

**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA****PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per  
l'Energia**

## D4.30 - Analisi dei materiali investigati e dei relativi metodi di caratterizzazione per assorbitori e trasportatori di carica in sistemi fotovoltaico-accumulo a tre terminali

A. Alberti, C. Aruta, N. Camaioni, S. Colona, P. De Padova, I.  
Deretzis, A. Di Carlo, A. Di Trolio, C. Dionigi, R. Felici, G. Mannino,  
A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, S. Sanna, M. Seri, E. Stecca, A. M. Testa,  
S: Valastro, G. Zammillo

#### D4.30 - ANALISI DEI MATERIALI INVESTIGATI E DEI RELATIVI METODI DI CARATTERIZZAZIONE PER ASSORBITORI E TRASPORTATORI DI CARICA IN SISTEMI FOTOVOLTAICO-ACCUMULO A TRE TERMINALI

A. Alberti, C. Aruta, N. Camaioni, S. Colona, P. De Padova, I. Deretzis, A. Di Carlo, A. Di Trollo, C. Dionigi, R. Felici, G. Mannino, A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, S. Sanna, M. Seri, E. Stecca, A. Testa, S. Valastro, G. Zammillo - CNR

Maggio 2022

#### Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP)

Work package: WP4 - Materiali per fotovoltaico

Linea di attività: LA4.13 Analisi e screening di materiali per assorbitore e trasportatori di carica per struttura a tre terminali per la parte PV e di accumulo e feedback alla piattaforma IEMAP

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Aldo Di Carlo, CNR

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	5
2.1 ASSORBITORE A PEROVSKITE .....	5
2.2 ARCHITETTURA CELLA A PEROVSKITE .....	9
2.3 TRASPORTATORI DI CARICA .....	11
2.4 CELLE ORGANICHE .....	14
2.5 SUPERCAPACITORI .....	16
2.6 BATTERIE .....	24
2.7 INTERAZIONE CON PIATTAFORMA IEMAP .....	26
3 CONCLUSIONI .....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	28
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	29

## Sommario

In questa LA sono stati sviluppati e caratterizzati diversi materiali che riguardano sia la parte di fotovoltaico di III generazione (perovskite alogena e organico) sia la parte di accumulo (supercapacitori e batterie) che poi compongono un sistema fotovoltaico-accumulo a 3 terminali.

Nell'ambito del fotovoltaico a perovskite alogena sono stati sviluppati opportuni materiali per l'assorbimento della luce (perovskite) e il trasporto di carica, sia di elettroni che di lacune. In quest'ambito sono stati realizzati studi per variare la gap della perovskite tipo  $[Cs_{1-z}(MA_{1-t}FA_t)_z]Pb[I_{1-y}(Br_{1-x}Cl_x)_y]_3$  andando verso energie superiori a 1.7 eV sia con perovskite ibride organico-inorganiche che con perovskiti completamente organiche. Per quanto riguarda i trasportatori di carica, sono stati investigati diversi materiali inorganici come  $TiO_2$ , ZnO e  $WO_x$   $BaTiO_3$  ed anche organici PTAA, PFN, PFN-Br e PACz. Lo studio dei materiali organici (polimeri) è stato esteso anche all'applicazione in celle solari organiche. Nell'ambito dei sistemi di accumulo sono stati studiati materiali elettrodi sia per supercapacitori che per batterie. Per quanto riguarda i supercapacitori sono state sintetizzate e studiate nanostrutture di  $SrO_{0.5}:MnO_{0.5}$  sia dal punto di vista di caratterizzazione del materiale sia da quello della determinazione delle loro proprietà elettrochimiche, con particolare attenzione al comportamento elettrochimico per la loro applicazione come elettrodi per supercapacitori ad alte prestazioni. Il dispositivo così realizzato ha mostrato elevate capacità, stabilità e vita di ciclo. Sempre nell'ottica di utilizzo in supercapacitori, sono stati depositati mediante PLD film di pochi strati atomici di  $MoS_2$  (<5) su substrati cristallini ottenendo strutture bidimensionali, come verificato utilizzando la spettroscopia Raman confocale. Poiché il processo di deposizione ha una durata inferiore a 15-20 sec, si ritiene che possa essere suscettibile di implementazione in ambito industriale.

Nell'ambito delle batterie, sono stati sintetizzati mediante sintesi chimica campioni di MXeni con diverse stechiometrie ( $Ti_3C_2T_x$ ,  $Nb_2CT_x$  e  $Ti_2C_{0.5}N_{0.5}T_x$ ) per il loro utilizzo come elettrodi in batterie a ioni litio e, più in generale, a ioni mono- e multi-valenti. La loro caratterizzazione, eseguita mediante analisi XRD, SEM e XPS, ha confermato il successo del processo di sintesi.

## 1 Introduzione

L'accoppiamento di un dispositivo di accumulo ed un dispositivo fotovoltaico per applicazione nel campo BIPV o BAPV richiede che i due dispositivi siano compatibili dal punto di vista dei parametri di cella (tensione e corrente), della durata nel tempo e che abbiano simile stabilità nei confronti delle condizioni ambientali di utilizzo.

Per quanto riguarda il primo punto, è ovviamente necessario che il dispositivo fotovoltaico eroghi corrente a tensioni sufficientemente elevate da garantire la carica del dispositivo di accumulo. Utilizzando uno specifico tipo di cella fotovoltaica, caratterizzata da specifici valori di tensione a massima potenza (VMP), questa condizione può essere ottenuta mediante due approcci complementari: l'utilizzo di più celle fotovoltaiche in serie e/o la scelta di appropriati materiali elettrodi del dispositivo di accumulo allo scopo di ottenere tensioni massime di carica del dispositivo che siano di poco inferiori al valore VMP erogato dalla cella fotovoltaica.

Il secondo punto riguarda la durata del dispositivo: i dispositivi di accumulo soffrono sicuramente di un tempo di vita inferiore a quelli fotovoltaici: i più performanti accumulatori a ioni di litio garantiscono una vita di ciclo, tipicamente definita come il numero di cicli al 100% di profondità di scarica (DOD) prima che la sua capacità scenda al di sotto della soglia dell'80% della sua capacità iniziale, pari poche migliaia di cicli. La vita di ciclo può essere aumentata principalmente diminuendo il valore della DOD ed utilizzando materiali intrinsecamente più stabili, ad esempio sostituendo il tipico catodo a base di  $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ , (NMC) con  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) e/o sostituendo l'anodo di grafite con  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). In tal modo, si ottengono celle a più bassa tensione nominale (e quindi a più bassa energia specifica), ma che sono sottoposte a minori fenomeni degenerativi a carico dei materiali elettrodi ed elettrolitici e quindi garantiscono vite di ciclo significativamente maggiori, che possono anche superare i 10.000 cicli. Nel caso, come quello in discussione, di utilizzo stazionario del dispositivo di accumulo, è sicuramente conveniente ottimizzare la vita di ciclo a scapito dell'energia specifica. Inoltre, l'utilizzo di tali materiali riduce il ricorso a materie prime strategiche come, ad esempio, il cobalto e la grafite naturale.

Infine, il terzo punto richiede l'utilizzo di dispositivi che possano operare in condizioni estreme: il tipico range di temperatura operativo per celle fotovoltaiche è  $(-40 / +85)^\circ\text{C}$ , mentre per le batterie a ioni litio sono riportati valori operativi di temperatura tipici compresi fra  $-20$  e  $+60^\circ\text{C}$ .

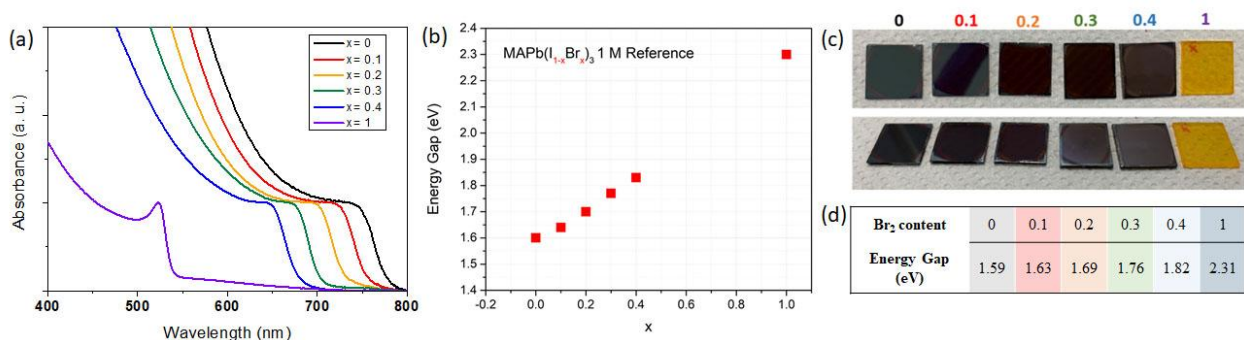
Recentemente, si registra un grande interesse riguardo lo studio di piccoli dispositivi fotovoltaici indoor (IPV) accoppiati a dispositivi di accumulo per consentire una alimentazione continua dei dispositivi domestici connessi nella internet of things (IoT) delle "smart homes". In questo caso, i requisiti sarebbero molto meno stringenti in termini di condizioni operative, in particolare riguardo i range operativi di temperatura.

Per quanto riguarda i dispositivi fotovoltaici tra i materiali selezionati che verificano alcuni dei criteri di cui sopra vi sono le perovskiti metallo alogenuro che permettono di modulare in maniera semplice i valori del band gap con la composizione: l'obiettivo è di ottenere dispositivi ad elevata efficienza con un band gap di 1.8 eV, valore che tiene conto delle esigenze della tensione di ricarica del sistema di accumulo. Per quanto riguarda la trasmittanza della cella fotovoltaica, le perovskiti permettono anche di modificare la trasmittanza in maniera semplice pur mantenendo efficienze di conversioni elevate ( $>10\%$ ). Questo tipo di dispositivi inoltre risulta particolarmente adatta per l'alimentazione di piccoli dispositivi domestici (IoT) in quanto lo spettro di assorbimento può essere modulato per assorbire la radiazione di luce per illuminazione indoor. Nell'ambito del progetto, l'architettura della cella solare a perovskite ed il materiale attivo verranno ottimizzate per massimizzare le performance soprattutto in termini di tensione a circuito aperto, ed il materiale attivo in termini di trasparenza e band-gap.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

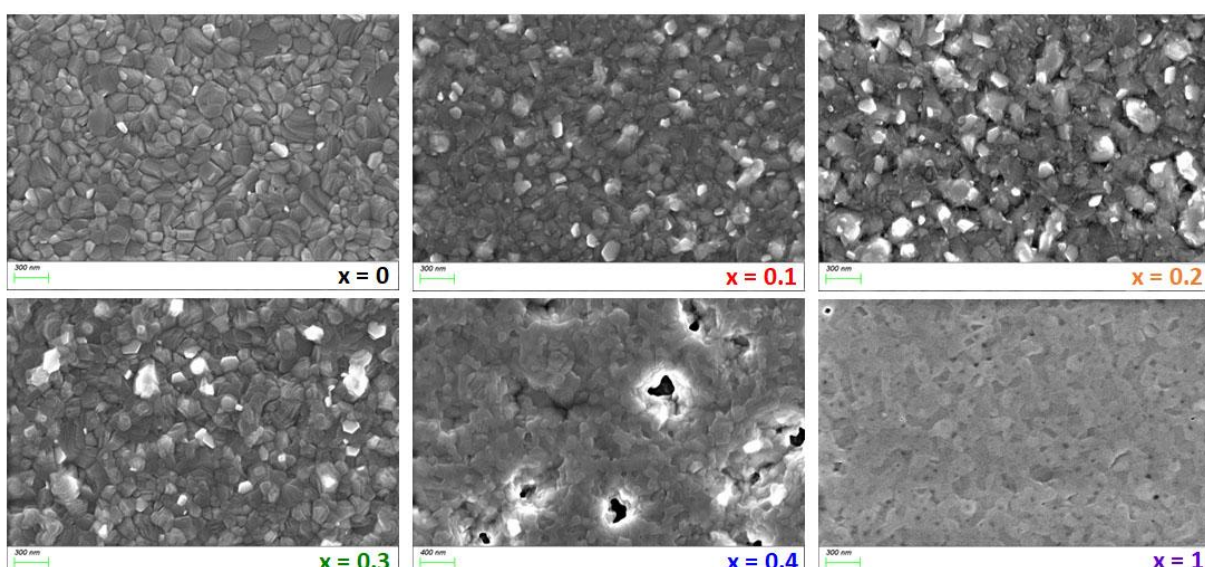
### 2.1 Assorbitore a Perovskite

In questo LA si è esplorata la possibilità di modulare il band-gap della perovskite utilizzando alogeni misti. In particolare, si è partiti da una formulazione di perovskite  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  con contenuto crescente di Bromo rispetto a Iodio; questo ha permesso di variare lo spettro di assorbimento del materiale attivo nella regione del visibile (Figura 1) ottenendo valori di 1.82 eV per un rapporto di Br  $x=0.4$  e 2.3 eV per  $x=1$ , calcolati a partire dallo spettro di assorbimento utilizzando il metodo del tauc-plot. I film di perovskite ad alogeni misti sono stati ottenuti partendo dai precursori della perovskite in soluzione di DFM:DMSO (9:1) utilizzando la tecnica dello spin-coating combinata con dripping di un anti-solvente (toluene). Questo ha permesso di ottenere dei film compatti ed omogenei come è possibile osservare dalle foto dei film e dalla morfologia ottenuta con microscopio a scansione elettronica (SEM). (Figura 2)



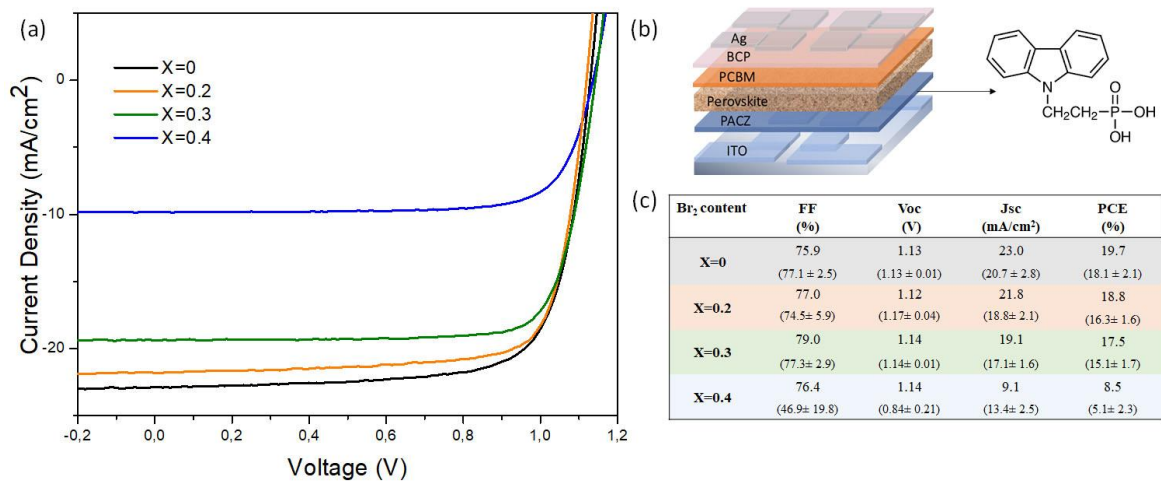
**Figura 1.** Modulazione del band-gap con l'utilizzo di alogeni misti I-Br. (a) Assorbimento di film di perovskite con composizione  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  con contenuto crescente di Br. (b) Valori del band-gap calcolati dallo spettro di assorbimento utilizzando Tauc-Plot. (c) Fotografia dei film ottenuti e (d) tabella riassuntiva con i valori del band-gap.

Le immagini al SEM mostrano una morfologia molto compatta con grani coesi in particolare per i campioni con rapporto di bromo  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ . Il campione  $x=0.4$  mostra invece delle disomogeneità principalmente dovute alla presenza di buchi nel film.



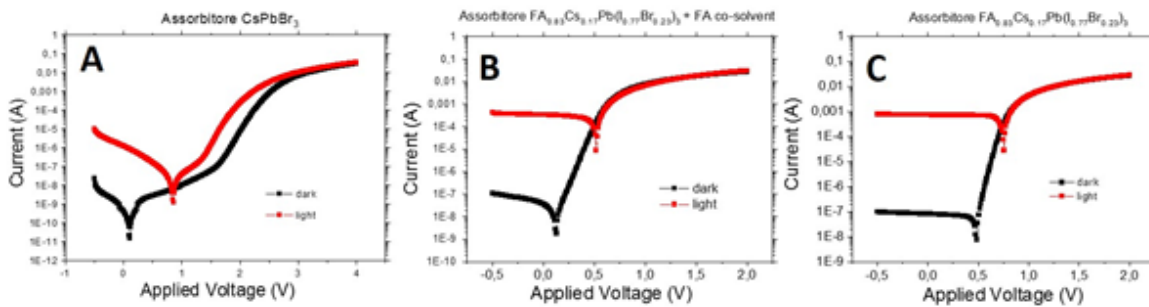
**Figura 2.** Morfologia ottenuta con microscopio a scansione elettronica (SEM) dei film di perovskite  $x$  è rapporto di Br nella composizione  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$

I film ad ampio gap sono stati testati in configurazione invertita in celle solari complete: Indium tin oxide (ITO)/ Polyalkenyl carbazole (PACz)/perovskite/ Phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)/ Bathocuproine (BCP)/Ag. I risultati sono riportati in Figura 3. L'architettura del dispositivo è stata selezionata in base allo screening effettuato con i diversi hole transporting layer (HTL). I migliori risultati si sono ottenuti utilizzando PACz che permette di ottenere un allineamento di banda favorevole per l'estrazione delle lacune all'interfaccia con l'anodo trasparente ITO. Confrontando le diverse formulazioni con quantità crescenti di bromo, si ha una diminuzione della corrente come atteso dall'allargamento del band-gap del materiale attivo, perovskite. Si nota inoltre un leggero incremento della  $V_{oc}$  fino ad un massimo di 1.14 V per le formulazioni con  $x=0.3$  e  $x=0.4$ , tuttavia questo incremento è limitato dalla perdita di tensione che viene attribuita comunemente alla segregazione di alogeno. [1]



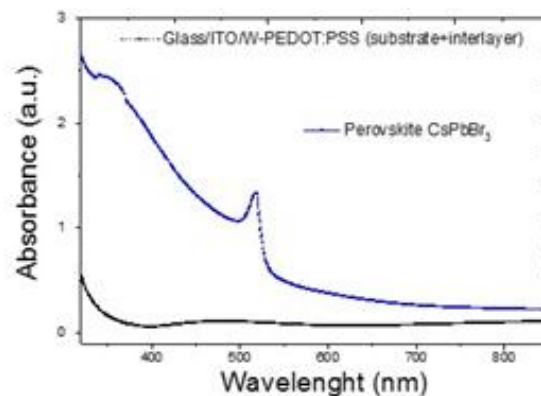
**Figura 3.** Performance dei dispositivi al variare del band-gap in configurazione invertita. (a) caratteristiche tensione densità di corrente (J-V) al variare della composizione della perovskite sotto illuminazione. (b) Schematizzazione dell'architettura del dispositivo e struttura della molecola PACz. (c) Tabella con le prestazioni massime ottenute per le diverse formulazioni in termini di Tensione a circuito aperto, fill factor, densità di corrente ed efficienza di conversione delle celle solari. Tra parentesi i valori medi con le deviazioni standard ottenuti su un minimo di 4 ad un massimo di 10 celle per ogni formulazione.

Al fine di ottimizzare ulteriori materiali fotoattivi promettenti basati su perovskite è stata utilizzata come struttura di prova un dispositivo a diodo verticale multistrato. Tramite la caratterizzazione optoelettronica della cella a perovskite inorganica ed ibrida sia sotto illuminazione (simulatore solare) che in buio è stata verificata la performance dei dispositivi fabbricati. Successivamente sono state correlate le caratteristiche elettriche con la fabbricazione ed ottimizzazione dello strato fotoattivo e dei vari interstrati che abilitano una efficiente estrazione di carica. Vengono mostrate in Figura 4 le curve IV relative ai tre sistemi investigati, uno completamente inorganico ( $\text{CsPbBr}_3$ ) e due ibridi organici-inorganici.



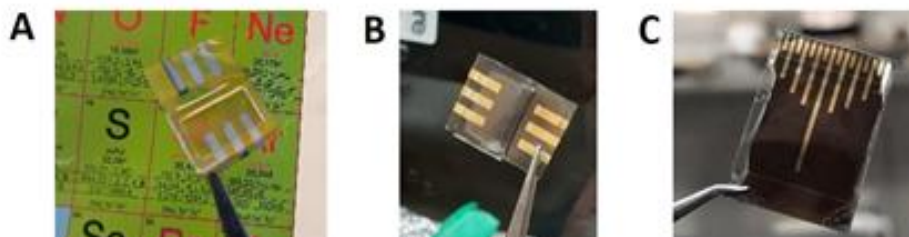
**Figura 4.** Caratterizzazione optoelettronica in luce di simulatore solare e buio di diodi multistrato con a) perovskite inorganica CsPbBr<sub>3</sub>; b) perovskite ibrida + formamide in co-solvente aggiunta ai precursori; c) perovskite ibrida con FA aggiunta insieme agli altri precursori.

Le variazioni di composizione chimica dello strato di perovskite hanno permesso di diversificare il valore dell'energia di gap e la trasmittanza dello strato attivo. Tramite spettroscopia di assorbimento sono state caratterizzate le band gap ottiche degli strati fotoattivi fabbricati. Riportiamo come esempio uno spettro di assorbimento relativo a CsPbBr<sub>3</sub> (Figura 5) dove si vede chiaramente il suo picco caratteristico di assorbimento.



**Figura 5.** Spettroscopia di assorbimento utilizzata in riferimento alla letteratura per controllare la corretta aggregazione e per verificare il corretto band gap energetico atteso

Vengono inoltre presentate in Figura 6 le foto dei dispositivi trasparenti/opachi fabbricati su substrati flessibili (PET e/o PEN).



**Figura 6.** Fotografie dei prototipi ottenuti, celle a perovskite a) CsPbBr<sub>3</sub>; b) FA<sub>0.83</sub>Cs<sub>0.17</sub>Pb(I<sub>0.77</sub>Br<sub>0.23</sub>)<sub>3</sub> + formamide con co-solvente; c) FA<sub>0.83</sub>Cs<sub>0.17</sub>Pb(I<sub>0.77</sub>Br<sub>0.23</sub>)<sub>3</sub>

Tutti gli strati fotoattivi migliori a livello morfologico sono stati integrati nel diodo verticale multistrato insieme ad altri interstrati utilizzati per garantire un buon trasporto di elettroni e lacune dalla perovskite



fotoattiva agli elettrodi di anodo e catodo. L'utilizzo di interstrati come ad esempio PEDOT:PSS oppure BCP e/o BPHEN, hanno giocato un ruolo chiave nell'ottenimento di ottimi rapporti di corrente luce/buio. Il primo tipo di assorbitore totalmente inorganico, CsPbBr<sub>3</sub>, ha permesso di raggiungere spessori dello strato fotoattivo di circa 130 nm. Impiegando additivi organici altamente polari come, ad esempio, la formamide (CH<sub>3</sub>NO), sono stati incrementati gli spessori dello strato fotoattivo fino a 600 nm. Questo ha permesso non solo di incrementare l'assorbimento della radiazione incidente che porta a rapporti di corrente luce/buio più alti ma anche di variare il passo reticolare del cristallo di perovskite rispetto alla soluzione dei precursori senza additivi e di conseguenza band gaps ottici diversi. In Tabella 1 vengono riportati i vari parametri elettrici.

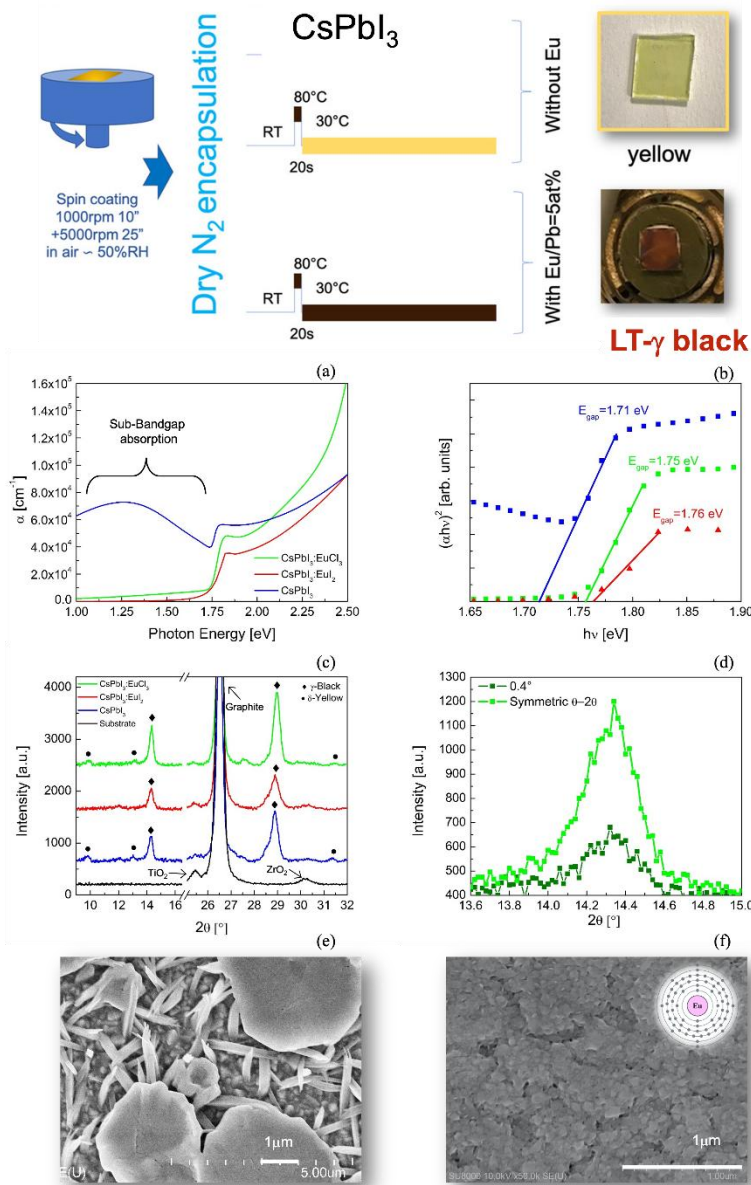
**Tabella 1. Tabella di confronto parametri elettrici**

Strato Perovskite	Light/dark ratio @ 0 V	Light/dark ratio @ -0.2 V	Max Voltage (V)	Max Current (A)	Max Power (W)
CsPbBr <sub>3</sub>	3158	1150	-0.5	9*10 <sup>-6</sup>	4.5*10 <sup>-6</sup>
FA <sub>0.83</sub> Cs <sub>0.17</sub> Pb(I <sub>0.77</sub> Br <sub>0.23</sub> ) <sub>3</sub> + FA co-solvent	9706	5385	-0.5	4*10 <sup>-4</sup>	2*10 <sup>-4</sup>
FA <sub>0.83</sub> Cs <sub>0.17</sub> Pb(I <sub>0.77</sub> Br <sub>0.23</sub> ) <sub>3</sub>	9259	8736	-0.5	8*10 <sup>-4</sup>	4*10 <sup>-4</sup>

La possibilità di pilotare le celle a perovskite in tensione o in corrente abilita l'integrazione di varie tipologie di sistemi di accumulo. Inoltre, dati gli ottimi rapporti luce/buio ottenuti a diversi voltaggi e a diverse potenze dissipate dai dispositivi sarà possibile scegliere i regimi di funzionamento ideali alle reti elettriche connesse.

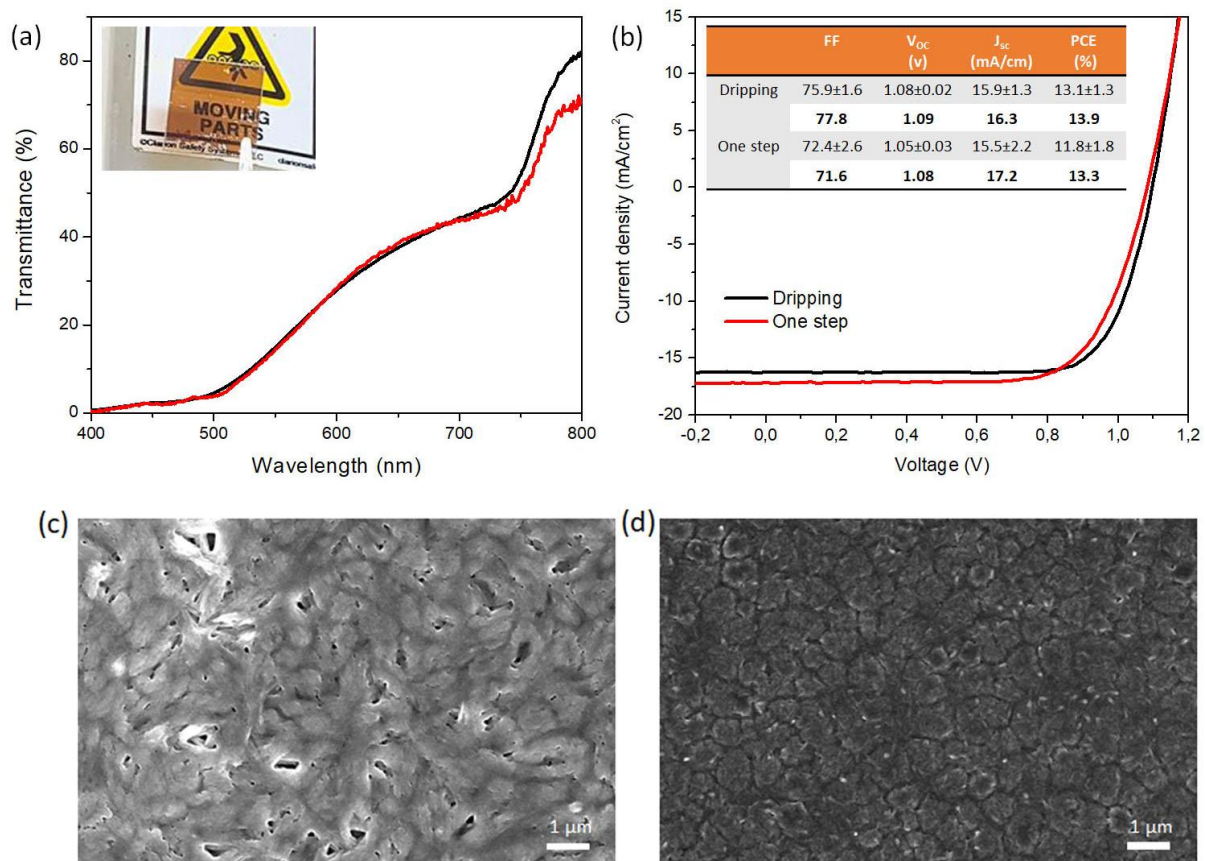
## 2.2 Architettura cella a Perovskite

È stato messo a punto un protocollo di sintesi e deposizione di strati sottili semitrasparenti di CsPbI<sub>3</sub> tramite spin coating ed trattamento termico a bassa temperatura. Il nodo critico dell'attività è rappresentato dall'instabilità della fase perovskitica di questo composto, la quale tende a degradarsi nella fase gialla non perovskitica di uguale stechiometria ma con struttura ortorombica di tipo delta (δ). La strategia applicata consiste nell'inserimento di una extra-specie, l'Europio, con proprietà e ruolo potenzialmente interscambiabili con quelli del piombo. La strategia è di semplice realizzazione e non comporta l'utilizzo di leganti organici. Abbiamo dimostrato che atomi di Europio possono essere introdotti nel materiale in maniera efficace attraverso due precursori: EuI<sub>2</sub> ed EuCl<sub>3</sub>. La convenienza nella scelta dell'uno o dell'altro dipende dalle temperature sia di sintesi che di post-sintesi. L'introduzione di atomi di Europio ha un doppio effetto sia nel ridurre drasticamente la temperatura di formazione della fase perovskitica gamma (γ) ad 80°C sia nella stabilizzazione della fase formata. In figura 7 viene mostrato il protocollo di dispensazione e formazione della fase perovskitica gamma del CsPbI<sub>3</sub> a bassa temperatura [2]. Nella medesima figura vengono riportati coefficiente di assorbimento e Tauc plot dei due materiali con Eu insieme al materiale di riferimento senza Eu, da cui si evince il ruolo benefico della specie drogante nella riduzione dei difetti intrinseci della perovskite e nell'incremento della band gap. Dal punto di vista strutturale e composizionale che si evince dai diffrattogrammi X in figura 7c, il ruolo ulteriore dell'Europio consiste nel favorire la nucleazione della fase gamma rispetto alla delta. Quanto sopra descritto a carico dell'europio si riflette, infine, sulla morfologia uniforme ed a piccola grana dello strato di CsPbI<sub>3</sub> depositato.



**Figura 7:** protocollo di sintesi di strati sottili di CsPbI<sub>3</sub> e dati relativi ai campioni preparati. (a) e (b): comportamento ottico rappresentato dal coefficiente di assorbimento del materiale; (c) e (d) dato strutturale rappresentato da diffrattogrammi acquisiti con raggi X; (e) ed (f) analisi morfologica dei materiali tramite microscopia SEM.

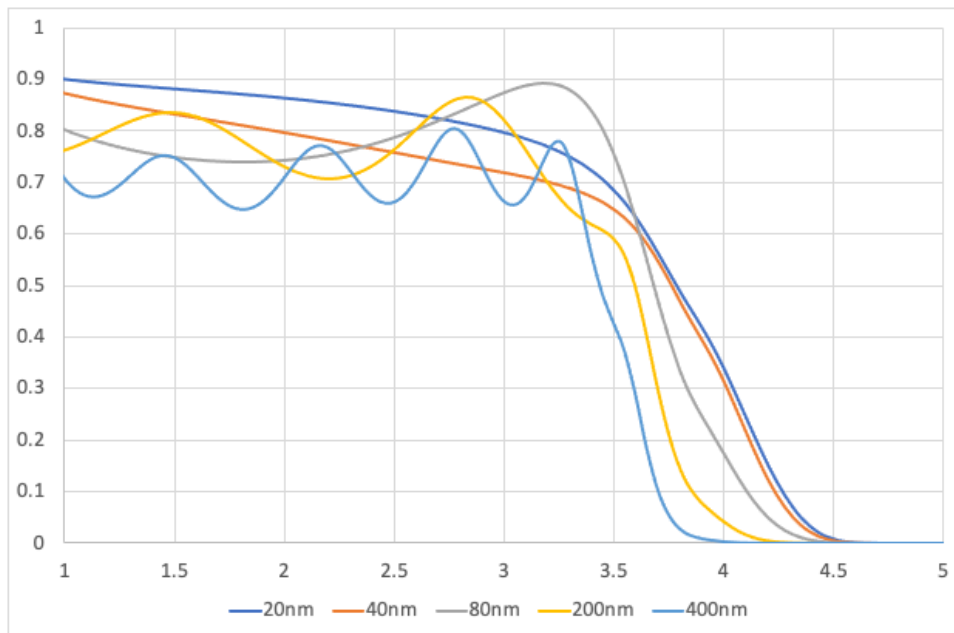
Seguendo lo stesso principio applicato alla perovskite con Eu, abbiamo realizzato composti a base di perovskite ed idrossietilcellulosa (HEC). Questa attività si basa sullo studio preliminare effettuato in cui abbiamo dimostrato che l'inclusione del polimero HEC, che risulta essere trasparente nella regione del visibile, porta ad un incremento della trasmittanza del film di perovskite senza avere degli effetti peggiorativi sulle prestazioni del dispositivo.[3] Questa trasmittanza dei film di perovskite ed HEC è stata ulteriormente migliorata utilizzando la tecnica del dripping con anti-solvente, questo ha inoltre permesso di migliorare le prestazioni del dispositivo ed in particolare il fill factor. (Figura 8a,b) Dalle misure SEM si può notare che l'utilizzo del solvent dripping porta ad un miglioramento della morfologia con la formazione di grani più compatti. (Figura 8c, d)



**Figura 8.** Cella semitrasparente ottenuta con l'utilizzo di additivi polimerici trasparenti nella regione del visibile. Due procedure sono state adottate: con l'utilizzo di dripping con anti solvente e per single step coating. (a) Trasmittanza dello strato attivo nella regione del visibile ottenuto utilizzando le due procedure; (b) performance dei dispositivi in configurazione indiretta p-i-n utilizzando gli strati attivi semitrasparenti. Morfologia degli strati di perovskite ottenuti per (c) single-step senza antisolvente, (d) con dripping di antisolvente.

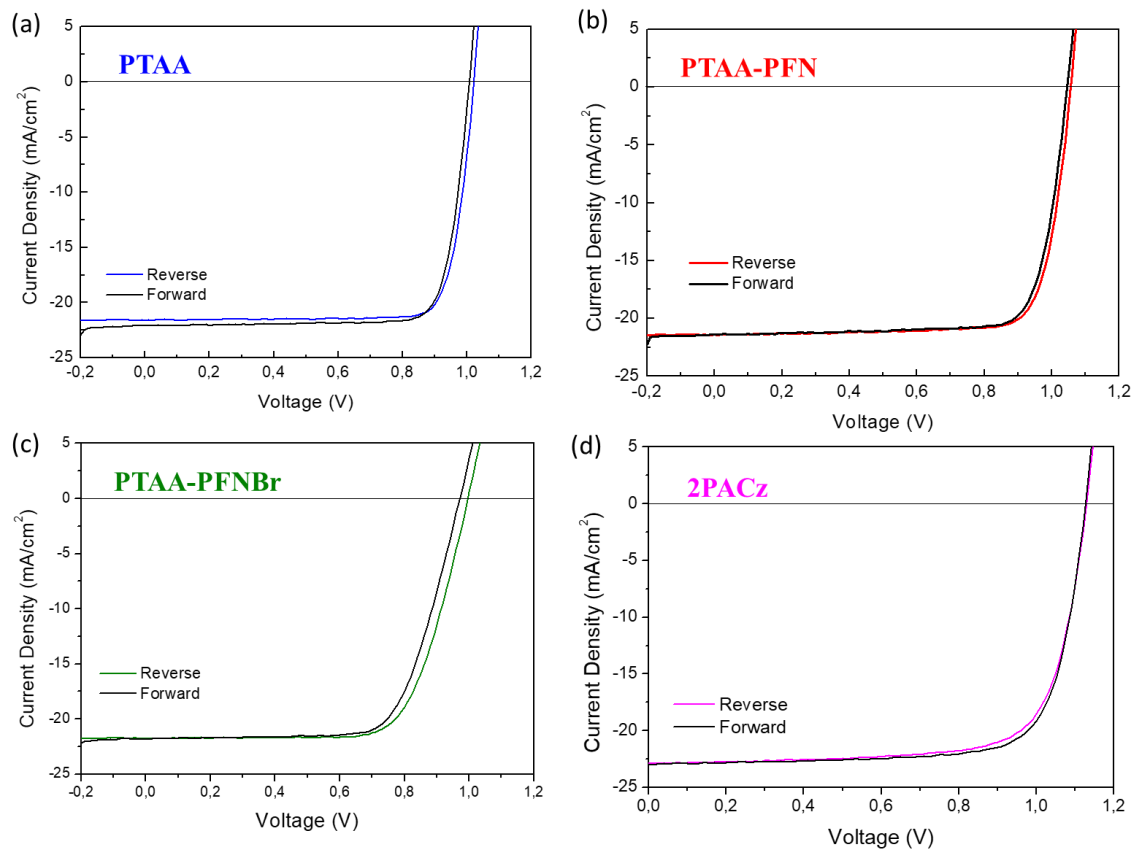
### 2.3 Trasportatori di carica

È stato definito un processo di deposizione per sputtering di strati di stechiometria  $TiO_2$  a spessore variabile. La deposizione avviene per sputtering reattivo con processo gig-lox, ovvero tramite deposizione ad angolo radente ed ossidazione locale delle specie [4]. Tra i vantaggi offerti dal metodo gig-lox annoveriamo la possibilità di depositare il materiale su substrato di qualsivoglia natura, rigido o flessibile. Il processo è, in fatti, condotto a temperatura ambiente e non necessita di annealing post-deposizione. In alcuni casi specifici mirati, ed in particolare per indurre il texturing del materiale, è possibile trattare lo strato a temperatura di 450°C per 30 minuti. I processi gig-lox altresì consentono un controllo su scala nanometrica dello spessore che si vuole depositare oltre a garantire un'alta riproducibilità su spessore e morfologia. I processi gig-lox sono up-scalabile su scala industriale. Ai fini del progetto, sono stati depositati strati di  $TiO_2$  gig-lox di spessore compreso tra 20 e 400nm su vetri corning. Di essi è stata misurata la trasmittanza come riportato in figura 9. Nelle applicazioni che richiedono l'utilizzo del  $TiO_2$  gig-lox come ETL, si prevede di utilizzare strati di  $TiO_2$  di spessore compreso tra 20 e 80 nm, la cui trasmittanza si assesta nel range 70-90%. Si noti, infine, uno shift a più alte energie della band gap all'aumentare dello spessore depositato.



**Figura 9** *Trasmittanza di strati TiO<sub>2</sub> di spessore variabile, depositati tramite sputtering reattivo con processi di tipo gig-lox*

Diversi HTL basati su polimeri e molecole organiche sono stati testati nella configurazione di cella solare invertita p-i-n. Sono stati testati Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA), PTAA con un sottile interlayer di Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) e PFN dibromide (PFN-Br). Come evidenziato dalle curve tensione densità di corrente sotto illuminazione (Figura 10) e dalla tabella 2, non si hanno effetti rilevanti per quanto riguarda le efficienze utilizzando PFN, a parte un leggero miglioramento dell'isteresi visibile come una sovrapposizione delle curve in seguito a scansione in reverse e forward in quest'ultimo caso. Per quanto riguarda invece l'utilizzo di PFN-Br questo sembra avere un effetto peggiorativo sulle prestazioni delle celle solari portando ad una riduzione in particolare di  $V_{oc}$  e FF, oltre ad un incremento dell'isteresi. Utilizzando invece PACz come self-assembly monolayer in sostituzione di PTAA si nota invece un incremento delle prestazioni ed in particolare della  $V_{oc}$  e della corrente di corto circuito delle celle solari, ottenendo efficienze di conversione prossime al 20%. (Figura 5 e tabella 2). Questo risultato è in accordo con gli studi riportati di recente che dimostrano che PACz, e simili SAMs a base di carbazolo con gruppi di ancoraggio dell'acido fosfonico, passivano molto bene le trappole all'interfaccia con il contatto trasparente di ITO e favoriscono il trasferimento di lacune. [5]



**Figura 10.** Prestazioni massime delle celle fotovoltaiche ottenute in configurazione indiretta al variare dello strato trasportatore di lacune o interlayer: (a) PTAA; (b) PTAA con interlayer isolante di PFN (c) PTAA con interlayer di PFN-Br e (d) self assembled monolayer di PACz in sostituzione dello strato trasportatore di lacune.

**Tabella 2.** Confronto dei parametri fotovoltaici per diversi trasportatori di lacune

	FF	Voc (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	PCE
PTAA	83 (81.0±3.0)	1.02 (1.02±0.01)	21.6 (20.8± 1.3)	18.3 (17.2±1.0)
PTAA-PFN	80.0 (79.0±1.0)	1.06 (1.03±0.02)	21.4 (20.6±0.7)	18.1 (17.2±0.6)
PTAA-PFNBr	71.2 (71.6±0.5)	0.99 (0.99±0.01)	21.8 (20.7±1.5)	15.4 (14.7±1.0)
PACz	75.9 (77.1 ± 2.5)	1.13 (1.13 ± 0.01)	23.0 (20.7 ± 2.8)	19.7 (18.1 ± 2.1)

In questa AL sono stati anche sviluppate delle tecniche di deposizione tramite pulsed laser deposition (PLD) di strati di ossido da essere utilizzati come trasportatori di carica inorganici.

A tal fine è stata dedicata una delle camere di crescita operative presso il laboratorio congiunto con l'Università di Tor Vergata a questo scopo. La camera permette la deposizione di ossidi inorganici con un accurato controllo della temperatura del substrato e della pressione all'interno della camera.

Uno dei problemi fondamentali nella crescita tramite PLD di perovskiti ossido è la corretta stechiometria dell'ossigeno. In condizioni di vuoto i film di questi materiali crescono sotto-stechiometrici in ossigeno, che poi risulta nella segregazione di fasi differenti e nella non perfetta struttura cristallina dei film. Per raggiungere la perfetta stechiometria in ossigeno durante la crescita è necessaria la presenza di un'atmosfera di ossigeno, talvolta con l'aggiunta di ozono, la cui pressione va controllata accuratamente per trovare il giusto compromesso tra l'apporto di ossigeno, che necessita di alte pressioni, e la stabilità della deposizione che richiede che il materiale depositato arrivi sul substrato con un'energia abbastanza elevata da potersi riorganizzare strutturalmente, quindi basse pressioni.

La camera dedicata alla crescita di questi materiali nell'ambito del progetto ha una valvola di controllo che permette una regolazione grossolana della pressione di base, mentre la regolazione fine viene effettuata tramite un *mass flow controller* che regola la quantità di gas in ingresso. Nell'ambito del progetto sono state definite le condizioni di crescita di film di TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> su un substrato di SrTiO<sub>3</sub>. Questa parte è propedeutica allo sviluppo delle condizioni di crescita sullo strato sacrificale che verrà effettuata nel corso del WP 4.14.

## 2.4 Celle Organiche

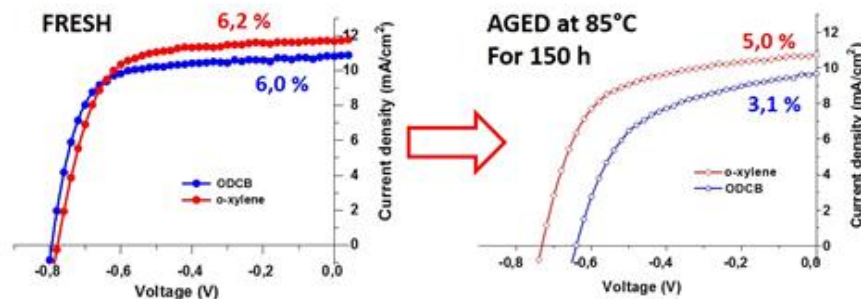
L'attività di ricerca sulle celle solari organiche è stata focalizzata all'impiego di un nuovo polimero coniugato (PATTD), ottenuto su scala di laboratorio con procedure sintetiche relativamente poco complesse, scalabili a livello industriale e compatibili con bassi costi di produzione. Il nuovo polimero, a base di un antra-ditiofene [6], è stato investigato come elettrone-donatore (D) in celle solari organiche con struttura bulk-heterojunction, accoppiato a comuni elettrone-accettori (A) non fullerenici commerciali (IDIC e IT-4F). Sono state realizzate celle solari lab-scale (area attiva di circa 9 mm<sup>2</sup>) con struttura inversa ITO/ZnO/active layer/MoO<sub>x</sub>/Ag e con layer attivo depositato per spin-coating da soluzioni in orto-xylene (o-XY), un solvente meno tossico e a minor impatto ambientale rispetto ai solventi clorurati comunemente impiegati. A seguito dell'ottimizzazione della blenda D/A è stata ottenuta una massima efficienza di 9.13% (a 100 mW cm<sup>-2</sup>, AM1.5G) per celle con layer attivo PATTD:IT-4F, preparate con rapporto in peso di 1:1 e con l'impiego di 0.5% v/v di additivo DIO al solvente o-XY. La cella di massima efficienza è caratterizzata da una J<sub>sc</sub> di 14.83 mA cm<sup>-2</sup>, una V<sub>oc</sub> di 0.81 V e un fill factor di 0.75.

E' stato inoltre fatto uno studio approfondito della dinamica dei portatori di carica nelle celle a base di PATTD, al variare dell'acceptore utilizzato e dei parametri di deposizione (solvente, additivo), impiegando la combinazione di varie tecniche di analisi (analisi delle fotocorrenti inverse, studio della mobilità delle cariche nel layer attivo, spettroscopia d'impedenza). Lo studio ha evidenziato la stretta correlazione tra le proprietà di trasporto della carica nel layer attivo e le prestazioni delle celle, in particolare del tempo di vita delle cariche in relazione al tempo di estrazione (articolo in preparazione).

Lo sviluppo di celle solari organiche è stato ulteriormente esteso attraverso lo studio e lo screening di materiali semiconduttori foto-attivi e funzionali che oltre alle prestazioni massime in dispositivi finiti siano in grado di soddisfare simultaneamente aspetti altrettanto fondamentali quali: i) scalabilità dei processi, ii) stabilità e iii) impatto ambientale. L'obiettivo di tale lavoro è quello di individuare materiali e dispositivi con il miglior compromesso tra prestazioni fotovoltaiche, tecniche/condizioni di processo processi e stabilità del dispositivo risultante.

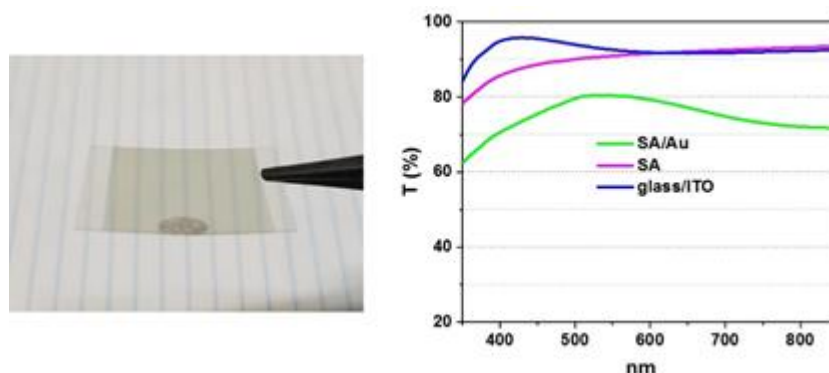
Tra i materiali attivi sono stati studiati alcuni polimeri semiconduttori come ad esempio P3HT, HBG-1, PTB7 e PCE10. Attraverso l'impiego di tecniche di processo quali *blade-coating* e *slot-die coating* e l'utilizzo di solventi non-clorurati e/o non aromatici, è stato possibile eseguire studi sistematici di fattibilità per l'individuazione delle combinazioni migliori. Laddove possibile, sono stati realizzati dispositivi completi al fine di valutare il ruolo del processo di fabbricazione non solamente in termini di prestazioni iniziali ma anche di

stabilità risultante. Test preliminari di stabilità termica hanno mostrato come in alcuni casi l'impiego di solventi "green" (es. non-clorurati: xilene o trimetilbenzene), rispetto a quelli convenzionali (clorurati aromatici), non solo permette di preparare dispositivi con prestazioni iniziali analoghe (o superiori) ma anche più stabili in condizioni di stress termico prolungato (85°C per 150 h al buio: ISOS-D-2). A tal proposito, in figura 11 è riportato un esempio dei risultati ottenuti su celle solari a base di HBG-1:PCBM processato da ODCB (orto-diclorobenzene, solvente convenzionale) e o-xylene (solvente non clorurato a minor impatto ambientale).



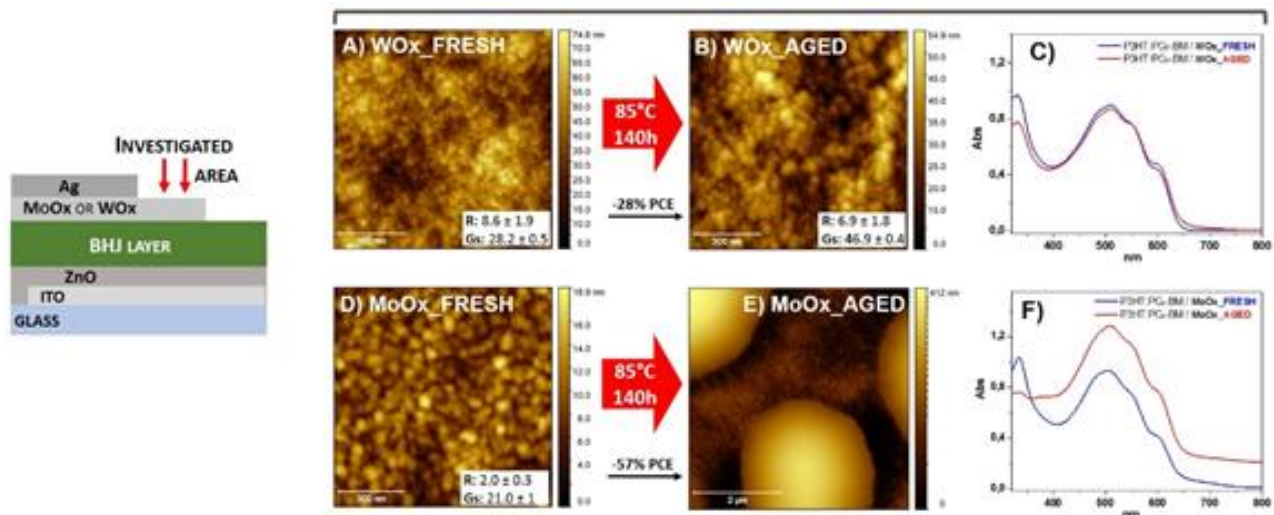
**Figura 11.** Curve J-V di celle solari a base di HBG-1:PCBM processate tramite blade-coating da ODCB e o-xylene prima e dopo stress termico (85°C per 150 ore al buio).

Oltre all'attività correlate ai materiali foto-attivi sopra menzionate, è stato portando avanti uno studio preliminare riguardante l'impiego di biomateriali come substrati free-standing per la realizzazione di celle solari. Diversi biopolimeri sono stati studiati e tra questi, l'alginato di sodio (AS, polimero biodegradabile estratto dalle alghe e processabile da acqua) ha fornito i risultati più promettenti in termini di trasparenza, uniformità, compatibilità/stabilità con i requisiti necessari per la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici. Attraverso la deposizione di un sottile strato di oro (~8 nm) è possibile rendere il substrato conduttivo (resistenza superficiale < 20 Ω/square), analogamente al sistema convenzionale vetro/ITO, pur mantenendo una buona trasmittanza ottica (T > 70%) nel range di lunghezze d'onda tra 400 e 850 nm. Prove di processo per la fabbricazione di un dispositivo completo sono tuttora in corso (Figura 12).



**Figura 12.** A sinistra: Foto di un substrato free-standing di AS funzionalizzato con Au (parte più scura). A destra: spettri di trasmittanza ottica di vari substrati (vetro/ITO, AS e AS/Au).

Questa attività è stata estesa allo studio di materiali funzionali, interstrati trasportatori di carica, al fine di trovare il miglior compromesso in termini di prestazioni, stabilità e processo di fabbricazione del dispositivo finito. A tal proposito, sono stati studiati ossidi metallici sia *n*- che *p*-type, sotto forma di nanoparticelle processabili da soluzione (soluzioni alcoliche), quali ZnO (varie formulazioni tra cui sistemi *eco-designed*) e WO<sub>x</sub>.



**Figure 13.** Struttura del dispositivo fotovoltaico. Immagini AFM ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , eccetto E) dello strato di WOx e MoOx (prima e dopo stress termico) direttamente registrate su celle di (1:1 wt/wt) P3HT:PC<sub>61</sub>BM. Spettri di assorbimento ottico dello strato attivo, direttamente registrati sui dispositivi testati, prima e dopo stress termico.

Risultati interessanti sono stati ottenuti sostituendo il convenzionale MoOx (sublimate) con WOx (processato da soluzione) in celle solari con struttura inversa: vetro/ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MOx(or WOx)/Ag (Figura 13). Dal confronto, è risultato che i dispositivi contenenti WOx (processato tramite *blade-coating*), oltre ad avere prestazioni fotovoltaiche analoghe ai sistemi di riferimento contenenti MoOx sublimato (ca. 3%), offrono una migliorata stabilità termica in virtù di una migliore interfaccia organico/ossido metallico (Figura 10). Infatti, simulando uno stress termico prolungato ( $85^\circ\text{C}$  per 140 ore) si è visto che i dispositivi con MoOx subivano un calo prestazionale del 57%, mentre gli analoghi sistemi con WOx hanno subito un calo del 28%. Studi ulteriori di validazione sono stati condotti su dispositivi contenenti strati attivi differenti (e.g. HBG-1:PCBM). Nello specifico, partendo da prestazioni fotovoltaiche iniziali del 6% i dispositivi contenenti MoOx e WOx hanno mostrato un calo di efficienza, dopo 140h a  $85^\circ\text{C}$ , pari al 24% e 16%, rispettivamente, confermando i precedenti risultati.

Studi preliminari in termini di processo e morfologia dei film sottili costituiti da *eco-designed* ZnO (frutto di processi sintetici volti alla minimizzazione degli scarti e dell'impatto ambientale) sono tuttora in corso.

## 2.5 Supercapacitori

Per il sistema di accumulo sono stati considerati SuperCapacitori (SC) e quindi materiali nanostrutturati a base di ossidi di metalli di transizione e materiali a bassa dimensionalità, come ad esempio nanotubi di carbonio, grafene, e dicalcogenuri di metalli di transizione, per aumentare la superficie attiva del supercondensatore oltre l'attuale stato dell'arte.[7-12]

I nanomateriali a base di ossido dei metalli di transizione come  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e SrO hanno recentemente suscitato un notevole interesse per l'utilizzo come elettrodi, grazie alla loro grande stabilità e modulazione delle loro proprietà fisiche, esibendo densità di accumulo di energia più elevate rispetto ai tradizionali elettrodi a base di carbonio.

Nell'ambito della ricerca di nuovi materiali e nuovi metodi di sintetizzazione, sono state realizzate innovative miscele di materiali nanostrutturati per elettrodi composte da ossidi metallici perovskitici, al fine di potenziare le proprietà dei supercondensatori. Nella presente ricerca, le nanostrutture (NS) di ossido di stronzio e ossido di manganese,  $\text{SrO}_{0.5} \text{MnO}_{0.5}$  sono state sintetizzate mediante un metodo di co-precipitazione e calcinazione a temperature tra  $750\text{--}800^\circ\text{C}$ . La struttura cristallina ortorombica e la composizione chimica delle NS di  $\text{SrO}_{0.5} \text{MnO}_{0.5}$  sono state determinate eseguendo studi con la tecnica di diffrazione dei raggi x e la spettroscopia XPS. La morfologia superficiale è stata analizzata con la microscopia elettronica a scansione e le proprietà ottiche delle nanostrutture sono state studiate utilizzando uno



spettrofotometro UV-Visibile. Le nanostrutture di  $\text{SrO}_{0,5}$  e  $\text{MnO}_{0,5}$  hanno mostrato due picchi di assorbimento a 261 nm e 345 nm, che le caratterizzano, con una energia proibita (gap) di 1.74 eV, e dimensioni dei grani di  $\sim 75$  nm, distanti tra i loro bordi-grano di  $\sim 64$  nm. Interessantemente, le NS di  $\text{SrO}_{0,5}:\text{MnO}_{0,5}$  hanno riportato una elevata capacità specifica di 392,8 F/g a una densità di corrente di 0,1 A/g, mentre i risultati della spettroscopia di impedenza elettrochimica hanno indicato una bassa resistenza con una costante di tempo, anche essa molto bassa, di 0,2 s e circa il 73% della capacità è stata mantenuta dopo 1000 cicli di scarica galvanostatica (GCD). Questi risultati dimostrano inequivocabilmente che le nanostrutture di  $\text{SrO}_{0,5}:\text{MnO}_{0,5}$  possono essere promettenti materiali per essere utilizzati come elettrodi per sistemi supercondensatori per l'accumulo di energia [13].

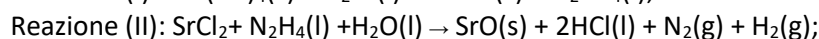
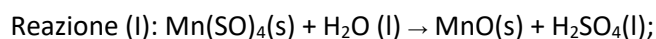
Nello specifico, per sintetizzare le nanostrutture di ossidi bimetallici  $\text{SrO}_{0,5}:\text{MnO}_{0,5}$  la soluzione  $\text{Mn}(\text{SO})_4\text{H}_2\text{O}$  (in rapporto 0,5 Molare in peso) è stata disciolta in acqua deionizzata e agitata per circa 3 h, con aggiunta di TEA (trietanolammina) (1 mL) e CTAB (cetil bromuro di trimetilammonio) (200 mg). Un precipitato marrone di  $\text{MnO}$  è stato ottenuto per aggiunta di soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  goccia a goccia, poi trasferita in un altro recipiente contenente  $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (in rapporto 0,5 Molare in peso) disciolto in 20 ml di acqua deionizzata e  $\text{N}_2\text{H}_4$  (2 ml) ulteriormente agitato per 5 ore alla temperatura di  $80^\circ\text{C}$ . La miscela di reazione (RM) è stata mantenuta ad un  $\text{pH}\sim 11$  (alcalino) riscaldata a bagnomaria alla temperatura di  $80^\circ\text{C}$  con agitazione magnetica continua per 2 ore. RM è stata successivamente raffreddata e il precipitato (di colore marrone) delle NS di  $\text{SrO}_{0,5}:\text{MnO}_{0,5}$  è stato filtrato, lavato con acqua fredda; etanolo è stato utilizzato per rimuovere dalla superficie le impurità rimaste, e quindi RM è stata essiccata a temperature tra  $100\text{--}200^\circ\text{C}$ , calcinata a temperature tra circa  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  e macinata successivamente come polvere fine.

In questo modo, secondo la reazione (I) e la reazione (II) sotto riportate, sono stati sintetizzati foglietti di materiale nanocomposito di SrO e MnO mostranti proprietà elettrochimiche per applicazioni come supercapacitori ad elevate prestazioni. La stabilità ciclica a lungo termine è stata determinata da cicli di carica-scarica e valori di impedenza bassi soddisfano ulteriormente il requisito per questo supercondensatore ad alte prestazioni.

In figura 14 viene riportato lo schema della sintesi delle nanostrutture di  $\text{SrO}_{0,5}:\text{MnO}_{0,5}$ .



**Figura 14** Schema della sintesi delle nanostrutture di ossido di stronzio e ossido di manganese  $\text{SrO}_{0,5}:\text{MnO}_{0,5}$ .



dove s, l e g stanno per solido, liquido e gassoso.

La Figura 15 riporta il pattern di diffrazione ( $\theta$ - $2\theta$  from 20 to  $90^\circ$ ) della polvere di  $\text{SrO}_{0,5}:\text{MnO}_{0,5}$  misurato con la radiazione della K  $\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), dove si evince la presenza di monossido di Sr e di Mn sulla

base delle riflessioni a  $29.97^\circ$ ,  $31.8^\circ$ ,  $32.8^\circ$ ,  $33.6^\circ$ ,  $38.38^\circ$  and  $40.0^\circ$  attribuite ai picchi di diffrazione dei piani (222), (201), (201), (111), (211) di MnO; e i picchi di diffrazione a  $43.52^\circ$ ,  $45.7^\circ$ ,  $47.78^\circ$ ,  $48.76^\circ$ ,  $49.75^\circ$ ,  $50.5^\circ$  and  $58.28^\circ$  corrispondenti ai piani (011), (112), (112), (201), (011), (221) di SrO.

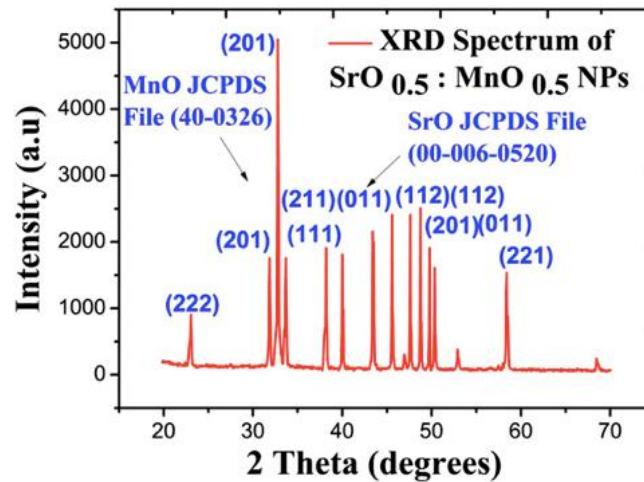


Figura 15 XRD pattern della polvere SrO 0,5 : MnO 0,5.

Le proprietà ottiche della polvere SrO<sub>0,5</sub>: MnO<sub>0,5</sub> hanno esibito assorbimento dal vicino al lontano UV sotto l'esposizione ad una sorgente di radiazione da 100-1000 nm. In Figura 16 si osservano chiaramente due picchi di assorbimento a 261 (Maxima 1) e 345 nm (Maxima 2), attribuiti rispettivamente alla presenza di SrO e MnO.

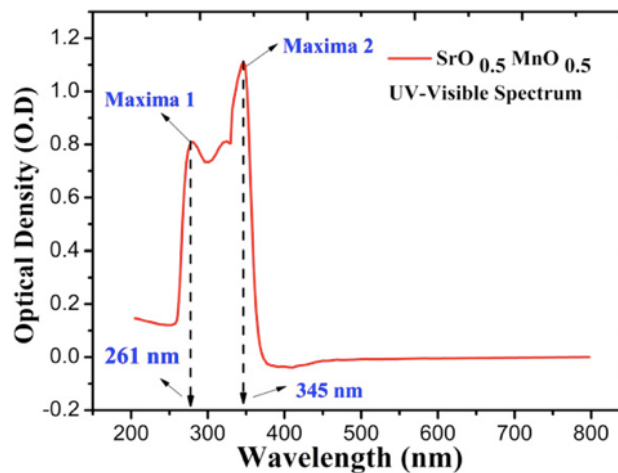


Figura 16 Spettro UV-Visibile della polvere SrO 0,5: MnO 0,5.

La morfologia e la composizione chimica delle nanostrutture di SrO 0,5: MnO 0,5, riportate nella Figura 17 e Figura 18 sono state investigate mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM) equipaggiato per l'analisi SEM-EDX (Scanning electron microscopy con energy dispersive X-ray spectroscopy), da cui si osserva la granulosità delle nanostrutture.

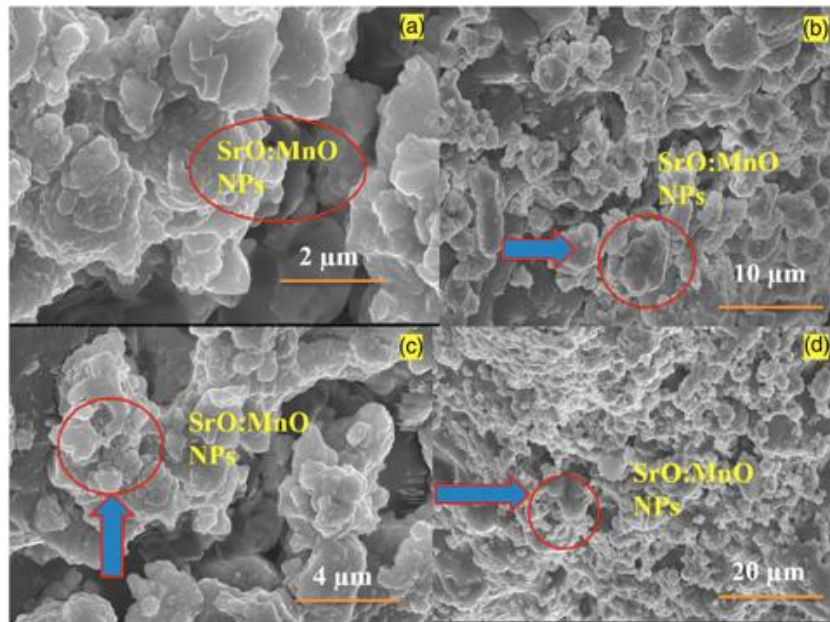


Figura 17 Immagini SEM della polvere SrO 0,5 : MnO 0,5 registrate a differenti ingrandimenti: (a) at 2  $\mu\text{m}$  (b) 10  $\mu\text{m}$  (c) 4  $\mu\text{m}$  e (d) 20  $\mu\text{m}$ .

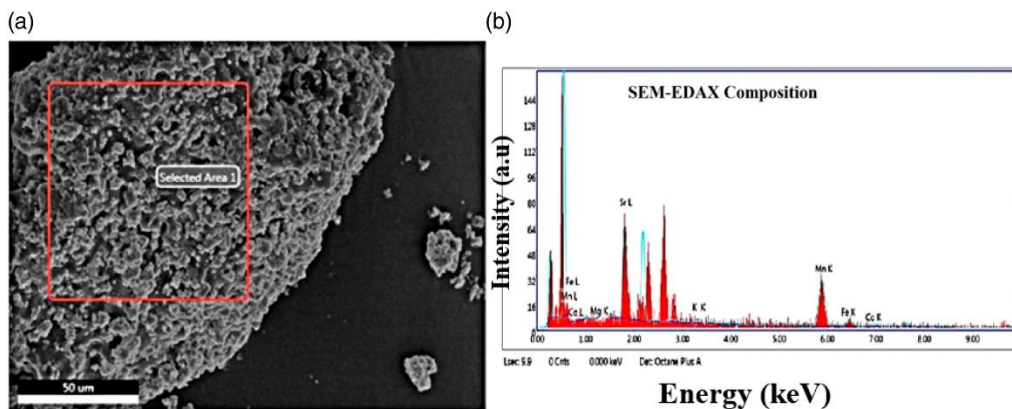
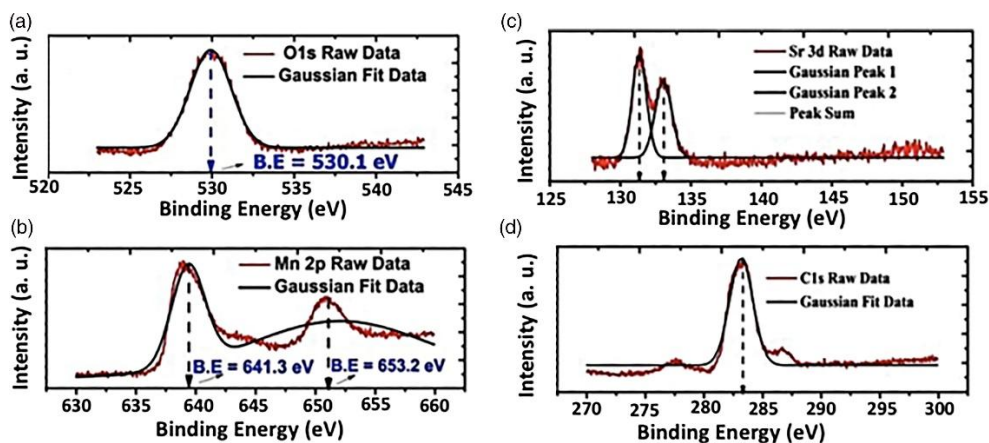


Figura 18 Immagine SEM della polvere SrO 0,5 : MnO 0,5 e area selezionata su cui è stata eseguita l'analisi SEM-EDX.

Dalle immagini SEM riportate nella Figura 19 è chiaramente distinguibile un arrangiamento delle nanostrutture di tipo *flakes-like* con una elevata densità di grani aventi dimensione/diametro medi di  $\sim 30\text{-}80\text{ nm}$ , distanziate di  $\sim 95\text{ nm}$  o più.

La composizione chimica delle nanoparticelle è stata ulteriormente confermata dall'analisi degli spettri di spettroscopia XPS che forniscono delle energie di legame dei picchi dei livelli di core di O1s, Mn2p e Sr3d attribuite a SrO 0,5: MnO 0,5; il picco del carbonio C1s deriva dalla esposizione all'aria delle nanoparticelle (idrocaburi presenti in aria).



**Figura 19** Spettri XPS dei livelli di core O1s, Mn2p, Sr3d e C1s collezionati sulla polvere di polvere SrO 0,5; MnO 0,5.

Le caratteristiche elettrochimiche dell'elettrodo composto dalle nanosruttture di SrO 0,5; MnO 0,5 sono state determinate con le analisi di CV (cyclic voltammetry), GCD (Galvanostatic charge-discharge) (Figura 20) e EIS (Electrochemical impedance spectroscopy), dove EIS è stato rappresentato dal plot di Nyquist e Bode (Figura 21) in 6.0 M KOH.

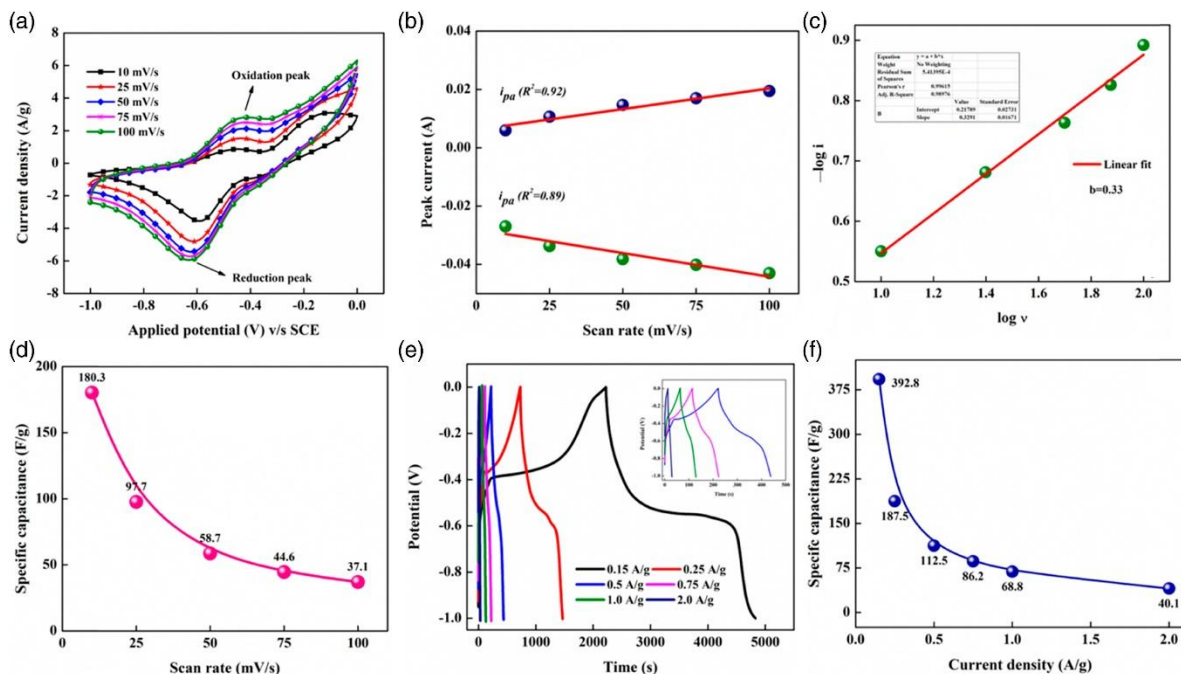
Le curve CV della catalisi di Figura 20(a) sono state ottenute in un intervallo di potenziale da -1 V a 0 V a differenti velocità di scansione da 10 a 100 mV/s, poiché l'elettrolita acquoso KOH supporta un massimo di potenziale di lavoro di 1V. La presenza di ben definiti picchi a tutte le velocità di scansione stabilisce che l'accumulo della carica sull'elettrodo potrebbe essere un processo pseudo-capacitivo, indicante la presenza di un trasferimento di carica di tipo "faradaico", accompagnato da un trasferimento di carica di elettroni tra elettrolita ed elettrodo proveniente da un processo di dissoluzione e assorbimento dello ione. È coinvolto un elettrone per unità di carica. Lo ione adsorbito non ha alcuna reazione chimica con gli atomi dell'elettrodo (non si creano legami chimici) poiché avviene solo un trasferimento di carica. La quantità di pseudocapacità dipende dalla superficie, dal materiale e dalla struttura degli elettrodi. La pseudo-capacità può contribuire con un fattore  $10^2$  volte più elevato rispetto alla capacità di un elemento capacitivo a doppio strato per la stessa superficie. Questo trasferimento di carica faradaico ha origine da una sequenza molto veloce di processi reversibili di redox, come l'elettroassorbimento o l'intercalazione sulla superficie degli elettrodi. L'area sottesa dalle curve CV rappresenta la carica accumulata. Aumentando la velocità di scansione anche l'area delle curve CV aumenta, indicando una elevata capacità di accumulo e buona reversibilità dell'elettrodo.

Un picco anodico intorno a -0,48 V e un picco catodico intorno a -0,59 V si presentano principalmente a causa delle reazioni faradaiche reversibili del materiale attivo e dell'elettrolita. I picchi anodici e catodici mostrano rispettivamente spostamenti positivi e negativi, aumentando la velocità di scansione, a causa della polarizzazione dell'elettrodo e della resistenza interna dell'elettrodo. In una curva CV, il materiale pseudocapacitivo sarebbe caratterizzato da ampi picchi di trasferimento di carica che sono immagini speculari l'uno dell'altro durante le scansioni catodiche e anodiche. Tuttavia, come si può vedere dalla velocità di scansione della Figura 20 (a), la posizione del picco/potenziale cambia. Il potenziale di picco anodico si sposta a destra e il potenziale di picco catodico si sposta leggermente verso sinistra.

Ciò rende offuscata la distinzione tra processo pseudo-capacitivo e "tipo di batteria". Nei materiali nanostrutturati, i siti redox rimangono all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita. All'interfaccia, la geometria di tali siti dovrebbe essere più dispersa che all'interno del materiale bulk. Ciò porta a una risposta elettrochimica simile a un condensatore. La figura 20 (b) mostra il grafico delle correnti di picco anodiche e catodiche in funzione delle velocità di scansione.

Sia per  $i_{pa}$  che per  $i_{pc}$  si può osservare una linea retta, che indica una cinetica controllata dalla diffusione ionica. La quantità di carica elettrica immagazzinata in una pseudocapacità è linearmente proporzionale alla tensione applicata. In Figura 20 (c) viene mostrata la capacità in funzione della velocità di scansione, dove un massimo di 180,3 F/g a 10 mV/s è stato calcolato.

Una ulteriore analisi elettrochimica dell'elettrodo è stata effettuata con la misura GCD, riportata in Figura 20 (d), dove la variazione della capacità specifica dalle curve CV è graficata a differenti velocità di scansione (da -1,0 a 0 V sotto diverse densità di corrente da 0,15 A g<sup>-1</sup> a 2,0 A g<sup>-1</sup>). La forma è non lineare, suggerendo/confermando un comportamento da pseudo-condensatore con trasferimento di carica faradaica. In Figura 20 (e) viene riportata la curva galvanometrica di carica-scarica a differenti densità di corrente, dove l'inserito mostra il plot GCD a più alte velocità di scansione (0.5–2.0 A/g). Infine, la capacità specifica in funzione della densità di corrente ricavata dai plot GCD viene mostrata in Figura 20 (f). Il materiale dell'elettrodo a base di nanostrutture di SrO e MnO ha mostrato una alta capacità specifica di 392,8 F g<sup>-1</sup> a 0,15 A g<sup>-1</sup>. La variazione della capacità specifica rispetto alla densità di corrente viene riportata in Figura 20 (f).



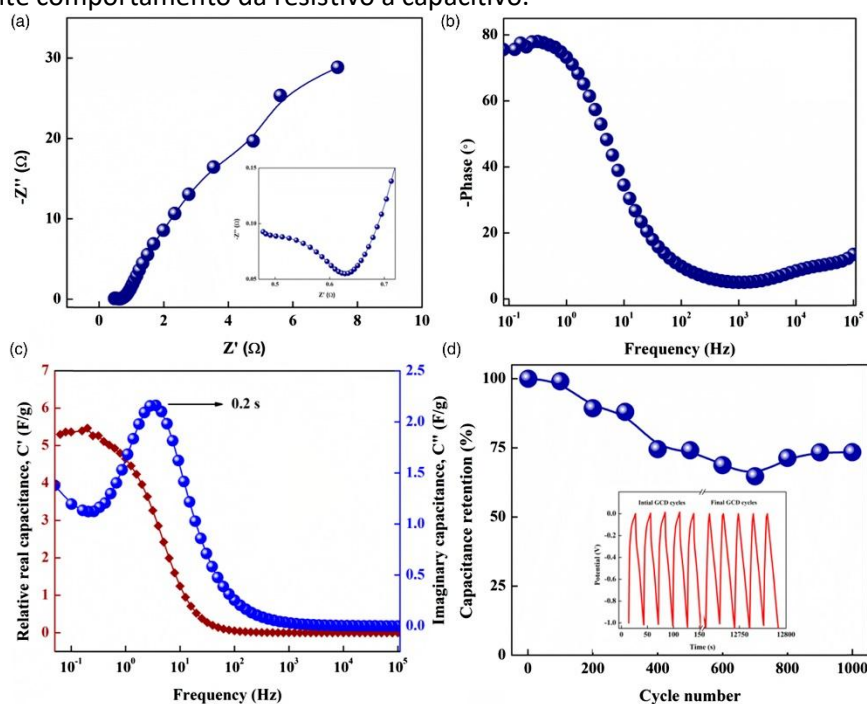
**Figura 20** CV dell'elettrodo SrO 0.5:MnO 0.5 in 6.0 M KOH a diverse frequenze di scansione (mV/s) (a); plot del picco di corrente in funzione della frequenza di scansione (b); log i vs log v per determinare il valore 'b' [0.33] (c); variazione della capacità dalle CV a diverse frequenze di scansione (d); plot galvanostatico di carica-scarica a diverse densità (e); l'inserito mostra il plot GCD a più alte frequenze di scansione (0.5–2.0 A/g), capacità specifica in funzione della densità di corrente ricavata dalle curve GCD (f).

L'analisi della spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è un metodo molto efficace per studiare la natura fondamentale del materiale dell'elettrodo. L'EIS può essere rappresentato da due tipi di plot: plot di Nyquist e plot di Bode. Il plot di Nyquist ottenuto dalla spettroscopia di impedenza è presentato in figura 21 (a). L'elettrodo ha mostrato una resistenza in serie equivalente molto bassa, R<sub>s</sub> di 0,48 ohm, che è la combinazione della resistenza ionica, resistenza del substrato e resistenza di contatto tra il materiale attivo e il collettore di corrente, ed è ottenuta dall'intersezione dell'asse x del plot di Nyquist.

La resistenza al trasferimento di carica, RCT, è risultata essere 0,63 ohm; essa viene ottenuta dal diametro del semicerchio della regione ad alta frequenza. La presenza di trasferimento di carica suggerisce la presenza di un meccanismo di accumulo di carica faradaico.

L'inserito della figura 21 (a) raffigura la regione ad alta frequenza. Il semicerchio incompleto e non così ben formato e la RCT bassa confermano ulteriormente il comportamento capacitivo del materiale. Il grafico dell'angolo di fase di Bode che mostra la variazione dell'angolo di fase con la frequenza è illustrato in Figura 21 (b). L'angolo di fase a 0,1 Hz è risultato essere di -77° che è vicino al condensatore ideale (-90°). La parte reale e immaginaria della capacità calcolate sono riportate in funzione della frequenza in Figura 21 (c).

La costante del tempo di rilassamento è stata calcolata dal picco della parte immaginaria della capacità ed è risultato essere molto bassa (0,2 s). Questo significa che le nanostrutture di SrO e MnO possono cambiare molto rapidamente comportamento da resistivo a capacitivo.



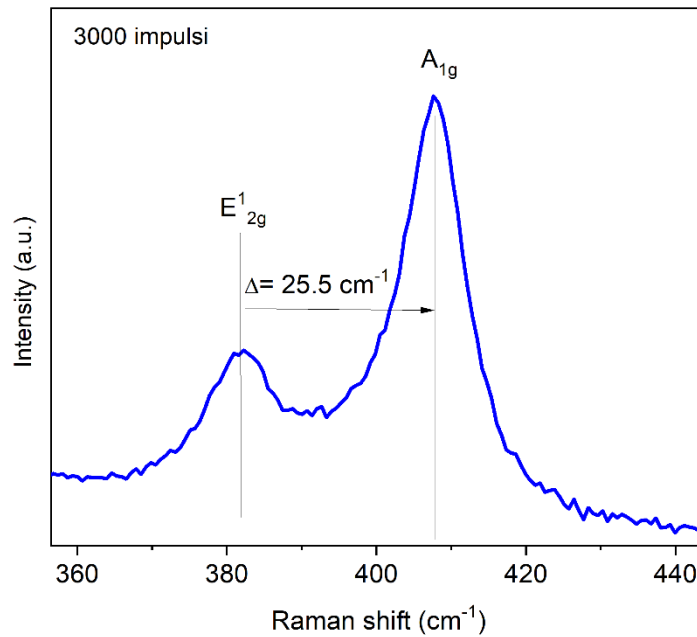
**Figura 21** Plot di impedenza Nyquist (a), dove l'inserto mostra la regione ad alta frequenza; plot dell'angolo di fase Bode in funzione della frequenza (b) e relativa parte reale e immaginaria della capacità in funzione della frequenza (c); capacità di mantenimento (%) in funzione del numero di cicli (d); l'inserto mostra i cicli iniziale e finale.

Quindi, questo effetto sinergico tra comportamento altamente conduttivo e capacitivo ha prodotto un condensatore ad alta prestazione con capacità specifica dell'elettrodo, a base di nanostrutture di SrO 0,5: MnO 0,5, di 398,2 F/g, a 0,25 A/g. Questo valore molto risulta essere molto elevato, se comparato ai valori di precedenti risultati riportati in letteratura su vari elettrodi composti da nanoparticelle di MnO<sub>2</sub> (209 F/g) e SrO<sub>2</sub> (226,36 F/g). Infine la stabilità e ciclabilità degli elettrodi è stata testata sottoponendoli a 1000 cicli di GCD a densità di corrente di 2 A g<sup>-1</sup>. I risultati sono stati riportati in Figura 21 (d). Il 73,4% della capacità iniziale è stata mantenuta alla fine dei 1000 cicli di GCD.

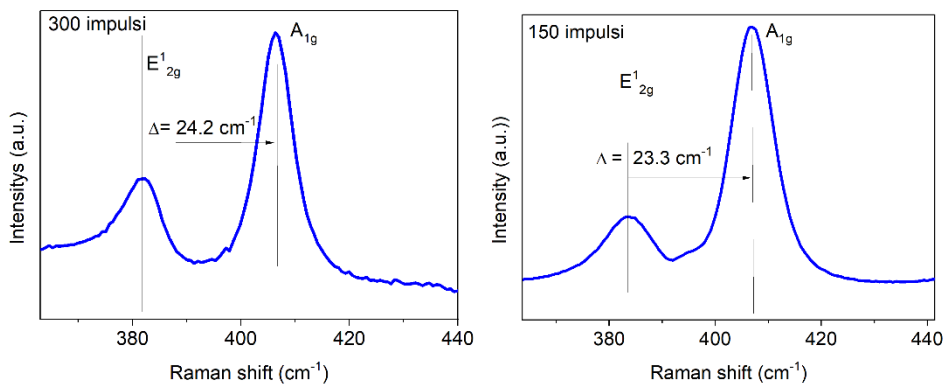
Il Bisolfuro di Molibdeno è un materiale della famiglia dei dicalcogenuri dei metalli di transizione che è stato largamente studiato per le sue possibili applicazioni come catalizzatore, lubrificante a stato solido, e, di recente, anche per transistor bidimensionali ed elettrodi per batterie al litio. Le proprietà funzionali del materiale derivano dalla sua struttura bidimensionale simile a quella del graphene, con forti legami covalenti Mo-S all'interno degli strati e deboli legami Van der Waals tra strati adiacenti. Recenti studi ne hanno evidenziato anche la possibilità di utilizzo come supercapacitore (SC) nei dispositivi per accumulo dell'energia [14]. In tale contesto l'attività del primo anno è stata dedicata alla crescita di film sottili (pochi strati atomici) di MoS<sub>2</sub> a partire dal materiale bulk. I film sono stati depositati mediante PLD su substrati cristallini di zaffiro e silicio utilizzando un laser Nd: Yag impulsato (t = 7 ns) che opera a una lunghezza d'onda di 355 nm, variando la temperatura del substrato, la pressione del gas di fondo durante la deposizione e la fluensa del laser. Il target è costituito da una pasticca commerciale di MoS<sub>2</sub> di 2.5 cm di diametro. Il controllo dello spessore degli strati è stato realizzato variando il numero degli impulsi laser. Le condizioni ottimali per la crescita di strati di MoS<sub>2</sub> in singola fase sono le seguenti: T=700°C, p= 10<sup>-5</sup> mbar, F= 2 J/cm<sup>2</sup>

Lo studio degli strati depositati è stato effettuato mediante spettroscopia Raman, che è generalmente utilizzata per caratterizzare film sottili di pochi strati atomici. Similmente ai monostrati di graphene anche i pochi strati di MoS<sub>2</sub> mostrano due picchi nello spettro Raman distintivi del carattere 2D: il modo vibrazionale E<sub>2g</sub> in piano, a circa 383 cm<sup>-1</sup>, e il modo fuori piano A<sub>1g</sub> a circa 407 cm<sup>-1</sup>. Il modo in piano corrisponde ad atomi

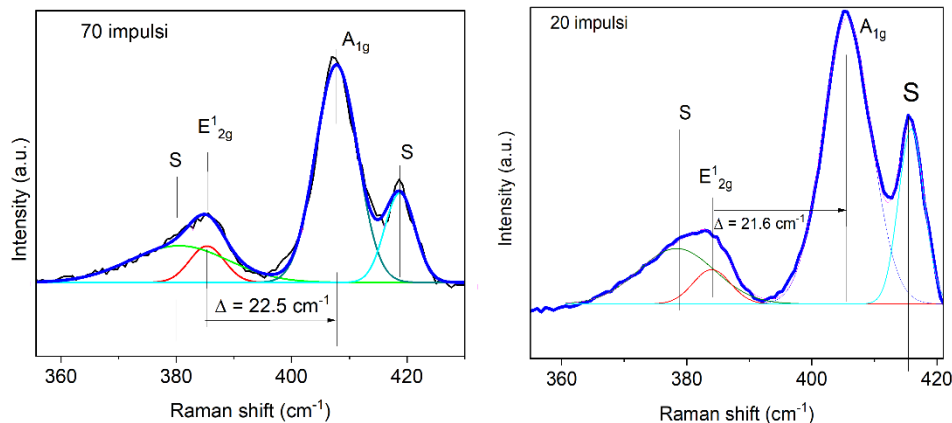
di zolfo che vibrano in una direzione distinta da quella degli atomi di Mo, mentre il modo fuori piano è solo dello zolfo (figura 22). Nel caso di film MoS<sub>2</sub> depositati su zaffiro (figure 23, 24) è stato osservato che il carattere 2d si realizza in strati di spessore inferiore a 5 monolayer per i quali lo spostamento Raman dei picchi è  $\leq 24 \text{ cm}^{-1}$  [15].



**Figura 22** Spettro Raman di film di MoS<sub>2</sub> depositato su substrato di Silicio per PLD. IL valore di  $\Delta$ , stimato dalla posizione dei picchi caratteristici E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> del MoS<sub>2</sub>, suggeriscono un comportamento bulk del film con un numero di strati superiore a 5.

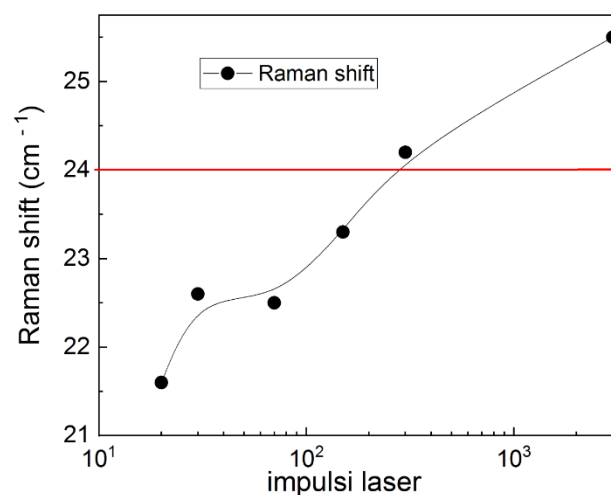


**Figura 23** Spettri Raman di film di MoS<sub>2</sub> depositato su substrato di zaffiro per PLD. IL valore di  $\Delta$ , stimato dalla posizione dei picchi caratteristici E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> del MoS<sub>2</sub>, suggerisce un numero di strati di 4 (300 impulsi) e 3 (150 impulsi). I picchi Raman del substrato sono indicati con S.



**Figura 24** Spettri Raman di film di MoS<sub>2</sub> depositato su substrato di zaffiro per PLD. IL valore di  $\Delta$ , stimato dalla posizione dei picchi caratteristici E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> del MoS<sub>2</sub>, suggerisce un numero di 2 strati. I picchi Raman del substrato sono indicati con S.

Nel nostro caso, si ottengono film di pochi strati di MoS<sub>2</sub> (<5) quando il numero degli impulsi laser è inferiore a 300. Considerato che il laser ha una frequenza di ripetizione di 10 Hz, ovvero 10 impulsi a secondo, la durata delle deposizioni è inferiore a 15-20 sec. L'evoluzione degli spettri Raman al variare del numero degli impulsi è mostrata in figura 25



**Figura 25** Shift Raman in funzione del numero di impulsi laser

## 2.6 Batterie

Lo sviluppo di nuovi materiali elettrodici per sistemi di accumulo a ioni litio che consentano la sostituzione di quelli attualmente maggiormente utilizzati, basati su risorse strategiche quali cobalto e grafite, è una richiesta sempre più pressante per poter limitare i costi dei dispositivi e rendere sostenibile la loro produzione.

A tale scopo il nostro lavoro è stato focalizzato su sintesi e caratterizzazione di MXeni da utilizzare come materiali elettrodici attivi nel dispositivo di accumulo da accoppiare al dispositivo fotovoltaico nella struttura a tre terminali.



Gli MXeni sono carburi o nitruri di metalli di transizione di formula generale  $M_{n+1}X_nT_x$ , dove  $M = \text{Ti, V, Nb, Mo, ...}$ ;  $X = \text{C, N}$ ; e  $T_x$  rappresenta il gruppo funzionale di terminazione della superficie, tipicamente O, OH, F, Cl. Sono ottenuti dai relativi composti MAX, caratterizzati da struttura cristallografica esagonale layered dove A è generalmente un elemento del gruppo 13 o 14, mediante rimozione selettiva dell'elemento A tramite etching chimico od elettrochimico. Gli MXeni sono caratterizzati da interessanti proprietà dal punto di vista elettrochimico: in particolare, la loro struttura lamellare, che garantisce una elevata superficie specifica, l'elevata conducibilità elettronica e la possibilità di modulare le loro proprietà agendo sulla loro composizione  $M_{n+1}X_n$  e/o sui gruppi funzionali terminali  $T_x$ .

Grazie alla loro struttura lamellare gli MXeni possono essere utilizzati come materiali elettrodi sia in accumulatori a ioni litio che, più in generale, in accumulatori a ioni monovalenti (ad es.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) e polivalenti (ad es.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). In oltre, la loro idrofilia ne consente l'uso anche in accumulatori con elettroliti acquosi.

In particolare, nel corso del primo anno di progetto, sono stati sintetizzati e caratterizzati i seguenti MXeni:  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (Figura 26),  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  (Figura 27) e  $\text{Ti}_2\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{T}_x$  (Figura 28).

La sintesi è stata eseguita per via chimica mediante il metodo *minimally intensive layer delamination* (MILD) [16] che, a causa della copresenza di ioni litio e fluoro nella reazione di etching chimico, consente di ottenere MXeni caratterizzati da maggiore spaziatura tra i piani rispetto alla classica sintesi con HF. Il metodo MILD prevede la dispersione della polvere della fase MAX ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{AlC}$  ed  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ , rispettivamente) in una soluzione di LiF 12M in HCl 9M e l'agitazione magnetica per 24 ore mantenendo una temperatura superiore a  $40^\circ$ . La sospensione così ottenuta viene successivamente centrifugata rimuovendo il liquido supernatante, raccogliendo il sedimento e disperdendolo nuovamente in  $\text{H}_2\text{O}$ . Questa procedura viene ripetuta più volte fino ad ottenere valori di pH della sospensione prossimi a 6. Successivamente questa viene filtrata per raccogliere la polvere di MXene che poi viene essiccata e conservata in atmosfera inerte.

La caratterizzazione dei campioni, effettuata mediante analisi XRD, SEM ed XPS e riportata nelle seguenti figure, dimostra la bontà del processo di sintesi dal punto di vista cristallografico, morfologico e chimico.

Gli spettri XRD mostrano chiaramente uno spostamento verso valori  $2\Theta$  significativamente più piccoli del picco (002) dopo la procedura di etching, dimostrando l'aumento della distanza media fra i singoli layer di MXene a seguito della rimozione di Al dalla fase MAX, mentre le immagini SEM confermano la morfologia lamellare dei composti sintetizzati. Dato il processo di sintesi per via chimica in soluzione acquosa acida con formazione locale di acido fluoridrico, la terminazione superficiale T dei layer di MXene è prettamente costituita dai gruppi funzionali O, OH e F.

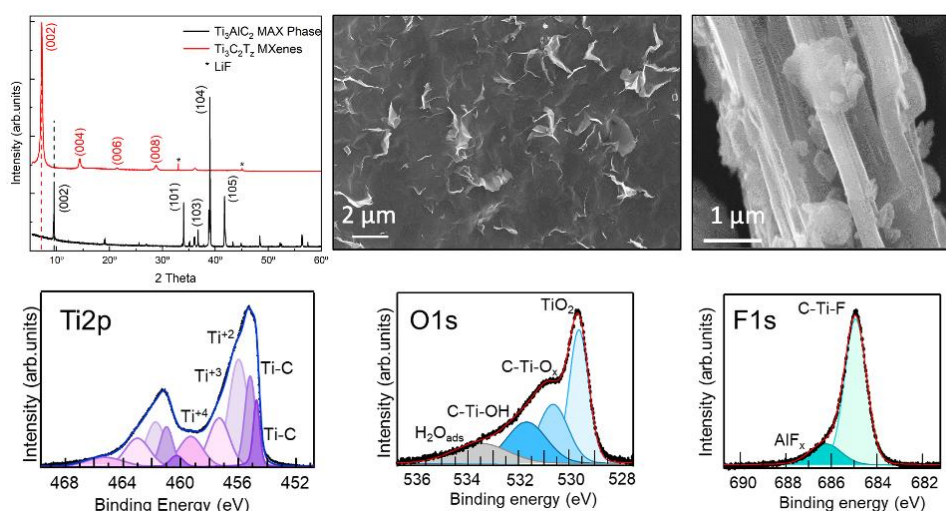


Figura 26 - XRD, SEM and XPS results characterization of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  sample

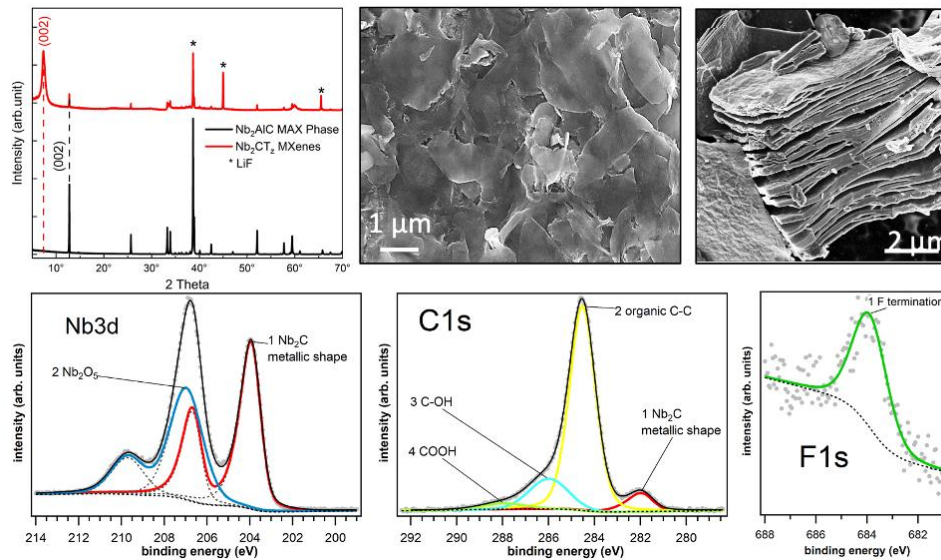


Figura 27 - XRD, SEM and XPS results characterization of  $Nb_2CT_x$  sample

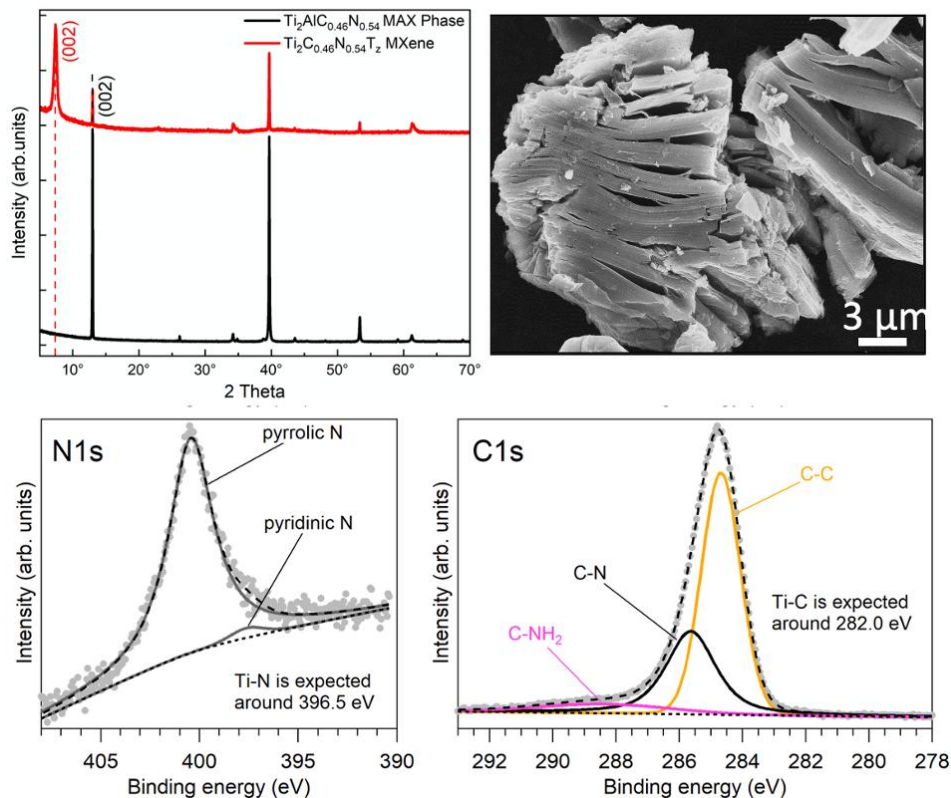


Figura 28 - XRD, SEM and XPS results characterization of  $Ti_2Co_{0.5}No_{0.5}T_x$  sample

## 2.7 Interazione con Piattaforma IEMAP

Nel corso di questa AL sono state impiegate diverse tecniche di sintesi, deposizione e caratterizzazione. I dati di queste attività sono state fornite, secondo le indicazioni fornite, per la definizione della piattaforma IEMAP. Con i dati generati è stato creato un Database che è stato messo a disposizione della piattaforma IEMAP. I dettagli della struttura del Database sono stati descritti nel report D4.31

### 3 Conclusioni

L'attività svolta durante il primo anno del progetto IEMAP per la linea di attività LA-4.13 del WP4 ha riguardato l'analisi e lo screening di materiali per dispositivi fotovoltaici accoppiato a sistemi di accumulo in dispositivi a tre terminali.

Per quanto riguarda la cella fotovoltaica, il lavoro di ricerca è stato focalizzato allo studio di materiali per l'assorbitore in perovskite, all'ottimizzazione dell'architettura di cella ed allo sviluppo di materiali per il trasporto di carica, sia elettroni che lacune. Per quanto concerne il sistema di accumulo, sono stati proposti, sintetizzati e parzialmente caratterizzati materiali elettrolici per supercapacitori e batterie.

Lo studio sull'assorbitore a perovskite è stato focalizzato alla possibilità di modulare il band-gap della perovskite mediante la sintesi di film di alogeni misti. In particolare, è stato dimostrato che aumentando il valore di  $x$  in  $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  si ottengono valori crescenti di band-gap fino ad 1.82 eV. Tali film ad ampio gap sono stati poi testati con successo in celle solari complete ottenendo delle prestazioni massime di cella solare PCE di circa 8%. Inoltre, sono stati proposti e studiati film di perovskite completamente inorganica a larga gap ( $\text{CsPbBr}_3$ ) ed ibrida di  $\text{FA}_{0.83}\text{CS}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.77}\text{Br}_{0.23})_3$  in dispositivi a diodo verticale multistrato, ottenendo ottimi rapporti luce/buio a diversi voltaggi e potenze.

Infine, sono stati cresciuti e studiati film di perovskiti di composizione  $\text{CsPbI}_3$  stabilizzati mediante doping con Europio. La scelta del tipo di perovskite e l'introduzione di atomi di Europio nel materiale mirano ad ottenere band gap di valore almeno di 1.7 eV ed alla stabilizzazione della fase perovskitica contro la fase delta inattiva.

Allo scopo di aumentare la trasmittanza della cella fotovoltaica sono stati studiati film di materiali compositi base di perovskite e polimero HEC, trasparente nel visibile, per incrementare la trasmittanza media del materiale attivo, al netto degli elettrodi, fino al 28% nella regione del visibile (400-800nm), ed un'efficienza massima prossima al 14%.

Per quanto riguarda i trasportatori di carica, è stato messo a punto un processo per la deposizione di strati di  $\text{TiO}_2$  trasparente tramite sputtering reattivo di tipo gig-lox. L'impiego di processi gig-lox per la deposizione di strati di  $\text{TiO}_2$  ha il valore aggiunto, rispetto a processi standard di tipo chimico o fisico, di consentire un controllo nanometrico dello spessore a temperatura ambiente oltre ad essere up-scalabili per applicazioni industriali. Inoltre, sono stati studiate nanoparticelle di ossidi metallici sia n- che p-type, quali  $\text{ZnO}$  e  $\text{WO}_x$ . Quest'ultimo, utilizzato in sostituzione del convenzionale  $\text{MoO}_x$ , ha mostrato una migliorata stabilità termica a fronte di analoghe prestazioni di cella.

Sono stati poi anche proposti e studiati diversi HTL basati su polimeri e molecole organiche quali PTAA, PFN, PFN-Br e PACz nella configurazione di cella solare invertita p-i-n, dei quali il più promettente è risultato essere 2PACz portando a prestazioni prossime al 20%.

Lo studio dei polimeri è stato anche esteso alle celle fotovoltaiche organiche dove un nuovo polimero coniugato (PATTD) è stato ottenuto su scala di laboratorio con procedure sintetiche relativamente poco complesse, scalabili a livello industriale e compatibili con bassi costi di produzione. Tale polimero è stato completamente caratterizzato e celle di test sono state realizzate con efficienze > 9%. L'aspetto di scalabilità delle celle organiche è stato affrontato studiando diversi metodi di deposizione con alcuni polimeri semiconduttori come ad esempio P3HT, HBG-1, PTB7 e PCE10. Particolare enfasi è stata data anche all'aspetto "green" considerando soluzioni con solventi nonclorurati e substrati biocompatibili

Nell'ambito dei sistemi di accumulo sono stati studiati materiali elettrolici sia per supercapacitori che per batterie. Nell'ambito dei supercapacitori sono state sintetizzate e studiate le nanostrutture di  $\text{SrO}_{0.5}:\text{MnO}_{0.5}$  sia dal punto di vista di caratterizzazione del materiale sia da quello della determinazione delle loro proprietà elettrochimiche, con particolare attenzione al comportamento elettrochimico per la loro applicazione come elettrodi per supercondensatori ad alte prestazioni. Le tecniche di spettroscopia UV-visibile, XRD, SEM e XPS sono state applicate per investigare le nanostrutture di  $\text{SrO}_{0.5}:\text{MnO}_{0.5}$  i cui risultati hanno mostrato un assorbimento ottico nella regione UV (200 nm–325 nm), con gap di banda ottica di 1,74 eV; una struttura

cristallina ortorombica; una morfologia con una granulometria media di  $\sim 80$  nm e una composizione chimica con livelli di core aventi energie di legame tipiche di SrO e MnO.

Il dispositivo supercapacitore così realizzato ha mostrato una elevata capacità con valore di capacità più alto raggiunto di  $392,8 \text{ F g}^{-1}$ , con una elevata stabilità ciclica a lungo termine determinata dai cicli di carica-scarica. Dopo 1000 cicli le nanostrutture di SrO e MnO hanno conservato ancora il 73,4% del valore della capacità iniziale, dimostrando così un'eccellente ciclicità, stabilità e reversibilità. Inoltre, i valori di impedenza estremamente bassi hanno soddisfatto il requisito per l'applicabilità di queste nanostrutture composte da  $\text{SrO}_{0,5} \cdot \text{MnO}_{0,5}$  come supercondensatori ad alte prestazioni.

Inoltre, sono stati depositati mediante PLD film di pochi strati atomici di  $\text{MoS}_2$  (<5) su substrati cristallini. Il carattere bidimensionale dei film ottenuti è stato verificato utilizzando la spettroscopia Raman confocale. Poiché il processo di deposizione ha una durata inferiore a 15-20 sec, si ritiene che possa essere suscettibile di implementazione in ambito industriale.

Nell'ambito delle batterie, sono stati studiati e caratterizzati campioni di MXeni con diverse stechiometrie per il loro utilizzo come elettrodi in batterie a ioni litio e, più in generale, a ioni mono- e multi-valenti.

In particolare, sono stati sintetizzati mediante sintesi chimica campioni di MXene con le seguenti composizioni:  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  e  $\text{Ti}_2\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}\text{T}_x$ . La loro caratterizzazione, eseguita mediante analisi XRD, SEM e XPS, ha confermato il successo del processo di sintesi. Nel corso del secondo anno, nella LA 4.14, verranno studiate le loro proprietà elettrochimiche in dispositivi di accumulo.

## 4 Riferimenti bibliografici

I riferimenti bibliografici devono essere richiamati nel testo con numeri progressivi tra parentesi quadre e riportati a fine testo con il seguente formato:

1. Mahesh et al. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13, 258-267 Yang et al. *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2110698
2. S. Valastro, E. Smecca, C. Bongiorno, C. Spampinato, G. Mannino, S. Biagi, I. Deretzis, F. Giannazzo, A. K. Jena, T. Miyasaka, A. La Magna, Al. Alberti Out-of-Glovebox Integration of Recyclable Eu-doped  $\text{CsPbI}_3$  in Triple-Mesoscopic Carbon-based Solar Cells exceeding 9% Efficiency First published: 30 April 2022, <https://doi.org/10.1002/solr.202200267>
3. Bisconti et al *Nano Energy* 89, Part B, 106406, 2021
4. S. Sanzaro , F. Zontone, D. Grosso, T. Bottein, F. Neri , E. Smecca , G. Mannino , C. Bongiorno , C. Spinella , A. La Magna and A. Alberti Bimodal Porosity and Stability of a  $\text{TiO}_2$  Gig-Lox Sponge Infiltrated with Methyl-Ammonium Lead Iodide Perovskite *Nanomaterials* 2019, 9, 1300; doi:10.3390/nano9091300
5. Levine et al. *Joule* 5, 2915–2933, 2021
6. A. Nitti, G. Forti, G. Bianchi, C. Botta, F. Tinti, M. Gazzano, N. Camaioni, R. Po, Dario Pasini, “Anthradithiophene-based organic semiconductors through regiodirected double annulations”, *J. Mater. Chem. C*, 9 (2021), 9302-9308
7. Y.P. Gao, K.J. Huang, X. Wu, Z.Q. Hou, Y.Y. Liu, “ $\text{MoS}_2$  nanosheets assembling three-dimensional nanospheres for enhanced-performance supercapacitor”, *J. Alloys. Compd.* 741 (2018) 174-181,
8. R. Zeng, Z. Li, L. Li, Y. Li, J. Huang, Y. Xiao, K. Yuan, Y. Chen, “Covalent Connection of Polyaniline with  $\text{MoS}_2$  Nanosheets toward Ultrahigh Rate Capability Supercapacitors”, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 11540-11549
9. D. Sarkar, D. Das, S. Das, A. Kumar, S. Patil, K.K. Nanda, D.D. Sarma, A. Shukla, “Expanding interlayer spacing in  $\text{MoS}_2$  for realizing an advanced supercapacitor”, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 16021609
10. C. R. Serrao, A. M. Diamond, S.-L. Hsu, L. You, S. Gadgil, J. Clarkson, C. Carraro, R. Maboudian, C. Hu, and S. Salahuddin, *Applied Physics Letters* 106, 052101 (2015)

11. Yen-Teng Ho, Chun-Hao Ma, Tien-Tung Luong, Lin-Lung Wei, Tzu-Chun Yen, Wei-Ting Hsu, Wen-Hao Chang, Yung-Ching Chu, Yung-Yi Tu, Krishna Prasad Pande, and Edward Yi Chang, *Phys. Status Solidi RRL*, 1–5 (2015)
12. Y. Yu, C. Li, Y. Liu, L. Su, Y. Zhang, and L. Cao, *Sci. Rep.* 3 (2013), 1866.
13. V. Adimule, V. S. Bhat, B. C Yallur, A. HJ Gowda, P. De Padova, G. Hegde and A. Toghan “Facile synthesis of novel SrO<sub>0.5</sub>:MnO<sub>0.5</sub> bimetallic oxide nanostructure as a high-performance electrode material for supercapacitors”; *Nanomaterials and Nanotechnology*, 12, 1, 2022, [sagepub.com/journals-permissions](https://sagepub.com/journals-permissions), DOI: 10.1177/18479804211064028
14. Y.P. Gao, et al *J. Alloys. Compd.* 741 (2018) 174-181; R. Zeng, et al *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 11540-11549; D. Sarkar, et al., *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 16021609
15. C. R. Serrao, et al *APPLIED PHYSICS LETTERS* 106, 052101 (2015); Yen-Teng Ho, et al. *Phys. Status Solidi RRL*, 1–5 (2015); Y. Yu et al., *Sci. Rep.* 3 (2013), 1866.
16. Zeraati, et al., *Nanoscale*, 2021, 13, 3572; Liang et al., *InfoMat* 2021, 3, 1422; Huang et al., *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 2121–2129]

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

ACRONIMO	SIGNIFICATO
ITO	Indium tin oxide
PACz	Polyalkenyl carbazole
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
BCP	Bathocuproine
HTL	hole transporting layer
ETL	Electron transporting layer
PTAA	Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine
PFN	Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]
<i>Gig-lox</i>	<i>sputtering deposition in Grazing Incidence Geometry assisted by Local Oxidation</i>
XRD	X-Ray Diffraction
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy