

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D4.32 - Analisi dei materiali investigati e relativi metodi di caratterizzazione per contatti elettrici, interfacce e elettroliti per sistemi fotovoltaico-accumulo a tre terminali

A. Alberti, N. Camaioni, S. Colonna, P. De Padova, I. Deretzis, A. Di
Carlo, A. Di Trolio, R. Felici, A. Giuri, P. Machado, G. Mannino, R.
Mastria, A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, M. Seri, E. Smecca, F. Tinti, Y.
Yerin, S. Valastro

D4.32 - ANALISI DEI MATERIALI INVESTIGATI E RELATIVI METODI DI CARATTERIZZAZIONE PER CONTATTI ELETTRICI, INTERFACCE E ELETTROLITI PER SISTEMI FOTOVOLTAICO-ACCUMULO A TRE TERMINALI

A. Alberti, N. Camaioni, S. Colonna, P. De Padova, I. Deretzis, A. Di Carlo, A. Di Trolio, R. Felici, A. Giuri, P. Machado, G. Mannino, R. Mastria, A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, M. Seri, E. Smecca, F. Tinti, Y. Yerin, S. Valastro - CNR

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - 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: LA 4.14 Studio e ottimizzazione dei contatti elettrici e dell'interfaccia multilayer PV-accumulo e degli elettroliti

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Aldo Di Carlo, CNR

Indice

SOMMARIO	4
1. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
1.1. STUDIO DEI MATERIALI DI INTERFACCIA	5
1.1.1. <i>Molecole e polimeri</i>	5
1.1.2. <i>Materiali bidimensionali</i>	7
1.1.3. <i>Materiali di interfaccia tra sistema fotovoltaico e sistema di accumulo</i>	9
1.2. CELLE ORGANICHE	14
1.2.1. <i>Eco-designed ZnO interfacial layers</i>	14
1.2.2. <i>Substrati bio-polimerici</i>	15
1.2.3. <i>Celle solari organiche spesse</i>	17
1.3. SISTEMA DI ACCUMULO	20
1.3.1. <i>Nb₂CT_z e delle membrane a base di Ti₂C_{0.5}No.5T_z</i>	20
1.3.2. <i>Selezione del sistema di accumulo accoppiato a fotovoltaico</i>	25
1.3.3. <i>Analisi degli elettroliti per sistema di accumulo accoppiato a fotovoltaico</i>	25
1.4. MATERIALI ISOLANTI PER CONNESSIONE ESTERNA	29
1.5. MATERIALI CONDUTTIVI PER CONNESSIONE	30
1.5.1. <i>Sputtering</i>	30
1.5.2. <i>Pulsed Laser Deposition</i>	32
2. INTERAZIONE CON PIATTAFORMA IEMAP	34
3. CONCLUSIONI	34
4. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	35
5. ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	36

Sommario

In questa LA sono state investigate le proprietà di Perovskiti di composizione CsPbI_3 in quanto esse presentano una ampiezza di banda proibita relativamente elevata, $\sim 1.8\text{eV}$, che ben si presta ad un buon accoppiamento ottico con celle DSC per BIPV. L'assorbimento in PSC con CsPbI_3 è infatti complementare a quello che si verifica in celle DSC, con il requisito aggiuntivo della semitrasparenza del materiale legata all'ampiezza della banda proibita. Gli ossidi cresciuti di composizione TiO_2 sono materiali standard nelle architetture PSC e DSC, pertanto con opportuna configurazione elettronica, con il requisito aggiuntivo di un'alta trasparenza nel visibile anche correlata alla purezza ed ordine reticolare dei materiali cresciuti con metodo gig-lox.

Sono stati testati diversi materiali di interfaccia sia con lo strato trasportatore di elettroni che con lo strato trasportatore di lacune. Dispositivi su scala da laboratorio in configurazione invertita utilizzando materiali polimerici e molecolari come strati trasportatori di lacune e materiali di interfaccia. Inizialmente, il catione PEAI è stato incluso negli inchiostri di precursori di perovskite. Si è verificato che il catione PEAI segrega all' interfaccia con lo strato trasportatore di elettrone, e l'effetto della sua concentrazione sui dispositivi finali è stato valutato. Successivamente, le due combinazioni PTAA/PEAI-F e PACz/molecola organica antiossidante sono state testate, fabbricando e caratterizzando dispositivi su scala da laboratorio. Si è notato un incremento delle prestazioni del dispositivo quando tali materiali, di natura intrinsecamente isolante, sono stati depositati in maniera controllata a concentrazione molto ridotta. L'utilizzo di una molecola naturale antiossidante risulta essere particolarmente interessante in quanto potrebbe portare dei benefici anche in termini di stabilità del materiale perovskite rispetto alla foto-ossidazione. Lo studio dei materiali di interfaccia è stato esteso anche ad altri materiali. In particolare, sono stati studiati i MXeni che permettono di migliorare il trasferimento di carica.

In continuità con l'attività sperimentale del primo anno, durante il secondo anno di progetto è stata studiata con metodiche teorico-computazionali a principi primi la struttura atomica delle fasi delta (non-fotoattiva) e gamma (fotoattiva) del CsPbI_3 come input per investigare la transizione polimorfica tra le due. Abbiamo altresì studiato le caratteristiche strutturali ed elettroniche che determinano la stabilità della fase perovskitica gamma.

Abbiamo studiato e sviluppato Nanoparticelle (NPs) di ZnO processabili da soluzione da utilizzare come interstrati in celle solari organiche. ZnO è un materiale di tipo n largamente utilizzato in elettronica organica come interstrato o strato interfacciale. La sua funzione è quella di migliorare l'estrazione (selettiva) di cariche dallo strato attivo limitando il più possibile i processi di ricombinazione all'interfaccia. Inoltre, ZnO ha il vantaggio di essere un materiale a basso costo, non tossico e processabile da soluzione attraverso la preparazione di sospensioni contenenti cristalli con dimensioni nanometriche. Accanto a questa attività si è lavorato all'ottimizzazione di nuovi substrati biopolimerici sia per la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici che come potenziale materiale d'interfaccia in un sistema integrato PV/accumulo

Sono state studiate celle solari organiche a base di un nuovo materiale donatore PATTD realizzato con una procedura di sintesi semplificata nell'ottica di una futura industrializzazione. È stato fatto in particolare uno studio esteso sugli effetti della variazione di spessore nei dispositivi per una blenda di PATTD e un accettore non-fullerenico commerciale IT-4F, essendo questo è un parametro fondamentale per la produzione su larga scala di questo tipo di celle solari tramite stampa.

Sono stati investigati materiali per il sistema di accumulo del dispositivo a tre terminali, studiando, in particolare, le proprietà elettrochimiche degli MXeni studiati durante lo scorso anno (LA4.13), selezionando la tipologia di sistema di accumulo ed alcune formulazioni di soluzioni elettrolitiche, anche in forma di gel.

Al fine di completare il dispositivo si sono studiati i materiali incapsulati che permettono di estendere il tempo di vita della cella e i materiali per contattare la cella. Quest'ultima attività è stata sviluppata sia con processi sputtering che con processi di Pulsed Laser Deposition (PLD).

1. Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1. Studio dei materiali di interfaccia

1.1.1. Molecole e polimeri

L'utilizzo di cationi lunghi, partendo dallo ioduro di fenilettilammonio (PEAI), è stato inizialmente testato in celle solari in configurazione p-i-n su scala da laboratorio su perovskiti standard MAPbI₃. La struttura del dispositivo è vetro/ITO/PTAA/ PFN-I/Perovskite/PCBM/BCP/Al. Dallo studio di questi sistemi è emerso che la fase 2D, composta da PEAi, segrega all'interfaccia con l'elettrodo superiore (catodo di alluminio), agendo da barriera per l'estrazione di carica quando il suo rapporto rispetto allo ioduro di metilammonio (MAI) è eccessivo (rapporto MAI/PEAI=20:1) e diminuendo complessivamente la corrente di corto circuito (J_{sc}). Riducendo la quantità relativa del catione alchilammonio (PEAI) che è ingombrante ed isolante rispetto al MAI, (come si evince dalla Figura 1) lo strato di interfaccia composto da perovskite 2D formata dal catione PEAi viene intenzionalmente ridotto, comportando un recupero dei valori di J_{sc}, (Figure 1b, 1e) corroborando questa ipotesi. [1]

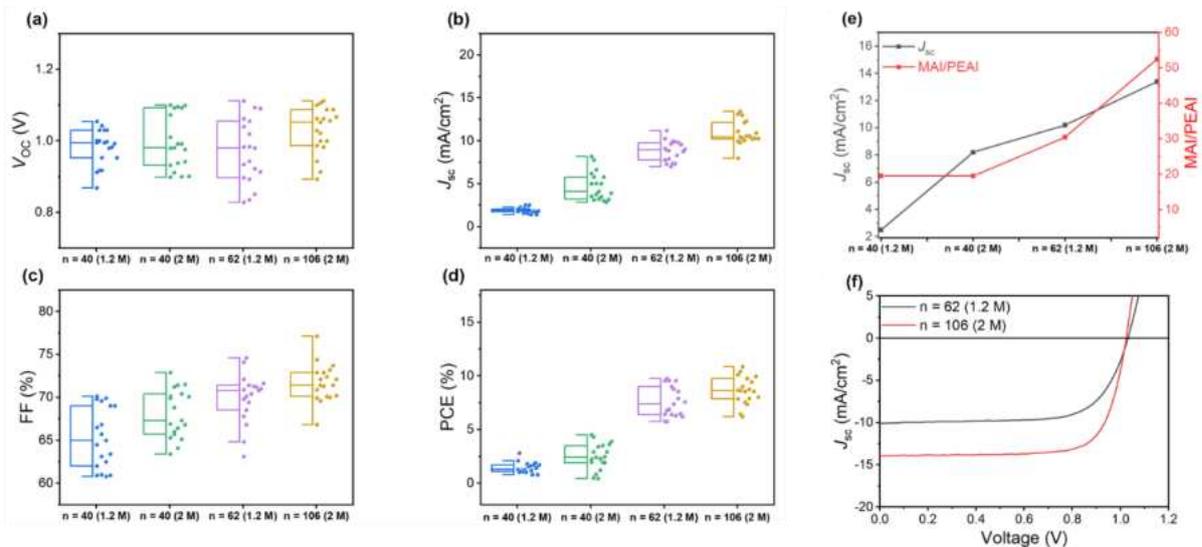


Figura 1. Prestazioni fotovoltaiche a) Voc, b) J_{sc}, c) FF, e d) PCE di campioni con quantità decrescenti di PEAi (n=40, 62, 106) e con diversa molarità dei precursori della perovskite. e) Grafico di J_{sc} e rapporto tra MAI/PEAI in funzione di n e f) caratteristiche J-V rappresentative di n=62 e n= 106 con molarità 1.2M e 2M corrispondenti ad un rapporto MAI/PEAI di circa 30 e circa 52. Riprodotto con l'autorizzazione dell'editor da Bravetti et al. Solar RRL 7, 2200860, 2023.

In secondo luogo, è stato studiato l'effetto dell'utilizzo di materiali di interfaccia con lo strato trasportatore di lacune, quindi con l'anodo semitrasparente di ITO. La configurazione della cella solare testata è la configurazione invertita: vetro/ITO/PTAA/PEAI-F/Perovskite/PCBM/BCP/Ag. L'effetto di un sottile strato di PEAi-F (PEAI fluorurato) è stato valutato e confrontato con i dati ottenuti nel primo anno di progetto per PFN e PEAi, in combinazione con diverse perovskiti, con contenuto di bromo e quindi band-gap crescente (Br= 0, 0.1, 0.2 rispetto a Iodio). I risultati sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Tabella riassuntiva delle performance dei dispositivi con interlayer PTAA/PEAI-F

HTL	Strato Interfaccia	Strato Perovskite	FF (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	PCE (%)
PTAA	PEAI-F	I-Br 1M	73,1	1,06	21,4	16,6
		MAPbI _x Br _{1-x} x = 0	72,7±2,7	1,03±,03	19,5±2,0	14,6±1,4
PTAA	PEAI-F	I-Br 1M	74,7	1,03	22,7	17,4
		MAPbI _x Br _{1-x} x = 0.1	76,3±2,6	1,03±0,03	18,9±2,3	14,8±1,6
PTAA	PEAI-F	I-Br 1M	74,2	1,06	21,4	16,8
		MAPbI _x Br _{1-x} x = 0.2	75,2±5,4	1,06±0,05	18,1±2,6	14,3±2,3

Lo strato di interfaccia PEA-I-F oltre ad avere un effetto sul bilanciamento di carica, ha anche un effetto sulla bagnabilità della soluzione di precursori della perovskite sul PTAA, migliorando quindi l'interfaccia tra materiale attivo e strato trasportatore di lacune.

Nella ricerca di possibili materiali innovativi da utilizzare per migliorare le performance e la stabilità delle celle solari a perovskite, abbiamo individuato una molecola antiossidante di origine naturale. Questa molecola potrebbe proteggere il materiale attivo perovskite dalla foto-ossidazione. La sua struttura molecolare presenta dei gruppi metilici, che interagiscono in fase di cristallizzazione della perovskite con il catione organico, MAI. L'utilizzo di questa molecola è stato valutato sia all'interfaccia con strato trasportatore di lacune che con strato trasportatore di elettroni. La caratterizzazione morfologica con microscopio SEM di perovskite ad ampio band-gap MAPb(Br_{0.2}I_{0.8})₃ ha mostrato che in effetti l'utilizzo di questa molecola può influenzare il processo di cristallizzazione risultando in una morfologia più compatta del film policristallino depositato sia all'interfaccia con lo strato trasportatore di lacune, che incluso nell'antisolvente, quindi all'interfaccia con lo strato trasportatore di elettroni (Figura 2).

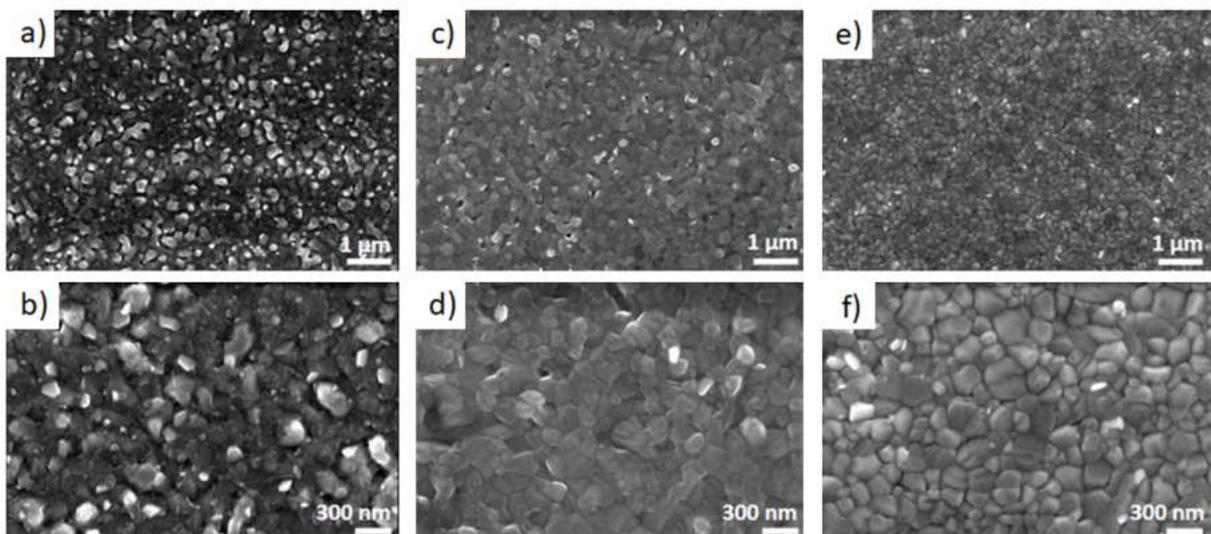


Figura 2. Immagini SEM di: Film di perovskite di riferimento a) basso e b) alto ingrandimento, perovskite ottenuta utilizzando molecola all'interfaccia con HTL a c) basso ed d) alto ingrandimento e perovskite utilizzata nell'antisolvente e) basso e f) alto ingrandimento.

I test sui dispositivi fotovoltaici in configurazione invertita, vetro/ITO/PACz/Perovskite/PCBM/BAP/Al, hanno mostrato un miglioramento delle prestazioni del dispositivo ed in particolare della fotocorrente generata, portando ad un incremento della corrente e dell'efficienza di conversione fino a raggiungere un

massimo del 20% ed una V_{oc} di 1.2V quando la molecola naturale viene utilizzata all' interfaccia con lo strato trasportatore di lacune. Sono attualmente in corso i test di stabilità ed ulteriori indagini per verificare l'effetto antiossidante della molecola sul materiale perovskite.

1.1.2. Materiali bidimensionali.

Uno dei principali fattori di perdita nei parametri fotovoltaici di una PSC è la ricombinazione delle cariche alle interfacce. L'applicazione di perovskiti 2D nelle interfacce tra perovskite/strato di trasporto nelle celle solari PSC ha mostrato risultati promettenti per superare questo problema. Infatti, le strutture perovskiti 2D passivano i difetti superficiali e i bordi dei cristalli delle perovskiti 3D, sopprimendo la ricombinazione non radiativa delle cariche. Al fine di sviluppare un approccio 2D/3D abbiamo realizzato, anche in collaborazione con la Dott.ssa F. Lopes de Araújo dell'Università di Campinas (Brasile), una miscela di PEAI (ioduro di fenetilammonio) come anche presentata nella sezione 2.1.1 aggiunta con 1,8-diiodottano (DIO) come strato di passivazione depositato sulla superficie della perovskite 3D a triplo catione CsFAMA. Questo ha permesso di aumentare l'efficienza della PSC di tipo n-i-p (dal 18,23% al 19,15%) e in particolar modo la tensione a circuito aperto (V_{oc}) (da 1,13 V a 1,2 V), così come la stabilità delle celle. La struttura della cella è Vetro/FTO/SnO₂/CsFAMA/PEAI+DIO/Spiro-OMeTAD/Au. Inoltre, i dispositivi di riferimento e modificati con PEAI+DIO hanno mantenuto rispettivamente il 73% e il 90% dei valori iniziali di efficienza dopo 650 ore di esposizione alle condizioni ambientali, indicando che lo strato di perovskite 2D realizzato tramite il catione PEAI+DIO all'interfaccia perovskite/Spiro-OMeTAD ha indotto una maggiore stabilità alle PSC. Inoltre, abbiamo dimostrato che l'uso di un additivo DIO all'interno del PEAI migliora le proprietà ottiche, la cristallinità e la morfologia del film di perovskite mediante misurazioni di PL a stato stazionario, UV-Vis, XRD e SEM.

Lo studio è stato esteso all'utilizzo dei MXeni 2D Ti₃C₂Tx, in particolare come modificatori di interfaccia in combinazione con PCBM e BCP in una cella con architettura p-i-n. La cella ha la seguente architettura

Vetro/ITO/MeO-2PACz/Cs_{0.05}MA_{0.14}FA_{0.81}Pb(I_{0.9}Br_{0.1}) /PCBM/BCP/Cu

In particolare il PCBM è disciolto in un mix di solventi CB:DC (3:1) con una concentrazione di 27 mg mL⁻¹ mescolato a temperatura ambiente. Prima della deposizione, la soluzione è stata filtrata (filtro PTFE 0,45 µm). Il BCP è disciolto in IPA con una concentrazione di 0,5 mg mL⁻¹ mescolato a temperatura ambiente.

Per le miscele di PCBM+XMenes e BCP+Xmenes vedere la Tabella 2.

Tabella 2. Volumi utilizzati nella preparazione delle soluzioni (PCBM and BCP) con MXeni (concentrazione 0.08 mg mL⁻¹)

Soluzione con Mxenes	Volume della soluzione di precursore (µL)	Volume della soluzione di MXeni (µL)
PCBM w/ 5%	800	40
PCBM w/ 10%		80
BCP w/ 5%		40
BCP w/ 10%		80

La soluzione di MXeni (concentrazione di 0,08 mg mL⁻¹) è stata sottoposta a ultrasuoni in un bagno ad ultrasuoni per due ore a temperatura ambiente ed è stata aggiunta a diverse concentrazioni alle soluzioni di PCBM e BCP. Prima della deposizione, le soluzioni sono state mescolate per tre ore a temperatura ambient

Al fine di valutare l'impatto dei 2D MXeni sono state realizzate diverse configurazioni di dispositivi come riportati nella Tabella 3.

Il risultato finale in termini di efficienza dei dispositivi è riportato in Figura 4a per tutte le configurazioni riportate nella tabella precedente. A valle di queste prime misurazioni si sono poi fatte misurazioni dopo 24 ore dalla fabbricazione considerando solo le celle piu' efficienti che sono state riportate nella Figura 4b.

Tabella 3. Diverse configurazioni di dispositivi usando MXene

REF	Use of MXenes	Device Structure [A]= Glass/ITO/SAM/PVK/
PSC-1	Reference	[A]/PCBM/BCP/Cu
PSC-2	BCP with 5% MXenes	[A]/PCBM/ BCP+5% MXenes /Cu
PSC-3	BCP with 10% MXenes	[A]/PCBM/ BCP+10% MXenes /Cu
PSC-4	PCBM with 5% MXenes	[A]/ PCBM+5% MXenes /BCP/Cu
PSC-5	PCBM with 10% MXenes	[A]/ PCBM+10% MXenes /BCP/Cu
PSC-6	PCBM with 5% MXenes/ BCP with 5% MXenes	[A]/ PCBM+5% MXenes/BCP+5% MXenes /Cu
PSC-7	PCBM with 10% MXenes/ BCP with 10% MXenes	[A]/ PCBM+10% MXenes/BCP+10% MXenes /Cu
PSC-8	10% MXenes in IPA	[A]/PCBM/ 10% MXenes in IPA /Cu

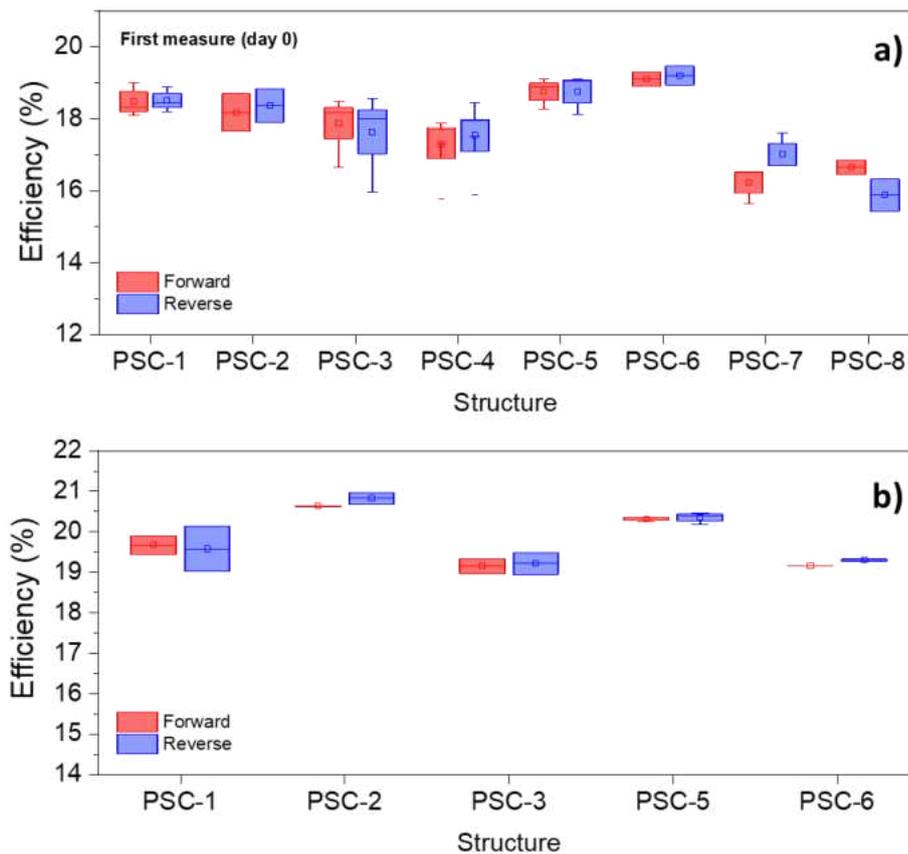


Figura 4. a) Efficienza delle celle PSC con MXeni nelle varie configurazioni riportate in Tabella 4 come misurate il giorno stesso della fabbricazione; b) Misura dell'efficienza per celle PSC piu' promettenti realizzate dopo 24 ore dalla fabbricazione. Il record con migliore cella attorno al 21% si ottiene per la configurazione PSC-2 con 5% di MXenes in BCP.

Si nota cella con riferimento PSC-2 con stack Glass/ITO/SAM/PVK/PCBM/BCP+5% MXenes/Cu raggiunge una efficienza massima del 21% come riportato nella Tabella 4

Tabella 4. Risultati diversi configurazioni MXeni

Sample	Scan	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	$PCE_{mismatch}$ (%)
PSC-1 Reference	FW	1.14±0.00 (1.14)	20.17±0.42 (20.58)	82.82±0.56 (82.26)	19.67±0.24 (19.90)
	RV	1.14±0.00 (1.14)	20.25±0.38 (20.62)	82.05±0.77 (82.81)	19.58±0.56 (20.14)
PSC-2 BPC with 5%	FW	1.16±0.00 (1.16)	21.01±0.06 (21.06)	83.05±0.19 (82.86)	20.63±0.01 (20.64)
	RV	1.16±0.00 (1.16)	20.91±0.06 (20.97)	84.13±0.33 (84.46)	20.83±0.14 (20.96)

1.1.3 Materiali di interfaccia tra sistema fotovoltaico e sistema di accumulo.

Materiali 2D di interfaccia

In continuità con l'attività sperimentale del primo anno, durante il secondo anno di progetto è stata studiata con metodiche teorico-computazionali a principi primi la struttura atomica delle fasi delta (non-fotoattiva) e gamma (fotoattiva) del CsPbI_3 come input per investigare la transizione polimorfica tra le due. Abbiamo altresì studiato le caratteristiche strutturali ed elettroniche che determinano la stabilità della fase perovskitica gamma. Un'analisi approfondita dei dati computazionali ha indicato che ci sono due condizioni che favoriscono la formazione della fase gamma in condizioni di bassa temperatura: il confinamento spaziale con conseguente formazione di strutture nano-cristalline; il livello del caricamento elettronico presente nel materiale. Sulla base di queste due proprietà, abbiamo proposto delle procedure per la realizzazione di perovskiti a base di ioduro di piombo inorganici di lunga durata [2], con ringraziamenti per il progetto IEMAP.

Figura 5a mostra il Modello grafico della fase γ della perovskite inorganica CsPbI_3 vista dal piano cristallografico (001). Figura 5b è il modello grafico della fase δ non-perovskitica del CsPbI_3 (fase gialla), vista dal piano cristallografico (010). Figura 5 (c-d) riportano la struttura a bande della fase γ - CsPbI_3 e della fase δ - CsPbI_3 , e mostrano un cambiamento dell'ampiezza della banda proibita da 1.7-1.8 eV a 2.9 eV.

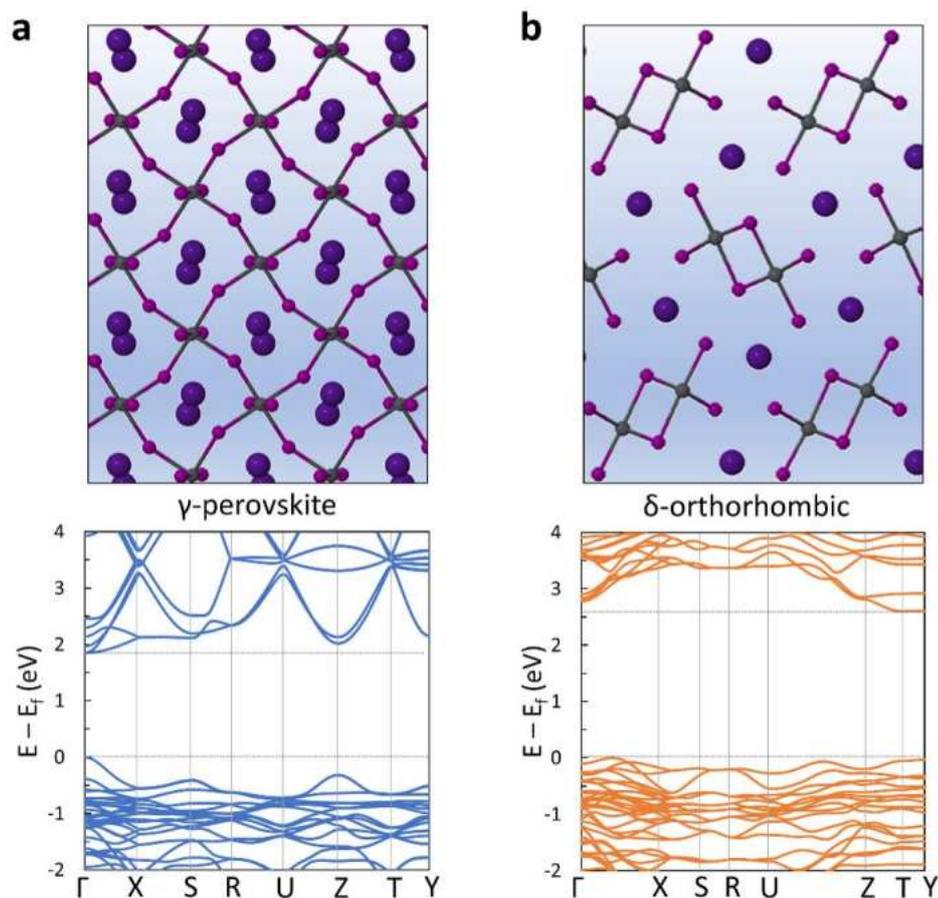


Figura 5. struttura atomica e struttura a bande delle due fasi delta e gamma della perovskite di composizione CsPbI_3 .

Lo studio della struttura atomica della perovskite di composizione CsPbI_3 tramite metodiche teorico-computazionali a principi primi di tipo DFT (Density Functional Theory) ha consentito di interpretare il risultato sull'assorbimento fotonico estratto dall'analisi ottica del materiale. L'analisi è stata effettuata tramite Ellissometria Spettroscopica. Con questa tecnica viene misurata la funzione dielettrica del materiale,

includendo sia la parte reale che la parte immaginaria come mostrato in Figura 6. In figura viene indicata la banda (E_g) elettronica della perovskite foto-attiva (gamma black phase) e l'evoluzione dell'intera funzione nel tempo ad una temperatura costante di 90°C . Lo studio si pone come obiettivo la misura della durabilità del materiale sotto stress termico (stress test) nelle diverse condizioni di preparazione del materiale. Con questa tecnica sono stati studiati i meccanismi in virtù dei quali l'introduzione di atomi di Europio nella formulazione della perovskite CsPbI_3 consente di aumentare la stabilità del materiale. L'aggiunta di Europio ha come effetto il confinamento spaziale del materiale in grani di piccola taglia (nano-grani), una delle due condizioni che favoriscono la formazione della fase perovskitica gamma secondo quanto predetto da calcoli DFT.

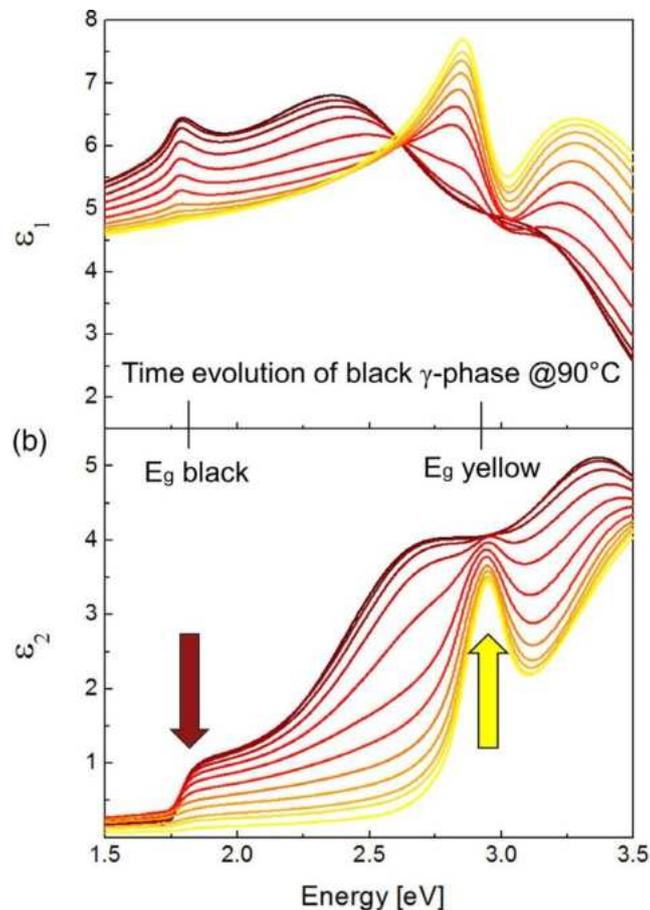


Figura 6. Evoluzione nel tempo della parte reale e della parte immaginaria della funzione dielettrica della perovskite CsPbI_3 nell'arco di 1 ora di esperimento.

Per l'attività sui materiali di interfaccia, sono stati cresciuti strati di ossidi isolanti di composizione TiO_2 tramite sputtering reattivo ad angolo radente. Gli ossidi cresciuti di composizione TiO_2 sono materiali standard nelle architetture PSC e DSC, pertanto con opportuna configurazione elettronica, con il requisito aggiuntivo di un'alta trasparenza nel visibile anche correlata alla purezza ed ordine reticolare dei materiali cresciuti con metodo gig-lox.

In Figura 7a mostriamo l'apparato sperimentale che lavora in condizioni di alto vuoto per la crescita del materiale. Gli strati di TiO_2 , depositati a temperatura ambiente, sono stati analizzati tramite diffrazione a raggi X ad alta risoluzione angolare. A valle di uno studio sistematico riguardante l'effetto dei parametri di deposizione sulla struttura degli ossidi cresciuti per sputtering è stato selezionato un materiale poroso e con orientazione preferenziale (004). La scelta è motivata dalla ricerca di un'alta uniformità delle proprietà di superficie e di interfaccia, ed allo scopo di ottenere un alto controllo sulla riproducibilità del materiale. A dimostrazione del risultato raggiunto, in Figura 7b si riporta il diffrattogramma di uno strato di TiO_2 poroso di spessore 400nm, con relativa analisi del texturing coefficient.

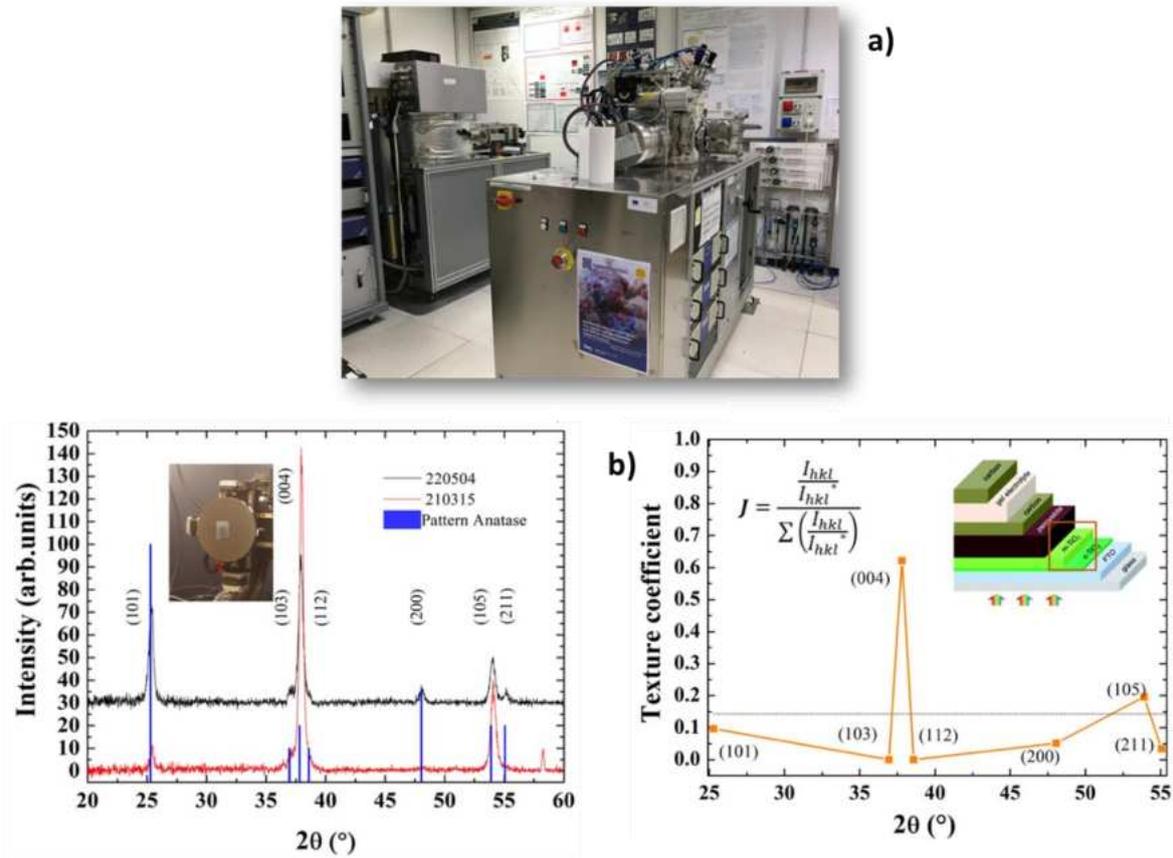


Figura 7. TiO_2 poroso cresciuto per sputtering in angolo radente: a) apparato sperimentale; b) diffrattogrammi e foto vetrino; texture coefficient con inset relativo ad una possibile configurazione harvesting-accumulo.

In Figura 8 mostriamo i primi risultati dell'integrazione tra CsPbI_3 a TiO_2 gig-lox.

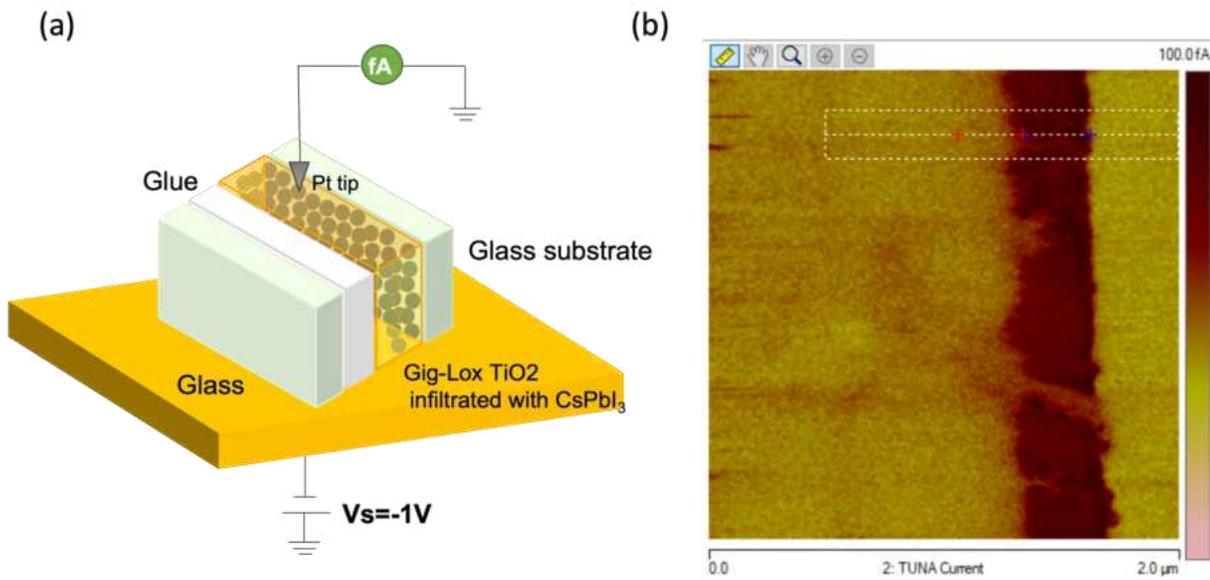


Figura 8. CAFM su blend interconnessa tra CsPbI_3 e gig-lox TiO_2 .

Materiali Conduttivi di interfaccia

Al fine di valutare il migliore elettrodo da utilizzare nella cella a perovskite in connessione con il sistema di accumulo sono stati analizzati diversi elettrodi conduttori su cui depositare la perovskite. Tipicamente la cella è depositata su vetro/TCO mentre pochi risultati sono noti in letteratura per la crescita su substrato metallico. Sono state realizzate celle PSC con elettrodi di 3 diversi metalli: Oro, Argento, Rame. In Figura 9 è riportato la struttura della cella a perovskite, con architettura pin, utilizzata per gli esperimenti. Le fotografie delle celle realizzate con sui diversi metalli sono riportate in Figura 9. Tra i tre elettrodi, l'oro sembra essere più resistente a solventi e sostanze chimiche. Tuttavia, l'oro depositato su vetro tende a delaminarsi o a graffiarsi facilmente. Nonostante l'oro non abbia mostrato alcuna degradazione, i dispositivi non hanno funzionato, molto probabilmente a causa di shunts che si formano all'interfaccia.

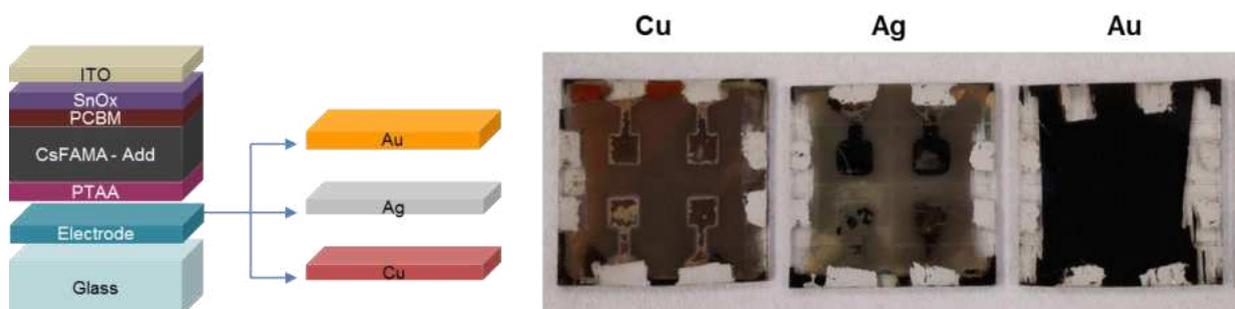


Figura 9. Celle fotovoltaiche a perovskite (architettura pin) realizzate su elettrodi metallici di Rame (Cu), Argento (Ag) e Oro (Au).

Al fine di trovare alternative percorribili come elettrodi oltre al classico substrato vetro/TCO, abbiamo sviluppato dei contatti di ITO su un substrato di poliuretano. La deposizione dell'ITO è avvenuta tramite Sputtering (170nm di ITO con una resistenza di strato $18\Omega/\text{sq}$). La deposizione è avvenuta senza rovinare la superficie e con trasmittanze simili a quelle di ITO/vetro come mostrato in Figura 10.

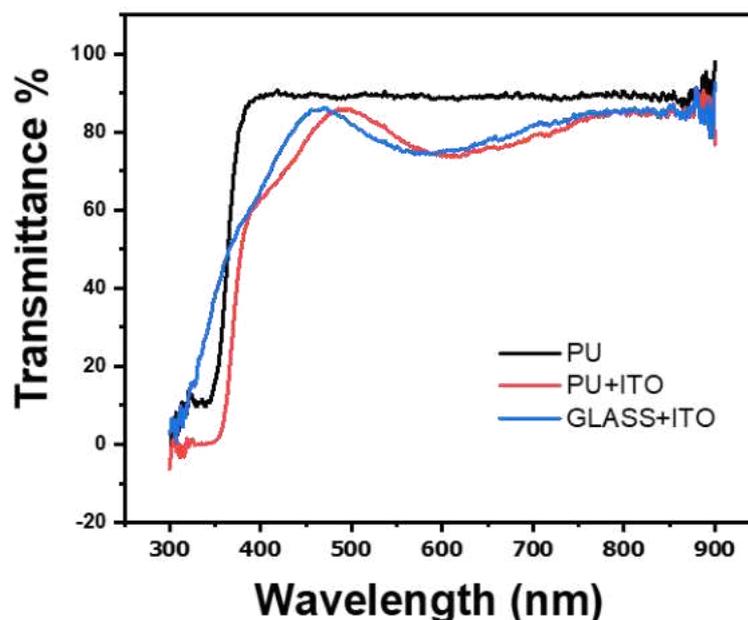


Figura 10. Misura della trasmittanza del Poliuretano, del Poliuretano/ITO e Vetro/ITO

1.2 Celle Organiche

L'attività sperimentale di seguito descritta riguarda l'avanzamento nella caratterizzazione e implementazione di nuovi materiali e relative interfacce all'interno di una cella fotovoltaica organica.

Nel dettaglio, l'attività ha riguardato lo studio e caratterizzazione di 2 differenti sistemi dedicati a scopi diversi: i) *eco-designed* nanoparticelle (NPs) di ZnO come strati interfacciali e, ii) film *free-standing* biopolimerici (opportunamente funzionalizzati) come substrati conduttivi alternativi su cui costruire dispositivi fotovoltaici e sistemi di accumulo. Di seguito, la descrizione dettagliata e i risultati ottenuti per ciascuna attività.

1.2.1 Eco-designed ZnO interfacial layers.

Questo tipo di attività ha riguardato lo studio e sviluppo di ZnO NPs processabili da soluzione da utilizzare come interstrati in celle solari organiche. ZnO è un materiale di tipo *n* largamente utilizzato in elettronica organica come interstrato o strato interfacciale. La sua funzione è quella di migliorare l'estrazione (selettiva) di cariche dallo strato attivo limitando il più possibile i processi di ricombinazione all'interfaccia. Inoltre, ZnO ha il vantaggio di essere un materiale a basso costo, non tossico e processabile da soluzione attraverso la preparazione di sospensioni contenenti cristalli con dimensioni nanometriche.

In questo contesto, sono state studiate delle NPs preparate attraverso dei metodi e processi volti a limitare l'impatto ambientale come, ad esempio, l'uso di solventi *green* oppure attraverso processi di recupero e riciclo di solventi/reagenti. Due diverse formulazioni Eco-ZnOA e Eco-ZnOB, ottenute attraverso 2 diversi processi sintetici "green", sono state studiate e confrontate con un analogo sistema di riferimento preparato convenzionalmente (Ref-ZnO). I film risultanti sono stati caratterizzati da un punto di vista ottico, morfologico e fotovoltaico.

Grazie alla ottima processabilità delle sospensioni di ZnO preparate, sono stati preparati dei film sottili (in condizioni ambiente) tramite *blade-coating*. I film risultanti sono stati depositati su substrati di vetro/ITO e hanno uno spessore di circa 50 nm.

In Figura 11 sono mostrati gli spettri di trasmissione ottica delle diverse sottostrutture (vetro/ITO/ZnO) rispetto al riferimento vetro/ITO. Come previsto, a parte una differenza nella regione del blu (da 330 nm a ~ 440 nm), la trasmittanza di tutti gli stack vetro/ITO/ZnO rimane sostanzialmente invariata rispetto al riferimento, confermando un'eccellente trasparenza dei vari sistemi. Inoltre, confrontando direttamente gli spettri di trasmissione dei sistemi basati su Eco-ZnOA, Eco-ZnOB e Ref-ZnO non si verificano cambiamenti significativi, ma piccole fluttuazioni probabilmente imputabili a qualche inhomogeneità dei substrati.

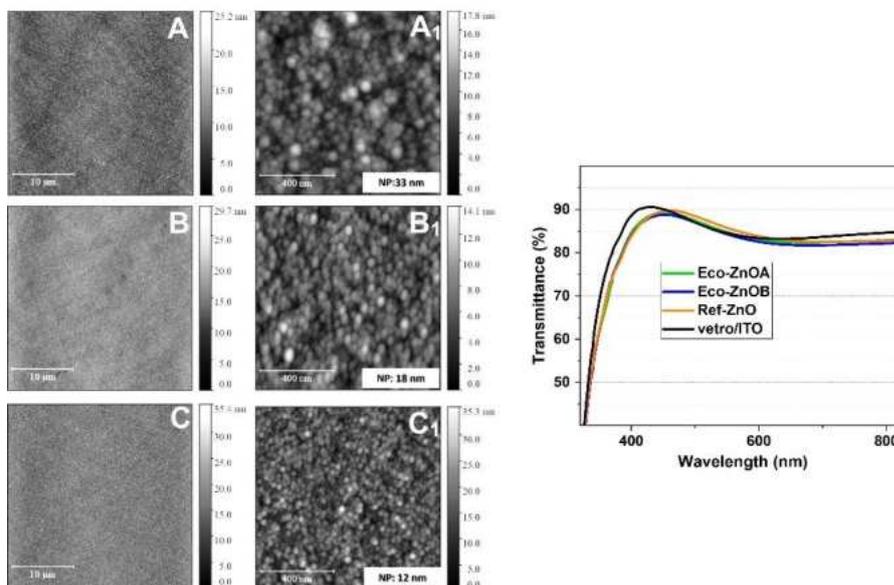


Figura 11. Spettro di trasmittanza ottico dei diversi film di ZnO depositati su vetro/ITO. Immagini AFM, $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ (A-C) e $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (A1-C1), di Eco-ZnOA (A, A1), Eco-ZnOB (B, B1) e Ref-ZnO (C, C1). I riquadri nelle figure A1-C1 indicano la stima della dimensione media delle NP.

La morfologia superficiale dei film ZnO NP è stata studiata in dettaglio mediante topografia con microscopia a forza atomica (AFM). In Figura 11 le immagini topografiche risultanti, su aree di $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ e $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, dei film di Eco-ZnOA (A, A1), Eco-ZnOB (B, B1) e Ref-ZnO (C, C1). I film mostrano una morfologia simile con film compatti, continui e omogenei anche nel dettaglio esistono piccole differenze sulla grandezza delle particelle. Nel dettaglio si è visto che i grani di Eco-ZnOA ed Eco-ZnOB hanno un diametro medio di ~ 33 e ~ 18 nm, rispettivamente, rispetto a ~ 12 nm per Ref-ZnO NP.

I film di ZnO sono stati testati in dispositivi fotovoltaici finiti mostrando ottime prestazioni, fatta eccezione per piccole fluttuazioni, a conferma del fatto che il processo sintetico pare non influenzi in modo significativo le proprietà dei sistemi risultanti. Celle solari organiche con struttura inversa, vetro/ITO/ZnO/PTB7:PC₇₁BM/MoO_x/Ag, sono state realizzate e caratterizzate. In Tabella 5 sono riportati i dati fotovoltaici ottenuti e accanto le curve J-V corrispondenti.

Sembra esistere una correlazione tra l'andamento delle prestazioni fotovoltaiche e le dimensioni delle particelle di ZnO: aumentando la dimensione diminuiscono le prestazioni.

I risultati ottenuti confermano l'efficacia delle nuove formulazioni di Eco-ZnO e dell'intero processo preparativo, in grado di ridurre significativamente l'impatto ambientale dell'intero processo. Studi dettagliati sulla quantificazione dell'impatto ambientale e sulla di validazione e ottimizzazione dei dispositivi sono tuttora in corso.

Tabella 5. Risposte fotovoltaiche delle celle organiche contenenti i diversi strati di ZnO eco-designed e del Ref-ZnO.

ZnO	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Eco-ZnOA	0.73	13.6	63	6.3
Eco-ZnOB	0.74	14.1	63	6.5
Ref-ZnO	0.73	14.0	66	6.7

1.2.2 Substrati bio-polimerici.

Oltre all'attività sopra menzionata, si è lavorato all'ottimizzazione di nuovi substrati biopolimerici sia per la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici che come potenziale materiale d'interfaccia in un sistema integrato PV/accumulo.

In primo luogo, film di alginato di Sodio (AS) funzionalizzati con ~ 8 nm di Au, sono stati impiegati e studiati per la fabbricazione di celle solari organiche (processate da soluzione) con struttura: AS/Au/ZnO/BHJ layer/MoO_x/Ag.[3].

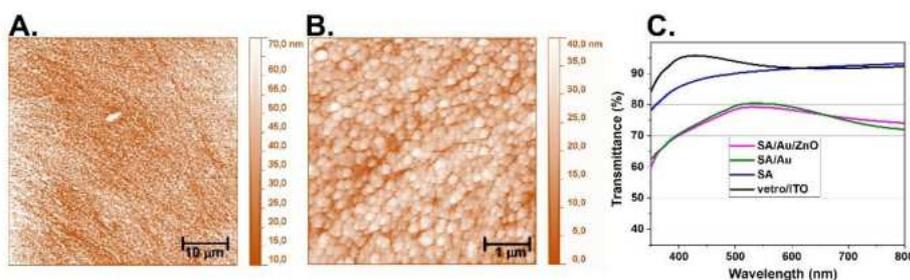


Figura 12. Immagini AFM: A) $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ e, B) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ dello strato di ZnO depositato per spin-coating su AS/Au. C) Spettri di trasmittanza delle varie sotto-strutture a confronto.

La deposizione di ZnO (per spin-coating), sopra il substrato di As/Au, ha rappresentato la maggiore criticità in quanto la qualità (elettrica e morfologica) di questo primo strato è fondamentale sia per la qualità degli strati successivi che per il buon funzionamento dell'intero dispositivo. Indagini dettagliate di natura ottica e morfologica hanno confermato la buona qualità del film di ZnO (Figura 12).

Successivamente è stato possibile depositare gli strati successivi per il completamento del dispositivo. Per validare l'efficacia dei sottostanti strati ed interfacce (AS/Au/ZnO) sono stati realizzati 3 set paralleli di dispositivi utilizzando tre diversi strati attivi con proprietà e caratteristiche differenti: P3HT:PC₆₁BM; PTB7:PC₇₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM. Dal confronto con gli analoghi sistemi di riferimento fabbricati vetro/ITO (riferimento), i dispositivi preparati su supporti biopolimerici hanno fornito ottime prestazioni con valori comparabili ai rispettivi riferimenti. La ridotta trasparenza ottica del substrato As/Au, rispetto al vetro/ITO, è la principale causa della parziale diminuzione delle prestazioni ed in particolare della J_{sc}.

In Tabella 6 e Figura 13 sono riportate le risposte fotovoltaiche e le corrispondenti curve J-V dei dispositivi realizzati.

Tabella 6. Dati fotovoltaici delle celle solari organiche fabbricate su substrati di AS/Au.

BHJ active blend	Substrate/cathode	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
P3HT:PC ₆₁ BM	SA/Au	4.1	0.58	63	1.5
	glass/ITO	7.2	0.58	63	2.7
PTB7:PC ₇₁ BM	SA/Au	11.0	0.71	66	5.2
	glass/ITO	13.0	0.75	65	6.4
PTB7-h:PC ₇₁ BM	SA/Au	13.2	0.78	65	6.8
	glass/ITO	16.4	0.78	64	8.3

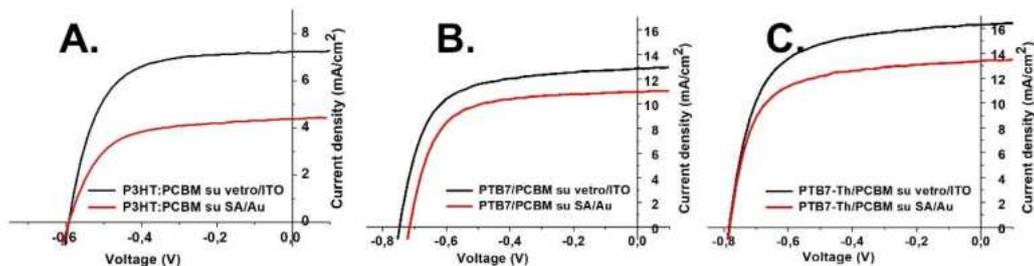


Figura 13. Curve J-V dei dispositivi riportati in Tabella 6.

Infine, oltre alla validazione dei nuovi substrati biopolimerici per la preparazione di celle solari, abbiamo testato in modo preliminare la compatibilità dei suddetti materiali di supporto (AS/Au) con un materiale elettrodoico per batterie.

Nello specifico, sono state preparate *slurry* di formulazione standard, ovvero come additivo conduttore è stato utilizzato il carbon black Super P e come legante il polivinilidene fluoruro (PVdF), comunemente usato come legante per supercapacitore e batterie, disciolto in N-metilpirrolidone (NMP). Le *slurry* sono state depositate su substrato di AS/Au. Questo test preliminare ha confermato una buona compatibilità tra la *slurry* e il substrato, aprendo così la strada ad una possibile applicazione di un film biopolimerico conduttivo (es. AS/Au) come materiale di supporto bifunzionale (o bifacciale): su cui costruire da un lato un dispositivo

fotovoltaico (processo dimostrato e già validato) e dall'altro lato un sistema di accumulo. Ulteriori studi e test di validazione sono tuttora in corso.

1.2.3 Celle solari organiche spesse.

È stato portato avanti lo studio per la fabbricazione di celle solari organiche con struttura bulk-heterojunction su un nuovo materiale donatore, il polimero PATTD [4] contenente antra-ditiofene, che ha il vantaggio di essere sintetizzabile tramite un processo meno complesso rispetto a materiali analoghi e di essere processabile da soluzioni in *ortho*-xylene: questi due fattori lo rendono un buon candidato per la futura produzione in scala industriale di questo tipo di dispositivi.

Scopo del lavoro è stato studiare celle solari aventi uno strato attivo di spessore variabile da 100 a circa 400 nm di una blenda del polimero PATTD e di un accettore non-fullerenico commerciale IT-4F in un rapporto in peso donatore:accettore (D:A) pari a 1:1 e aventi una struttura inversa: vetro/ITO/ZnO/blenda/MoO_x/Ag. Per questo tipo di celle solari danno le migliori prestazioni con spessori intorno ai 100 nm, ma per la produzione tramite processo di stampa sono richiesti spessori superiori ai 200 nm per avere dispositivi più robusti e riproducibili. Per questo il nostro studio si è concentrato sulla comprensione dei fenomeni che limitano solitamente le efficienze nelle celle spesse, utilizzando una combinazione di tecniche di indagine quali la dipendenza con la luce della corrente di cortocircuito (J_{sc}) e della tensione a circuito aperto (V_{oc}), il comportamento della fotocorrente in polarizzazione inversa e la spettroscopia di impedenza.

Le blende sono state tutte depositate tramite spin-coating da soluzioni di *ortho*-xylene (OXY) con lo 0,5% in volume di 1,8-di-iodioottano (DIO) come additivo, noto da letteratura per essere in grado di modificare la morfologia D:A e quindi agire favorevolmente sul trasporto e l'estrazione della carica nello strato attivo. La preparazione e caratterizzazione dei dispositivi è stata fatta in un glove-box con Argon. Nella Tabella 7 sono riportati i parametri fotovoltaici e quelli estratti dalle misure estese ricavati dall'analisi dei dispositivi che hanno dato i migliori risultati.

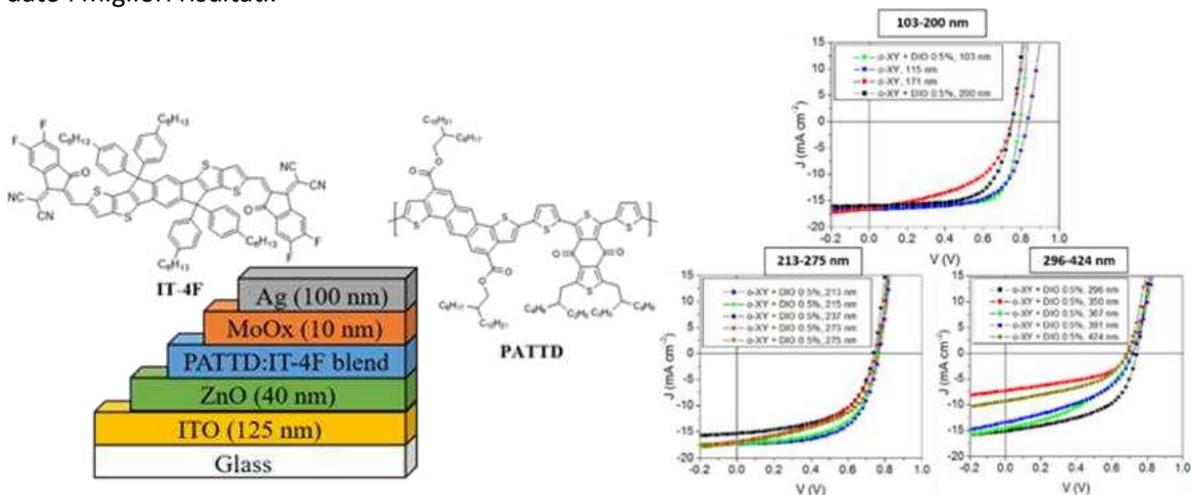


Figura 14. Materiali e struttura delle celle solari organiche (sinistra) e curve J-V delle celle più efficienti a vari spessori (destra)

Come riportato in letteratura le efficienze delle celle solari PATTD:IT-4F diminuiscono all'aumentare dello spessore dello strato attivo: si passa da un'efficienza massima di 9,62% a 103 nm fino ad un valore quasi dimezzato a 367 nm. Altro parametro che diminuisce sensibilmente è il fill factor (FF). Per comprendere meglio che tipo di meccanismi che causano perdite in queste celle solari (processi di ricombinazione e intrappolamento di carica e sulla formazione di carica spaziale) si è proseguito lo studio in modo esteso con misure al variare dell'intensità luminosa incidente sui dispositivi.

In particolare, dagli andamenti di J_{sc} e V_{oc} si ricavano rispettivamente i due parametri a e b che indicano il primo la presenza non trascurabile di processi di ricombinazione, visto il valore che si scosta progressivamente da 1 all'aumentare dello spessore, mentre b sembra indicare che l'intrappolamento di carica non sembra essere così significativo anche a 400 nm, dato che i valori non si discostano molto dal

voltaggio termico a temperatura ambiente kT/q pari a 26 mV. Occorrerà verificare questo tramite le misure di mobilità di lacune ed elettroni nelle blende per comprendere se i fenomeni di intrappolamento osservati possano essere attribuiti a uno sbilanciamento di carica nelle due fasi donatrice ed accettrice.

Tabella 7. Parametri fotovoltaici delle celle solari PATTD:IT-4F a 100 mW cm^{-2} : sono riportati i valori migliori ottenuti e tra parentesi la media su 4-8 campioni del medesimo spessore. Parametri ottenuti dalle analisi al variare dell'intensità luminosa sui medesimi campioni.

PATTD:IT-4F / D:A=1:1 / solvente = OXY + 0.5% vol. DIO											
Spessore (nm)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	a	b (mV)	b'	t (ms)	G_{sc} (%)	G_{MPP} (%)	
103	15.00 (16.00)	0.80 (0.79)	0.75 (0.75)	9.08 (9.62)	0.94	32	1.59	2.79	95	89	
213	17.70 (18.30)	0.77 (0.78)	0.61 (0.60)	8.33 (8.54)	0.89	29	1.50	6.53	97	77	
275	15.90 (17.20)	0.75 (0.76)	0.50 (0.52)	5.99 (6.83)	0.88	32	1.45	5.79	89	61	
367	14.00 (14.70)	0.72 (0.72)	0.41 (0.41)	4.16 (4.35)	0.80	29	1.45	8.79	65	42	
Parametri fotovoltaici					Dipendenza dalla luce di J_{sc} e V_{oc}		spettroscopia di impedenza		Analisi fotocorrente in polarizzazione inversa		

L'analisi delle fotocorrenti in polarizzazioni inversa al variare dell'intensità luminosa permette di stimare le perdite delle celle solari in particolare nelle reali condizioni operative, in quanto si può determinare il tasso di generazione delle cariche al punto di massima potenza della cella (G_{MPP}) e in condizioni di corto circuito (G_{sc}). Le perdite aumentano all'aumentare dello spessore dello strato attivo e infatti entrambi i parametri calano sensibilmente sopra i 100 nm. In sintesi, questa analisi indica che sono i problemi di trasporto di carica a limitare principalmente le prestazioni delle celle solari PATTD:IT-4F più spesse.

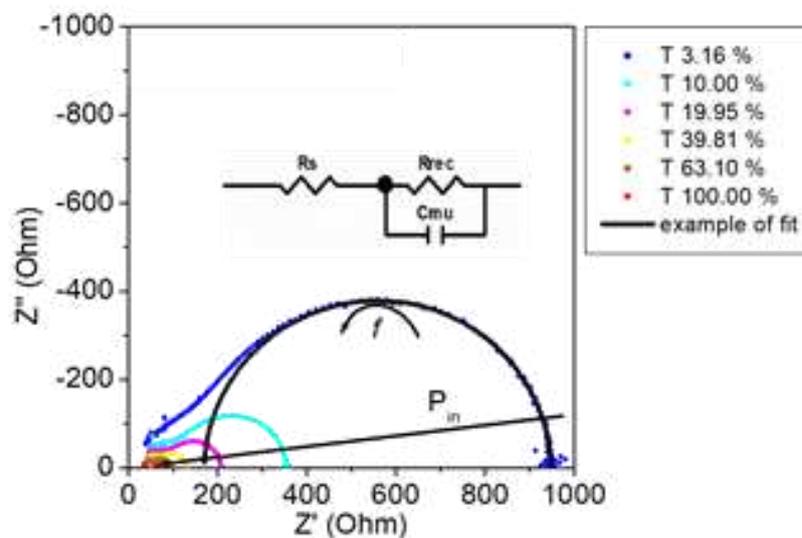


Figura 15. Diagrammi di Nyquist per una delle celle solari PATTD:IT-4F al variare dell'intensità luminosa tramite filtri, di cui è riportata la trasmittanza. Schema del circuito equivalente usato per i calcoli.

Gli spettri di impedenza sulle celle solari PATTD:IT-4F ottenuti variando la potenza della luce incidente consentono di calcolare il tempo di vita dei portatori di carica (τ) dal fit dei grafici Nyquist con un opportuno circuito equivalente. Un esempio con il relativo circuito utilizzato è in Figura 15. Le misure sono state eseguite in condizioni di circuito aperto, sovrapponendo una polarizzazione continua pari a V_{oc} alla modulazione della tensione armonica, in modo che la fotocorrente fosse eliminata dal flusso di ricombinazione. Queste misure indicano un valore di τ sorprendentemente in aumento con lo spessore delle celle e in contrasto apparente col calo delle prestazioni osservato. Per questo si è approfondita l'analisi andando ad osservare l'andamento della resistenza di ricombinazione con la tensione di circuito aperto, che permette di ricavare il parametro τ' indicativo dell'ordine dei processi di ricombinazione di carica (1 = monomolecolare; 2 = bimolecolare). I valori estratti indicano la presenza di entrambi i tipi di ricombinazione, ma osservando la diminuzione di τ' andando verso i 400 nm, questo suggerisce che ci può essere un intrappolamento della carica dovuto alla formazione di domini isolati tra donatore e accettore all'aumentare dello spessore della blenda. Questo verrà confermato dalle misure di mobilità.

Abbiamo inoltre verificato la stabilità nel tempo per tutti i dispositivi preparati, parametro molto importante per lo scale-up, misurandoli ad intervalli regolari e conservandoli in glove-box per tutto il periodo. La durata del test non è stata uniforme per tutti i campioni: si nota per i campioni a 100 nm una diminuzione in particolare della V_{oc} e del FF, che è stata già osservata in letteratura anche per polimeri con alta polidispersità come il PATTD. Colpisce invece un aumento inatteso delle prestazioni particolare per i campioni molto spessi, ma anche a 200 o 300 nm le prestazioni sono comunque più stabili rispetto ai dispositivi sottili.

Questo interessante aspetto dovrà essere valutato ulteriormente ottimizzando la preparazione di celle spesse di questa blenda.

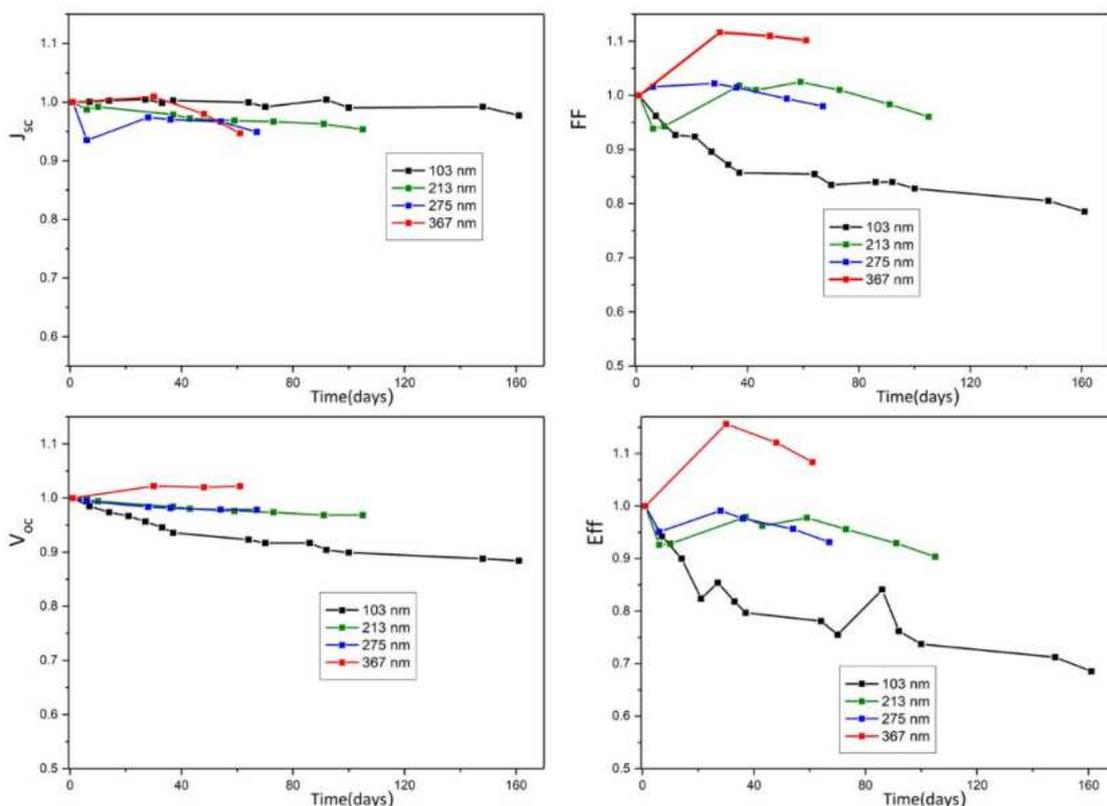


Figura 16. Variazione nel tempo normalizzate per i quattro parametri fotovoltaici (J_{sc} , FF, V_{oc} , Eff) per le celle solari PATTD:IT-4F preparate in questo studio.

1.3 Sistema di accumulo

Come sostenuto nelle conclusioni della relazione finale della LA4.13, gli MXeni Nb_2CT_z e $Ti_2C_{0.5}N_{0.5}T_z$ caratterizzati nel corso del precedente anno sono stati studiati come materiali elettrodi in batterie a ioni litio e a ioni zinco.

A tale scopo sono state preparate membrane utilizzando portacorrente di rame e di alluminio per l'utilizzo, rispettivamente, come anodi e catodi in batterie Li-ione. Inoltre, sono state prodotte membrane su portacorrente in acciaio inossidabile per l'utilizzo in batterie Zn-ione con elettrolita acquoso.

Le membrane sono state realizzate utilizzando le polveri di Nb_2CT_z o $Ti_2C_{0.5}N_{0.5}T_z$ come materiale attivo, carbon black C65 come conduttore elettronico e poly(vinylidenedifluoride) PVDF come legante polimerico (binder) in rapporto ponderale 7:2:1. Sospensioni liquide sono state ottenute utilizzando N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) come solvente per il binder ed omogeneizzate tramite trattamento con mulino a palle. Tali sospensioni sono poi state depositate e distribuite omogeneamente sulla superficie del portacorrente mediante tecnica *doctor blade*. Successivamente le membrane sono state essiccate in forno a 60°C per poi ricavare da esse dischi di 12mm di diametro tramite apposito punzonatore. I dischi così ottenuti sono stati scrupolosamente essiccati in forno da vuoto ($P=1 \cdot 10^{-3}$ mbar) a 110°C per 12 ore e successivamente pesati in camera secca (dew point -70°C). Gli elettrodi con portacorrente in Cu e Al, da utilizzare per batterie a ioni litio, sono stati ulteriormente essiccati in forno da vuoto per ulteriori 4 ore e poi trasferiti in glove box con atmosfera controllata (O_2 e $H_2O < 1$ ppm) di Ar.

1.3.1 Nb_2CT_z e delle membrane a base di $Ti_2C_{0.5}N_{0.5}T_z$

Utilizzo come anodi in batterie a ioni litio

Le membrane elettrodiche dei due MXeni con portacorrente in rame sono state caratterizzate utilizzando celle a T a 3 elettrodi in configurazione a "semicella" (half-cell), nelle quali cioè la membrana svolge il ruolo di elettrodo di lavoro (working electrode, WE), mentre litio metallico viene utilizzato sia come controelettrodo (counter electrode, CE) che come elettrodo di riferimento (reference electrode, RE).

L'assemblaggio delle celle è stato effettuato in glove box dopo aver attentamente lavato ed essiccato in forno tutti i componenti delle celle a T, utilizzando separatori in fibra di vetro Whatman GF/D imbevuti con 120 μ L dell'elettrolita *battery grade* LP30 (soluzione 1 M di LiPF₆ in etilencarbonato /dimetilcarbonato (EC/DMC) 1:1 in peso) interposti fra gli elettrodi.

Dopo essere state chiuse ermeticamente, le celle sono state portate al di fuori della glovebox per la loro caratterizzazione elettrochimica, effettuata mediante ciclazione galvanostatica a differenti densità di corrente. In particolare, è stata adottata una procedura standard di ciclazione che prevede serie di 5 cicli di scarica-carica a densità di corrente decrescenti da 600 a 20 mA per grammo di materiale attivo fra i limiti di tensione, misurata fra WE e RE, pari a 0,01 V e 3,00 V vs. Li⁰/Li⁺ per scarica e carica, rispettivamente. Successivamente, le celle sono state ciclizzate fino ad un totale di 300 cicli utilizzando una densità di corrente intermedia pari a 200 mA g⁻¹.

Durante la scarica della cella si induce la riduzione dell'MXene, con conseguente intercalazione di ioni litio nella struttura a layer per bilanciarne la carica. Il processo inverso si ottiene durante la carica: il materiale attivo viene ossidato e gli ioni litio deintercalati.

I risultati, riportati nelle Figure 17 e 18, mostrano in entrambi i casi un ampio range di tensione dell'anodo durante il ciclo di scarica-carica, caratteristica tipica degli MXeni. Nel particolare, le membrane anodiche a base di Nb_2CT_z mostrano una più elevata capacità specifica, pari a circa 250 mAh g⁻¹ al 300° ciclo, rispetto a quella relativa a $Ti_2C_{0.5}N_{0.5}T_z$, pari a circa 230 mAh g⁻¹. D'altra parte, migliori prestazioni in termini cinetici sono fornite dalla membrana a base di $Ti_2C_{0.5}N_{0.5}T_z$, come testimoniato dalla minore variazione di capacità specifica in funzione della densità di corrente. È interessante notare come la capacità specifica tenda a crescere in entrambi i casi in funzione del numero di cicli, come si evince dalla slope positiva osservata dalle curve nei pannelli, pur mantenendo un'efficienza coulombica prossima al 100%. Ciò è probabilmente dovuto

al progressivo aumento di superficie attiva dell'MXene col numero di cicli dovuto all'aumento dello spazio fra gli strati del materiale causato dall'intercalazione degli ioni litio durante la fase di scarica.

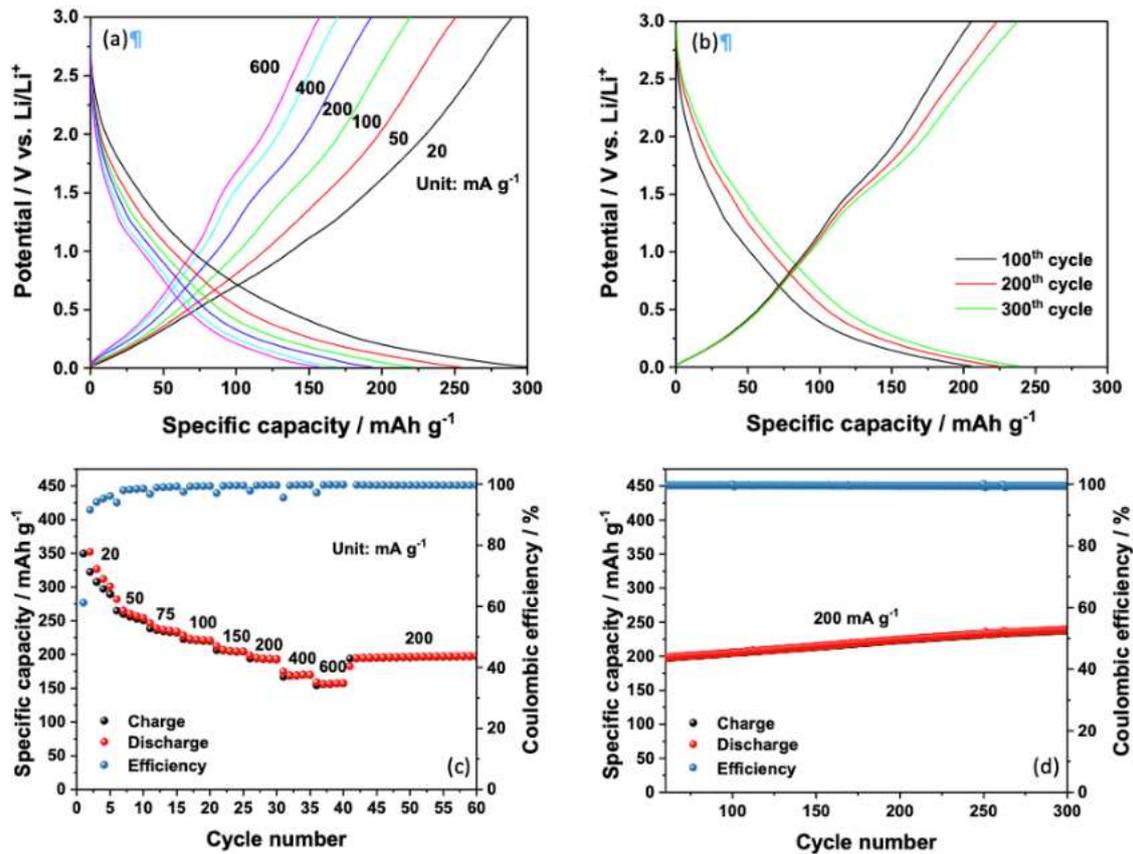


Figura 17. Prestazioni elettrochimiche delle membrane anodiche a base di Nb₂CT₂ per batterie a ioni litio. Profili di scarica-carica in funzione della densità di corrente (a) e del numero del numero di cicli (b); capacità specifica ed efficienza coulombica registrate nei primi 60 cicli al variare della densità di corrente (c) e dal 40° al 300° ciclo a densità di corrente costante (d).

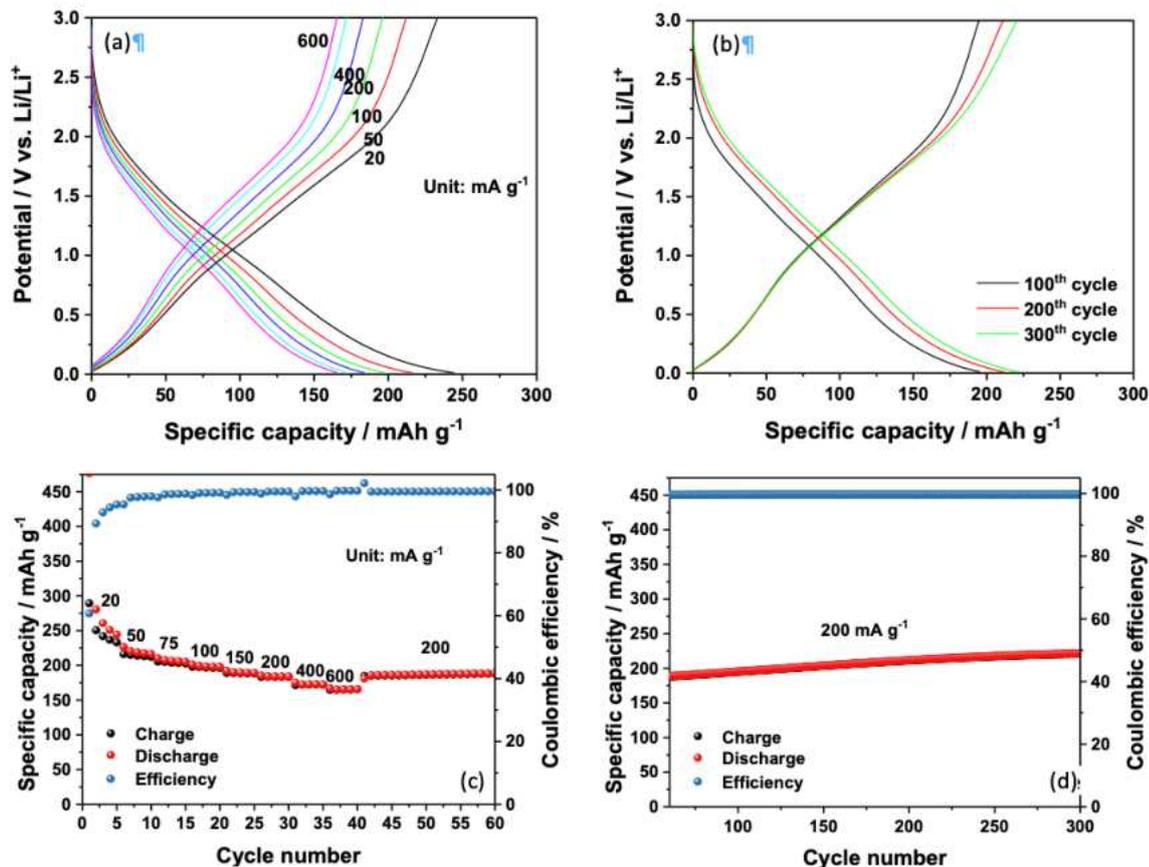


Figura 18.- Prestazioni elettrochimiche delle membrane anodiche a base di $Ti_2Co_{0.5}No_{0.5}Tz$ per batterie a ioni litio. Profili di scarica-carica in funzione della densità di corrente (a) e del numero del numero di cicli (b); capacità specifica ed efficienza coulombica registrate nei primi 60 cicli al variare della densità di corrente (c) e dal 40° al 300° ciclo a densità di corrente costante (d).

Utilizzo come catodi in batterie a ioni litio

Successivamente le membrane elettrodiche dei due MXeni con portacorrente di alluminio sono state testate come membrane catodiche, utilizzando lo stesso tipo di cella ed elettrolita. In questo caso si impone per prima la carica alla cella, aumentandone la differenza di potenziale. In tale modo si induce l'ossidazione del materiale attivo e, non essendo presenti nel materiale ioni che possano deintercalare, come avviene nei tipici catodi per batteria a ioni litio, per bilanciare la carica è necessario che possano intercalare anioni dalla soluzione elettrolitica (in questo caso specifico, ioni PF_6^-). La procedura utilizzata prevedeva la carica della cella a bassa densità di corrente ($25\ mA\ g^{-1}$) con limite di tensione di carica pari a $4,0\ V$ vs. Li^0/Li^+ , aumentato progressivamente ogni 5 cicli di $0,1\ V$, e limite di scarica fissato alla tensione iniziale di circuito aperto (OCV), pari a circa $3,3\ V$ vs. Li^0/Li^+ .

I risultati per le membrane a base dei due MXeni, riportati nella Figura 19, risultano però del tutto insoddisfacenti: il processo di carica è praticamente assente per tensioni di cella fino a $4.1\ V$ vs. Li^0/Li^+ e largamente irreversibile per tensioni uguali o maggiori di $4.2\ V$ vs. Li^0/Li^+ , testimoniando la presenza di reazioni di decomposizione a carico dell'elettrolita e/o del materiale attivo.

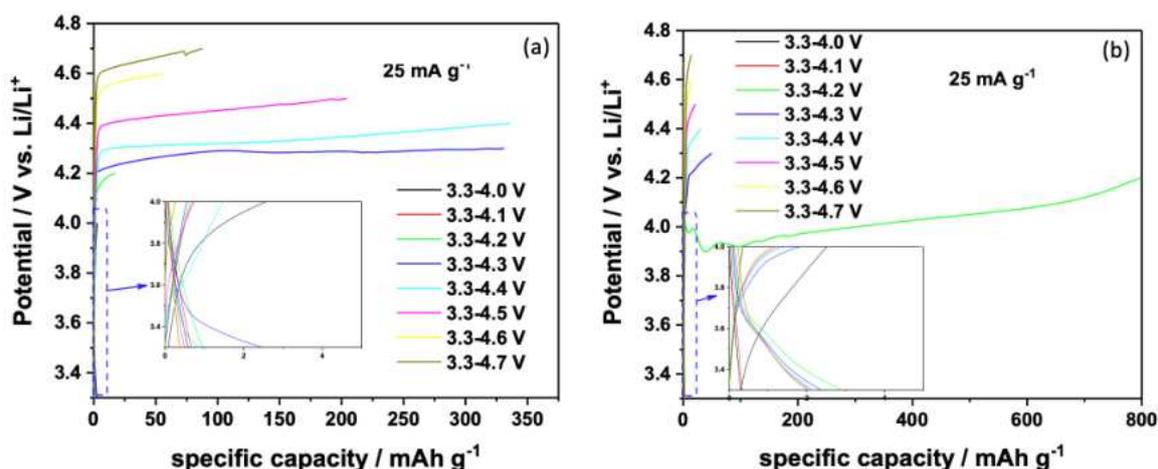


Figura 19. Prestazioni elettrochimiche delle membrane catodiche a base di Nb_2CT_z (a) e di $Ti_2Co_{0.5}No_{0.5}T_z$ (b) per batterie a ioni litio. Profili di carica-scarica galvanostatica ($I = 25 \text{ mA g}^{-1}$) in funzione del limite di tensione di carica, fissando il limite di tensione di scarica a $3,3 \text{ V vs. Li}^0/\text{Li}^+$.

Utilizzo come anodi in batterie a ioni zinco

Per ultimo, sono stati eseguiti test elettrochimici utilizzando le membrane elettrodeiche a base dei due MXeni realizzate su portacorrente in acciaio inossidabile per l'utilizzo in batterie Zn-ione con elettrolita acquoso. In particolare, è stato usato come elettrolita una soluzione acquosa 3M di triflato (trifluorometansolfonato) di zinco, $(CF_3SO_3)_2Zn$. Come in precedenza, è stato utilizzato il medesimo tipo di celle a T e separatore in fibra di vetro, utilizzando fogli di Zn metallico come CE e RE.

In questo caso la caratterizzazione elettrochimica è stata eseguita mediante cicli di scarica-carica a bassa densità di corrente (20 mA g^{-1}) imponendo $0,01 \text{ V vs. Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$ come limite di scarica ed aumentando progressivamente ogni 5 cicli il limite di carica da $0,8 \text{ V}$ (valore di OCV) a $1,5 \text{ V vs. Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$ con step di $0,1 \text{ V}$.

In Figura 20 sono riportati i risultati dei test di ciclazione, che mostrano in entrambi i casi basse capacità specifiche e, soprattutto, bassi valori di efficienza coulombica (si noti la rilevante differenza fra la capacità specifica in carica e in scarica), evidenza di processi irreversibili in atto. Per valori maggiori del limite di tensione di carica, l'efficienza coulombica aumenta approssimandosi al 100%, ma la capacità specifica cala a valori molto bassi, prossimi a 20 mAh g^{-1} .

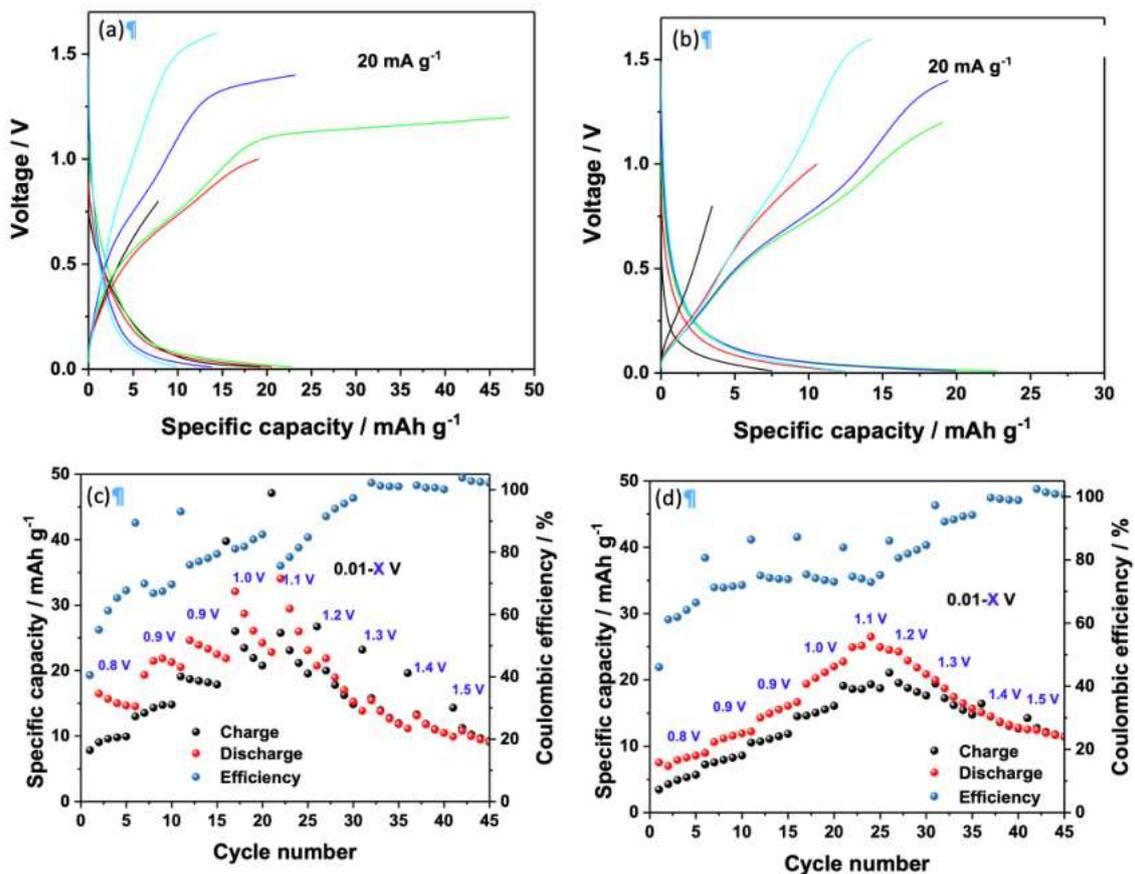


Figura 20. Prestazioni elettrochimiche delle membrane anodiche a base di Nb₂CT_z (a,c) e di Ti₂Co_{0.5}No_{0.5}T_z (b,d) per batterie a ioni zinco. Profili di scarica-carica galvanostatica ($I = 20 \text{ mA g}^{-1}$) in funzione del limite di tensione di carica, fissando il limite di tensione di scarica a 0,01 V vs. Zn⁰/Zn²⁺; capacità specifica ed efficienza coulombica registrate nei primi 45 cicli al variare del limite di tensione di carica.

I test effettuati hanno mostrato interessanti proprietà elettrochimiche per entrambi gli MXeni investigati nel loro utilizzo come materiali anodici per batterie a ioni litio. A fronte di buone proprietà di ciclazione, con capacità specifiche comprese fra circa 200 e 250 mAh g⁻¹, le curve di scarica mostrano però una non ideale ampia variazione di tensione.

Viceversa, l'utilizzo dei due MXeni come materiali attivi catodici per batterie a ioni litio o come materiali anodici in batterie acquose a ioni zinco non ha mostrato risultati soddisfacenti.

Va comunque sottolineato come tali risultati negativi debbano essere considerati preliminari. Infatti, diversi fattori possono essere ancora variati per migliorare le proprietà dei composti proposti:

- diverse condizioni di sintesi possono fornire MXeni con diversi gruppi di terminazione T, che influiscono fortemente sulle loro proprietà.
- l'apparente difficoltà ad ospitare ioni diversi dallo ione litio può essere mitigata utilizzando metodi di esfoliazione per produrre campioni di mono- o few-layer MXeni oppure introducendo molecole nella struttura per aumentare la distanza interlayer ("pillaring"). Tali procedure potrebbero anche aumentare la superficie esposta all'elettrolita e, di conseguenza, la loro capacità specifica.

In generale, data la grande varietà di possibili combinazioni nella loro composizione, MXeni di diverse formule e strutture cristalline che mostrino migliori caratteristiche elettrochimiche possono essere ancora concepiti e sintetizzati per il loro utilizzo in batterie a ioni mono- e multi-valenti.

1.3.2 Selezione del sistema di accumulo accoppiato a fotovoltaico

Il sistema di accumulo deve possedere specifiche caratteristiche affinché possa essere accoppiato al sistema fotovoltaico. In particolare, affinché il dispositivo possa essere caricato è necessario che la tensione erogata dal sistema fotovoltaico sia vicina alla sua tensione di carica. Considerando che le celle a perovskiti ad alta band gap sono caratterizzate da valori di band gap di circa 1,8-2,0 V e da valori di V_{MP} (tensione erogata alla massima potenza) pari a circa 1,6-1,4V. L'utilizzo di batterie a ioni litio (LIBs) prevederebbe l'utilizzo di moduli con più celle fotovoltaiche in serie affinché queste possano fornire la tensione necessaria per la carica del dispositivo di accumulo. Per questo motivo, ed anche considerando gli intrinseci problemi di costo (necessità di utilizzo di camere secche o glove box per l'assemblaggio), sostenibilità (utilizzo di materiali critical raw materials (CRMs) quali Li, Ni, Co, Mn e grafite naturale) e di sicurezza (infiammabilità dei solventi organici, esplosività) si è deciso di focalizzare l'attenzione sulle batterie a ioni zinco con elettrolita acquoso (AZIBs).

Questo tipo di batterie ricaricabili stanno attraendo un grande interesse a causa delle loro interessanti proprietà elettrochimiche le quali, sebbene non comparabili con quelle delle LIBs, mostrano importanti caratteristiche, in special modo considerando la possibilità di utilizzare elettroliti acquosi e di evitare l'utilizzo di CRMs.

Una tipica AZIB è costituita da Zn metallico come anodo, un elettrolita acquoso di un sale di zinco ed un catodo il cui materiale attivo è tipicamente un ossido di uno o più metalli di transizione che, analogamente a quelli delle LIBs, può intercalare/deintercalare ioni zinco a fronte della sua riduzione/ossidazione. Il basso potenziale redox dello zinco (-0,76 vs. SHE) consente di ottenere dispositivi con tensioni di cella variabili da circa 0,8 a 1,4V a seconda del materiale catodico scelto. Nonostante tali tensioni di cella, si ottengono significativi valori di densità di energia teorica dell'ordine dei 200-300 Whkg⁻¹, date le elevate capacità specifiche degli elettrodi, ed elevate vite di ciclo. Tali caratteristiche sono molto interessanti, in particolar modo se si considera l'utilizzo di elettroliti acquosi ed elettrodi privi di CRMs.

La principale problematica di questo tipo di batterie riguarda la formazioni di dendriti a seguito della ripetuta dissoluzione e deposizione di zinco all'anodo che, analogamente alle batterie al litio, può portare al corto circuito del dispositivo. Per questo motivo è importante eseguire uno screening degli elettroliti da utilizzare e verificare la stabilità dell'interfaccia anodo/elettrolita.

1.3.3 Analisi degli elettroliti per sistema di accumulo accoppiato a fotovoltaico

Diverse formulazioni di elettroliti acquosi sono state testate per il loro utilizzo in batterie AZIBs. Come sali di zinco sono stati considerati il solfato di zinco $ZnSO_4$ ed il trifluorometansolfonato (triflato) di zinco $Zn(CF_3SO_3)_2$, disciolti in acqua deionizzata ultrapura in concentrazione 2M.

Per la loro caratterizzazione sono state utilizzate celle a T di tipo Swagelok utilizzando zinco come elettrodo di lavoro, un separatore in fibra di vetro imbevuto dell'elettrolita in esame ed un contro elettrodo di zinco (cella simmetrica Zn | Zn) o di acciaio inossidabile AISI 316 (cella asimmetrica Zn | SS), a seconda del tipo di misura effettuata.

Le seguenti tecniche elettrochimiche sono state utilizzate per la loro caratterizzazione:

- Voltammetria ciclica (CV) con cella asimmetrica Zn | SS, per lo studio iniziale del processo di plating-stripping (deposizione-dissoluzione) dello zinco e per lo studio della finestra di stabilità elettrochimica dell'elettrolita.
- Ciclazione galvanostatiche (GC) con cella simmetrica Zn | Zn, per lo studio prolungato nel tempo del processo di plating-stripping (deposizione-dissoluzione) dello zinco.
- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

Per lo studio delle prime fasi del processo di deposizione-dissoluzione (plating-stripping) di zinco e per la determinazione della finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti sono state effettuate voltammetrie cicliche consistenti in 5 cicli di plating-stripping di zinco, seguiti da una sweep anodica fino a decomposizione elettrolitica. I risultati, riportati nella Figura 21, mostrano chiaramente una maggiore carica cicлата utilizzando triflato al posto di solfato di zinco. Inoltre, in entrambi i casi si nota un chiaro aumento della carica cicлата, da ascrivere all'aumento dell'area superficiale elettrodica effettiva causato dalla nota deposizione di natura dendritica dello zinco.

Per quanto riguarda la stabilità anodica, entrambi gli elettroliti mostrano una buona finestra di stabilità che eccede i 2V vs. Zn^{2+}/Zn^0 , con un limite di stabilità anodica leggermente maggiore per il triflato rispetto al solfato.

L'efficienza del processo di plating-stripping è stata poi esaminata mediante ciclazione galvanostatica prolungata imponendo una corrente pari a $\pm 0,5$ mA (densità di corrente: $\pm 0,44$ mAcm⁻²) per 1h in scarica (plating) ed 1h in carica (stripping). I risultati mostrano in entrambi i casi il ben noto problema della crescita dendritica del deposito di zinco che provoca il corto circuito del dispositivo. Come già noto in letteratura, l'utilizzo di triflato al posto del solfato garantisce una minore polarizzazione (tensioni di cella più basse a parità di corrente) ed una maggiore efficienza del processo di plating-stripping.

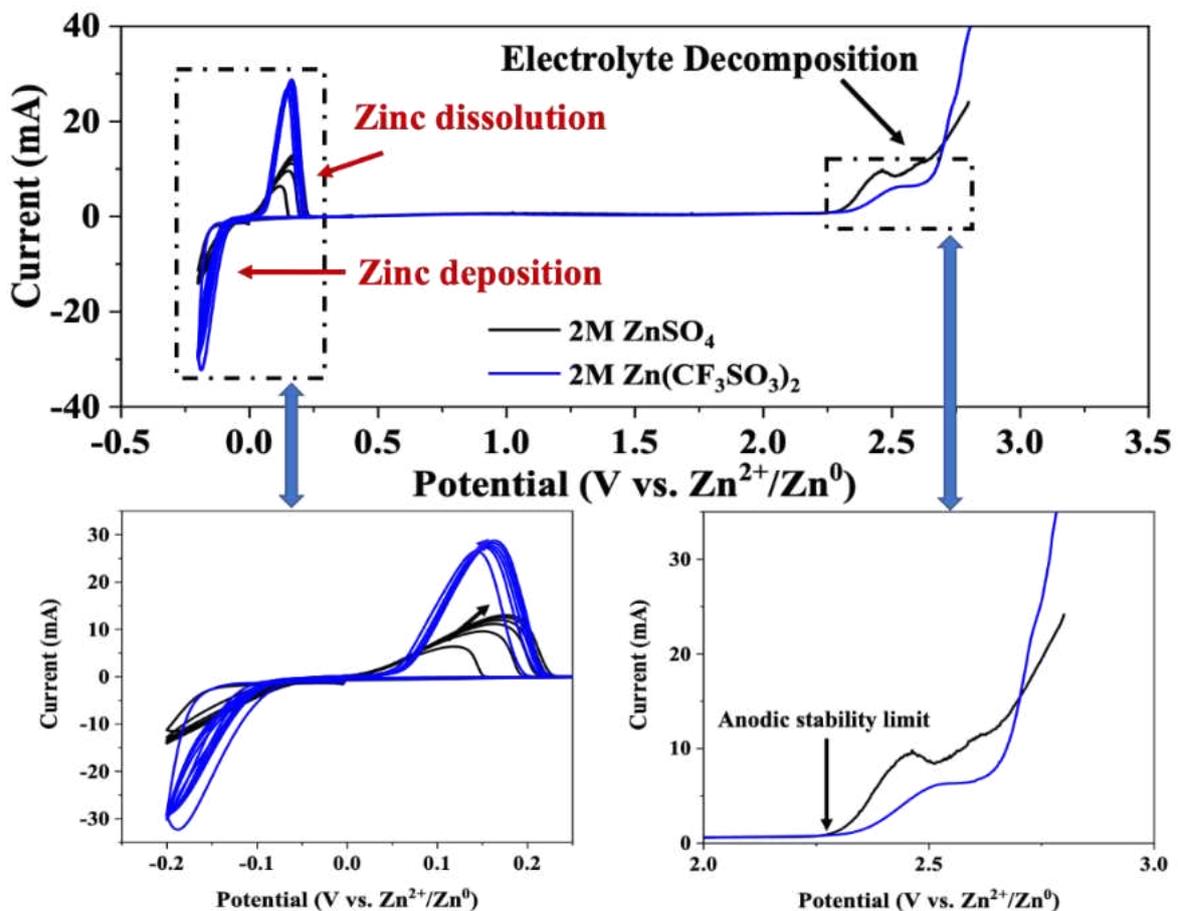


Figura 21. Voltammetrie cicliche eseguite su celle asimmetriche $Zn||SS$ utilizzando come elettrolita $2M ZnSO_4$ e $2M Zn(CF_3SO_3)_2$, consistenti in 5 cicli di deposizione-dissoluzione (plating-stripping) di zinco, seguiti da una scansione anodica della tensione di cella per la determinazione della finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti. Velocità di scansione: 5 mV/s.

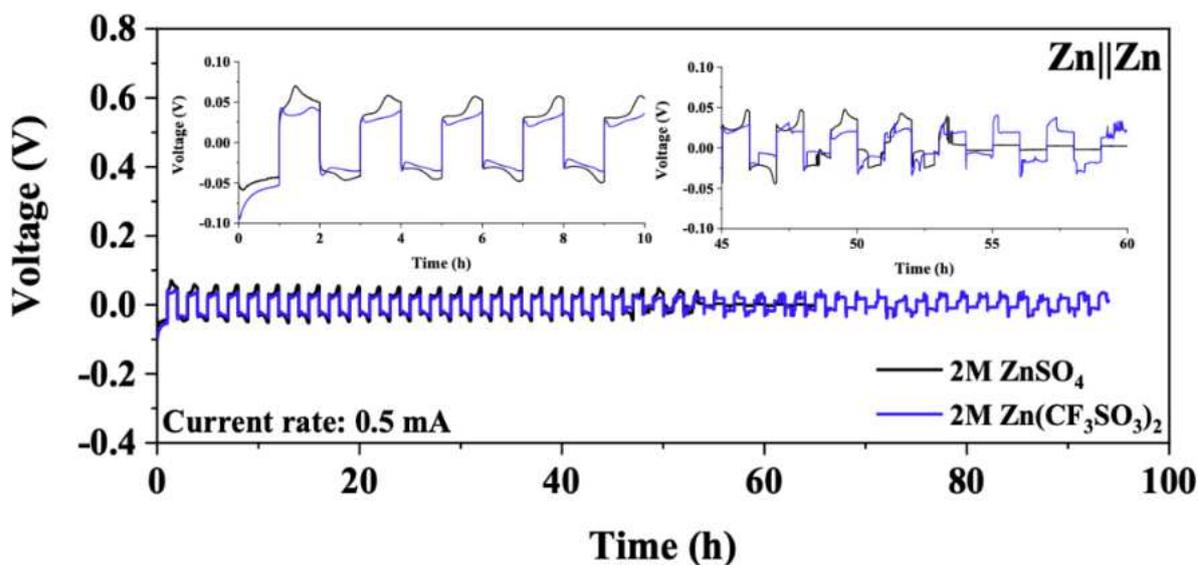


Figura 22. Ciclazioni galvanostatiche di lungo termine del processo di plating-stripping su cella simmetrica Zn||Zn utilizzando come elettrolita 2M ZnSO₄ e 2M Zn(CF₃SO₃)₂. Tempo in carica e scarica: 1h; corrente: ±0,5 mA; densità di corrente: ±0,44 mAcm⁻².

È stata infine verificata la possibilità di ottenere elettroliti gelificati mediante l'approccio delle reti polimeriche interpenetranti (IPN), utilizzando polisaccaridi gelificanti naturali ed economici quali gomma arabica (GA) e alginato di sodio (A) aggiunti alla soluzione elettrolitica di ZnSO₄ 2M.

In Figura 23 è riportato il confronto fra ZnSO₄ 2M prima e dopo l'aggiunta di 3% in peso di GA e di 3% in peso A. I risultati di voltammetria ciclica mostrano una sensibile diminuzione della carica ciclata, come testimoniato dalla netta diminuzione dell'area sia del picco catodico (plating) che anodico (stripping), ed un leggero aumento del limite di stabilità anodica. Queste evidenze sono da ascrivere alla presenza del polimero che, pur essendo stabile nel range di tensione investigato, passiva parzialmente l'elettrodo diminuendo la corrente di deposizione e dissoluzione dello zinco. L'ulteriore aggiunta di 3% in peso di A risulta in un sensibile miglioramento sia della carica ciclata che del limite di stabilità anodica dell'elettrolita, probabilmente a causa del fatto che si crea una IPN fra i due polimeri con ridotta interazione fra le catene polimeriche.

Questa ipotesi è confermata anche del plot di Nyquist riportato nella Figura 24, che mostra una ridotta impedenza del campione con GA e A rispetto a quello con solo GA, in accordo con i risultati di CV.

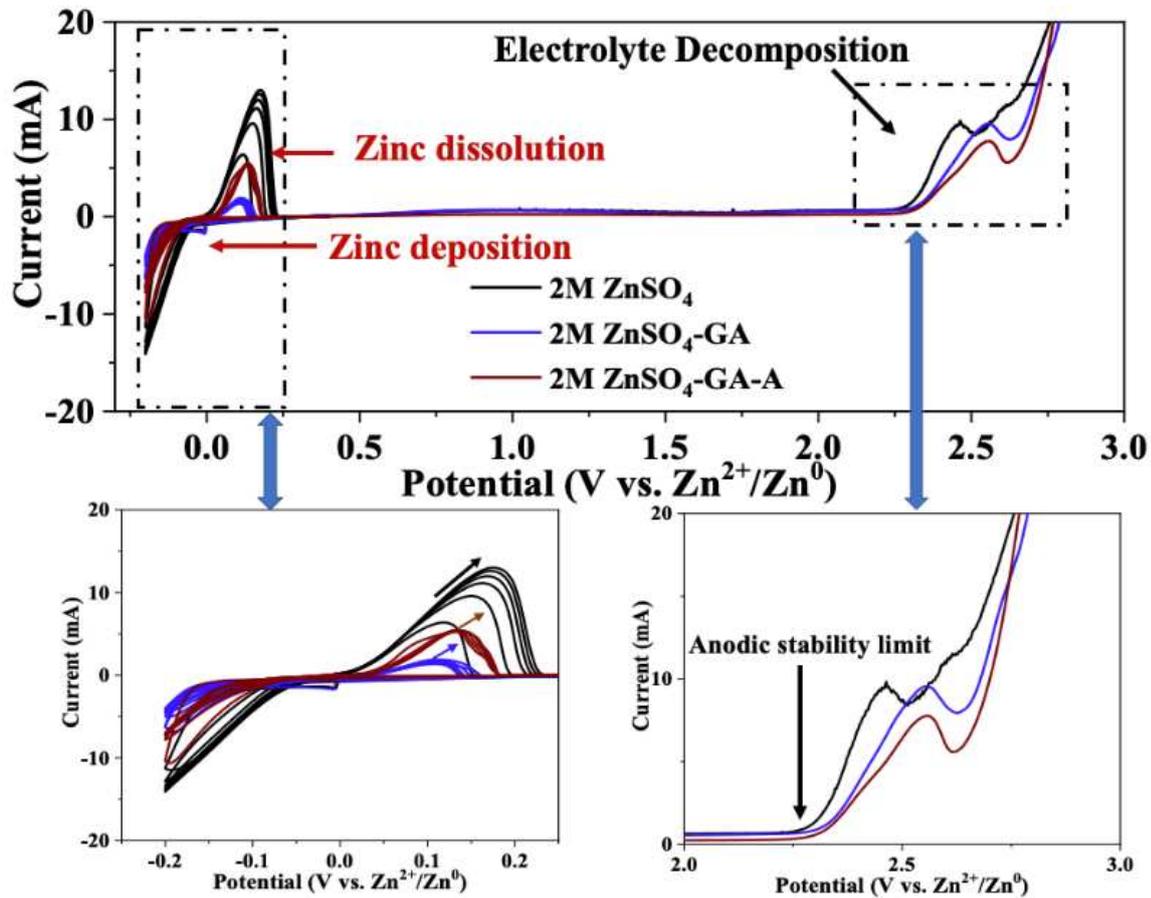


Figura 23. Voltammetrie cicliche eseguite su celle asimmetriche Zn|SS utilizzando come elettrolita 2M $ZnSO_4$, 2M $ZnSO_4$ + 3%wt. GA e 2M $ZnSO_4$ + 3%wt. GA + 3%wt A, consistenti in 5 cicli di deposizione-dissoluzione (plating-stripping) di zinco, seguiti da una scansione anodica della tensione di cella per la determinazione della finestra di stabilit  elettrochimica degli elettroliti. Velocit  di scansione: 5 mVs^{-1} .

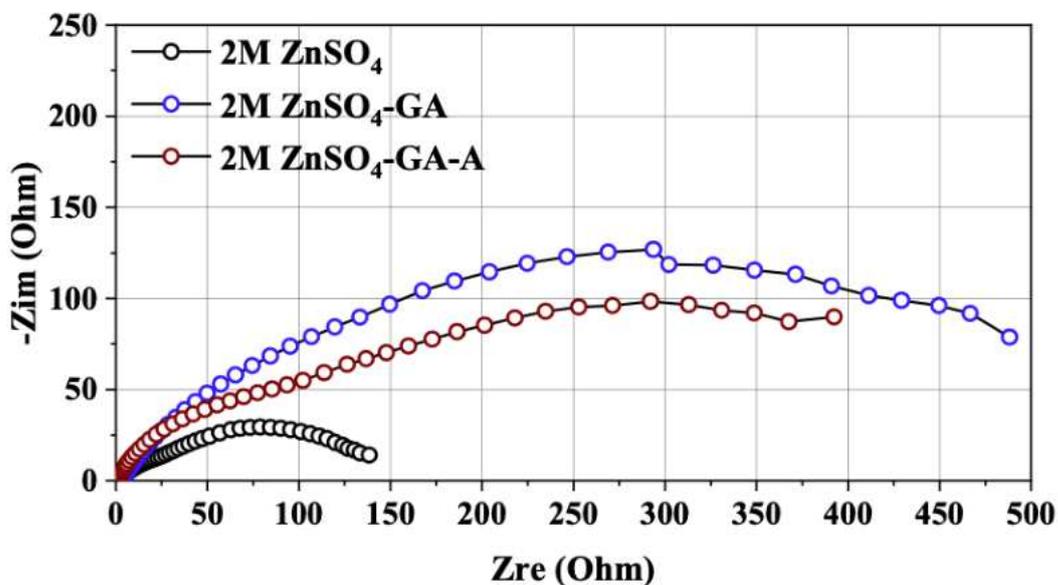


Figura 24. Plot di Nyquist relativo a celle asimmetriche Zn|SS utilizzando come elettrolita 2M $ZnSO_4$ e 2M $ZnSO_4$ + 3%wt. GA e 2M $ZnSO_4$ + 3%wt. GA + 3%wt A (modulazione 1MHz-1Hz, ampiezza 10mV).

In Figura 25 riportiamo infine la ciclazione galvanostatica prolungata dell'elettrolita $ZnSO_4$ 2M in confronto allo stesso addizionato con 3% in peso di GA. Quest'ultimo mostra un sensibile miglioramento della ciclabilità di lungo termine del processo di plating-stripping, che, a fronte di una aumentata polarizzazione, eccede i 100 cicli di plating-stripping, ad ulteriore conferma delle buone caratteristiche dell'elettrolita gelificato.

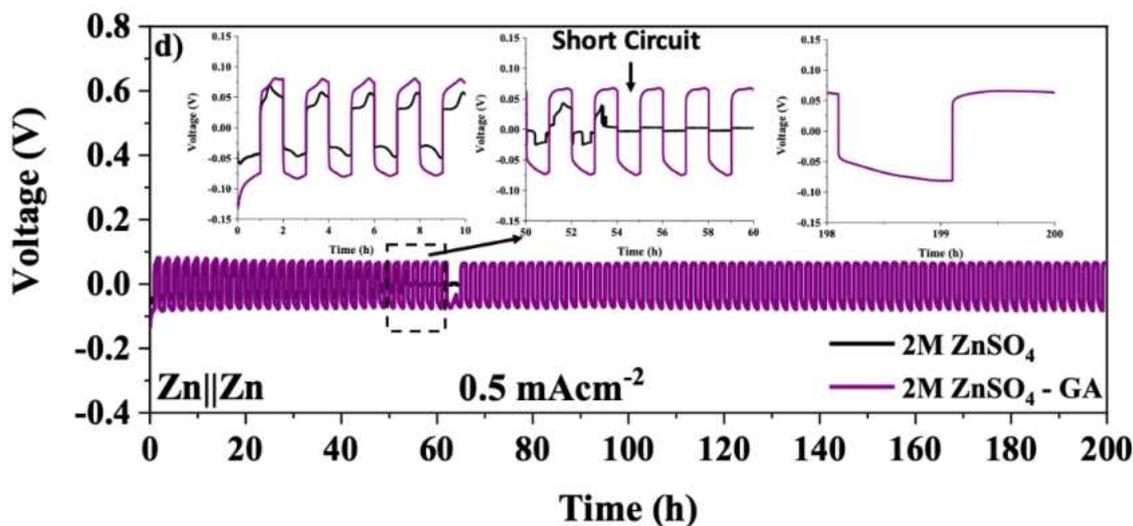


Figura 25. Ciclazioni galvanostatiche di lungo termine del processo di plating-stripping su cella simmetrica $Zn || Zn$ utilizzando come elettrolita $2M ZnSO_4$ e $2M ZnSO_4 + 3\%wt. GA$. Tempo in carica e scarica: 1h; corrente: $\pm 0,5$ mA; densità di corrente: $\pm 0,44$ mAcm⁻².

1.4 Materiali isolanti per connessione esterna

Al fine di incapsulare le celle in perovskite che temono sia l'umidità che l'ossigeno abbiamo utilizzato il Polyisobutylene (Oppanol® N80, peso molecolare medio 800,000) della BASF la cui struttura chimica è riportata in Figura 26.

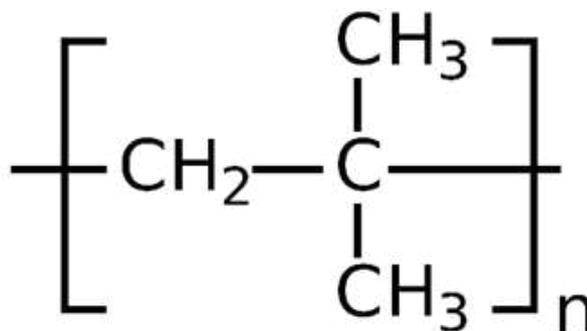


Figura 26. Struttura chimica del polyisobutylene.

Per produrre gli encapsulanti, il PIB è stato prima disciolto in toluene con un rapporto peso PIB:toluene di 1:8 e agitato per 12 ore a 800 rpm e 80 °C fino a ottenere una soluzione omogenea.

Con questa soluzione abbiamo realizzato delle celle convenzionali di tipo nip con struttura mesoporosa (glass/FTO/TiO₂+Graphene/PSK/PTAA/Gold) incapsulata tra due vetri con il PIB. L'incapsulamento permette di stabilizzare l'efficienza della cella per oltre 1000 ore di illuminazione continua come mostrato in Figura 27.

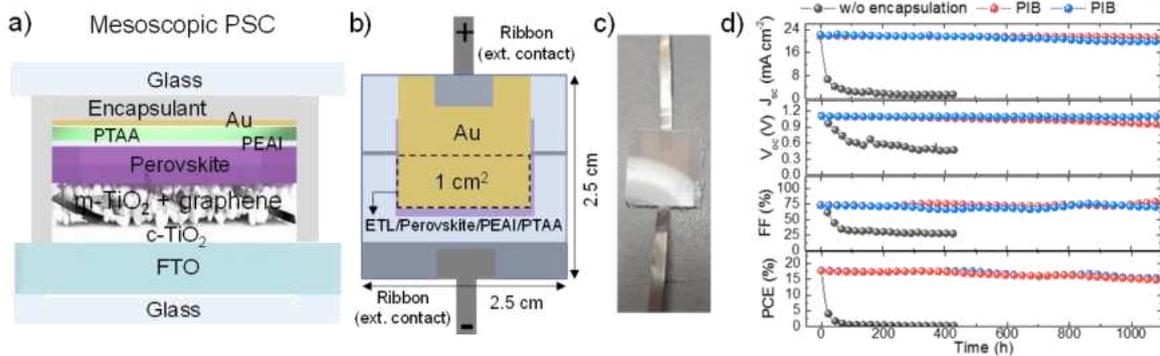


Figura 27. rappresentazione schematica della cella n-i-p mesoporosa in perovskite (on Cs_{0.08}FA_{0.80}MA_{0.12}Pb(I_{0.88}Br_{0.12})₃). b) layout della cella da 1 cm² di area attiva; c) immagine della cella incapsulata, d) parametri fotovoltaici della cella PSC con e senza l'incapsulamento di PIB (due celle diverse incapsulate con PIB sono state misurate) stressate sotto luce ad 1 Sole.

Il PIB si dimostra un ottimo encapsulante per le celle PSC e sarà utilizzato per i dimostratori.

1.5 Materiali conduttivi per connessione

I materiali elettricamente conduttivi con un basso assorbimento ottico nel visibile (TCO) sono stati ampiamente studiati negli ultimi decenni per via delle loro applicazioni nei dispositivi optoelettronici, come display e pannelli solari. Tra questi abbiamo considerato l'ossido di indio e stagno (ITO) e quello di zinco ZnO. Le proprietà elettriche e ottiche di questi materiali dipendono sensibilmente dai parametri di fabbricazione delle tecniche utilizzate, come sputtering RF, CVD and pulsed laser deposition (PLD). Lo sputtering RF, che sicuramente è la tecnica più utilizzata per la crescita di questi strati di materiale, ha l'inconveniente che gli ioni del plasma che promuovono la crescita di uno strato sono fortemente energetici e il loro impatto potrebbe danneggiare gli strati sottostanti, nel caso di crescite su strati di materiali organici /ibridi organici. Abbiamo comunque effettuato una analisi degli effetti di danneggiamento indotti dallo sputtering e poi successivamente abbiamo sviluppato una tecnica di deposizione per PLD

1.5.1 Sputtering

Abbiamo analizzato come i parametri di sputtering influenzano le prestazioni delle PSCs nell'architettura invertita. Come riportato nella Figura 28 [5] I nostri esperimenti rivelano che l'UV/plasma contribuisce significativamente ai danni complessivi indotti dal processo di sputtering. I dati PL suggeriscono che, nonostante la presenza dello strato tampone SnOx, i danni del sputtering dovuti all'UV/plasma sono evidenti.

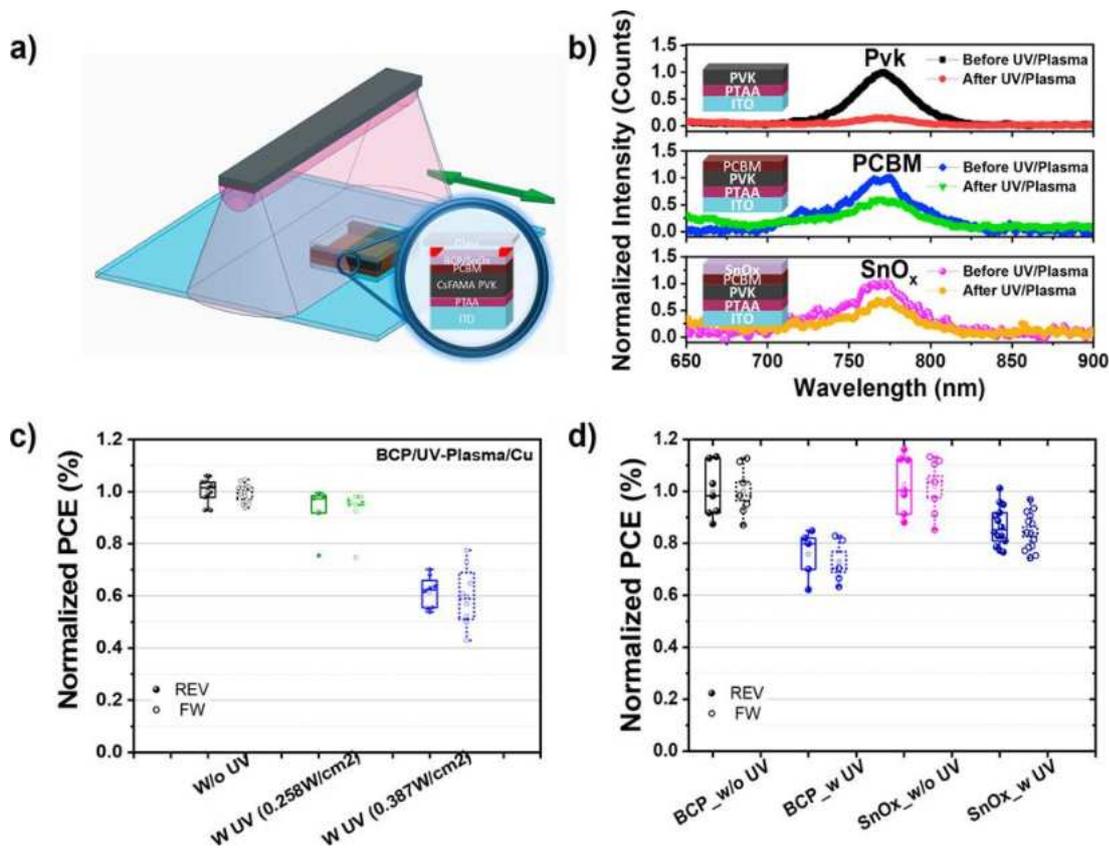


Figura 28. Impatto del danno da sputtering. (a) Diagramma schematico dell'apparato sperimentale per separare il danno da sputtering UV/plasma dal danno da bombardamento delle particelle. (b) Spettro di fotoluminescenza (PL) delle celle a perovskite (Pvk), PCBM e SnOx, prima e dopo il trattamento UV/plasma, con irradiazione a una densità di potenza di $0,516 \text{ W cm}^{-2}$ e un tasso di crescita di $1,86 \text{ nm/min}$. (c) Statistiche delle prestazioni dei dispositivi ITO/PTAA/3C-IL/PCBM/BCP/Cu con e senza UV/plasma a diverse densità di potenza dello sputtering. Il simbolo pieno e il simbolo vuoto indicano i parametri J-V misurati durante la scansione in polarizzazione inversa (REV) e in polarizzazione diretta (FW), rispettivamente. (d) Confronto della PCE normalizzata statisticamente delle PSCs con strati tampone BCP e SnOx. Il simbolo pieno e il simbolo vuoto indicano rispettivamente i parametri J-V misurati durante la scansione in polarizzazione inversa (REV) e in polarizzazione diretta (FW).

Ottimizzando lo spessore dell'ITO, abbiamo dimostrato che sono necessari almeno 100 nm per inibire la migrazione del metallo. Inoltre, alte densità di potenza RF dello sputtering comportano una penalità aggiuntiva del 30% nella cella. Ottimizzando attentamente i parametri di deposizione, abbiamo ridotto i danni e ottenuto prestazioni identiche al dispositivo di riferimento. Abbiamo dimostrato un'eccellente performance fotovoltaica con una PCE del $18,44 \pm 0,55\%$, che è in linea con il dispositivo di riferimento con una PCE del $18,54 \pm 0,69\%$. Sono state osservate una stabilità alla luce-soaking superiore con un T80 di 1426 ore e un'impressionante stabilità termica di 1530 ore, mantenendo il 94,5% dell'efficienza iniziale. Inoltre, per dimostrare l'efficacia dell'ottimizzazione, abbiamo realizzato minimoduli con significativi miglioramenti nella PCE fino al 16,42% e nella stabilità termica con un T80 di 350 ore. In generale, questo lavoro stabilisce protocolli di sputtering robusti e apre la strada a dispositivi semitrasparenti, a giunzione singola, efficienti e stabili, nonché ad applicazioni in tandem.

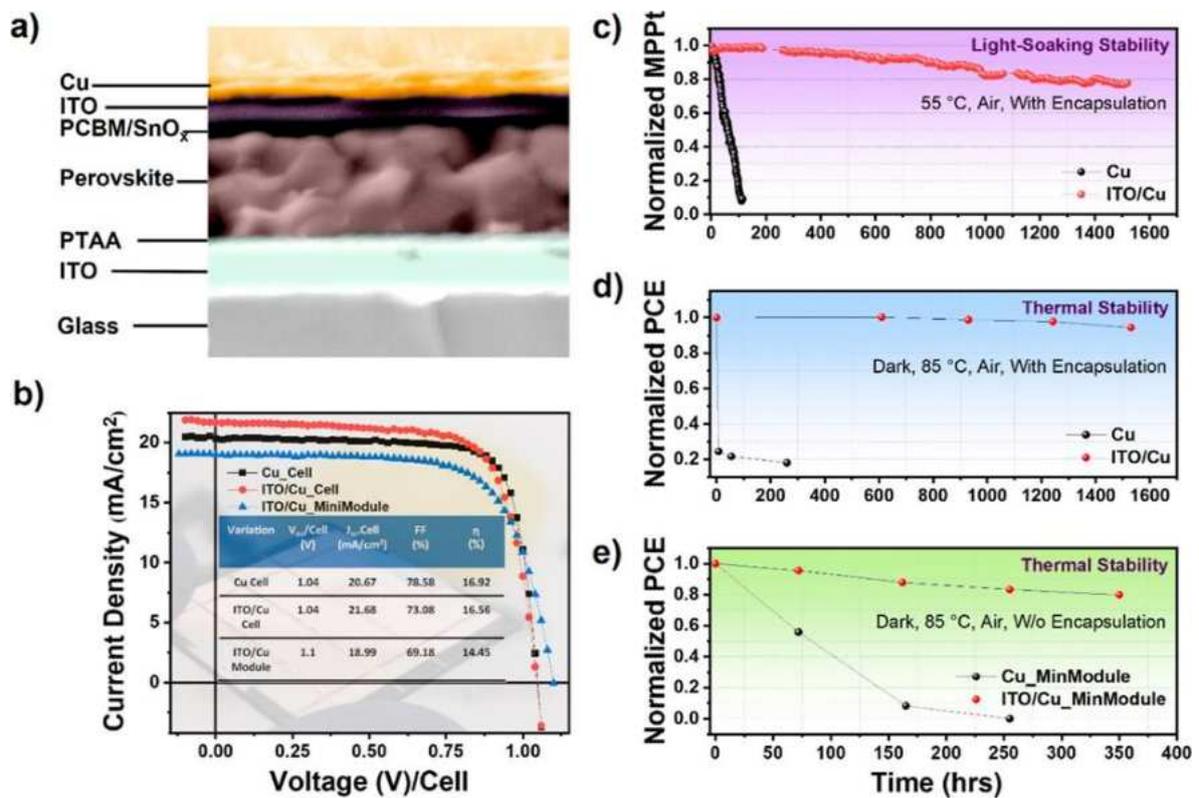


Figura 29. Evoluzione delle prestazioni delle celle e dei moduli basati su ITO. (a) Immagine SEM a sezione trasversale del dispositivo ITO/Cu ottimizzato. (b) La curva J-V mostra i parametri dei dispositivi campione con le migliori prestazioni. (c) Stabilità a lungo termine delle PSCs basate sullo strato di barriera ITO, conservate in condizioni inerti. La tracciatura del punto di massima potenza (MPPT) del dispositivo incorporato con ITO è stata misurata con un'illuminazione di 0,7 SUN. (d) Stabilità termica delle PSCs corrispondenti con incapsulamento con nastro Kapton in un ambiente a 85 °C. (e) Stabilità termica dei corrispondenti minimoduli senza incapsulamento in un forno ad temperatura di 85 °C.

1.5.2 Pulsed Laser Deposition

Ci siamo pertanto concentrati sulla crescita via PLD di film sottili di ITO e ZnO con proprietà di trasporto elettrico e basso assorbimento ottico nel visibile.

ITO

I film di ITO (90% In_2O_3 and 10% Sn) sono stati depositati su substrati di vetro con un laser Nd: Yag impulsato ($\tau = 7$ ns) operante a una lunghezza d'onda di 355 nm e con una fluensa dell'ordine dei J/cm^2 . Il target è costituito da una pasticca commerciale di ITO di 2.5 cm di diametro.

Tenendo il substrato a temperature ambiente (RT) abbiamo variato la pressione del gas di fondo utilizzato durante la deposizione, che in questo caso è l'ossigeno (O_2), e la fluensa. Abbiamo trovato che le condizioni per la crescita di strati di ITO con alta trasparenza e bassa resistività corrispondono a valori di pO_2 di 2×10^{-2} mbar e F di $2 J/cm^2$, con il substrato posto a 5 cm dal target in geometria on-axis.

Lo studio degli strati depositati è stato fatto mediante spettroscopia ottica Uv-Vis e misure elettriche di trasporto. Nella figura 30 è riportato l'andamento della resistività in funzione dei valori della fluensa utilizzata per la loro deposizione. Anche la trasmittanza e l'assorbimento ottico evidenziano la qualità dei campioni cresciuti usando i valori ottimizzati di fluensa e pressione di O_2 (Figura 31).

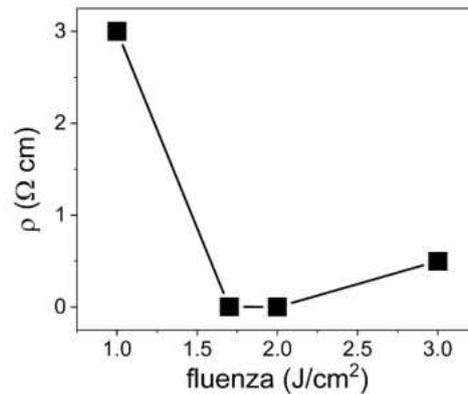


Figura 30. Andamento della resistività per film di ITO cresciuti al variare della fluencia laser (F) a pressione di O_2 di 2×10^{-2} mbar.

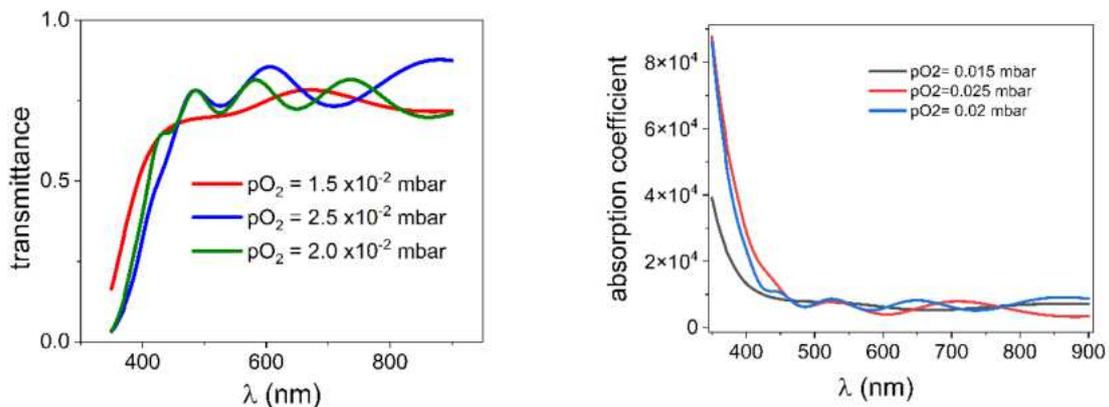


Figura 31. Trasmittanza e coefficiente di assorbimento nel visibile per film di ITO cresciuti a Fluencia costante di 2 J/cm^2 per valori della pressione di O_2 di 2×10^{-2} , 1.5×10^{-2} e 2.5×10^{-2} mbar.

ZnO

ZnO è un materiale che conduce corrente per la presenza di difetti donatori che si formano non intenzionalmente durante la crescita dei film sottili. Dovuto anche all'eccezionale trasparenza ottica nel visibile, i materiali a base di ZnO sono la base di molti moderni dispositivi optoelettronici.

Tuttavia, la concentrazione dei difetti nativi dipende sensibilmente dalla tecnica e dalle condizioni di crescita utilizzata per cui si passa da concentrazioni di portatori che vanno da 10^{18} a 10^{20} cm^{-3} , riportate per crescite mediante spray pyrolysis. [6] oppure da 10^{17} a 10^{19} cm^{-3} , per film depositati mediante PLD. [7] Noi ci siamo concentrati sulla crescita PLD di film di ZnO in condizioni di bassa pressione di O_2 , a 500°C e con fluence laser di circa 2 J/cm^2 . Tali condizioni favoriscono la formazione di un plasma in cui gli ioni impattano con alta energia cinetica e con elevate mobilità sul layer in crescita, favorendo la formazione di difetti spontanei generalmente attribuiti a ioni Zn interstiziali e a difetti interstiziali o sostituzionali di H.

I film sono stati depositati con un laser Nd: Yag impulsato ($t = 7 \text{ ns}$), operante a 355 nm e con una fluencia di circa 2 J/cm^2 su substrati monocristallini di zaffiro (001). Il target è costituito da una pasticca di ZnO di $1,25 \text{ cm}$ di diametro, ottenuta pressando polvere commerciale di ZnO (99,99% di purezza) e successivamente sinterizzando la pasticca a temperature di 500°C . La crescita viene effettuata su substrati di zaffiro monocristallino (0001), a 500°C e in alto vuoto con una pressione di O_2 di 2×10^{-5} mbar.

In Figura 32 sono mostrati la resistività ρ di un film di ZnO (lato sinistro), cresciuto nelle condizioni riportate, in funzione della temperatura, e la trasmittanza ottica nel Vis-UV (lato destro). Il valore di resistività a temperature ambiente di circa $8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, che corrisponde a una concentrazione di portatori di circa 10^{19} cm^{-3} , mostra un buon livello di conduzione elettrica. Anche la trasmittanza ottica nel Vis-UV, con valori superiori a 0.8 in alcune zone dello spettro visibile, evidenzia l'elevata trasparenza ottica del film di Zn.

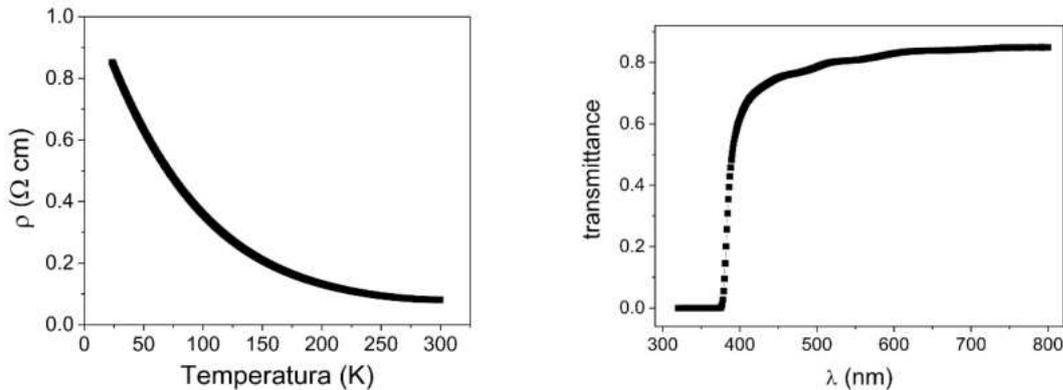


Figura 32. Resistività in funzione della temperatura (lato sinistro) e trasmittanza ottica nel Vis-UV di un film di ZnO (lato destro), cresciuto nelle condizioni riportate.

Questi dati di conducibilità e trasparenza ottica nel visibile confermano la validità della tecnica PLD e delle condizioni di crescita per lo sviluppo dei materiali trasparenti e conduttori per le applicazioni optoelettroniche avanzate.

2 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 stati caricati sulla piattaforma IEMAP, secondo le indicazioni fornite. I dettagli del Database di misure fornite alla piattaforma IEMAP sono stati descritti nel report D4.33

3 Conclusioni

L'attività svolta durante il primo anno del progetto IEMAP per la linea di attività LA-4.14 del WP4 ha riguardato lo studio e ottimizzazione dei contatti elettrici e dell'interfaccia multilayer PV-accumulo e degli elettroliti

Lo studio delle interfacce del dispositivo, cominciato nel primo anno del progetto e portato avanti anche nel secondo anno, ha confermato l'importanza dei materiali scelti per ottenere celle solari in configurazione invertita pin a base di perovskite con ampio gap ad elevata efficienza. Infatti, tali materiali oltre ad avere un effetto sul bilanciamento di carica, hanno anche un effetto sulla bagnabilità della soluzione di precursori della perovskite sullo strato trasportatore di lacune, migliorando quindi l'interfaccia tra i due strati. Nella ricerca di possibili materiali innovativi da utilizzare per migliorare le performance e la stabilità delle celle solari a perovskite, è risultato di particolare interesse l'utilizzo di una molecola antiossidante, che oltre a garantire l'ottenimento di film di perovskite molto compatti potrebbe avere un effetto migliorativo sulla stabilità del materiale perovskite. Le misure di stabilità sono in corso.

L'attività svolta sulla crescita di materiali avanzati per PSCs, con particolare riguardo all'ottimizzazione delle proprietà ottico/composizionali ed all'accoppiamento strutturale è consistita nella crescita e

caratterizzazione di strati di CsPbI₃ a band gap 1.8eV e strati porosi trasparenti di TiO₂ ottenuti con metodo gig-lox. E' stata infine dimostrata la possibilità di interconnettere i due materiali creando una blend conduttiva che potrebbe essere valutata per integrazione in strutture complete harvesting-accumulo.

E' stata svolta attività sperimentale riguardo l'avanzamento nella caratterizzazione e implementazione di nuovi materiali e relative interfacce all'interno di una cella fotovoltaica organica. Nel dettaglio: 1) *Eco-designed* nanoparticelle (NPs) di ZnO come strati interfacciali. Formulazioni *eco-designed* di ZnO (Eco-ZnOA e Eco-ZnOB), ottenute attraverso processi a ridotto impatto ambientale, sono state studiate mostrando proprietà ottiche, morfologiche e fotovoltaiche analoghe a quelle ottenute con il sistema di riferimento. 2) film *free-standing* bio-polimerici come substrati conduttivi alternativi a vetro (PET)/ITO. Celle organiche su AS/Au sono state efficacemente realizzate e caratterizzate. Prove di compatibilità come materiale d'interfaccia in un sistema integrato PV/accumulo sono in corso.

Riguardo i materiali per il sistema di accumulo, l'attività svolta ha inizialmente riguardato la caratterizzazione elettrochimica dei materiali sintetizzati e studiati nel corso del precedente anno (LA4.13) per il loro utilizzo come catodi o come anodi in batterie a ioni litio e come catodi in batterie a ioni zinco, con risultati soddisfacenti solo nel primo caso. Successivamente ci si è dedicati alla selezione del sistema di accumulo da accoppiare al sistema fotovoltaico nel dispositivo a tre terminali. Considerazioni legate alle tipiche tensioni di cella erogate dalle celle fotovoltaiche, all'uso di materiali sostenibili ed alla sicurezza del dispositivo finale hanno indirizzato la scelta del sistema di accumulo verso le batterie acquose a ioni zinco. Quindi, si è focalizzata l'attenzione allo studio degli elettroliti acquosi per tali tipi di batterie, investigando anche la possibilità di utilizzare elettroliti gelificati mediante l'approccio delle reti polimeriche interpenetranti (IPN).

L'attività svolta sullo studio dei materiali conduttivi per connessione ha riguardato la crescita e lo studio di film sottili di ossidi trasparenti e conduttori. Abbiamo studiato le condizioni di crescita di film sottili di ZnO e ITO per le quali si ottiene conducibilità elettrica e trasparenza ottica nel visibile. Entrambi i materiali studiati esibiscono elevata trasparenza ottica nel visibile e conducibilità (resistività) elettrica a temperatura ambiente che, nel caso dell'ITO, si avvicina ai valori tipici riportati in letteratura per le applicazioni.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Gianluca Bravetti, Davide Altamura, Barbara Paci, Amanda Generosi, Sonia Carallo, Marco Guaragno, Giuseppe Gigli, Andrea Listorti, Giulia Grancini, Cinzia Giannini, Silvia Colella, Aurora Rizzo "Addressing the Role of 2D Domains in High-Dimensionality Ruddlesden–Popper Perovskite for Solar Cells", *Solar RRL* 7, 2200860, 2023.
- [2] Alessandra Alberti, Emanuele Smecca, Salvatore Valastro, Ioannis Deretzis, Giovanni Mannino, Corrado Bongiorno, Giuseppe Fisicaro and Antonino La Magna, "Perovskite solar cells from the viewpoint of innovation and sustainability", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24, 21549–21566.
- [3] L. Marchi, F. Dinelli, P. Maccagnani, V. Costa, T. Chenet, G. Belletti, M. Natali, M. Cocchi, M. Bertoldo, M. Seri; "Sodium Alginate as a Natural Substrate for Efficient and Sustainable Organic Solar Cells", *ACS Sustainable Chem. Eng.*; 10, 15608–15617, 2022
- [4] 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, 9302, 2021.
- [5] Sathy Harshavardhan Reddy, Francesco Di Giacomo, Fabio Matteocci, Luigi Angelo Castriotta, and Aldo Di Carlo "Holistic Approach toward a Damage-Less Sputtered Indium Tin Oxide Barrier Layer for High-Stability Inverted Perovskite Solar Cells and Modules", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14, 51438–51448
- [6] A. T. Vai, V. L. Kuznetsov, H. Jain, D. Slocombe, N. Rashidi, M. Pepper and P. P. Edwards, Z., "The Transition to the Metallic State in Polycrystalline n-type Doped ZnO Thin Films", *Anorg. Allg. Chem.*, 2014, 640, 1054.
- [7] A. Di Trollo, A.M. Testa, and A. Amore Bonapasta, "Role of the carrier density in the transport mechanisms of polycrystalline ZnO films", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 13918–13925

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
PSC	Perovskite Solar cells
CAFM	Conductive atomic force microscopy
XRD	X-ray diffraction
DFT	Density Functional Theory
PEAI	Phenethylammonium iodide
MAPbI ₃	Methylammonium lead iodide
MAI	Methylammonium iodide
PFN	Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]
PEAI-F	4-Fluoro-Phenethylammonium-iodide
PFN-I	Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene) iodide
Al	Aluminum
Ag	Silver
IT-4F	9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis (4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6b']dithiophene
CV	Cyclic Voltammetry
GC	Galvanostatic Cycling
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
PIB	Polyisobutylene