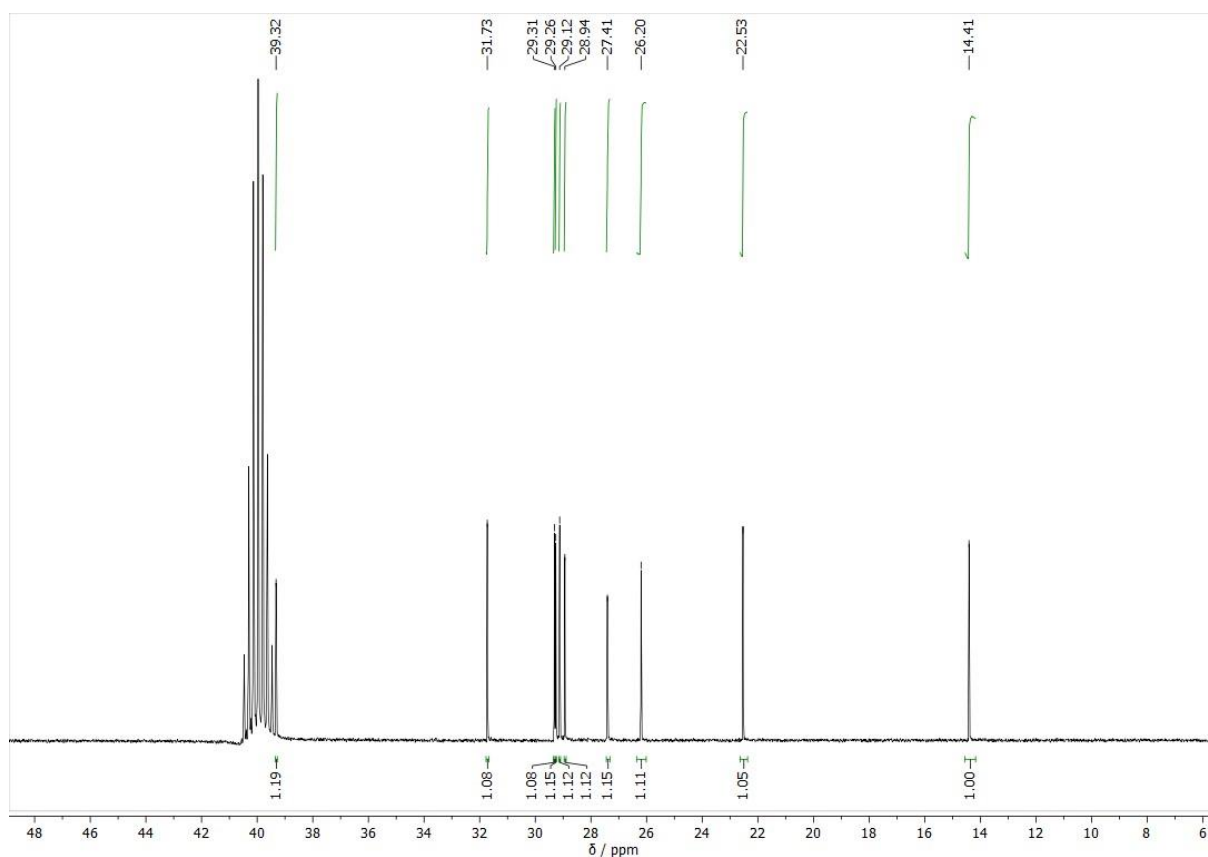


Figura 32: spettro  $^1\text{H}$  NMR del sale ioduro della n-decilammina (n-decilammonio)



**Figura 33:** spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del sale ioduro della n-decylammina (n-decylammonio)

### 3.7 Preparazione dei film sottili delle perovskiti ammonio

#### Sintesi film Perovskite $(\text{BA})_2\text{PbI}_4$ :

In una vial da 2 mL si aggiungono in glove box il piombo ioduro (0,058 g), l'n-butylammonio ioduro (CAS 36945-08-1) (0,050 g) e 0,5 mL di DMF. Si lascia su piastra riscaldante a  $120^\circ\text{C}$  fino a completa dissoluzione. Una volta pronti per lo spinning, si toglie la vial dalla piastra e si lascia raffreddare qualche minuto. Con una micropipetta si prelevano 100 uL da sgocciolare uniformemente sul vetrino. Sono state eseguite svariate prove per trovare le condizioni di spinning migliori. Il film che ha dato il risultato migliore è stato quello ottenuto ruotando a 6000 giri al minuto seguito da annealing a  $100^\circ\text{C}$  su piastra riscaldante per cinque minuti.

### **Sintesi film Perovskite (OA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:**

In una vial da 2 mL si aggiungono in glove box il piombo ioduro (0,058 g), l'n-ottilammonio (0,050 g) e 0,5 mL di DMF. Si lascia su piastra riscaldante a 120°C fino a completa dissoluzione. Una volta pronti per lo spinning, si toglie la vial dalla piastra e si lascia raffreddare qualche minuto. Con una micropipetta si prelevano 100 uL da sgocciolare uniformemente sul vetrino. Il film che ha dato il risultato migliore è stato quello ottenuto ruotando a 6000 giri al minuto seguito da annealing a 100°C su piastra riscaldante per cinque minuti.

### **Sintesi film Perovskite (DA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>:**

In una vial da 2 mL si aggiungono in glove box il piombo ioduro (0,058 g), l'n-decilammonio (0,071 g) e 0,5 mL di DMF. Si lascia su piastra riscaldante a 120°C fino a completa dissoluzione. Una volta pronti per lo spinning, si toglie la vial dalla piastra e si lascia raffreddare qualche minuto. Con una micropipetta si prelevano 100 uL da sgocciolare uniformemente sul vetrino. Il film che ha dato il risultato migliore è stato quello ottenuto ruotando a 6000 giri al minuto seguito da annealing a 100°C su piastra riscaldante per cinque minuti.

## **3.8 Caratterizzazione**

XRD (x-ray diffraction): tecnica di caratterizzazione cristallografica basata sullo studio dell'intensità di diffrazione di un fascio di raggi X monocromatico incidente su un solido cristallino e consente di ottenere informazioni sulla disposizione degli atomi in un materiale.

Spettroscopia di assorbimento Uv-vis e di fotoluminescenza (PL): tecniche di caratterizzazione delle proprietà ottiche, basate sullo studio dell'interazione onde elettromagnetiche-materia. L'assorbimento è il fenomeno di trasferimento di energia dalla radiazione elettromagnetica agli elettroni che subiscono una transizione da stato fondamentale ad eccitato. L'emissione è il fenomeno opposto, ossia il rilascio di energia come radiazione elettromagnetica da parte degli elettroni che decadono dallo stato eccitato a quello fondamentale. L'assorbimento è utilizzato per determinare gap di banda e transizioni elettroniche, mentre l'emissione processi di ricombinazione e dinamiche eccitoniche.

VESTA: software per la rappresentazione grafica delle strutture cristalline e la simulazione degli spettri XRD

Origin: software di programmazione utilizzata per la rielaborazione dei dati e la produzione dei grafici.

Mestrenova: software di rielaborazione dei dati per NMR liquido

NMR liquido: tecnica fondamentale per lo studio della struttura delle molecole in soluzione, specialmente utile per il riconoscimento di gruppi funzionali e connettività molecolari. Dove si registra il segnale emesso da un campione esposto ad impulsi elettromagnetici nel ritornare ad uno stato di equilibrio.

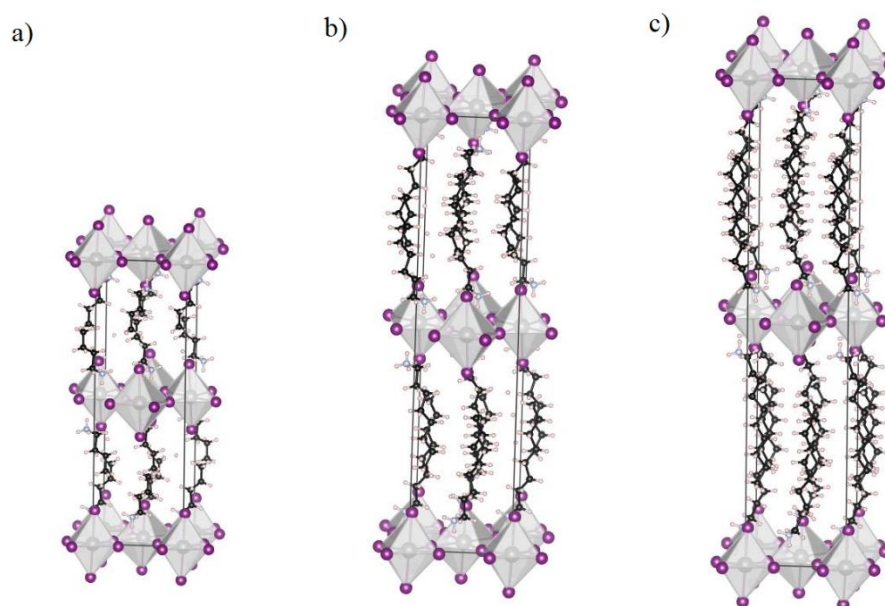
NMR stato solido: tecnica che si basa sugli stessi principi fondamentali del liquido, ma applicato su campioni particolarmente difficili da solubilizzare. Attraverso l'implementazione del MAS (magic angle spinning) e della CP (Cross Polarization) riesce a superare le problematiche legate all'assenza di un rapido movimento molecolare che genererebbe dei picchi slargati.



## 4. Risultati e discussione

### 4.1 Analisi cristallografica – single crystal XRD

In letteratura<sup>21</sup> sono state trovate le celle unitarie (figura 34) delle tre perovskiti a base di piombo ioduro che utilizzano come catione l'ammonio ed i relativi parametri reticolari (tabella 1).

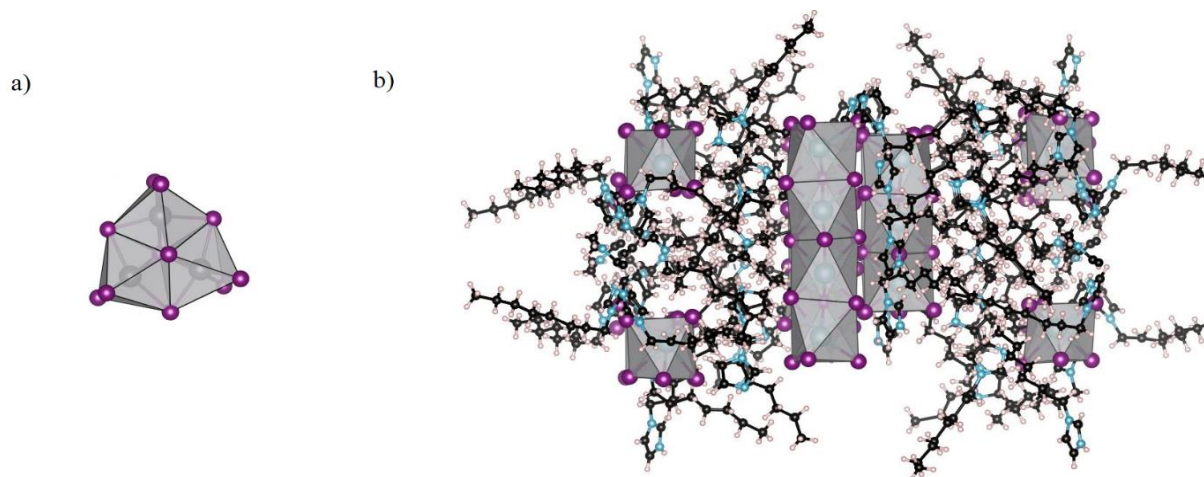


**Figura 34:** a) cella unitaria  $BA_2PbI_4$ ; b) cella unitaria  $OA_2PbI_4$ ; c) cella unitaria  $DA_2PbI_4$

Tabella 1: parametri di cella unitaria per le tre perovskiti

Perovskite	$BA_2PbI_4$	$OA_2PbI_4$	$DA_2PbI_4$
Cella unitaria	ortorombica	ortorombica	ortorombica
Gruppo spaziale	P b c a	P b c a	P b c a
a (Å)	8.87640	8.98170	8.98070
b (Å)	8.69250	8.68860	8.67420
c (Å)	27.60140 Å	37.48210	42.52530
$\alpha$ (°)	90.0000	90.0000	90.0000
$\beta$ (°)	90.0000	90.0000	90.0000
$\gamma$ (°)	90.0000	90.0000	90.0000

Successivamente vengono mostrate le strutture trovate del  $(C_4Im)_2PbI_4$  e del  $(C_8Im)_2PbI_4$ .



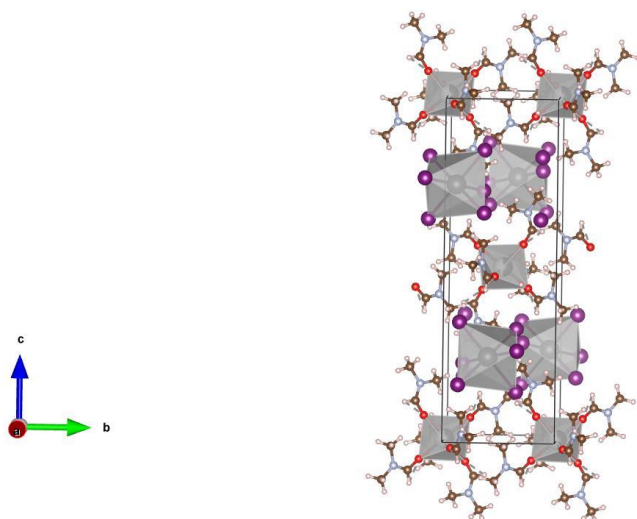
**Figura 35:** a) cluster isolato  $(C_4Im)_2PbI_4$ ; b) struttura a catena del  $(C_8Im)_2PbI_4$

Tabella 2: parametri di cella unitaria per le due strutture

Perovskite	$(C_4Im)_2PbI_4$	$(C_8Im)_2PbI_4$
<b>Cella unitaria</b>	ortorombica	ortorombica
<b>Gruppo spaziale</b>	$P 2_1 2_1 2_1$	$P n a 2_1$
<b>a (Å)</b>	15.46570	35.22230
<b>b (Å)</b>	26.71100	24.65750
<b>c (Å)</b>	17.96350	30.77230
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90.0000	90.0000
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90.0000	90.0000
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90.0000	90.0000

A differenza degli ammoni che presentano tutti una struttura 2D, la struttura del butil imidazolio piombo ioduro, presenta un cluster isolato di tre ottaedri di piombo ioduro circondato dai cationi, per cui è possibile individuare due ottaedri similmente distorti a formare una sorta di V ed un terzo incastrato al di sopra (nello specifico si hanno due ottaedri con un angolo di legame pari a  $55,6^\circ$  ed il terzo a  $36,8^\circ$ ). La struttura dell'ottil imidazolio piombo ioduro invece si presenta come una sorta di perovskite 1D frammentata in cui una catena di ottaedri di piombo ioduro è circondata dai cationi. La catena presenta degli angoli di legame pari a  $62,3^\circ - 23^\circ - 63,8^\circ - 111,2^\circ$ .

Di seguito viene riportata anche la struttura cristallografica ottenuta del  $(C_{10}Im)_2PbI_4$ . Tuttavia, si riscontra l'assenza della parte organica e ciò che ha cristallizzato è solamente la frazione inorganica di piombo ioduro con dimetilformammide. Questo avvenimento, pertanto, giustifica ancora di più l'importanza dello studio NMR a stato solido per l'investigazione di questi materiali poiché non soggetto alla casualità del fenomeno di cristallizzazione.

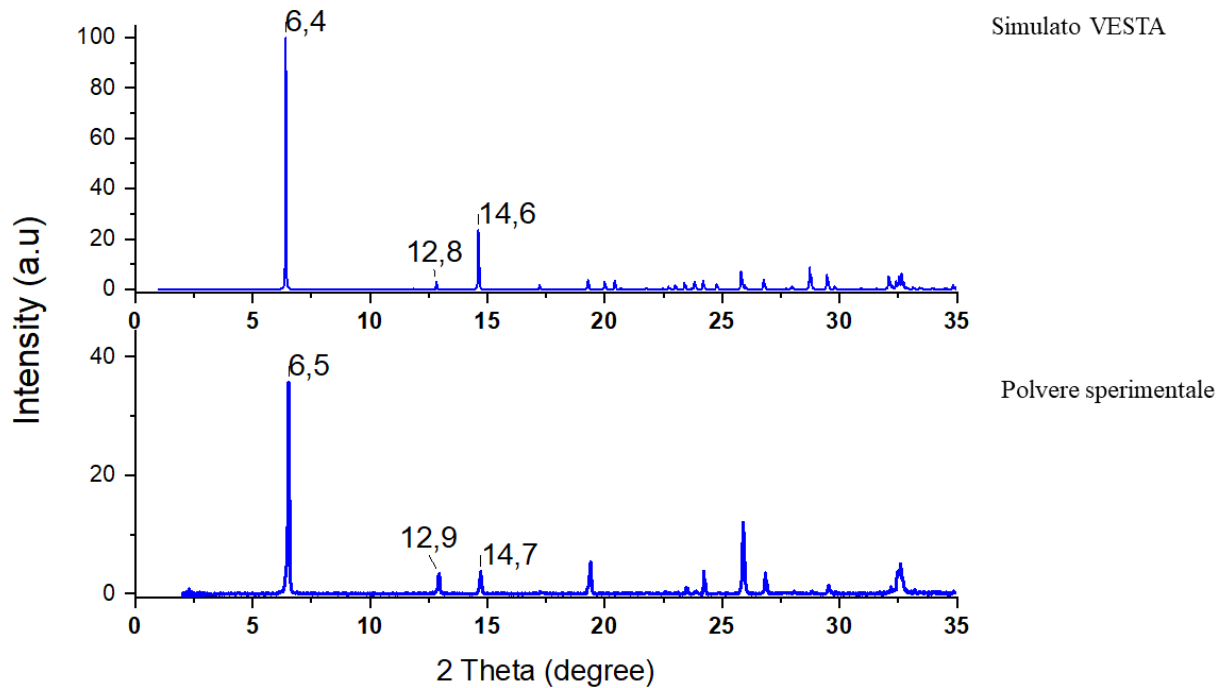


**Figura 36:** struttura cristallografica dell'inorganico  $(C_{10}Im)_2PbI_4$

## 4.2 Cristallinità – powder/thin film XRD

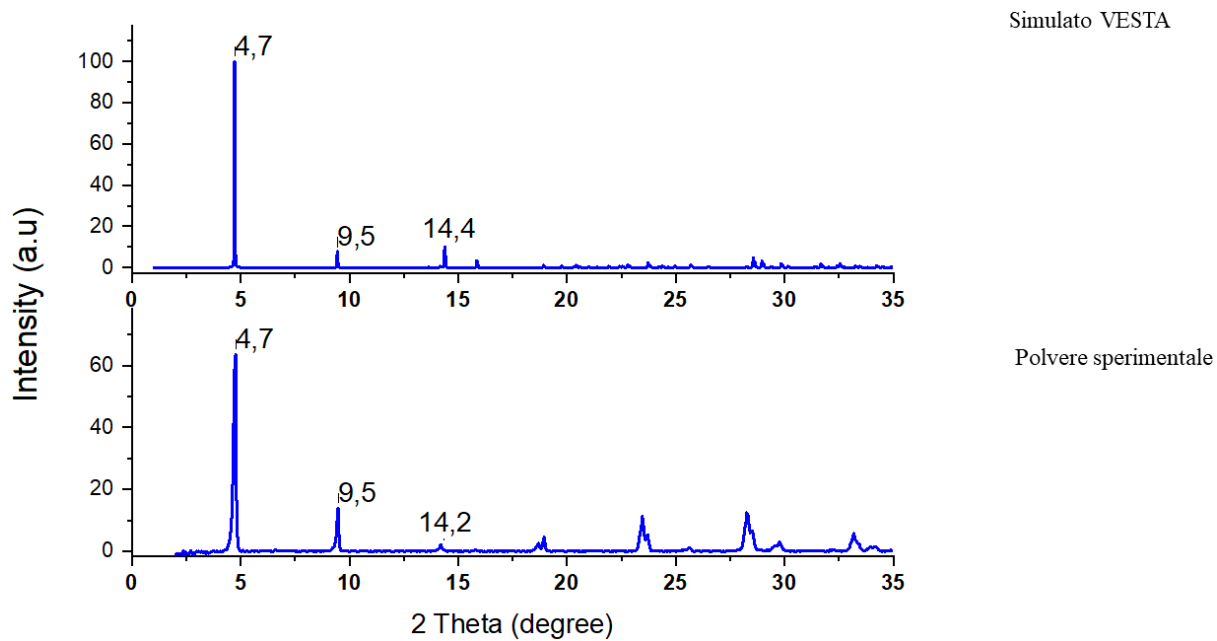
### 4.2.1 Serie degli n-alchil ammoni di paragone

Nelle prossime figure, viene mostrato un confronto tra diffrattogrammi tra le polveri sperimentali delle perovskiti 2D ed il simulato da VESTA ottenuto dalla struttura riportata in letteratura.

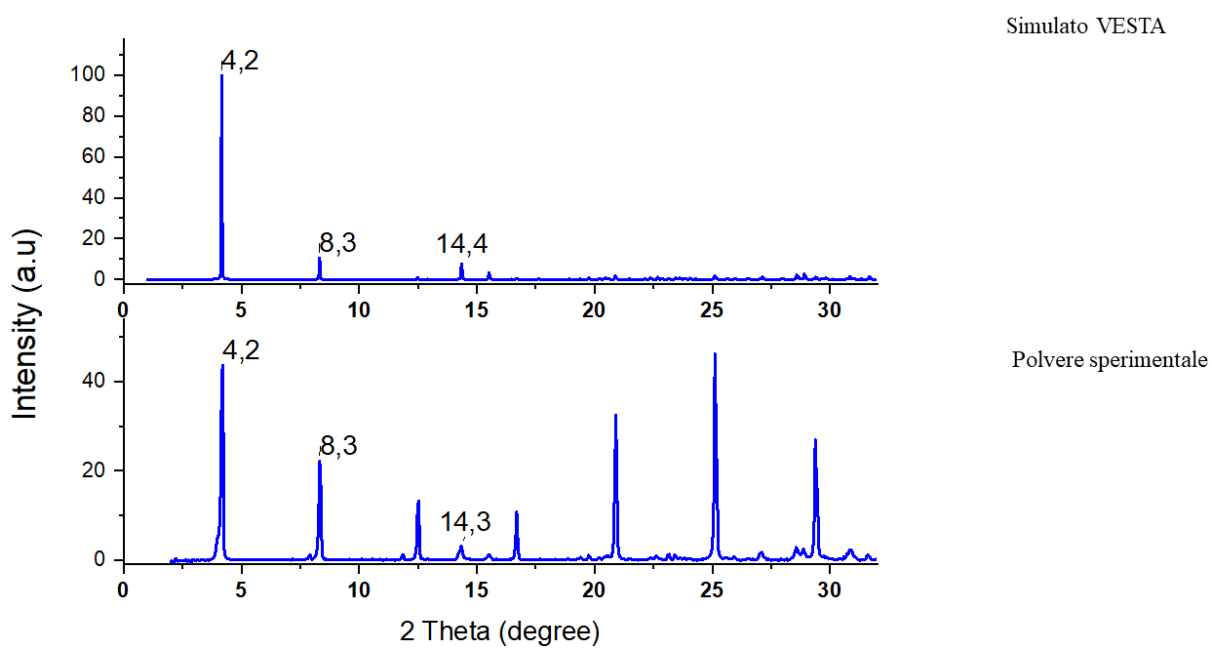


**Figura 37:** confronto XRD tra il  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$  simulato e la polvere sperimentale

Come è possibile osservare, non sembrano esserci particolari differenze tra i due spettri, che presentano una buona correlazione tra i picchi. Questo ci porta alla conferma che abbiamo effettivamente sintetizzato il  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ . Lo stesso vale anche per  $\text{OA}_2\text{PbI}_4$  e il  $\text{DA}_2\text{PbI}_4$  i cui spettri vengono riportati di seguito.



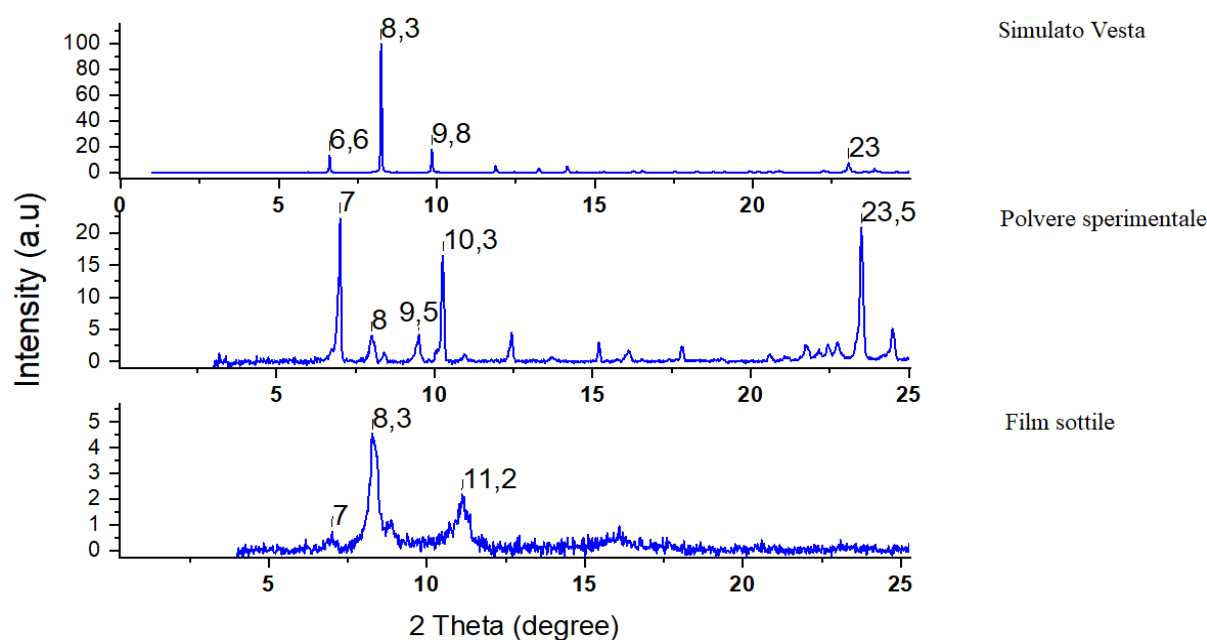
**Figura 38:** confronto XRD tra il OA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> simulato e la polvere sperimentale



**Figura 39:** confronto XRD tra il DA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> simulato e la polvere sperimentale

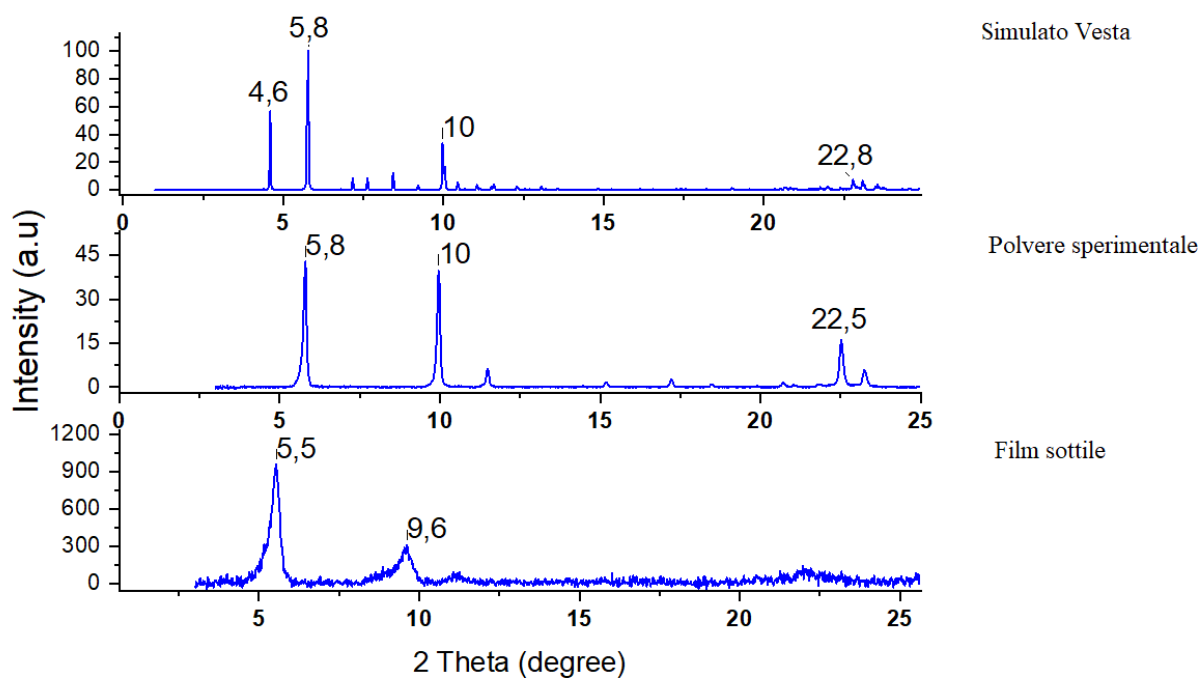
## 4.2.2 Serie degli n-alcil imidazoli

Di seguito, vengono riportati i confronti tra i diffrattogrammi delle polveri sperimentali, del simulato da VESTA ricavato dalla struttura cristallografica ottenuta e del film sottile. Per la serie degli n-alcil imidazoli l'analisi XRD è stata eseguita anche sui fil sottili. In questo caso il processo di ottenimento del film (spin coating e annealing), influisce sull'orientazione finale dei grani. Di conseguenza, i diffrattogrammi ottenuti non sono direttamente confrontabili con quelli simulati e reali delle polveri. Ciò che è possibile valutare è l'orientazione di crescita dei grani che modifica le proprietà optoelettroniche del materiale.



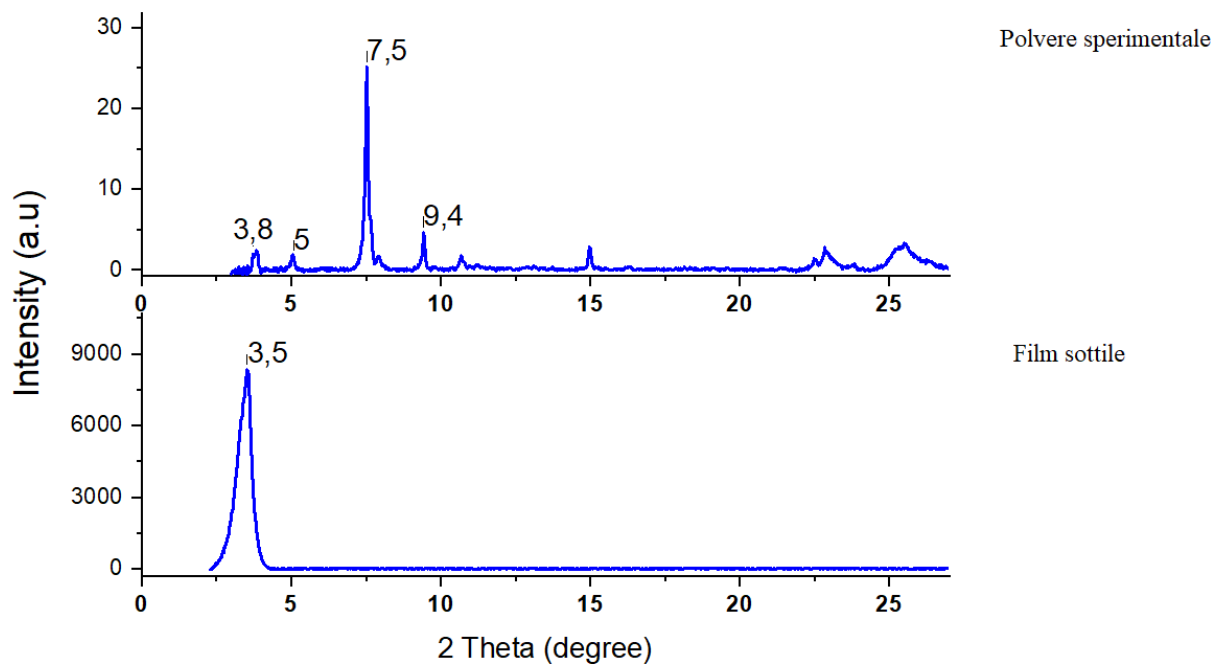
**Figura 40:** confronto XRD tra il  $(C_4Im)_2PbI_4$  simulato da VESTA, la polvere sperimentale ed il film sottile

Nel caso del  $(C_4Im)_2PbI_4$  il simulato da VESTA non sembra avere delle buone correlazioni con la polvere sperimentale, tuttavia nel corso del progetto di tesi, si è ottenuta una nuova struttura cristallografica di tipo quasi 1D frammentato che è attualmente ancora sotto analisi. Questo ci fa sospettare della possibilità del campione  $(C_4Im)_2PbI_4$  di generare dei polimorfi, complicandone l'interpretazione.



**Figura 41:** confronto XRD tra il  $(C_8Im)_2PbI_4$  simulato da VESTA, la polvere sperimentale ed il film sottile

In questo caso è presente una buona correlazione tra la polvere sperimentale ed il simulato.



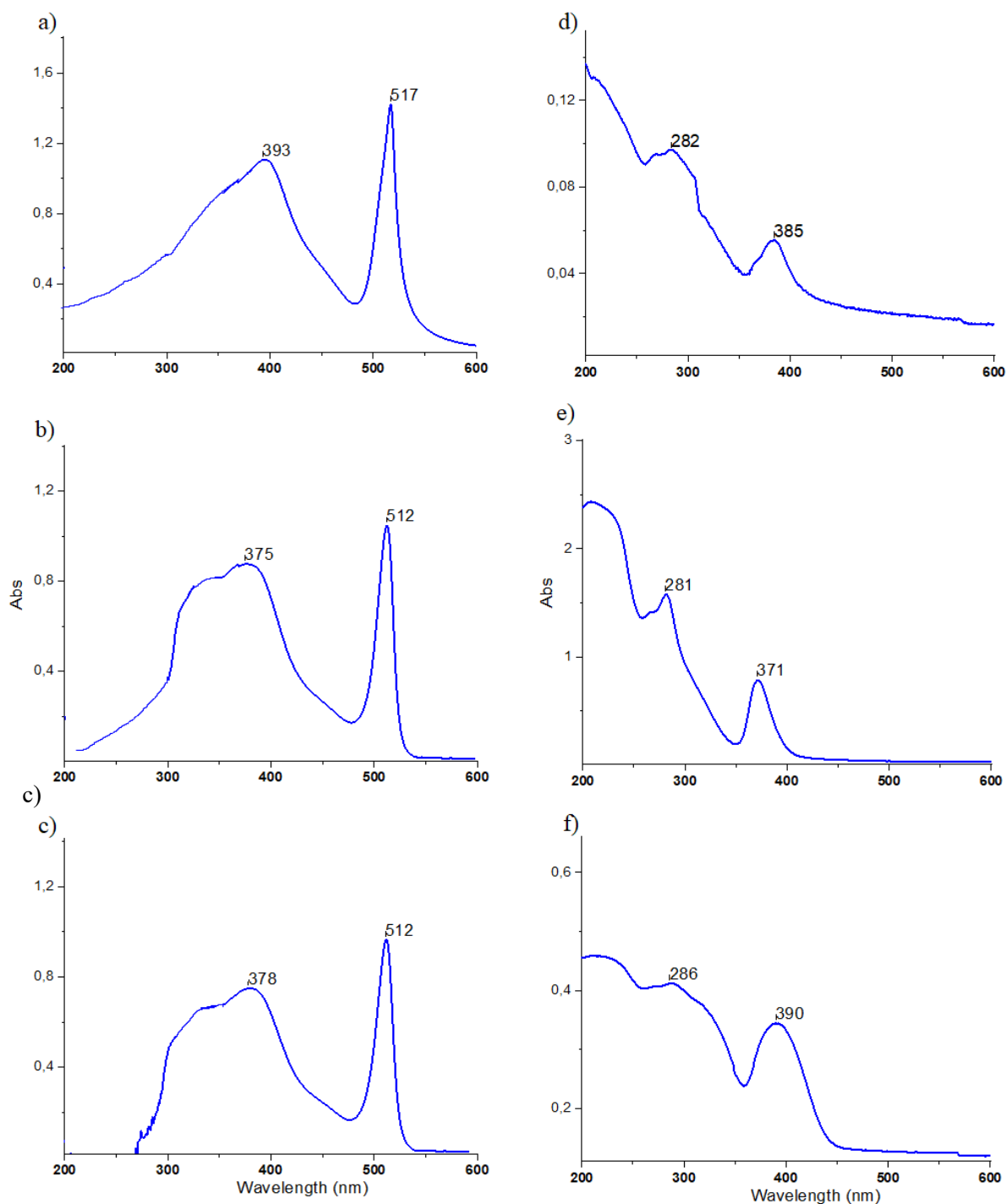
**Figura 42:** confronto XRD tra la polvere sperimentale del  $(C_{10}Im)_2PbI_4$  ed il film sottile

Per quanto riguarda il  $(C_{10}Im)_2PbI_4$  non avendo ancora la struttura cristallografica risolta non è possibile effettuare un reale confronto con il simulato. Inoltre, un paragone diretto tra i diffrattogrammi della serie degli ammoni e degli imidazoli risulta essere poco utile; tuttavia, quello che possiamo osservare è una tendenza comune che all'aumentare della catena alifatica dei cationi, gli angoli di diffrazione si abbassano e la distanza tra i piani aumenta.



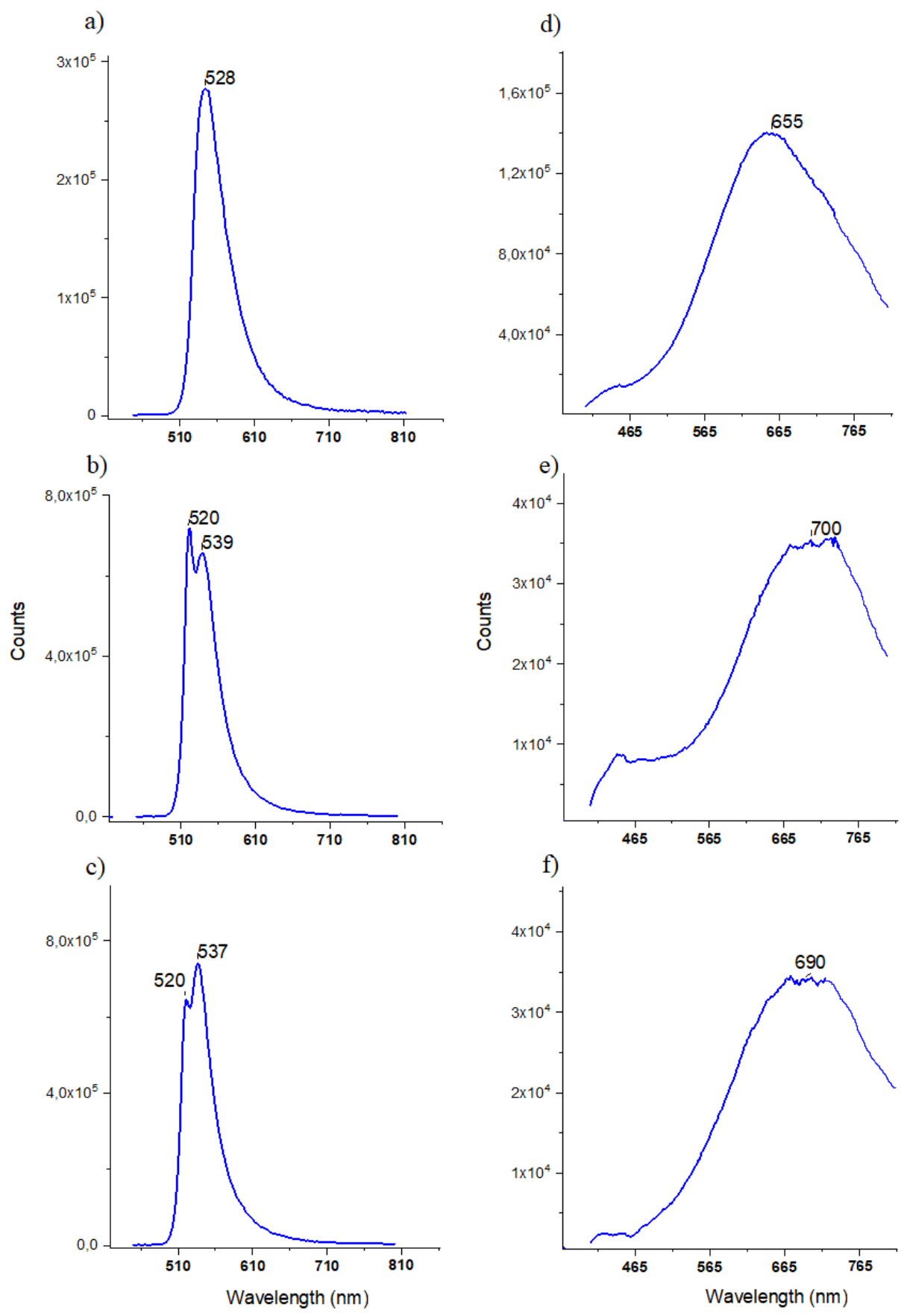
### 4.3 Proprietà ottiche – Assorbimento UV-vis/ PL

Nelle figure successive, viene mostrato un confronto tra gli spettri di assorbimento e di emissione tra le perovskiti di piombo ioduro con catione ammonio (colonna di sinistra) e con catione imidazolio (colonna di destra).



**Figura 43:** spettri di assorbimento UV-vis, a)  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ ; b)  $\text{OA}_2\text{PbI}_4$ ; c)  $\text{DA}_2\text{PbI}_4$ ; d)  $(\text{C}_4\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; e)  $(\text{C}_8\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; f)  $(\text{C}_{10}\text{Im})_2\text{PbI}_4$ .

Per quanto riguarda la serie degli ammonii è possibile osservare una banda larga di assorbimento intorno ai 400nm e un picco eccitonico ben definito intorno ai 500nm. Nella serie degli imidazoli invece la banda larga di assorbimento è centrata intorno ai 300nm mentre i picchi eccitonici verso i 380nm. Questo blue shift può essere spiegato analizzando le diverse strutture cristallografiche. Il cluster 0D di n-butil imidazolio piombo ioduro e la perovskitoide quasi 1D frammentata del n-ottil imidazolio, rispetto alle analoghe 2D n-alchil ammonio, presentano una separazione maggiore degli strati perovskitici, che porta ad un aumento del confinamento quantico e una peggiore sovrapposizione orbitalica tra gli ottaedri vicini. Questo, causa un aumento dell'energia del gap di banda osservabile nel blue shift.



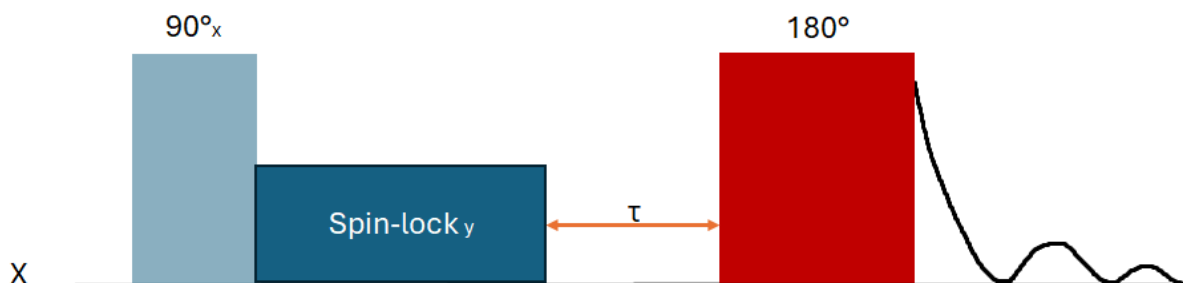
**Figura 44:** spettri PL di emissione a)  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ ; b)  $\text{OA}_2\text{PbI}_4$ ; c)  $\text{DA}_2\text{PbI}_4$ ; d)  $(\text{C}_4\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; e)  $(\text{C}_8\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; f)  $(\text{C}_{10}\text{Im})_2\text{PbI}_4$ .

Dagli spettri si evidenzia subito che la serie degli n-amil imidazoli presenta un'emissione larga centrata sui 700nm, mentre la serie degli n-amil ammonii presenta un'emissione più stretta centrata sui 530nm e di cui i doppi picchi sono dovuti a possibili difetti di tipo bulk o superficiali. Per entrambe le serie è possibile osservare uno spostamento di Stokes che per gli imidazoli è nettamente accentuata. I picchi più stretti della serie degli ammonii sono probabilmente dovuti al fatto che le perovskiti 2D presentano una minore distorsione del reticolo e un minor confinamento quantico, che portano ad una transizione eccitonica delocalizzata e ben definita. Mentre nel caso degli imidazoli che sono a più bassa dimensionalità, l'elevata distorsione della struttura ed il maggiore confinamento quantico, causano l'intrappolamento degli eccitoni generando picchi di emissione più larghi.

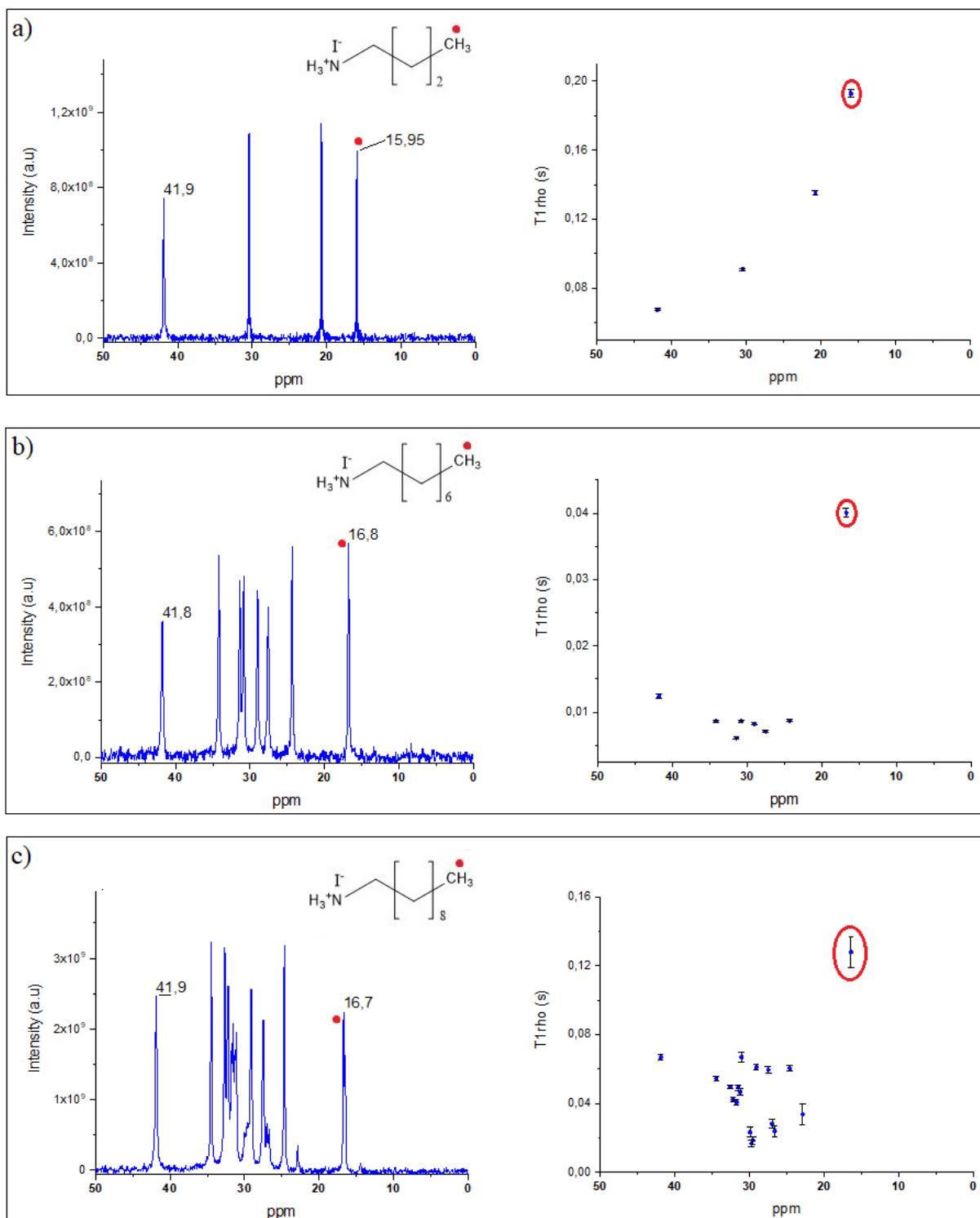
#### 4.4 Misure NMR a stato solido

##### 4.4.1 Tempo di rilassamento spin-lattice nel sistema di riferimento rotazionale

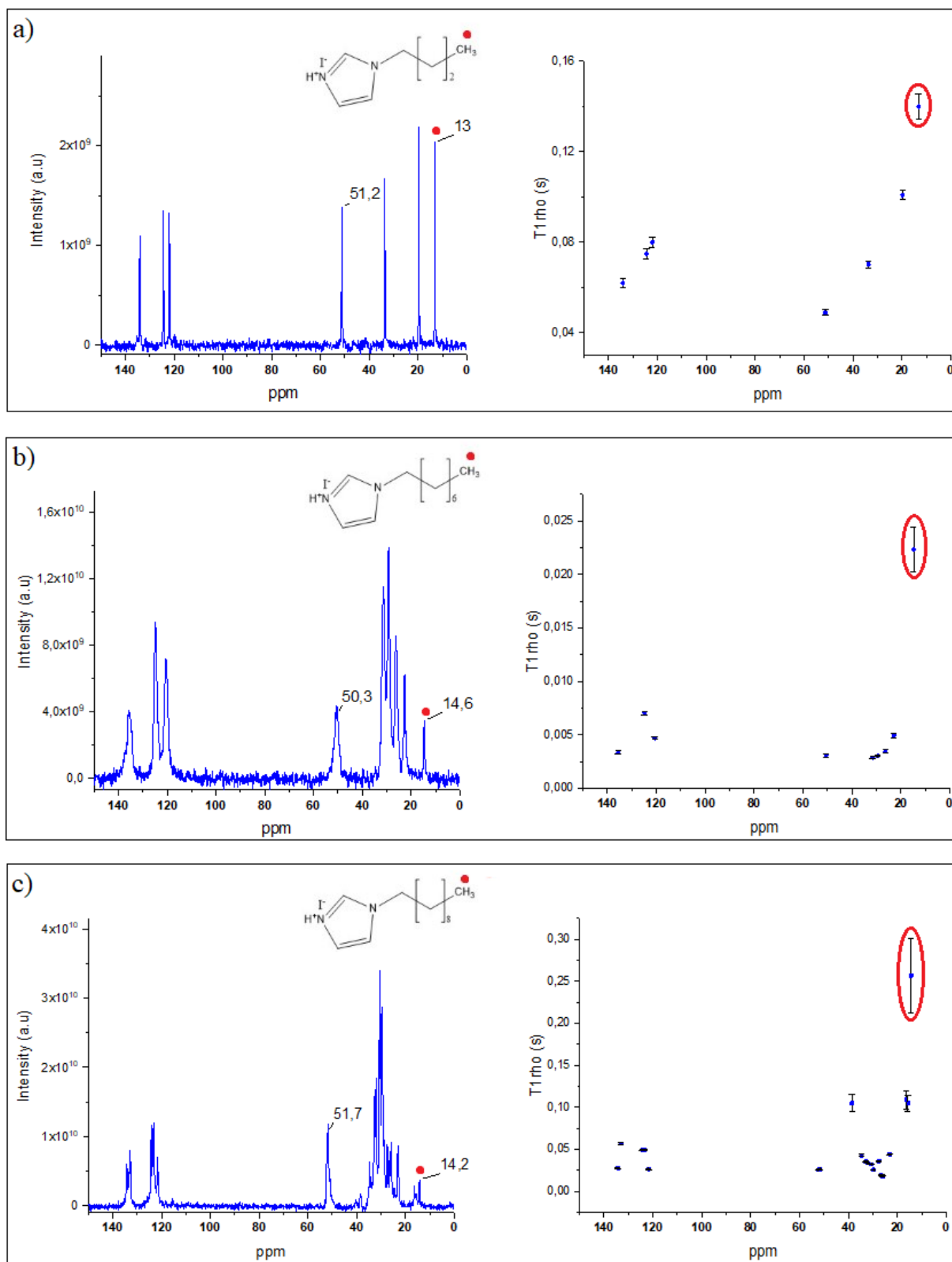
Di seguito vengono riportate delle misure di  $T_{1\rho}$   $^{13}\text{C}$  eseguite su entrambe le serie di ammonii e imidazoli, a queste vengono associati anche gli spettri di Cp (cross polarizzazione) che ci permettono di avere un quadro più chiaro sugli atomi di carbonio che rilassano. Questa tipologia di misura è stata scelta perché può darci preziose informazioni sulle riorientazione delle catene laterali che cadono in un range temporale tra i ms e  $\mu\text{s}$ . Queste misure sono state registrate alle stesse condizioni di temperatura (298K) e velocità di rotazione (15kHz) per avere una raccolta di dati quanto più omogenea possibile.



**Figura 45:** schema di impulsi  $T_{1\rho}$ ; lo spettro di rilassamento viene registrato durante una misura spin-lock che è l'applicazione di un impulso di radiofrequenza costante, che ha lo scopo di mantenere la magnetizzazione in un piano trasversale. Dopo un certo tempo  $\tau$  scelto dall'operatore vi è un altro impulso a  $180^\circ$  ed il segnale di decadimento viene poi incorporato in un'equazione che ha forma  $S(\tau) = S_0 e^{-\tau/T_{1\rho}}$ . I risultati di  $T_{1\rho}$  dipendono dalla forza del campo di radiofrequenza durante lo spin-lock e dal campione in esame



**Figura 46:** grafici dei  $T1\rho$   $^{13}\text{C}$  a cui è associato per chiarezza lo spettro al carbonio per la correlazione tra il picco in esame ed il tempo a lui associato; a)  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ ; b)  $\text{OA}_2\text{PbI}_4$ ; c)  $\text{DA}_2\text{PbI}_4$ .

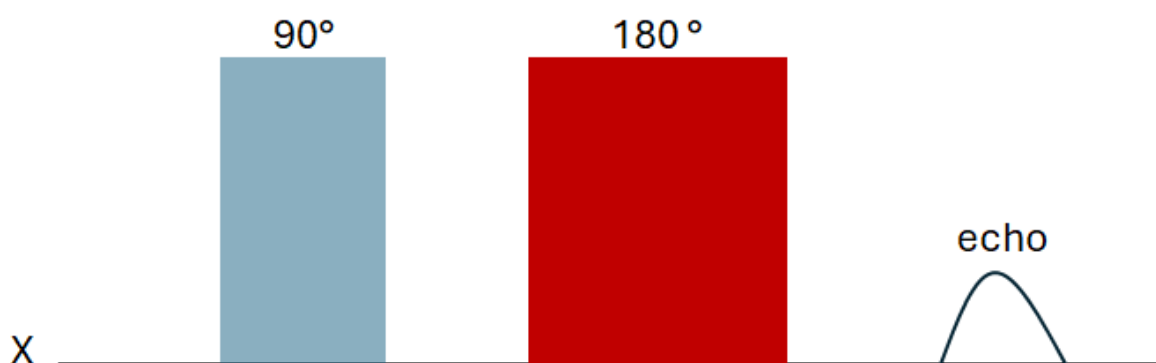


**Figura 47:** grafici dei  $T1\rho$   $^{13}\text{C}$  a cui è associato per chiarezza lo spettro al carbonio per la correlazione tra il picco in esame ed il tempo a lui associato; a)  $(\text{C}_4\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; b)  $(\text{C}_8\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; c)  $(\text{C}_{10}\text{Im})_2\text{PbI}_4$ .

Sebbene all'aumentare del numero di carboni della catena alifatica, i punti dei grafici dei T1rho iniziano a complicarsi; è possibile osservare una tendenza comune ad entrambe le serie. I carboni del metile (indicati con un cerchio rosso sugli spettri) che normalmente ci aspetteremmo di osservare a tempi bassi, risulta essere invece una costante lenta nel T1rho. Questo, secondo i dati sperimentali osservati, potrebbe suggerire una interdigitazione delle catene che causano un rilassamento più veloce della parte centrale. Seguono meno fedelmente sia il BA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> sia l'analogo imidazolio che mostrano un simile andamento ma più lineare. Inoltre, è possibile osservare che nel caso del (C<sub>10</sub>Im)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> lo spettro Cp del carbonio presenta un numero di segnali superiori al numero dei carboni, che potrebbe essere causato dalla presenza in percentuali diverse di catene in conformazioni differenti trans-gauche<sup>23</sup>. Tuttavia, si dovrebbero effettuare altre prove in temperatura per controllarne l'andamento, che non è stato possibile fare in questo progetto di tesi.

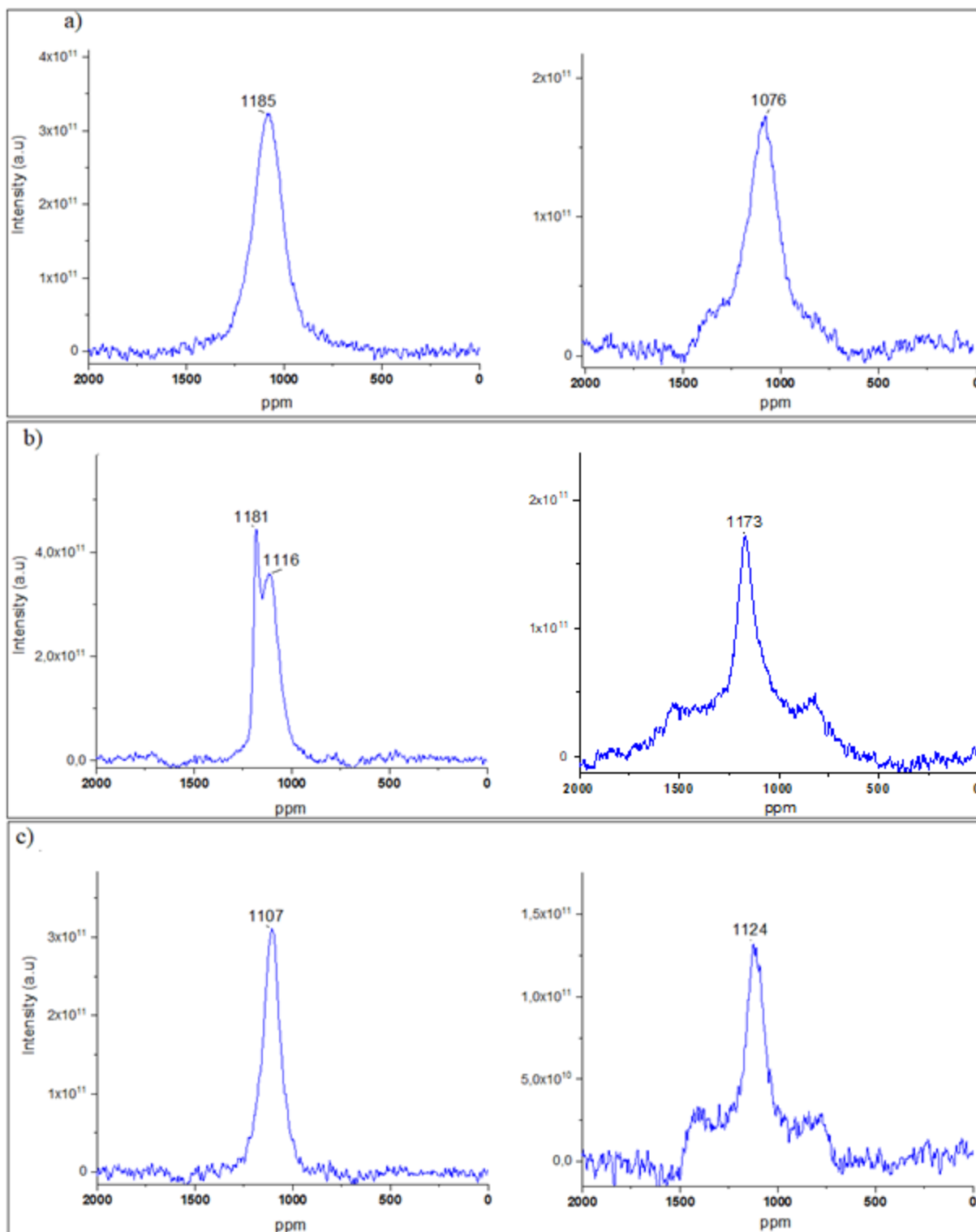
#### 4.4.2 Misure Hanhecho sugli atomi di $^{207}\text{Pb}$

Di seguito viene mostrato un confronto tra gli spettri della serie degli ammonii (figura 49) e degli imidazolii (figura 50). Per quanto riguarda i piombi della serie degli ammonii si può velocemente osservare la presenza di un solo picco (figura 49 caso a, c), per il caso b del  $\text{OA}_2\text{PbI}_4$  si nota la presenza di due picchi per via di un effetto di transizione di fase (di confronto a destra viene messa una misura a 30 kHz e T minore, dove si osserva un solo picco). Inoltre, è possibile vedere nelle misure effettuate a 30 kHz (figura 49 caso b e c, colonna di destra) la presenza di bande laterali distanziate dal picco centrale di un valore pari ai kHz della rotazione utilizzata. La situazione si complica per i piombi degli n-alcil imidazolii. Nel caso del cluster 0D del butil imidazolio (figura 59 a) si osservano due picchi, ciò possibilmente dovuto alla presenza di una miscela tra il cluster e la struttura quasi 1D frammentata. Inoltre, anche qui si nota la presenza delle bande laterali. Nel caso dell'ottil imidazolio quasi 1D frammentato, questo presenta un solo picco sintomo che si trova in una singola fase pura. Mentre il decil imidazolio piombio ioduro, presenta una situazione complessa con una moltitudine di picchi, e la mancanza di struttura cristallografica risolta, non ci permette di dare spiegazioni.

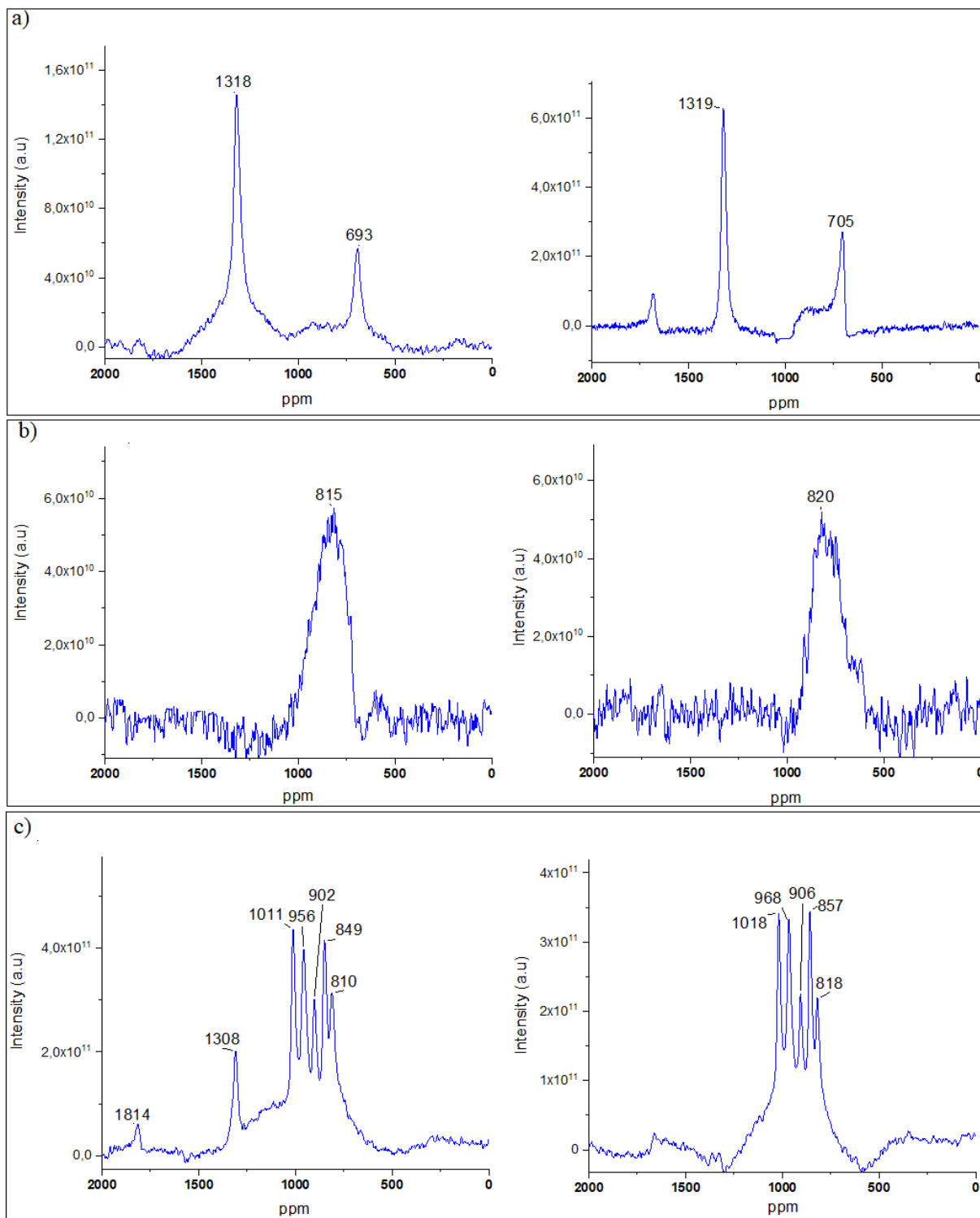


**Figura 48:** schema di impulsi per un esperimento Hanhecho, in cui si registra il segnale del rilassamento degli atomi di piombo dopo una sequenza di impulsi a  $90^\circ$  e  $180^\circ$ .





**Figura 49:** spettri Hanchecho del  $^{207}\text{Pb}$  sinistra (42 kHz 268K) destra (30 kHz 298K eccetto per b registrato a 30 kHz 268K per effetto di transizione di fase); a)  $\text{BA}_2\text{PbI}_4$ ; b)  $\text{OA}_2\text{PbI}_4$ ; c)  $\text{DA}_2\text{PbI}_4$ ;



**Figura 50:** spettri Hanchecho del  $^{207}\text{Pb}$  sinistra (42 kHz 298K) destra (30 kHz 298K); a)  $(\text{C}_4\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; b)  $(\text{C}_8\text{Im})_2\text{PbI}_4$ ; c)  $(\text{C}_{10}\text{Im})_2\text{PbI}_4$ .

## 5. Conclusioni

In questo progetto sono state sintetizzate tre nuove strutture perovskitiche a base di piombo ioduro che utilizzano come cationi butil, ottil e decil imidazolio. Queste strutture sono state poi confrontate con delle analoghe perovskiti recanti come cationi butil, ottil e decil ammonio, ampiamente studiate in letteratura. Si è utilizzato un nuovo gruppo di testa quale l'imidazolio, che solo recentemente ha iniziato ad emergere in letteratura ed utilizzato principalmente come additivo e passivante superficiale. Dalla risoluzione della struttura cristallografica con raggi X siamo riusciti ad osservare che l'introduzione del catione di butil imidazolio ha portato alla formazione di un cluster di  $[\text{Pb}_3\text{I}_{11}]^{5-}$  isolato, dando vita ad una struttura 0D. Utilizzando invece l'ottil imidazolio, si è osservata una struttura quasi 1D frammentata in cui la serie di quattro unità ottaedriche in fila condividono un lato. Diversamente da quanto accade per la controparte ammonio, dove tutte e tre le perovskiti presentano una struttura 2D e la lunghezza della catena alifatica non porta a delle modificazioni sulla dimensionalità finale, per la serie degli imidazolii ha invece importanza, poiché passando dal butile all'ottil, si ha un cambio di dimensionalità che è probabilmente stabilizzato dall'ulteriore interazione della catena alifatica. Tuttavia, la capacità del  $(\text{C}_4\text{Im})_2\text{PbI}_4$  a dare poliformi complica notevolmente l'interpretazione. Per quanto riguarda le proprietà optoelettroniche, si è osservato che la serie degli n-alchil imidazoli presenta un netto blue shift, dovuto ad un gap di banda maggiore, riconducibile al fatto che essendo a più bassa dimensionalità rispetto agli ammonii 2D, si ha un maggiore effetto di confinamento quantico ed una peggiore sovrapposizione degli orbitali ottaedrici dovuti ad una maggiore distorsione. Questi effetti influiscono anche sull'emissione che appare più larga e ciò è probabilmente dovuto alla condizione intrappolata degli eccitoni, che nella controparte più libera degli ammonii 2D si presenta con picchi più stretti. In entrambe le serie è inoltre possibile osservare uno spostamento di Stokes, sebbene questo sia più accentuato nel caso degli imidazolii. L'analisi tramite NMR a stato solido si è rivelata molto utile, in quanto investigando i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotazionale è stato possibile osservare una tendenza comune ad entrambe le serie per cui a prescindere dalla lunghezza della coda alifatica del catione, il metile finale risulta essere costantemente il più lento a rilassare, suggerendo una interdigitazione delle catene osservabile soprattutto nella struttura cristallografica degli ammonii 2D. Attraverso esperimenti di Hanhecho è stato possibile osservare i vari segnali del piombo associati alle varie strutture, passando dai singoli picchi degli ammonii 2D ad una più complessa situazione per gli imidazolii. La complessità strutturale richiede comunque ulteriori analisi. In prospettiva futura sarebbe importante riuscire a

realizzare ulteriori misure NMR a stato solido in temperatura per verificare effetti di transizione di fase, eseguire misure di resa quantica e riuscire ad ottenere delle strutture cristallografiche ben risolte dei vari polimorfi. Sarebbe inoltre interessante studiare l'effetto della sostituzione dello iodio con bromo, per comprendere che tipologia di struttura formerebbe la presenza di un alogeno meno ingombrante e le ripercussioni sulle proprietà elettroniche. Infine, si potrebbe pensare di utilizzare come catione un bis imidazolio con catena alifatica variabile, che potrebbe impartire una maggiore rigidità al sistema stabilizzandolo in una precisa dimensionalità.

## 6. Bibliografia

- [1] C. K. Møller. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides. *Nature* 1958, **182**, 1436.
- [2] Chenkun Zhou, Liang-Jin Xu, Sujin Lee, Haoran Lin, Biwu Ma. Recent Advances in Luminescent Zero-Dimensional Organic Metal Halide Hybrids. *Adv. Optical Mater.* 2021, **9**, 2001766.
- [3] Sato, T., Takagi, S., Deledda, S. et al. Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds. *Sci Rep.* 2016 **6**, 23592.
- [4] Cortecchia, D., Yin, J., Petrozza, A. & Soci, C. White light emission in low-dimensional perovskites. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 4956.
- [5] Eames, C., Frost, J., Barnes, P. et al. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nat Commun* 2015, **6**, 7497.
- [6] Rohit Prasanna, Aryeh Gold-Parker, Tomas Leijtens, Bert Conings, Aslihan Babayigit, Hans-Gerd Boyen, Michael F. Toney, and Michael D. McGehee. *Journal of the American Chemical Society* 2017, **139** (32), 11117-11124
- [7] Constantinos C. Stoumpos, Duyen H. Cao, Daniel J. Clark, Joshua Young, James M. Rondinelli, Joon I. Jang, Joseph T. Hupp and Mercouri G. Kanatzidis. Ruddlesden–Popper Hybrid Lead Iodide Perovskite 2D Homologous Semiconductors. *Chem. Mater.* 2016, **28** (8), 2852–2867.
- [8] Tao Zhu, Xiong Gong. Low-dimensional perovskite materials and their optoelectronics. *InfoMat.* 2021; **3** (10), 1039–1069.
- [9] Cortecchia, D., Yin, J. Bruno, A. Shun-Zee Alecoius Lo. Gagik G. Gurzadyan, Subodh Mhaisalkar. Jean-Luc Brédas & Soci, C. Polaron self-localization in white-light emitting hybrid perovskites. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 2771-2780.
- [10] Haoran Lin, Chenkun Zhou, Yu Tian, Theo Siegrist and Biwu Ma. Low-Dimensional Organometal Halide Perovskites. *ACS Energy Lett.* 2018, **3** (1), 54–62.
- [11] Zhang, L., Mei, L., Wang, K. et al. Advances in the Application of Perovskite Materials. *Nano-Micro Lett.* 2023, **15**, 177.

- [12] Ziming Chen et al. Materials, photophysics and device engineering of perovskite light-emitting diodes. *Rep. Prog. Phys.* 2021, **84**, 046401.
- [13] Y. Wang, L. Song, Y. Chen and W. Huang. Emerging New-Generation Photodetectors Based on Low-Dimensional Halide Perovskites. *ACS Photonics* 2020, **7** (1), 10–28.
- [14] Ibtasam Bin Abdul Ghani, Misha Khalid, Muhammad Irfan Hussain, Muhammad Muzammal Hussain, Rizwan Ashraf, Jianxin Wang. Recent advancement in perovskite solar cell with imidazole additive. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, volume **148**, 106788.
- [15] Jian Yang, Jianfei Hu, Wenhao Zhang, Hongwei Han, Yonghua Chen, Yue Hu. The opportunities and challenges of ionic liquids in perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, volume **77**, 157-171.
- [16] Wang, F., Zhou, X., Liang, X., Duan, D., Ge, C., Lin, H., Zhu, Q., Li, L. and Hu, H. Solvent Engineering of Ionic Liquids for Stable and Efficient Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Sustainability Res.*, 2023, **4**: 2200140.
- [17] A. Stergiou, L. Leccioli, D. Ricci, M. L. Zaffalon, S. Brovelli, F. B. Bombelli, G. Terraneo, P. Metrangolo, G. Cavallo. Perovskite-Like Liquid-Crystalline Materials Based on Polyfluorinated Imidazolium Cations. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, **63**, e202408570.
- [18] Yin et al. Molecular behavior of zero-dimensional perovskites. *Sci. Adv.* 2017;**3**: e1701793
- [19] S. Sun, M. Lu, X. Gao, Z. Shi, X. Bai, W. W. Yu, Y. Zhang, 0D Perovskites: Unique Properties, Synthesis, and Their Applications. *Adv. Sci.* 2021, **8**, 2102689.
- [20] Lemmerer, A. Billing, D. Synthesis, characterization and phase transitions of the inorganic–organic layered perovskite-type hybrids  $[(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4]$ ,  $n = 7, 8, 9$  and  $10$ . *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 1146.
- [21] Jiaonan Sun, Kang Wang, Ke Ma, Jee Yung Park, Zih-Yu Lin, Brett M. Savoie, and Letian Dou. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145** (38), 20694-20715.
- [22] Clayton J. Dahlman, Rhiannon M. Kennard, Piotr Paluch, Naveen R. Venkatesan, Michael L. Chabynyc, and G. N. Manjunatha Reddy. *Chemistry of Materials* 2021, **33** (2), 642-656.