

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D4.33 - Database contenente le informazioni circa i materiali di interfaccia, loro caratterizzazione e impatto sulle caratteristiche dei dispositivi di test per la piattaforma IEMAP

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

D4.33 - DATABASE CONTENENTE LE INFORMAZIONI CIRCA I MATERIALI DI INTERFACCIA, LORO CARATTERIZZAZIONE E IMPATTO SULLE CARATTERISTICHE DEI DISPOSITIVI DI TEST PER LA PIATTAFORMA IEMAP

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 Analisi e screening di materiali per assorbitori 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 DATABASE ASSOCIATO ALLA LA 4.14	5
2.1 STUDIO DEI MATERIALI DI INTERFACCIA	5
2.1.1 <i>Molecole e polimeri</i>	5
2.1.2 <i>Materiali bidimensionali</i>	6
2.1.3 <i>Materiali conduttivi di interfaccia. (ISM)</i>	7
2.2 CELLE ORGANICHE	8
2.3 SISTEMA DI ACCUMULO	10
2.3.1 <i>Elettroliti per batterie</i>	10
2.3.2 <i>Materiali isolanti per connessione esterna</i>	15
2.3.3 <i>Materiali conduttivi per connessione</i>	15
2.4 ASSORBITORE A PEROVSKITE CSPbI ₃	16
2.4.1 <i>Curve della funzione dielettrica</i>	16
2.5 MATERIALE DI TRASPORTO PER CELLE FOTOVOLTAICHE TiO ₂	17
2.5.1 <i>Diffrazione a raggi X</i>	17
3 CONCLUSIONI	18
4 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	18

Sommario

La generazione di dati della LA 4.14 ottenuti dalle misure effettuate sui materiali per celle a perovskite, e sistemi di accumulo e dalla caratterizzazione di alcuni dispositivi (*test vehicle*) ottenuti con questi materiali ha permesso di creare un Database funzionale per la piattaforma IEMAP. In questo report vengono descritti i contenuti del Database e alcune immagini tipiche che possono essere realizzate con i dati presenti nel Database stesso

1 Introduzione

I dati generati dalle misure chimiche-fisiche dei materiali prodotti nella LA 4.14 e le caratterizzazioni chimico-fisiche/elettriche dei dispositivi prodotti con tali materiali permettono di associare in maniera fattiva il materiale alle sue diverse caratterizzazioni e permette l'uso e il ri-uso dei dati per ulteriori analisi e correlazioni. Lo scopo della piattaforma IEMAP è quello di permettere un uso di questi dati e di sviluppare analisi degli stessi anche sfruttando algoritmi avanzati da data mining e machine learning.

I dati prodotti dalla LA 4.14 sono stati categorizzati e associati ad un Database che viene descritto nelle seguenti sezioni. I dati sono stati anche caricati sulla piattaforma IEMAP

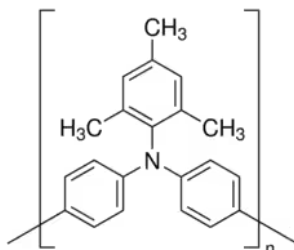
2 Database associato alla LA 4.14

2.1 Studio dei materiali di interfaccia

2.1.1 Molecole e polimeri

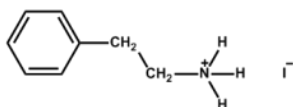
Le seguenti strutture di polimeri e molecole sono state utilizzate per la fabbricazione di celle a perovskite con architettura pin. Le strutture sono nei file indicati

Molecola 1 poly(triaryl amine)



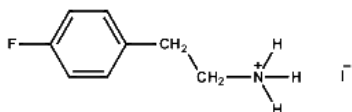
[LA4.14 Database/celle_pin/Molecola1.txt](#)

Molecola 2 Phenethylammonium iodide,



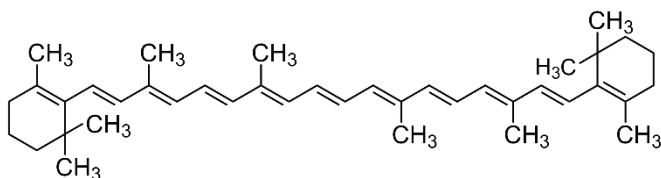
[LA4.14 Database/celle_pin/Molecola2.txt](#)

Molecola 3 4-Fluoro-Phenethylammonium iodide,



[LA4.14 Database/celle_pin/Molecola3.txt](#)

Molecola 4 Beta-carotene



LA4.14 Database/celle_pin/Molecola5.txt

I film di perovskite sono stati implementati all'interno di dispositivi fotovoltaici aventi un'area attiva di 4 mm². L'architettura dei dispositivi è inversa, secondo la configurazione p-i-n, ed è costituita dai seguenti layer:

- 1- vetro (15x15 mm²)/ Indium Tin Oxide (ITO) patternato (back electrode);
- 2- [2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid (2PACz), oppure Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine (PTAA) con iterlayer di 4-Fluoro-Phenethylammonium iodide (PEAI-F), oppure Phenethylammonium iodide (PEAI),
- 3- Perovskite a composizione MAPbI_xBr_{1-x} con concentrazione e contenuto di Br variabile per modulare il bandgap depositata in N2 glove-box
- 4- [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) (electron transport layer)
- 5- Bathocuproine (BCP) (hole blocking layer)
- 6- Argento o Al (top electrode)

Prima della fabbricazione i substrati vetro/ITO sono stati sottoposti ad un ciclo di lavaggio che prevede:

- 10 minuti di sonicazione in acqua deionizzata
- 10 minuti di sonicazione in acetone
- 10 minuti di sonicazione in isopropanolo
- Trattamento con UVO cleaner 15 minuti.

Successivamente, i diversi layers sono stati depositati da soluzione per spin coating, ad eccezione del catodo evaporato termicamente. Per la desposizione si sono usate miscele di solventi dimetilossido/dimetilformamide e antisolvente (prettamente toluene, diclorometano etc). I solventi/mix di solventi sono stati modulati per ottenere un film di perovskite adatto all'integrazione in dispositivi fotovoltaici.

I dati di fabbricazione delle celle pin con i diversi materiali di trasporto di lacune sono riportati nel file

LA4.14 Database/celle_pin/1_Celle_PSC_pin.txt

I dispositivi fotovoltaici sono stati caratterizzati, in atmosfera di azoto, utilizzando una Keithley 2400 SourceMeasure Unit (Tektronix, Berkshire, UK) e il simulatore solare AirMass 1.5 Global (AM1.5G) (Newport 91160A, Irvine, CA, USA) con un'intensità di irraggiamento pari a 100 mW cm⁻².

Le caratteristiche di corrente-tensione sono state acquisite a tensioni comprese tra 1,2 V e 0,2 V. A step di 10 mV e con un ritardo 100 ms. EQE sono state misurate utilizzando un sistema Newport power supply 69907 interfacciato con il power meter 2936-C in condizioni ambientali.

2.1.2 Materiali bidimensionali

I risultati delle efficienze delle celle a perovskite realizzate con i materiali bidimensionali MXenes sono riportati nei seguenti file ORIGIN:

Dati del primo giorno di misura

[LA4_14-Database/Two-Dimensional/1-Efficiency-day1.opju](#)

Dati del secondo giorno di misura

[LA4_14-Database/Two-Dimensional/2-Efficiency-day2.opju](#)

L'associazione tra riferimenti e strutture della cella in perovskite è riportata nel seguente file

[LA4_14-Database/Two-Dimensional/3- 3_Ref_Cells.xlsx](#)

2.1.3 Materiali conduttivi di interfaccia. (ISM)

Sono state realizzate celle per valutare le proprietà della cella a perovskite su un elettrodo metallico. I principali parametri fotovoltaici sono stati riportati sia per la struttura di riferimento sia per la struttura con elettrodo metallico (Oro). Le due strutture hanno le seguenti architetture

RIFERIMENTO: Vetro/sputterITO/PTAA/PFNBr/3C-add/PCBM/SnOx/ITOs

ELETTRODO METALLICO: Vetro/Au/PTAA/PFNBr/3C-add/PCBM/SnOx/ITOs

I parametri fotovoltaici per diverse celle con le architetture di cui sopra sono riportate nei files

[LA4_14-Database/materiali_conduttivi_interfaccia/ 1-JV_Parameter_summary_FW.txt](#)

per quanto riguarda la misura in Forward e nel file

[LA4_14-Database/materiali_conduttivi_interfaccia/ 1-JV_Parameter_summary_RV.txt](#)

per quanto riguarda la misura in Reverse. Il file contiene i seguenti campi:

- File Name Nome del file
- Voc Tensione di circuito aperto [V]
- Jsc Densità di corrente di cortocircuito [mA/cm²]
- V_MPP Tensione alla massima potenza [V]
- J_MPP Densità di corrente alla massima potenza [mA/cm²]
- P_MPP Potenza massima [W]
- Rs Resistenza serie [Ohm]
- R// Resistenza parallel [Ohm]
- FF Fill-Factor
- Eff Efficienza

Per quanto riguarda la misura della trasmittanza del Poliuretano, del Poliuretano/ITO e Vetro/ITO, i dati sono riportati nel seguente file

[LA4_14-Database/materiali_conduttivi_interfaccia/3-Trasmittanze.jpg](#)

2.2 Celle Organiche

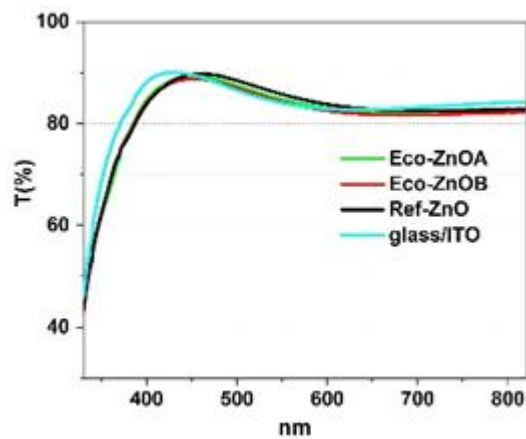


Figura 1: Spettri di Trasmissione di ZnO

Spettri di trasmittanza (Fig. 1) registrati su film sottili di ZnO (diverse formulazioni) depositati su substrati vetro/ITO.

I dati relativi alla Figura 1, in formato Origin (.opju), si trovano nel seguente file:

[LA4_14-Database/Celle OPV/ZnO/1-Trasmittanza Eco-ZnO inks.opju](#)

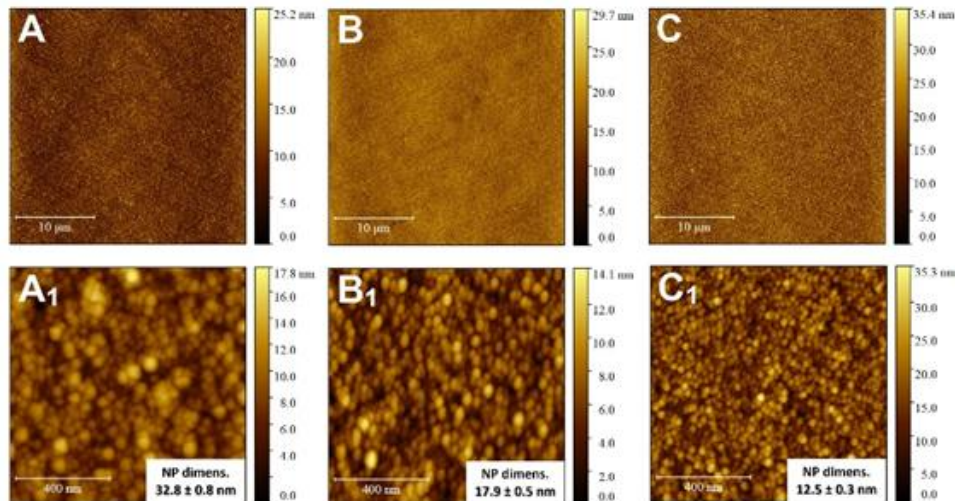


Figura 2: Immagini AFM, 30 x 30 μm^2 (A-C) e 1 x 1 μm^2 (A1-C1), di Eco-ZnOA (A, A1), Eco-ZnOB (B, B1) e Ref-ZnO (C, C1) depositati su vetro/ITO.

Le immagini di Figura 2, in formato .JPEG, sono state caricate nella cartella:

[LA4_14-Database/Celle OPV/ZnO/2-AFM images Eco-ZnO](#)

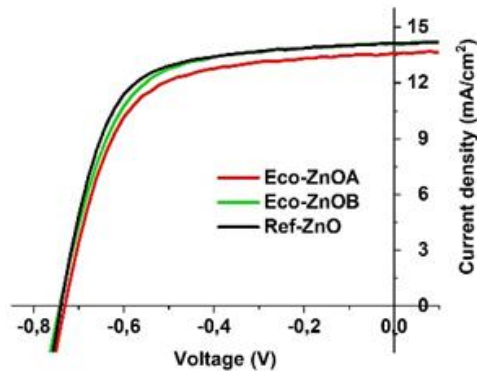


Figura 3: Curve J-V celle organiche contenenti i diversi strati di ZnO

Le curve J-V delle celle organiche contenenti i diversi strati di ZnO eco-designed e del Ref-ZnO riportate in Figura 3, si trovano, in formato **.opju**, nel seguente file:

[LA4_14-Database/Celle OPV/ZnO/3-J-V curves Eco-ZnO.opju](#)

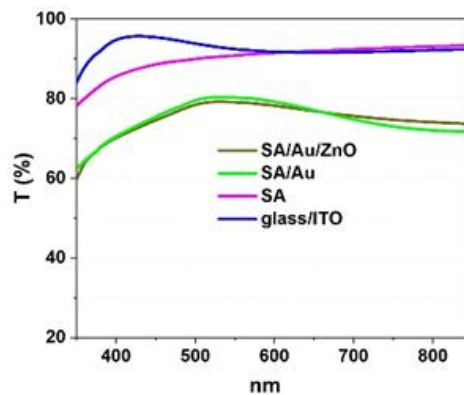


Figura 4: Spettri di trasmittanza dei substrati a base di alginato di sodio a confronto con vetro/ITO.

Gli spettri di trasmittanza dei substrati a base di alginato di sodio a confronto con vetro/ITO (Fig. 4) si trovano, in formato **.opju**, nel seguente file:

[LA4_14-Database/Celle OPV/AS substrate/1-Trasmittanza film AS.opju](#)

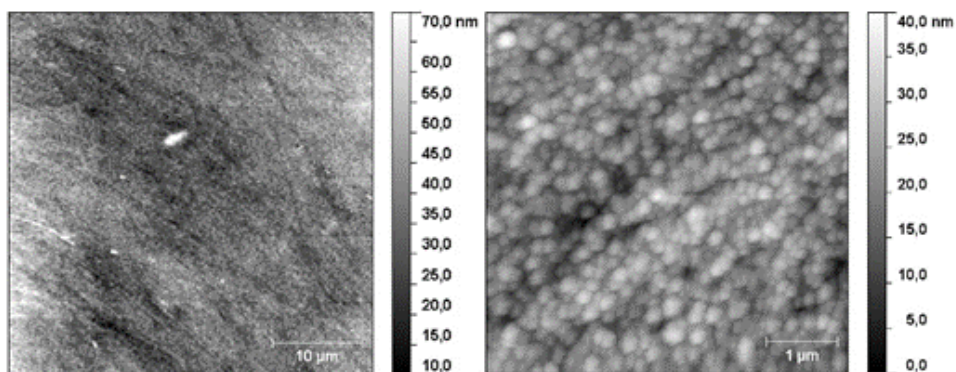


Figura 5: Immagini AFM (30 x 30 μm² e 5 x 5 μm²) dello strato di ZnO depositato su substrato di AS/Au.

Le immagini in Figura 5, in formato **.JPEG**, sono state caricate nella cartella:

[LA4_14-Database/Celle OPV/AS substrate/2-AFM Images](#)

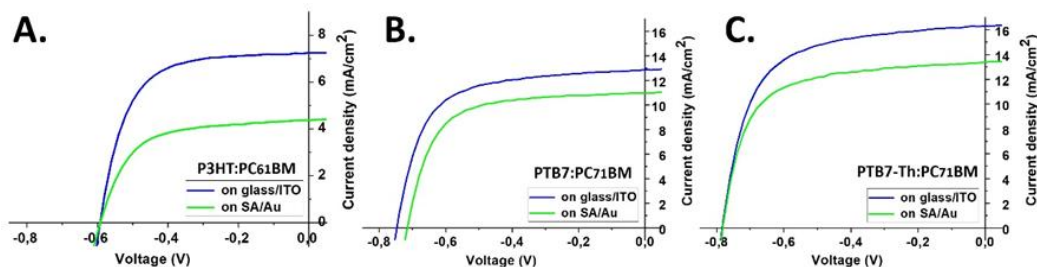


Figura 6: Curve J-V di celle solari preparate su substrati di AS/Au e contenenti strati attivi differenti.

I tre grafici (A, B e C) di figura 6, in formato **.opju**, sono stati caricati nella cartella:

[LA4_14-Database/Celle OPV/AS substrate/3-J-V graphs](#)

Le curve J-V al buio e alla luce per celle solari organiche PATTD:IT-4F 1:1 a diversi spessori

[LA4_14-Database/Celle organiche ISOF/ Dati_celle organiche ISOF_2.xlsx](#)

2.3 Sistema di accumulo

2.3.1 Elettroliti per batterie

I dati relativi alla caratterizzazione elettrochimica (Fig. 7) degli MXeni Nb₂CTz e Ti₂C_{0.5}N_{0.5}Tz (1.3.1.) sono riportati nei seguenti file:

[LA4_14-Database/MXenes/Fig1a-Nb2C-anode-LIB-CD-rate.opju](#)

[LA4_14-Database/MXenes/Fig1b-Nb2C-anode-LIB-CD-cycle.opju](#)

[LA4_14-Database/MXenes/Fig1cd-Nb2C-anode-LIB-CD-cap.opju](#)

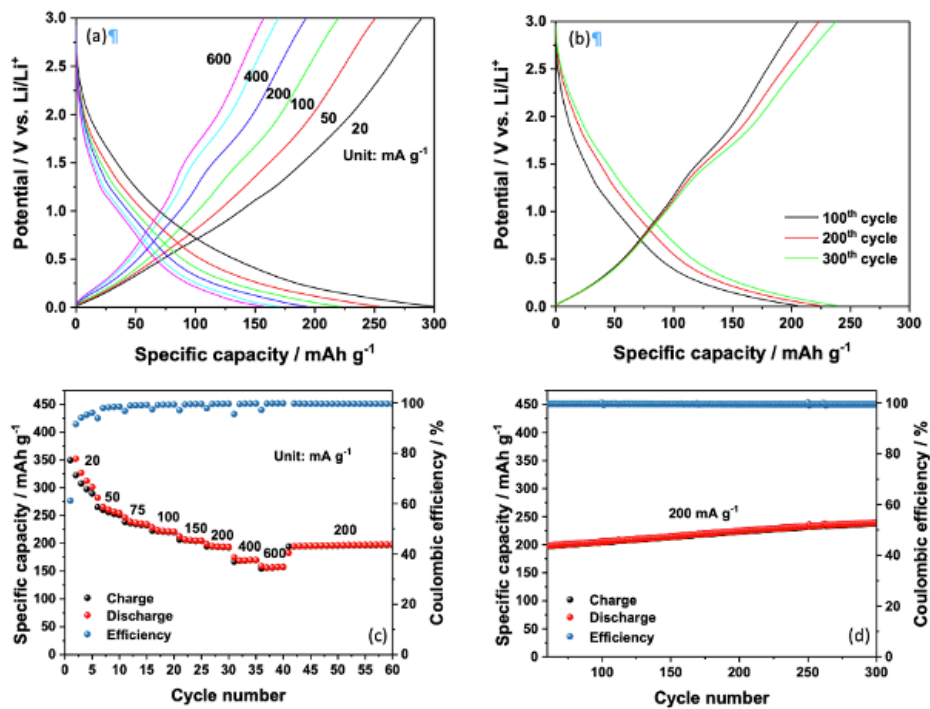


Figura 7: Prestazioni elettrochimiche delle membrane anodiche a base di Nb₂CTz per batterie a ioni litio. Profili di scarica-carica in funzione della densità di corrente (a) e del numero del numero di cicli (b); capacità specifica ed efficienza coulombica registrate nei primi 60 cicli al variare della densità di corrente (c) e dal 40° al 300° ciclo a densità di corrente costante (d).

I dati delle prestazioni elettrochimiche delle membrane anodiche a base di Ti₂C_{0.5}N_{0.5}Tz per batterie a ioni litio della seguente figura (Fig. 8)

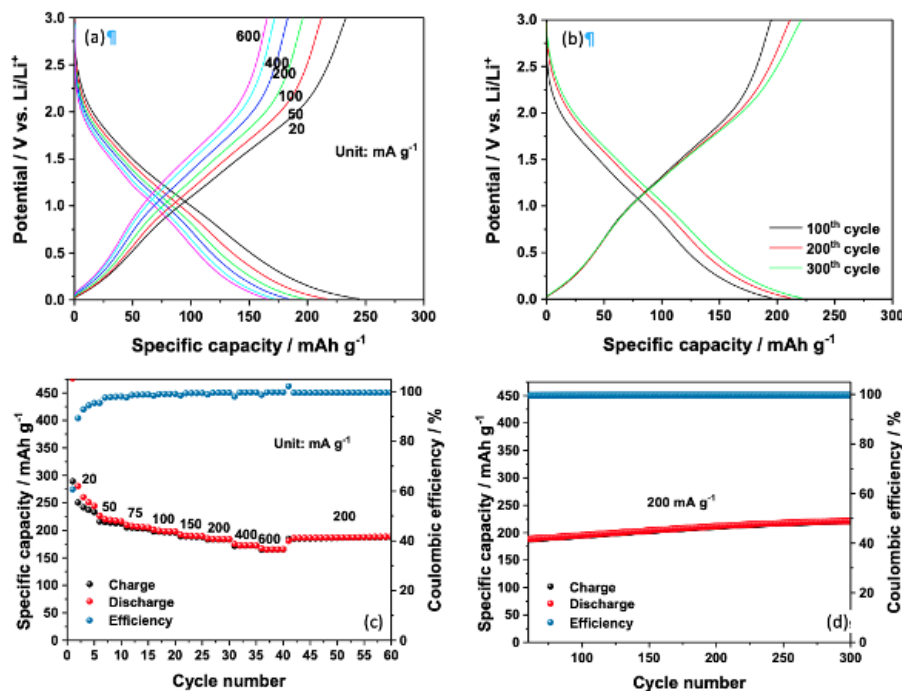


Figura 8: Prestazioni elettrochimiche delle membrane anodiche a base di Ti₂C_{0.5}N_{0.5}Tz per batterie a ioni litio. Profili di scarica-carica in funzione della densità di corrente (a) e del numero del numero di cicli (b); capacità specifica ed efficienza coulombica registrate nei primi 60 cicli al variare della densità di corrente (c) e dal 40° al 300° ciclo a densità di corrente costante (d).

Sono riportati nei seguenti files

- [LA4_14-Database/MXenes/Fig2a-Ti2CN-anode-LIB-CD-rate.opju](#)
- [LA4_14-Database/MXenes/Fig2b-Ti2CN-anode-LIB-CD-cycle.opju](#)
- [LA4_14-Database/MXenes/Fig2cd-Ti2CN-anode-LIB-CD-cap.opju](#)

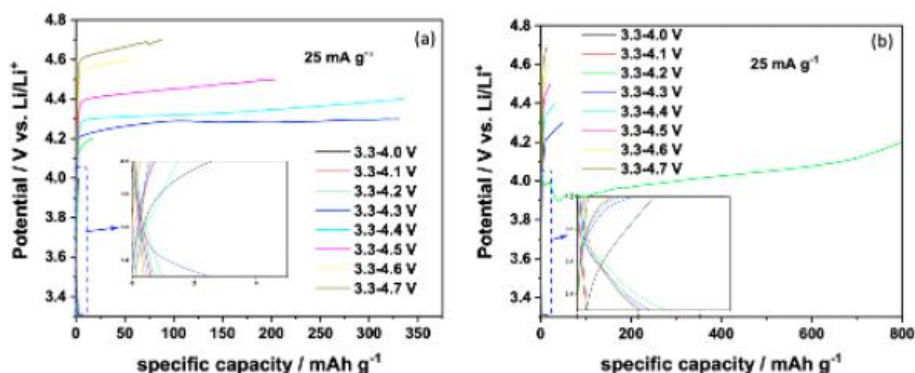


Figura 9- Prestazioni elettrochimiche delle membrane catodiche a base di Nb₂CTz (a) e di Ti₂C_{0.5}Nb_{0.5}Tz (b) per batterie a ioni litio. Profili di carica-scarica galvanostatica ($I = 25 \text{ mA g}^{-1}$) in funzione del limite di tensione di carica, fissando il limite di tensione di scarica a $3,3 \text{ V vs. Li}^{\circ}/\text{Li}^+$.

I dati di figura 9 sono riportati in

- [LA4_14-Database/MXenes/Fig3a-Nb2C-cathode-LIB.opju](#)
- [LA4_14-Database/MXenes/Fig3b-Ti2CN-cathode-LIB.opju](#)

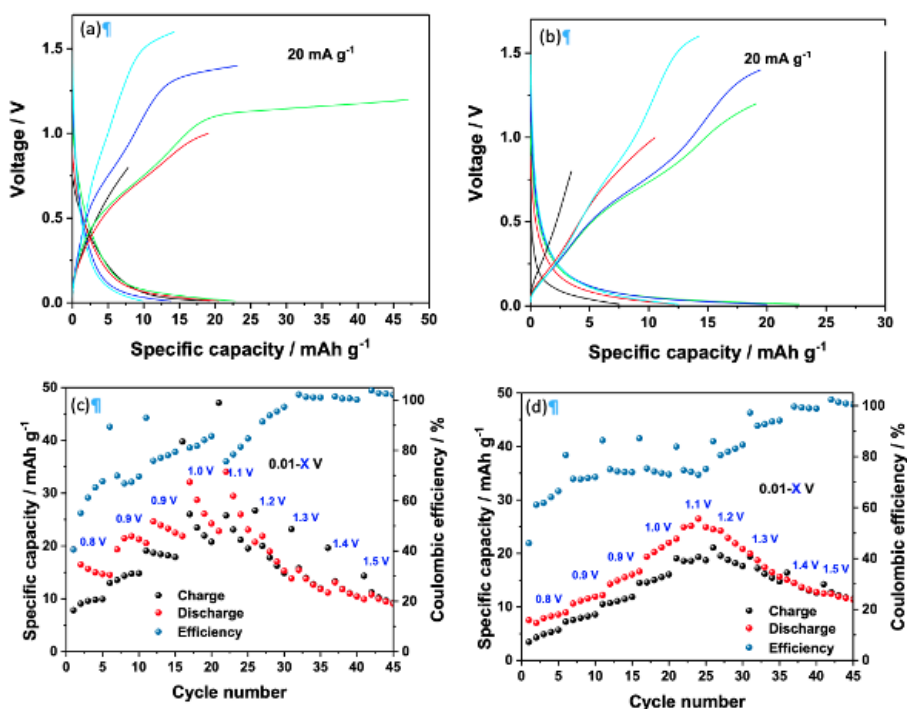


Figura 10- Prestazioni elettrochimiche delle membrane anodiche a base di Nb₂CTz (a,c) e di Ti₂C_{0.5}Nb_{0.5}Tz (b,d) per batterie a ioni zinco. Profili di scarica-carica galvanostatica ($I = 20 \text{ mA g}^{-1}$) in funzione del limite di tensione di carica, fissando il limite di tensione di scarica a $0,01 \text{ V vs. Zn}^{\circ}/\text{Zn}^{2+}$; capacità specifica ed efficienza coulombica registrate nei primi 45 cicli al variare del limite di tensione di carica.

I dati di Fig. 10 sono riportati in:

- [LA4_14-Database/MXenes/Fig4a-Nb2C-anode- ZIB-profiles.opju](#)

LA4_14-Database/MXenes/Fig4b-Ti2CN-anode-ZIB-profiles.opju
 LA4_14-Database/MXenes/Fig4c-Nb2C-anode-ZIB-CD-cap.opju
 LA4_14-Database/MXenes/Fig4d-Ti2CN-Zn-cap.opju

I dati relativi alla caratterizzazione elettrochimica degli elettroliti per batterie Zn-ion (Fig. 11-15) sono riportati nei seguenti file:

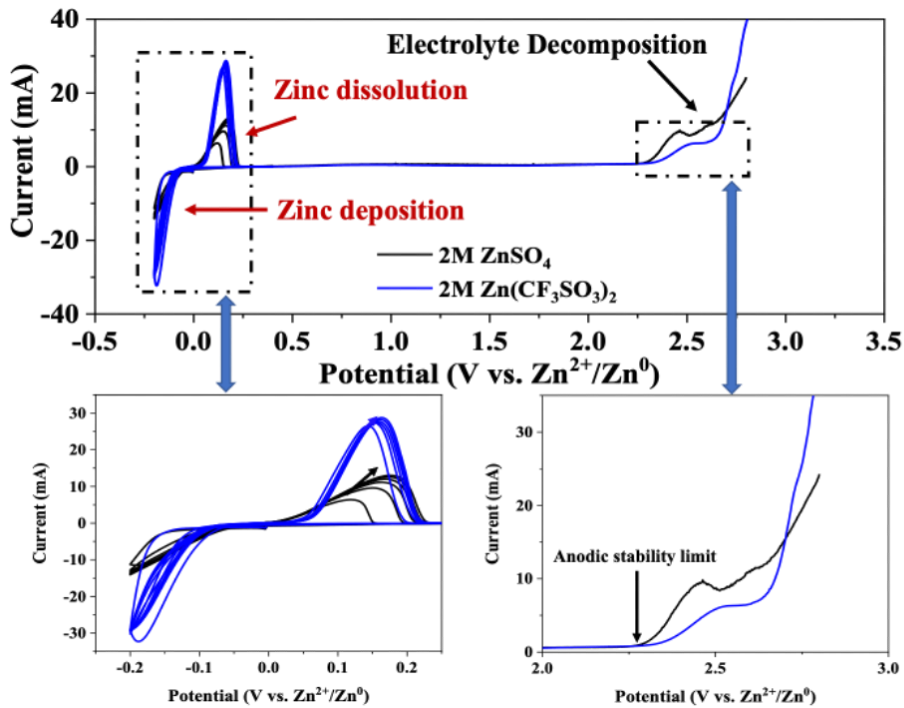


Figura 11 – Voltammetrie cicliche eseguite su celle asimmetriche Zn | SS utilizzando come elettrolita 2M ZnSO₄ e 2M Zn(CF₃SO₃)₂, consistenti in 5 cicli di deposizione-dissoluzione (plating-stripping) di zinco, seguiti da una scansione anodica della tensione di cella per la determinazione della finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti. Velocità di scansione: 5 mV/s

Per i dati di Fig. 11:

LA4_14-Database/Zn-ion/Fig5-CV.opju

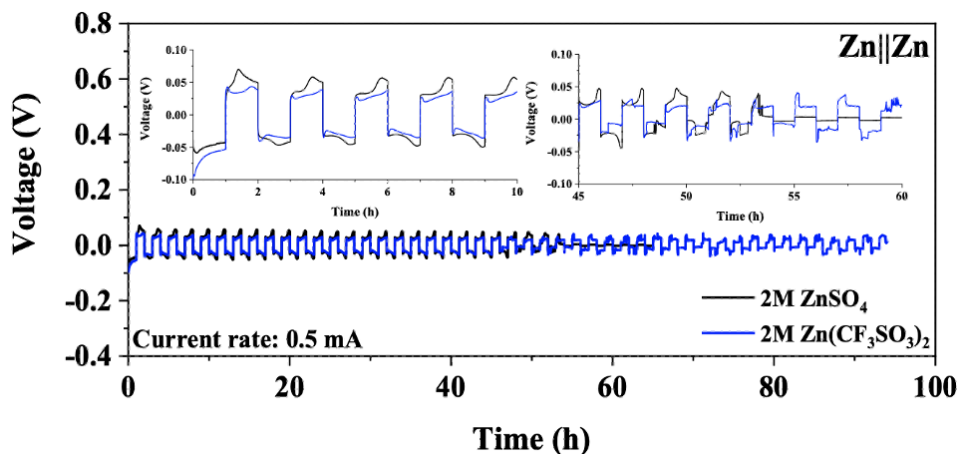


Figura 12 – Ciclazioni galvanostatiche di lungo termine del processo di plating-stripping su cella simmetrica Zn | Zn utilizzando come elettrolita 2M ZnSO₄ e 2M Zn(CF₃SO₃)₂. Tempo in carica e scarica: 1h; corrente: ±0,5 mA; densità di corrente: ±0,44 mAcm⁻².

Per i dati di Fig. 12:

[LA4_14-Database/Zn-ion/ Fig6-pl-str.opju](#)

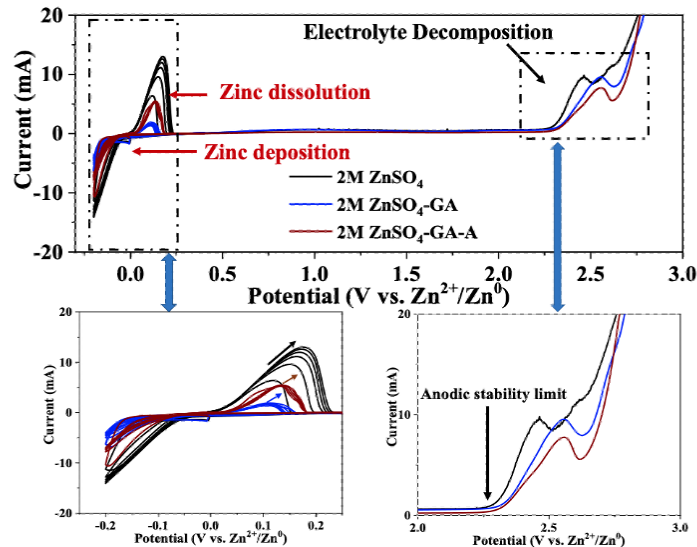


Figura13 –voltammetrie cicliche eseguite su celle asimmetriche Zn | SS utilizzando come elettrolita 2M ZnSO₄, 2M ZnSO₄ + 3%wt. GA e 2M ZnSO₄ + 3%wt. GA + 3%wt, consistenti in 5 cicli di deposizione-dissoluzione (plating-stripping) di zinco, seguiti da una scansione anodica della tensione di cella per la determinazione della finestra di stabilità elettrochimica degli elettroliti. Velocità di scansione: 5 mV/s.

Per i dati di Fig. 13:

[LA4_14-Database/Zn-ion/Fig7-CV-IPN.opju](#)

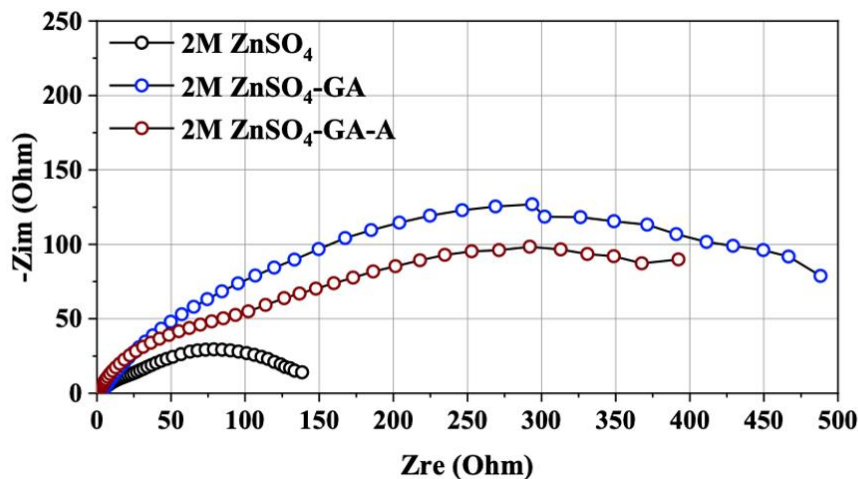


Figura 14 - Plot di Nyquist relativo a celle asimmetriche Zn | SS utilizzando come elettrolita 2M ZnSO₄ e 2M ZnSO₄ + 3%wt. GA e 2M ZnSO₄ + 3%wt. GA + 3%wt (modulazione 1MHz-1Hz, ampiezza 10mV).

Per i dati di Fig. 14:

[LA4_14-Database/Ni-ion/Fig8-nyquist](#)

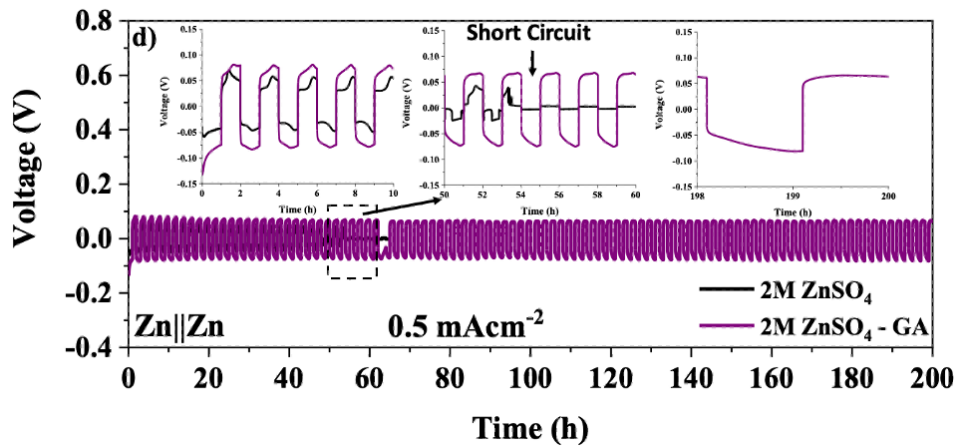


Figura 15 - Ciclazioni galvanostatiche di lungo termine del processo di plating-stripping su cella simmetrica Zn || Zn utilizzando come elettrolita 2M ZnSO₄ e 2M ZnSO₄ + 3%wt. GA. Tempo in carica e scarica: 1h; corrente: ±0,5 mA; densità di corrente: ±0,44 mAcm⁻².

Per i dati di Fig. 15:

[LA4_14-Database/Ni-ion/Fig9-pl-str-IPN.opju](#).

2.3.2 Materiali isolanti per connessione esterna

Gli andamenti nel tempo dei parametri fotovoltaici celle incapsulate con Polyisobutylene (Oppanol® N80) stressate sotto un flusso continuo di luce ad 1 sole sono riportati nel seguente file

[LA4_14-Database/Incapsulanti/1_Incapsulante_PIB.jpg](#)

2.3.3 Materiali conduttivi per connessione

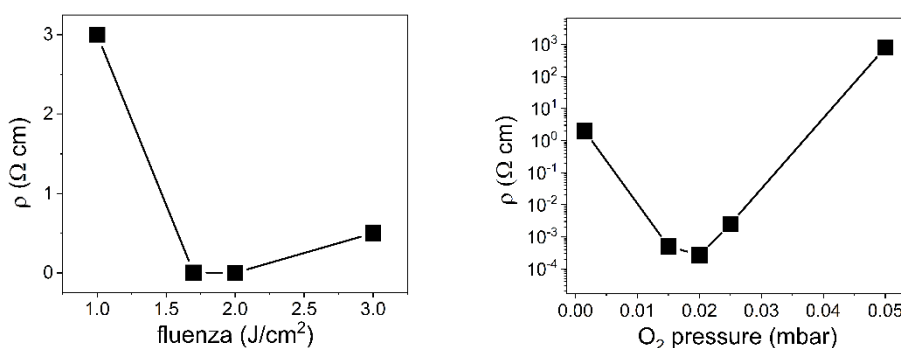


Fig. 16 Andamento della resistività per film di ITO cresciuti al variare della fluensa laser (F), a pressione di O₂ di 2x10⁻² mbar (sinistra) e al variare della pressione di O₂, a fluensa di 2 J/cm² (destra)

I dati di Fig. 16 relativi alla resistività per film di ITO sono riportati nel seguente file Origin:

[LA4_14-Database/Materiali conduttivi/ Resistività Vs pO₂ ITO.opju](#)

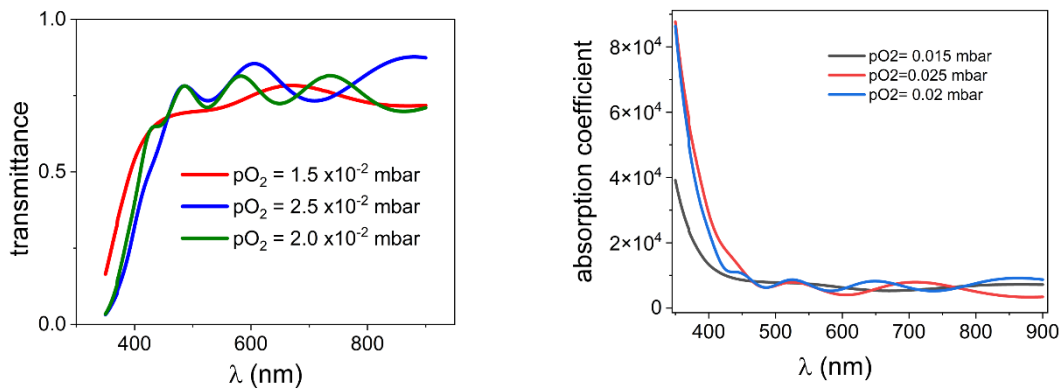


Figura 17 Trasmittanza e coefficiente di assorbimento nel visibile per film di ITO cresciuti a Fluenza costante di 2J/cm² per valori della pressione di O₂ di 2x10⁻² , 1.5x10⁻² e 2.5 2x10⁻² mbar.

I dati di Fig. 17 di trasmittanza e di assorbanza sono riportati in :

[LA4_14-Database/Materiali conduttivi/ trasmittanza ITO.oggu](#)

[LA4_14-Database/Materiali conduttivi/ assorbimento ottico norm ITO.oggu](#)

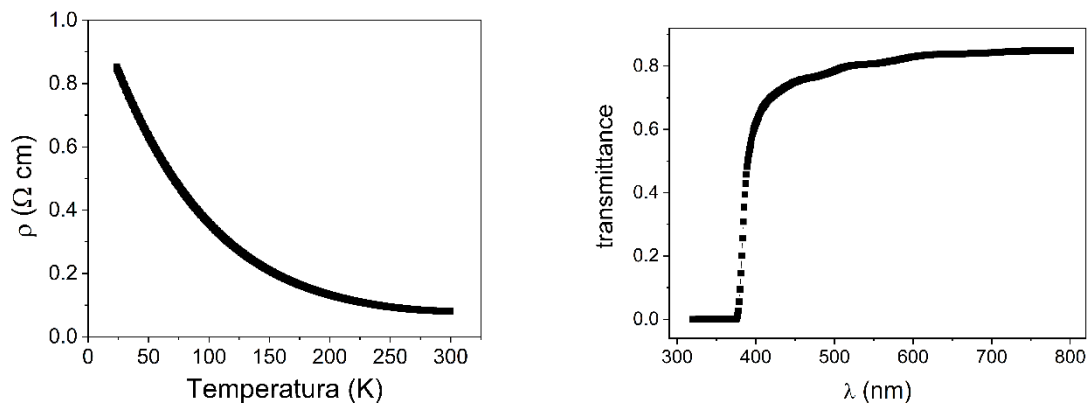


Figura 18 resistività in funzione della temperatura (lato sinistro) e trasmittanza ottica nel Vis-UV (lato destro) di un film di ZnO , cresciuto nelle condizioni riportate.

I dati di Fig. 18 di resistività e di trasmittanza ottica di ZnO sono riportati in :

[LA4_14-Database/Materiali conduttivi/ resistività vs T ZnO.oggu](#)

[LA4_14-Database/Materiali conduttivi/ trasmittanza ZnO.oggu](#)

2.4 Assorbitore a Perovskite CsPbI₃

2.4.1 Curve della funzione dielettrica

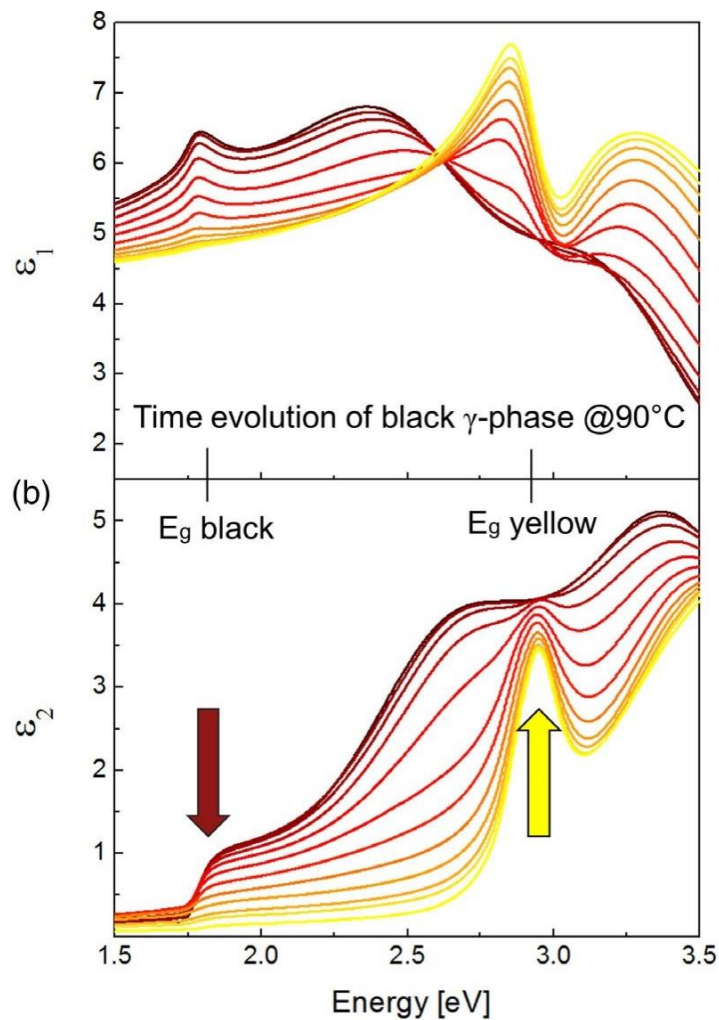


Figura 19. Parte reale e parte immaginaria della funzione dielettrica della perovskite CsPbI₃ come funzione del tempo a 90 °C.

L'evoluzione nel tempo della funzione dielettrica per la perovskite CsPbI₃ alla temperatura costante di 90 °C si può trovare nel Database nel seguente file Excel:

[LA4_14-Database/CsPbI3/CsPbI3-Dielectric/dielectric_function_data_CsPbI3.xlsx](#)

Le relative curve della parte reale ed immaginaria della funzione dielettrica ottenute dal file sono riportate in Figura 19.

2.5 Materiale di trasporto per celle fotovoltaiche TiO₂

2.5.1 Diffrazione a raggi X

I dati XRD relativi al TiO₂ mesoporoso cresciuto tramite sputtering in angolo radente sono riportati nel Database nel seguente file:

[LA4_14-Database/TiO2/TiO2-XRD/XRD_data_TiO2.xlsx](#)

Figura 20 mostra lo schema di diffrazione ottenuto dal file.

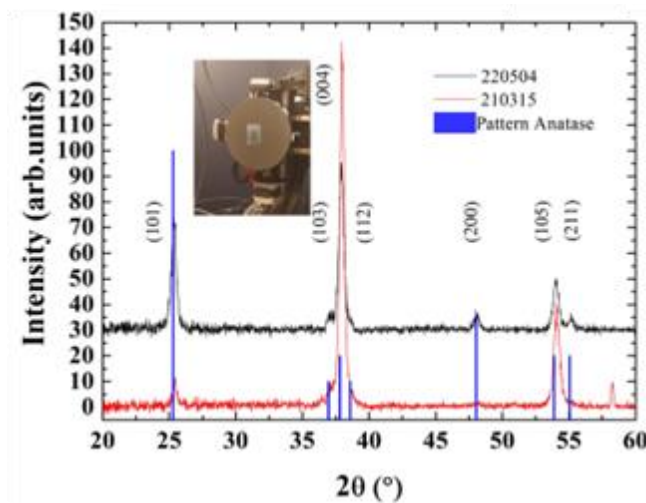


Figura 2: Schema XRD per TiO₂ poroso cresciuto per sputtering in angolo radente.

3 Conclusioni

Le attività svolte in questo LA 4.14 hanno portato alla generazione di dati che hanno permesso di strutturare un ampio database di materiali e caratterizzazioni collegati allo scopo della LA. I dati generati sono stati caricati nella piattaforma IEMAP. Questo database è stato descritto in questo report e verrà arricchito con ulteriori dati generati nelle prossime LA.

4 Abbreviazioni ed acronimi

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