

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D4.34 - Realizzazione di dimostratore a tre terminali e feedback alla piattaforma IEMAP

G. Accorsi, A. Alberti, C. Aruta, J. Barichello, N. Camaioni, S.
Colonna, P. De Padova, I. Deretzis, A. Di Carlo, A. Di Trolio, M.
Latino, M. Luce, P. Machado, G. Mannino, P. Mariani, C.
Ottaviani, P. Pappalardo, A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, S. Sanna, M.
Seri, E. Smecca, A. Tebano, G. Zammillo

Consiglio Nazionale
delle Ricerche

D4.34 - REALIZZAZIONE DI DIMOSTRATORE A TRE TERMINALI E FEEDBACK ALLA PIATTAFORMA IEMAP

G. Accorsi, A. Alberti, C. Aruta, J. Barichello, N. Camaioni, S. Colonna, P. De Padova, I. Deretzis, A. Di Carlo, A. Di Trolio, M. Latino, M. Luce, P. Machado, G. Mannino, P. Mariani, C. Ottaviani, P. Pappalardo, A. Rizzo, F. Ronci, G. Ruani, S. Sanna, M. Seri, E. Smecca, A. Tebano, G. Zammillo - CNR

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III 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 4.15 Realizzazione di dimostratore a tre terminali e feedback alla piattaforma IEMAP

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 PER LA REALIZZAZIONE DEL PROTOTIPO A TRE TERMINALI	5
1.1.1. <i>Deposizione in fase soluzione</i>	5
1.1.2. <i>Accumulo</i>	18
1.1.3. <i>Deposizione Fisica</i>	23
1.1 REALIZZAZIONE DEL DIMOSTRATORE A TRE TERMINALI	26
2 INTERAZIONE CON PIATTAFORMA IEMAP	30
3 CONCLUSIONI.....	31
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	32
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33

Sommario

L'attività di ricerca ha portato ad esplorare diversi additivi polimerici come modificanti reologici per inchiostri di precursori di perovskiti stampabili con tecniche da soluzione. In particolare, è stato sviluppato un modello per la cristallizzazione della perovskite partendo da soluzione con l'obiettivo di razionalizzare l'effetto dei parametri di processo (es. velocità di riscaldamento) sulle condizioni di cristallizzazione e sull'energia di attivazione in funzione della concentrazione di additivo polimerico e quindi viscosità della soluzione. Infine, la deposizione di tali inchiostri è stata testata tramite blade-coating ottenendo dei film omogenei e adatti all'integrazione in celle solari. Sono state realizzati dispositivi a basso costo, specificatamente HTL-free ed a base di Carbonio, che integrano perovskiti foto-attive di composizione γ -CsPbI₃ a struttura ortorombica. A partire da questa formulazione totalmente inorganica è stata studiata la progressiva introduzione di Br-come specie sostitutiva ad I-. Nelle diverse formulazioni sono stati quindi investigati effetti ottici sull'ampiezza della banda proibita (bandgap tuning), effetti strutturali sul volume della cella unitaria, ed effetti elettrici sui parametri di dispositivo. E' stato altresì studiato l'effetto di un parziale arricchimento con Eu^{3+/2+}. La formulazione selezionata per stabilità strutturale ha composizione CsPbI_{2.5}Br_{0.5}:Eu. Il layout di dispositivo può essere accoppiato con sistemi di accumulo aventi almeno uno degli elettrodi in carbonio. Nell'ambito delle celle realizzate per soluzione, sono state fabbricate ed ottimizzate di celle fotovoltaiche ad alta efficienza, utilizzando i materiali più performanti a nostra disposizione, in particolare la coppia PM6:Y6. La realizzazione di queste celle è avvenuta impiegando diverse tecniche di deposizione, come spin-coating e blade-coating, e ottimizzazione dei solventi di processo. Abbiamo validato i substrati flessibili di origine naturale per la fabbricazione di dispositivi performanti e stabili. È stata valutata anche la deposizione fisica della perovskite. Strati di MAPbBr₃ sono stati depositati tramite Pulsed Laser Deposition (PLD) su vetro, utilizzando un laser Nd:YAG a 355 nm. Ottimizzando la pressione di Ar (1 mbar) e la fluensa (0.2 J/cm²), sono stati ottenuti film in singola fase α -MAPbBr₃, caratterizzati tramite diffrazione XRD e spettroscopia UV-Vis. Inoltre, sono stati depositati film di AZO (ZnO:Al 2%) sia tramite PLD che sputtering RF, variando pressione del gas e densità di potenza. I migliori risultati mostrano una trasparenza ottica superiore al 70-80% nel visibile e una sheet resistance inferiore a 7 Ω /sq per spessori di 900 nm. L'ottimizzazione dei parametri di deposizione ha permesso di ottenere film di alta qualità con proprietà elettriche e ottiche competitive, adatti a dispositivi optoelettronici. Similmente perovskiti a larga band gap sono state ottenute per evaporazione termica in ultra-alto vuoto tramite tecnica molecular-beam epitaxy. Lo studio e l'ottimizzazione dei materiali ha portato allo sviluppo del dispositivo a 3 terminali e la realizzazione di un prototipo. Nella prima parte sono state studiate e selezionate le due componenti del dispositivo: la parte di generazione fotovoltaica e la parte di accumulo elettrochimico. Per quanto riguarda la prima tematica, sono state realizzate celle fotovoltaiche a perovskite MAPbBr₃, studiandone le caratteristiche in funzione dell'irradianza. Riguardo la parte di accumulo, sono stati studiati altri materiali elettrodici per batterie acquose ioni zinco, selezionando il litoferrofosfato come materiale attivo da utilizzare nella membrana elettrodica positiva in batteria ibrida con elettrolita duale contenente sia ioni zinco che ioni litio. Nell'ultima parte sono state utilizzate le due componenti per studiare la loro compatibilità utilizzando diverse modalità di collegamento fino a trovare quella ottimale che ha poi permesso la realizzazione di un prototipo di dispositivo a 3 terminali dalle promettenti caratteristiche, il cui funzionamento non richiede l'utilizzo di alcuna elettronica di controllo.

1. Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1. Studio dei materiali per la realizzazione del prototipo a tre terminali

1.1.1. Deposizione in fase soluzione

Lo studio dei materiali e processi di deposizione in fase liquida hanno portato alla scoperta che i diversi gruppi funzionali, che caratterizzano specifici polimeri, interagiscono in modo diverso con i precursori in soluzione, risultando in caratteristiche differenti del film ottenuti con deposizione da fase liquida. Tra tutti gli additivi polimerici esplorati, abbiamo trovato che l'inclusione di polimeri ricchi di gruppi idrossilici (-OH) negli inchiostri di perovskite influenza la reologia della soluzione attraverso l'interazione dei gruppi -OH con i cationi organici della perovskite. [1] In questo modo, è possibile ottenere modulazione della viscosità delle soluzioni di perovskite, che giocano un ruolo chiave nel processo di scalabilità, dove diverse tecniche di deposizione basate su stampa richiedono caratteristiche specifiche dell'inchiostro. [2] Per l'ottimizzazione dei materiali perovskite depositati da fase liquida è necessario valutare inizialmente l'influenza dell'utilizzo di additivi con diversa struttura chimica sulle proprietà reologiche degli inchiostri di perovskite e morfologia del films ottenuti da fase liquida. A tal scopo abbiamo utilizzato i polisaccaridi, additivi già individuati in LA.13, e l'architettura p-i-n invertita, già studiata in LA14, vetro/ITO/PTAA/Perovskite/PCBM/BCP/Al. In **Figura 1.1.1** sono riportate le strutture chimiche di 2 cellulose CAT ed HEC.

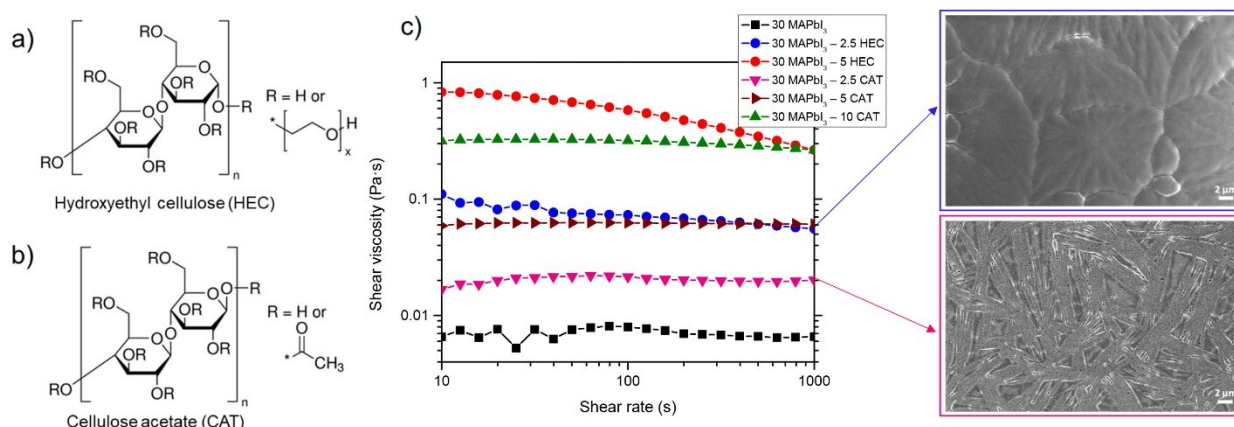


Figura 1.1.1 (a) e (b) strutture chimiche di 2 cellulose, CAT ed HEC, utilizzate per lo studio reologico; (c) Shear viscosity in funzione dello shear rate per i diversi composti a base di precursori di perovskite con le diverse cellulose; morfologia ottenuta per i film di perovskite depositate per single step partendo di inchiostri a base di (d) 30 MAPbI₃-2.5 HEC e (e) 30 MAPbI₃-2.5 CAT.

Come si può osservare in **Fig. 1.1.1**, la soluzione di MAPbI₃ al 30% mostra un comportamento di fluido newtoniano, con una viscosità di 0,006 Pa·s, indipendente dalla shear rate. L'aggiunta di una piccola quantità di HEC (2,5% in peso) determina un comportamento simile a quello pseudoplastico, con una viscosità di 0,09 Pa·s e 0,055 Pa·s a bassa e alta shear rate, rispettivamente. La viscosità aumenta fino a 0,78 Pa·s a basse shear rate e 0,22 Pa·s ad alte velocità con il 5% in peso di HEC. D'altra parte, l'aggiunta di 2,5% in peso di CAT risulta in un comportamento newtoniano, con una viscosità aumentata a 0,02 Pa·s rispetto alla soluzione di MAPbI₃, che aumenta a 0,06 Pa·s con il 5% in peso di CAT, mantenendo comunque un comportamento newtoniano. Con il 10% in peso di CAT, invece, è stato osservato un comportamento pseudoplastico con viscosità di 0,32 e 0,25 Pa·s a bassa e alta shear rate, rispettivamente. Lo screening reologico ha mostrato un'influenza diversa delle due cellulose investigate, che potrebbe essere il risultato sia del peso molecolare, sia, in particolare, dei gruppi funzionali del polimero. L'analisi SEM del film 30 MAPbI₃ - 2,5 HEC mostra una

morfologia caratterizzata da grani abbastanza compatti, organizzati nei cerchi di Liesegang (**Fig. 1.1.1d**). La formazione di queste strutture caratteristiche si verifica solitamente nei gel, dovuta alla diminuzione dei livelli di super-saturazione intorno ai centri di nucleazione. Invece, un'interazione più debole in soluzione tra MAI e CAT risulta in una morfologia non omogenea, caratterizzata da strutture simili ad aghi, come mostrato nella (**Fig. 1.1.1e**), probabilmente a causa dello squilibrio tra velocità nucleazione e crescita dei cristalli di perovskite. [3]

Le prestazioni dei dispositivi realizzati partendo dai film depositati da fase liquida riflette la morfologia ottenuta; infatti, i film con HEC risultano essere più performanti rispetto ai film ottenuti con CAT in cella solare (**Fig. 1.1.2**).

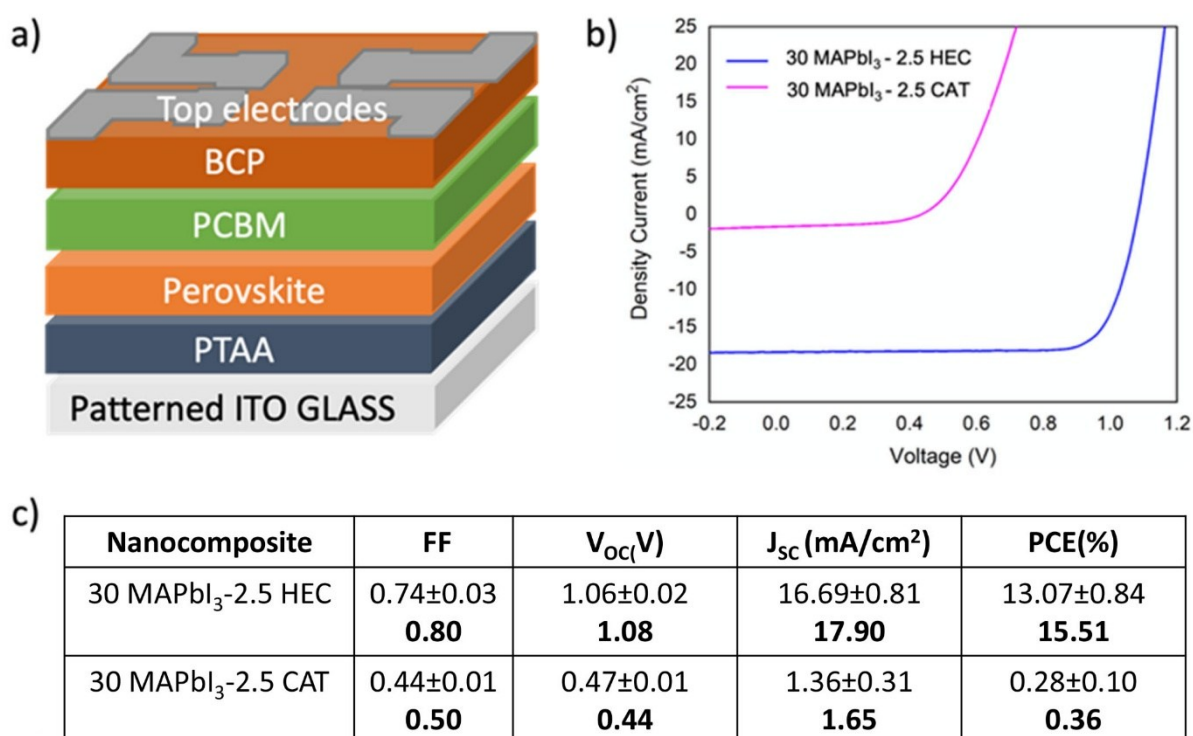


Figura 1.1.2 (a) Schema di celle solari in configurazione p-i-n (b) Curve J-V sotto illuminazione solare dei dispositivi partendo dai film con composizione 30 MAPbI₃ - 2,5 HEC e 30 MAPbI₃ - 2,5 CAT (c) Tabella riassuntiva delle prestazioni dei dispositivi.

Per approfondire il ruolo dei polisaccaridi come additivi nelle soluzioni di perovskite abbiamo sviluppato un modello di cristallizzazione da fase liquida basati su misure calorimetria differenziale a scansione (DSC). Per questo studio abbiamo utilizzato come polimero amido, che permette un'ampia modulazione della viscosità di inchiostri di perovskite, [4] testando inchiostri a base di precursori perovskite/amido a diverse velocità di riscaldamento, da 5 a 20 °C/min, e con una concentrazione di amido che varia da 0 a 20% in peso, come mostrato nelle scansioni DSC riportate nella **Figura 1.1.3**.

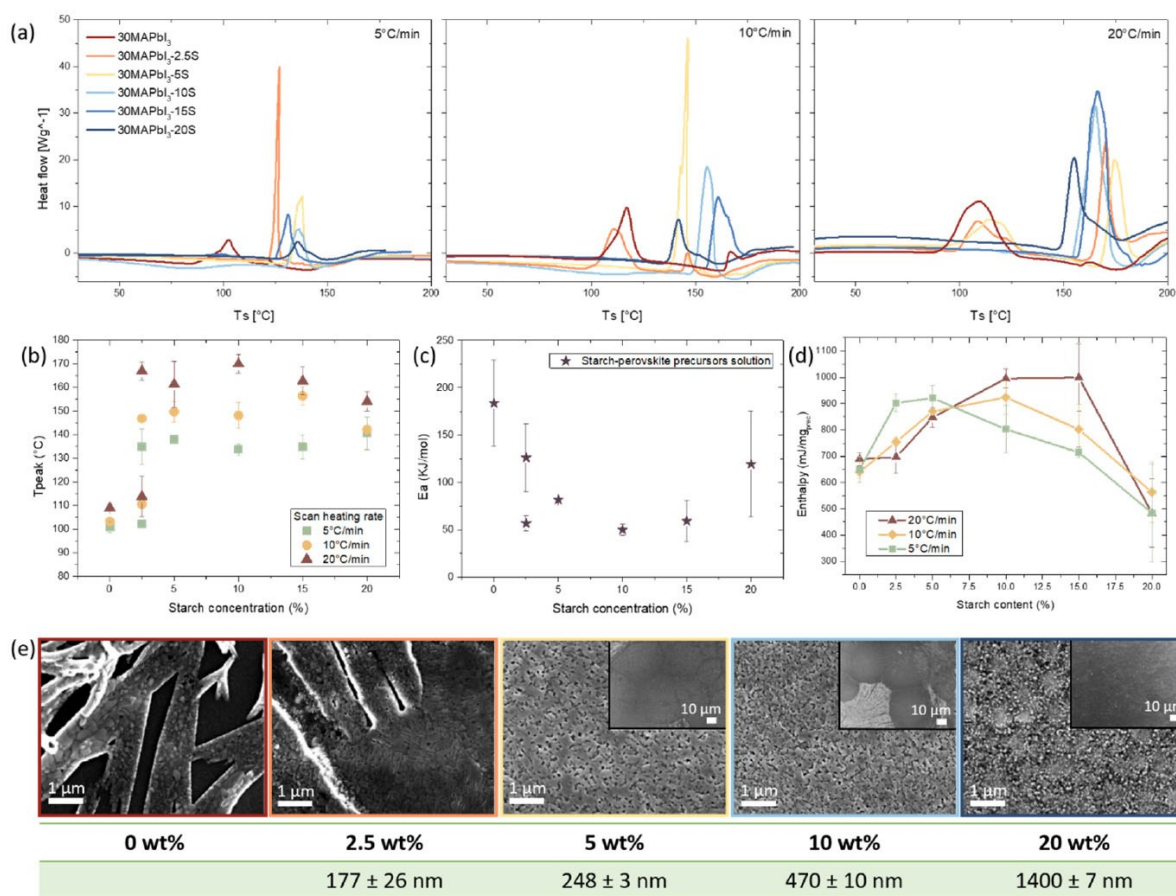


Figura 1.1.3 Termogrammi DSC dinamici fino a 200 °C misurati a diverse velocità di riscaldamento: 5, 10 e 20 °C/min per MAPbI₃ con e senza amido (a); Confronto tra i picchi di temperatura di cristallizzazione, estrapolati dalle curve DSC, in funzione della velocità di riscaldamento e della concentrazione di amido (b); Energia di attivazione calcolata per le diverse concentrazioni di amido (c); Valori di entalpia del picco di cristallizzazione, estrapolati dalle curve DSC, in funzione della velocità di riscaldamento e della concentrazione di amido (d); Morfologia SEM del film MAPbI₃ con e senza amido e relativi spessori (e).

L'obiettivo è quello di razionalizzare l'effetto dei parametri di processo (es. velocità di riscaldamento) sulle condizioni di cristallizzazione e sull'energia di attivazione del processo in funzione della concentrazione di amido, e confrontarlo con il riferimento senza additivi. Il confronto tra i picchi di cristallizzazione, ottenuti nelle diverse condizioni investigate, è riportato nella **Figura 1.1.3** e mostra che, in assenza di amido, il picco di cristallizzazione è nell'intervallo tra $100,8 \pm 2,3^\circ\text{C}$ e $109,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$, aumentando la velocità di riscaldamento da 5 a 20 °C, rispettivamente. Dopo l'aggiunta di una piccola quantità di amido (2,5%), appare un altro picco che varia da $135 \pm 7,5^\circ\text{C}$ a $146,9 \pm 0,8^\circ\text{C}$, fino a $167 \pm 3,8^\circ\text{C}$ (rispettivamente riscaldando a 5, 10 e 20 °C/min), oltre al primo picco osservato per il MAPbI₃ senza polimero. Aumentando la concentrazione di amido, il picco a temperatura più bassa scompare e la cristallizzazione avviene nell'intervallo tra $133,8 \pm 2,5^\circ\text{C}$ e $170,0 \pm 3,9^\circ\text{C}$ in funzione della velocità di riscaldamento. Riducendo la velocità di riscaldamento, il picco di cristallizzazione appare anticipato, come previsto, e l'evaporazione del solvente ed il processo di self-assembly sono anticipati, probabilmente a causa del tempo di soaking più lungo alla temperatura costante. Applicando il modello di Kissinger siamo riusciti a determinare l'energia di attivazione del processo di cristallizzazione per la perovskite MAPbI₃, pari a circa $183,6 \pm 45,8$ kJ/mol, che diminuisce in presenza del polimero, in particolare scendendo a $49,8 \pm 5,7$ con una concentrazione di amido del 10%, per poi aumentare nuovamente fino a $119,3 \pm 56$ kJ/mol con una concentrazione del 20%. (**Figura 1.1.3c**). È evidente che, in generale, la presenza di amido contribuisce a ridurre l'energia necessaria per attivare il processo, suggerendo una cristallizzazione

eterogenea. Dal punto di vista energetico, l'entalpia di cristallizzazione risulta essere più alta per concentrazioni di amido del 10 e 15% in peso (**Fig. 1.1.3d**), indipendentemente dalla velocità di scansione, suggerendo che la formazione del film è termodinamicamente più stabile. Come si nota dalle immagini in (**Fig.1.1.3e**) la morfologia dei campioni con amido risulta essere molto più omogenea rispetto al campione senza amido, che presenta le caratteristiche strutture ad aghi. [5]

Per realizzare un processo che sia scalabile, è fondamentale ottenere un controllo preciso della morfologia. Sebbene lo spin coating sia attualmente la tecnica da soluzione più utilizzata a livello di laboratorio, non è scalabile. Pertanto, abbiamo esplorato la possibilità di utilizzare la tecnica del blade-coating per la deposizione degli inchiostri sviluppati, in quanto permette di ridurre gli sprechi di solvente e può consentire una deposizione su substrati di larga area con elevata riproducibilità. I film sono stati depositati, partendo da inchiostri contenenti diverse percentuali di amido, in condizioni ambientali ($T = 21^{\circ}\text{C}$, umidità relativa $\approx 40\%$). La morfologia dei film così ottenuti, osservata al SEM, risulta essere abbastanza omogenea per tutte le formulazioni ed i grani risultano essere più compatti con l'aumento della percentuale di amido, quindi particolarmente adatti all'integrazione in dispositivo (**Fig 1.1.4**).

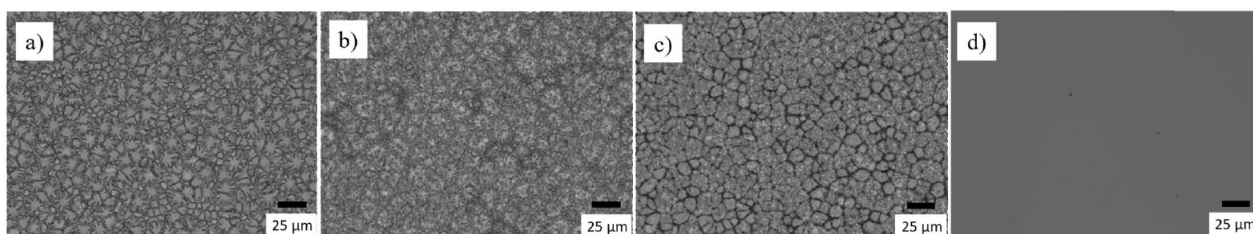


Figura 1.1.4 immagini SEM per i film di (a) 30MAPbI₃-2.5% wt di amido; (b) 30MAPbI₃-5% wt di amido (c), 30MAPbI₃-10% wt di amido (d) 30MAPbI₃-20% wt di amido ottenuti per blade coating.

In continuità con gli studi strutturali, ottici e teorico-computazionali svolti in LA4.14 su perovskiti totalmente inorganiche, le attività in LA4.15 sono state estese allo sviluppo di formulazioni a stabilità aumentata e resistenti all'umidità ambientale integrando specie Br ed Eu in $\gamma\text{-CsPbI}_3$. Il contenuto di bromo è stato opportunamente modulato nell'intervallo $x=0.15-0.5$ ($\text{CsPbI}_{3-x}\text{Br}_x$). In **Fig. 1.1.5** viene rappresentato il flow-chart di integrazione delle perovskiti all'interno di architetture di dispositivo HTL-free a base di carbonio. Lo strato ETL è in TiO_2 mesoporoso. L'inset in figura è relativo ad un dispositivo con perovskite di formulazione $\text{CsPbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$. I valori di bandgap misurati per questa perovskite ad anioni misti ed in perovskiti di riferimento a singolo anione sono riportati nel pannello in basso a destra, a dimostrazione della possibilità di regolazione di questo parametro elettro-ottico. Viene altresì mostrato lo schematico ed una foto del dispositivo finale realizzato, le cui caratteristiche lo abilitano all'integrazione in sistemi capacitore/PSC. L'accoppiamento tra i due dispositivi può essere realizzato mettendo in comune l'elettrodo in carbonio come mostrato in figura. In alternativa, i due dispositivi possono essere meccanicamente accoppiati (mechanically stacked).

Reference capacitor/PSC scheme

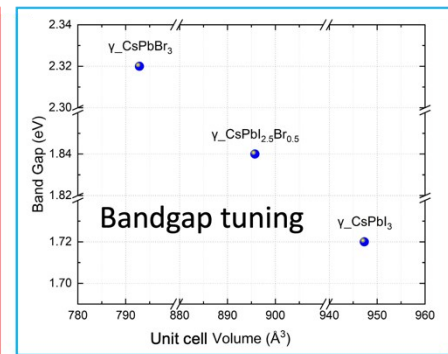
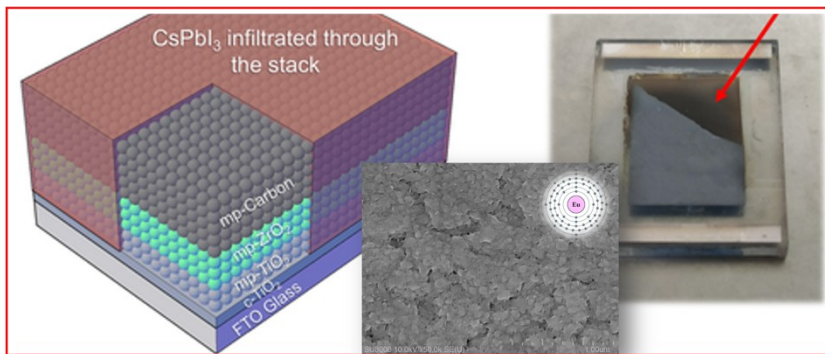
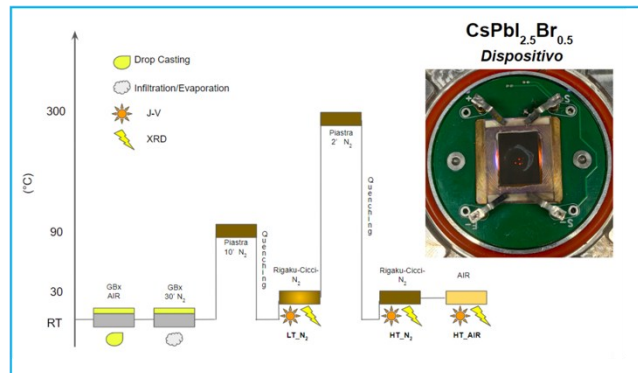
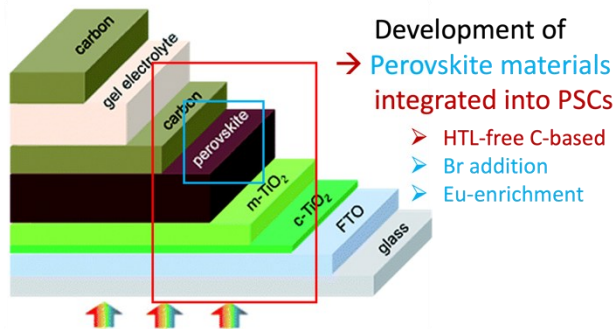


Figura 1.1.5 flow-chart di integrazione delle perovskiti all'interno di architetture di dispositivo HTL-free a base di carbonio

La **Fig. 1.1.6** mostra l'effetto della più alta temperatura di processo adoperata nel flow-chart sulle proprietà strutturali della perovskite CsPbI_{2.5}Br_{0.5}:Eu integrata in dispositivo fotovoltaico. Lo step di processo a 300°C consente la trasformazione completa della fase ortorombica gialla (δ) non fotoattiva nella fase cubica fotoattiva (α), come indicato dai relativi diffrattogrammi selezionati in regioni di interesse (ROI). Segue un quenching verso temperatura ambiente che, come dimostrato dai relativi diffrattogrammi a parità di ROI, porta il sistema alla fase ortorombica black (γ) fotoattiva. Gli additivi adoperati nella formulazione conferiscono alla fase ortorombica black (γ) un aumentato tempo di vita in aria umida.

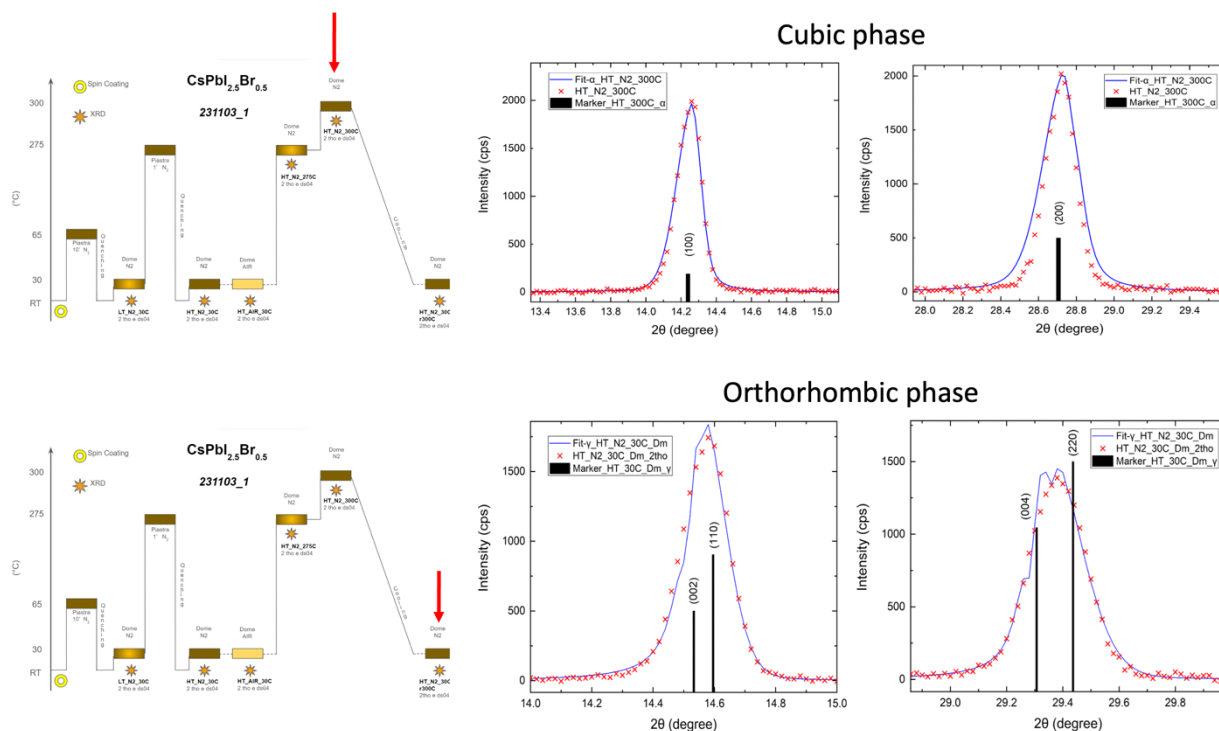


Figura 1.1.6 Effetto della più alta temperatura di processo adoperata nel flow-chart sulle proprietà strutturali della perovskite $\text{CsPbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}\text{:Eu}$ integrata in dispositivo fotovoltaico.

Tabella 1.1.1: parametri reticolari da analisi Rietveld, come ottenuti in corrispondenza agli step di processo indicati in Fig. 1.1.6

$\text{CsPbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
HT_N2_300C_Dm	6.214	6.214	6.214	240.04
HT_N2_EuCl3_30C	8.533	8.662	12.125	896.18

Una parte dell'indagine è stata effettuata sui dispositivi in modalità in-operando. Il sistema accoppia analisi strutturali diffrattometriche ad alta risoluzione angolare (Smartlab-Rigaku con sorgente ad anodo rotante) con misure elettriche J-V e MPPT sotto simulatore solare calibrato. Per l'analisi strutturale viene adoperato un fascio di fotoni da 8.05 keV incidenti nella parte superiore del dispositivo, mentre esso viene simultaneamente illuminato dalla parte opposta con luce solare di potenza incidente pari ad 1 sun. Con questo approccio multiparametrico, è stata studiata la struttura delle componenti del dispositivo durante il loro funzionamento.

Le caratteristiche J-V sono state acquisite nelle seguenti condizioni sperimentali:

- Forward scan: start -0.1 V, stop +1.2 V;
- Reverse scan : start +1.2 V, stop -0.1 V;
- Scan Speed : $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$;
- Incident Power : $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$;
- Active Area: 1.44 cm².

In-operando analyses

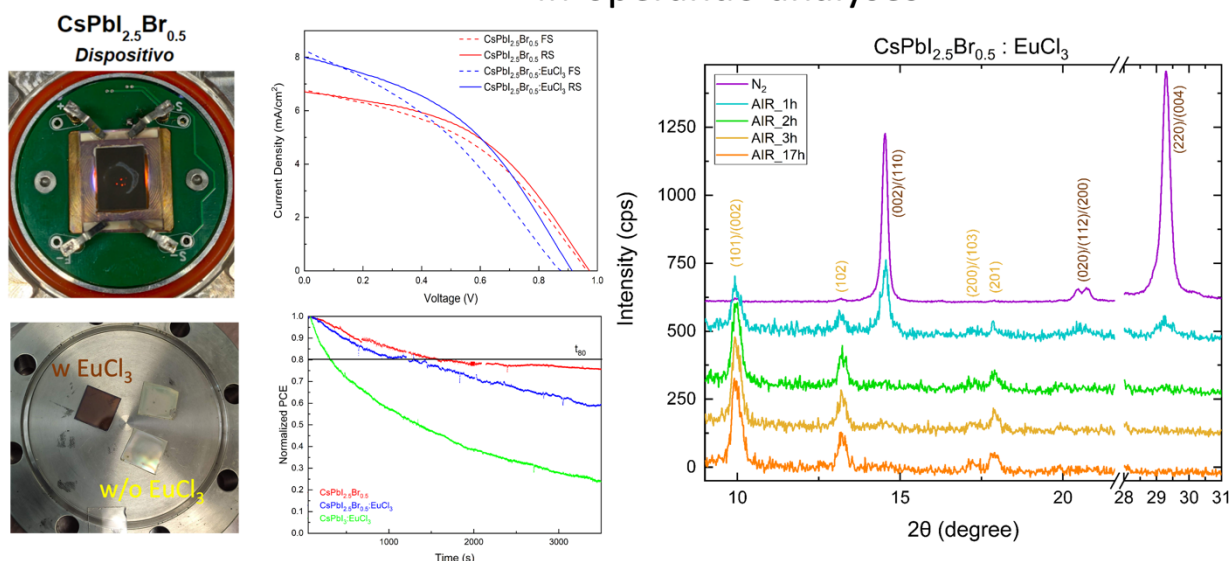


Figura 1.1.7 Analisi in operando della perovskite CsPbI_2Br

L'analisi in-operando in Fig. 1.1.7 mostra, in accordo con la documentazione fotografica della colorazione dei materiali su vetrino, una estensione del tempo di vita t_{80} dei dispositivi in aria umida a seguito dell'introduzione di bromo ed europio. Si consideri che, senza alcun additivo, il tempo di vita si riduce a poche decine di secondi. L'analisi evidenzia come causa di degrado la progressiva formazione della fase ortorombica gialla (δ) non fotoattiva all'interno del dispositivo. Dalle analisi si evince che le soluzioni di ingegnerizzazione reticolare adottate a livello atomistico costituiscono azioni di mitigazione verso l'instabilità intrinseca della perovskite CsPbI_3 , mentre per ridurre l'instabilità dovuta ad agenti esterni possono essere adottate soluzioni consolidate di incapsulamento del materiale e del dispositivo.

Le attività sulle perovskite a larga gap sono continuate, anche nell'ottica dell'accoppiamento con il sistema di accumulo, nello sviluppo di una perovskite ibrida ad alto band-gap (2.2 eV), FaPbBr_3 . Questa perovskite assorbe nella porzione blu dello spettro luminoso, fino a 560 nm, trasmettendo la radiazione rossa e l'infrarosso (>560 nm). [6] Tale caratteristica la rende semitrasparente e particolarmente adatta per applicazioni in edifici, come finestre, e nel settore dell'agrivoltaico. La scelta di FaPbBr_3 è stata motivata dall'elevato voltaggio (>1.4 V) che essa garantisce, anche in condizioni di bassa illuminazione come quelle indoor, aspetto essenziale per la ricarica di batterie.

Il processo di fabbricazione del dispositivo è stato precedentemente ottimizzato ed è presente in letteratura [7]. Un vetro reso conduttivo con uno strato di Ossido di Stagno Fluorurato (FTO) è stato tagliato con le dimensioni di 2.5x2.5 cm. È stato quindi utilizzato un sistema di incisione laser sulla superficie conduttiva, laser UV pulsato Nd:YVO4 (BrightSolutions, laser Luce 40), eseguendo un processo P1 per separare elettricamente il fotoelettrodo dal controelettrodo. Successivamente, i substrati sono stati puliti, facendo attenzione a non graffiare la superficie di FTO, utilizzando una soluzione detergente (Hellmanex) diluita con acqua (2:98 vol/vol). Dopo questo passaggio, i substrati sono stati sonicati in un bagno a ultrasuoni prima con acetone e poi con IPA (10 minuti per ogni passaggio). Successivamente, i substrati sono stati asciugati all'aria. Quindi, è stato utilizzato un sistema UV/O₃ (PSD Pro Series Digital UV Ozone System, Novascan) per rimuovere le contaminazioni organiche. Lo strato compatto di biossido di titanio (TiO_2), il trasportatore di elettroni, è stato depositato mediante spray pirolisi della seguente soluzione: $\text{Ti}(\text{AcAc})_2$ 0,16 M e AcAc 0,4 M in EtOH, impostando la temperatura della piastra riscaldante a 465 °C e utilizzando aria come

gas vettore a una pressione di 1,6 bar. L'angolo dell'ugello era di circa 45 °C rispetto al piano del substrato e l'ugello veniva spostato con un percorso a serpentina per 12-13 cicli (uno ogni 10 secondi) fino a raggiungere uno spessore di 50 nm, misurato con profilometria (Deektat Veeco 150). Quindi, i substrati sono stati lasciati per 15 minuti a 465 °C prima di raffreddarli lentamente a temperatura ambiente. Prima di depositare lo strato di perovskite, i campioni sono stati sottoposti ad un'illuminazione continua di luce UV per 10 minuti per migliorarne la bagnabilità del substrato. In atmosfera di N₂, mediante la tecnica dello spin-coat, sono stati depositati 80 µL di FaBr 1M e PbBr₂ 1M in solvente DMSO sui campioni, preriscaldati a 60 °C, a 4000 giri/min per 20 secondi con un'accelerazione di 2000 giri/min s⁻¹. Dopo 10 secondi dall'inizio della rotazione, sono stati aggiunti 200 µL di acetato di etile anidro per indurre la cristallizzazione della perovskite FaPbBr₃. Successivamente, i campioni con la perovskite depositata sono stati riscaldati a 85 °C per 10 minuti. Dopo aver raffreddato i campioni a temperatura ambiente, 90 µL di una soluzione di poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)ammina (PTAA) in toluene (10 mg mL⁻¹), drogata con 10 µL mL⁻¹ di tBP (tert-butyl-pyrimidina) e 5 µL mL⁻¹ di una soluzione madre di sali di litio (LiTFSI) (170 mg mL⁻¹ in ACN), è stata depositata mediante spin-coat con gli stessi parametri utilizzati per la deposizione dello strato di perovskite. Successivamente, l'elettrodo di Ossido di Indio Stagno è stato depositato catodicamente sopra i campioni a bassa temperatura utilizzando un sistema di sputtering a magnetron industriale (KENOSISTEC S.R.L., KS 400 In-Line) a 1,1 × 10⁻³ mbar e 90 W di potenza RF e purificando gas inerte Ar nella camera a 40 sccm. I campioni sono stati deposti sotto il target di ITO a una velocità di 120 cm/min per 200 cicli per ottenere un elettrodo di ITO di 200 nm di spessore con una resistenza di 25 Ω/sq.

In **Fig. 1.1.8a**, è schematizzata la struttura di cella con ogni suo layer ed è riportato anche lo spessore mentre in **Fig. 1.1.8b** è mostrato il dispositivo finale.

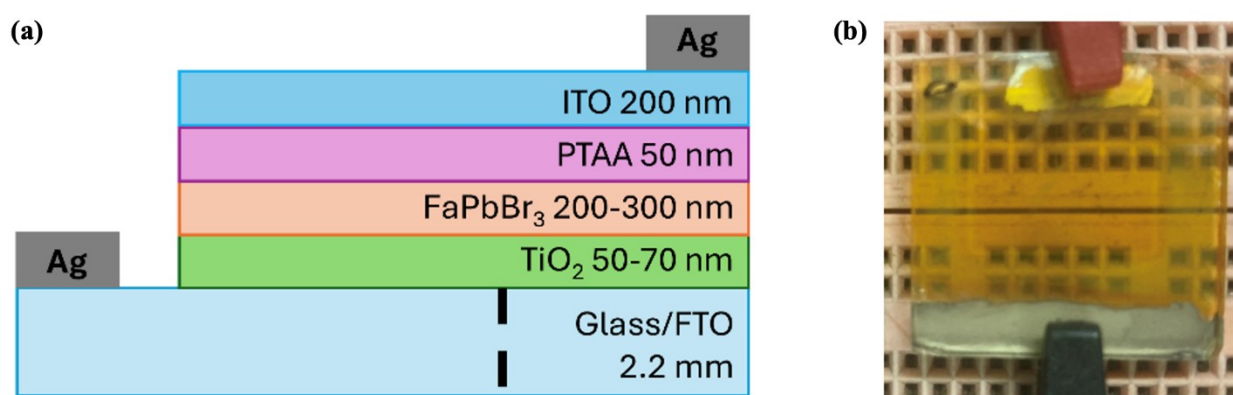


Figura 1.1.8. (a) Schema della cella con ogni suo componente e lo spessore per ogni strato; (b) dispositivo finale

La **Fig. 1.1.9** mostra le curve J-V del dispositivo utilizzato per ricaricare la batteria con un illuminamento di 1000 lux, ottenuto tramite LED bianco per ambienti interni. L'inset, invece, rappresenta la curva J-V con irradianza pari a 1 SUN (1000 W/m²). Il dispositivo misurato a 1000 lux presenta una densità di corrente di corto circuito (Jsc) di 0.07 mA/cm² e una tensione a circuito aperto (Voc) di 1.26 V, con un fattore di cella (FF) del 67.6%, ottenendo un'efficienza di conversione del 15%. I risultati ottenuti sono comparabili con quelli presenti in letteratura [7]. In **Tabella 1.1.2**, sono comparati i parametri di cella alle due differenti illuminazioni. Le celle misurate a 1000 lx presentano densità di corrente e tensioni minori a causa della più bassa illuminazione.

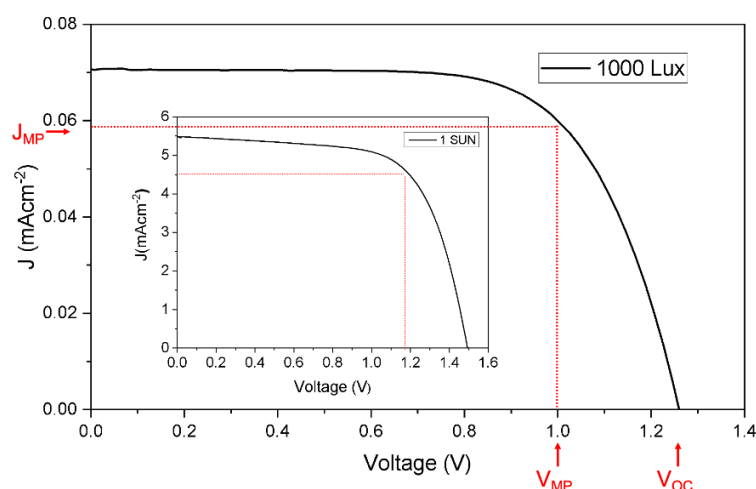


Figura 1.1.9. Curve J-V registrate con illuminanza pari a 1000 lx e (inset) pari ad a 1 Sun.

Tabella 1.1.2. Parametri della cella PSC ottenuti dalle curve J-V in Figura 1.1.9.

Illuminanza	Tensione di massima potenza V_{MP}	Densità di corrente di massima potenza I_{MP}	Tensione a circuito aperto V_{OC}
1 Sun	1,18 V	4,6 mAcm ⁻²	1,48 V
1000 lx	1,00 V	0,06 mAcm ⁻²	1,26 V

Le attività *solution process* sono state anche estese alla classe di celle solari puramente organiche. Una delle attività ha riguardato l'impiego di emulsioni acquose di nanoparticelle (NPs) di polimero coniugato per la deposizione del componente elettron-donatore (D) di celle solari organiche. L'obiettivo è la sostituzione dei solventi organici tossici, necessari per sciogliere i polimeri coniugati, con l'acqua [8]. Le emulsioni di nanoparticelle polimeriche sono stabilizzate da appropriati surfattanti, che vengono rimossi sia con processi di dialisi che con lavaggi applicati direttamente sui depositi di nanoparticelle, essendo noto che la presenza di surfattante residuo ha effetti negativi sulle proprietà elettriche. Sono state impiegate emulsioni di nanoparticelle preparate a base del polimero noto come PDCBT [9], un derivato del politiofene di facile sintesi e con interessanti proprietà elettroniche. Le emulsioni sono state fornite da un gruppo di ricerca dell'Istituto CNR-SCITEC, con cui ISOF collabora. Le emulsioni (5 g/l) sono stabilizzate con il comune surfattante CTAB. Il diametro tipico delle nanoparticelle è di circa 40 nm. Lo spettro di assorbimento di un layer di nanoparticelle è mostrato in **Fig. 1.1.10**.

Sono stati ottenuti layer abbastanza uniformi e con assorbanza abbastanza adeguata (circa 0.4) tramite deposizione per spin-coating in aria (1000 rpm) alla temperatura di 65 °C, su substrati ITO/PEDOT:PSS, richiesti per la preparazione di celle solari. Dopo la deposizione, i layer di nanoparticelle sono stati lavati con etanolo, con processi di spin-rinsing (2000 rpm), per la rimozione del surfattante residuo. La struttura delle celle è stata completata in glove-box con la deposizione di un film di C₆₀ (elettron-accettore, A) e del catodo di alluminio, entrambi depositati per evaporazione termica. Prima della deposizione del catodo, sono stati applicati trattamenti termici alle strutture ITO/PEDOT:PSS/PDCBT NPs/C₆₀, per favorire sia l'impaccamento delle nanoparticelle che l'interdiffusione tra donatore e accettore, al fine di tendere ad una struttura interdigitata D/A. I trattamenti termici sono stati fatti a 100 °C e a 120 °C, per una durata di 2-10 min. E' stata osservata una importante variazione della densità di corrente a circuito aperto (J_{sc}) delle celle trattate, a confronto con quelle non sottoposte a trattamento termico, e, di conseguenza, dell'efficienza.

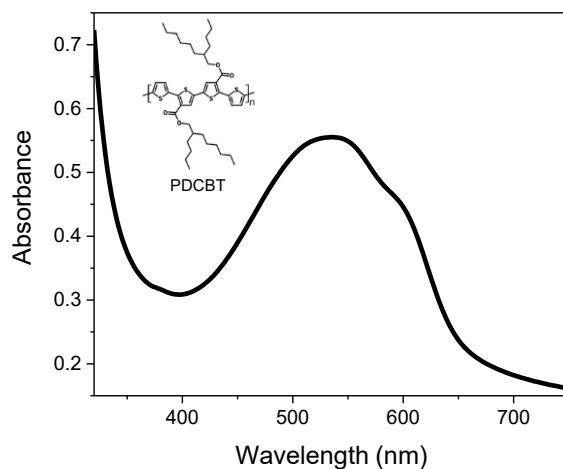


Figura 1.1.10. Spettro di assorbimento di un layer di nanoparticelle a base del polimero PDCBT. La struttura molecolare del polimero è mostrata in figura.

In **Fig. 1.1.11** sono riportate le variazioni dei valori medi di J_{sc} ed efficienza, calcolati su 4-8 celle. L'efficienza massima, ottenuta per il trattamento effettuato a 120 °C per 10 min, è di 0.89%. L'aumento della J_{sc} con la temperatura e il tempo del trattamento è attribuibile sia al compattamento delle nanoparticelle del donatore che alla diffusione del C_{60} nel layer sottostante. La tensione a circuito aperto e il fill factor non hanno mostrato variazioni di rilievo per le temperature e i tempi di trattamento usati.

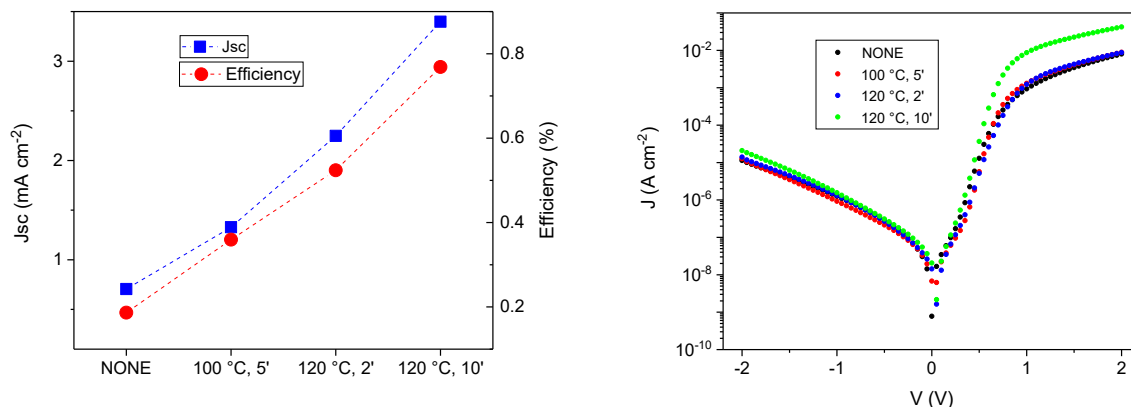


Figura 1.1.11 (sinistra): andamento della densità di corrente di corto-circuito e dell'efficienza (valori medi calcolati su 8 celle) al variare del trattamento termico applicato a celle ITO/PEDOT:PSS/PDCBT NPs/C₆₀/Al. (destra): variazione delle caratteristiche J-V di buio.

Per quanto concerne l'evoluzione delle caratteristiche J-V al buio, è stata osservata una rilevante variazione a seguito del trattamento a 120 °C per 10 min (**Fig. 1.1.11**), con correnti molto più elevate in polarizzazione diretta, confermando l'ipotesi di impaccamento delle nanoparticelle polimeriche. Il trend dell'efficienza mostrato in Figura ISOF-2 incoraggia ad estendere sia la temperatura del trattamento che la sua durata. Considerato che le celle solari a base della coppia di D/A PDCBT/C₆₀ depositata da solvente organico possono raggiungere efficienze solo di 4-5% (previa perfetta ottimizzazione sia della morfologia che dei parametri dei dispositivi), è ipotizzabile che con trattamenti termici ottimizzati si possa tendere a tali valori, ma senza

l'impiego di solventi tossici. E' inoltre prevedibile che l'approccio usato possa avere la medesima efficacia se applicato alle coppie D/A performanti di ultima generazione, con il ben noto significativo improvement delle prestazioni delle celle.

Le attività ulteriori di ricerca sulle celle organiche si sono concentrati su: 1) Realizzazione di dispositivi ad alta efficienza, utilizzando i materiali più performanti a nostra disposizione, in particolare la coppia PM6:Y6; 2) Impiego di diverse tecniche di deposizione, come spin-coating e blade-coating, e ottimizzazione dei solventi di processo; 3) Validazione di substrati flessibili di origine naturale per la fabbricazione di dispositivi performanti e stabili.

Per sviluppare celle solari organiche processate da soluzione con elevate prestazioni, abbiamo lavorato alla realizzazione di dispositivi basati sulla coppia di materiali PM6:Y6 come strato attivo. Entrambi i materiali sono disponibili in commercio e, se opportunamente integrati nei dispositivi fotovoltaici, possono raggiungere efficienze di conversione della luce solare comprese tra il 13% e il 15%.

Il primo passo è stato la riproduzione dei risultati riportati in letteratura nei nostri laboratori, con l'obiettivo di ottenere un sistema non solo efficiente, ma anche riproducibile. Questo ci ha permesso di disporre di una base solida per successivi studi su diverse tecniche di deposizione, solventi e materiali di supporto, come discusso in seguito. A tal fine, abbiamo riprodotto e ottimizzato celle fotovoltaiche con struttura inversa del tipo vetro/ITO/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag. La miscela attiva PM6:Y6 (rapporto 1:1,2 wt/wt) è stata disciolta in cloroformio con una concentrazione totale di 12 mg/mL e depositata tramite *spin-coating*.

Completata la struttura, i dispositivi sono stati caratterizzati sotto illuminazione standard. I dati fotovoltaici ottenuti sono riportati in **Tabella 1.1.3**, mentre la corrispondente curva J-V è mostrata in **Fig. 1.1.12**.

Tabella 1.1.3 . Parametri fotovoltaici della cella glass/ITO/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag, il cui strato attivo è stato depositato da cloroformio per spin-coating.

Deposition technique	Solvent	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
spin-coating	cloroformio	22.7	0.83	68	12.9

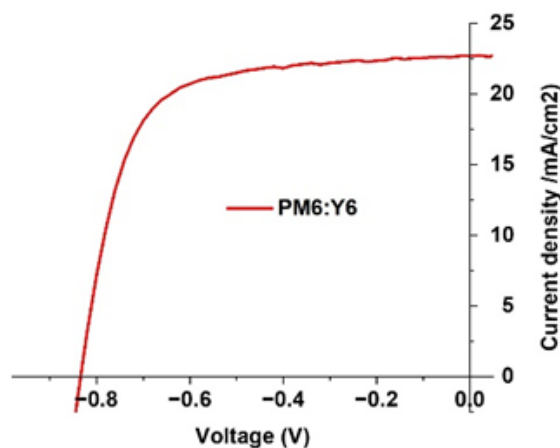


Figura 1.1.12 Curva J-V del dispositivo glass/ITO/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag, il cui strato attivo è stato depositato da cloroformio per spin-coating.

I dati ottenuti nei nostri laboratori sono molto simili a quelli riportati in letteratura, confermando la buona riproducibilità del sistema e dei processi adottati. Questo ha permesso di approfondire lo studio dei materiali e delle tecniche di processo adottabili, fornendo risultati utili al progetto.

Dopo aver verificato la riproducibilità dei dati di letteratura e confermato l'efficienza dei materiali e della struttura del dispositivo, abbiamo analizzato l'effetto delle condizioni di processo sulle proprietà dei materiali e sulle prestazioni finali del dispositivo. A tale scopo, abbiamo realizzato dispositivi identici a quelli precedentemente descritti, modificando la tecnica di deposizione dello strato attivo: anziché utilizzare *spin-coating* da soluzioni a base di cloroformio, abbiamo impiegato la tecnica del *blade-coating* con soluzioni a base di solvente non clorurato (*o*-xilene). Il *blade-coating* è una tecnica di deposizione da soluzione, ampiamente utilizzata in laboratorio, che offre numerosi vantaggi, tra cui: i) elevata riproducibilità, ii) ridotto spreco di materiale durante la deposizione e iii) compatibilità con condizioni e tecniche di processo di interesse industriale (es. *slot-die coating*). Inoltre, l'uso di solventi non clorurati rappresenta un primo passo verso l'adozione di solventi meno tossici e a ridotto impatto ambientale, i cosiddetti *green solvents*.

I dispositivi così ottenuti sono stati caratterizzati in termini di prestazioni fotovoltaiche, mostrando risposte paragonabili a quelle riportate in **Tabella 1.1.4**. I dati fotovoltaici ottenuti sono riportati in **Tabella 1.1.4**, mentre la corrispondente curva J-V è mostrata in **Fig. 1.1.13**. Questo conferma che tali materiali e dispositivi possono essere processati con tecniche alternative, più facilmente scalabili rispetto allo *spin-coating*, e utilizzando solventi a minore tossicità e impatto ambientale.

Sono attualmente in corso ulteriori indagini e caratterizzazioni per valutare l'impatto del solvente sulla morfologia dello strato attivo e sulla stabilità dei dispositivi, in particolare sotto stress termico. I risultati preliminari sono incoraggianti e rappresentano una potenziale base per ulteriori sviluppi futuri.

Tabella 1.1.4 Parametri fotovoltaici della cella glass/ITO/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag, il cui strato attivo è stato depositato da *o*-xilene per *blade-coating*.

Deposition technique	Solvent	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
<i>blade-coating</i>	<i>o</i> -xilene	22.6	0.83	65	12.2

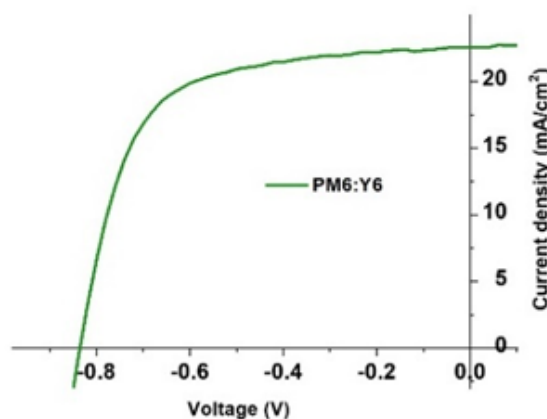


Figura 1.1.13. Curva J-V del dispositivo glass/ITO/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag, il cui strato attivo è stato depositato da *o*-xilene per *blade-coating*.

In continuità con le attività e i risultati descritti nella LA4.14, abbiamo proseguito il lavoro di ottimizzazione delle celle solari organiche processate da soluzione su substrati trasparenti e flessibili di origine naturale. Per sviluppare celle solari eco-progettate ad alte prestazioni, abbiamo impiegato substrati di alginato di sodio (SA/Au), opportunamente funzionalizzati con un sottile strato di oro (ca. 8 nm), per la fabbricazione di dispositivi con struttura SA/Au/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag. Lo strato attivo, disciolto in cloroformio, è stato depositato tramite *spin-coating*, seguendo le stesse condizioni di processo adottate per la realizzazione di dispositivi analoghi su vetro/ITO (**Tabella 1.1.5**).

I risultati ottenuti sono riportati rispettivamente in **Tabella 1.1.5** e in **Fig. 1.1.14**.

Tabella 1.1.5. Parametri fotovoltaici del dispositivo SA/Au/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag, il cui strato attivo è stato depositato da cloroformio per spin-coating.

Deposition technique	Solvent	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
spin-coating	cloroformio	19.6	0.82	67	10.7

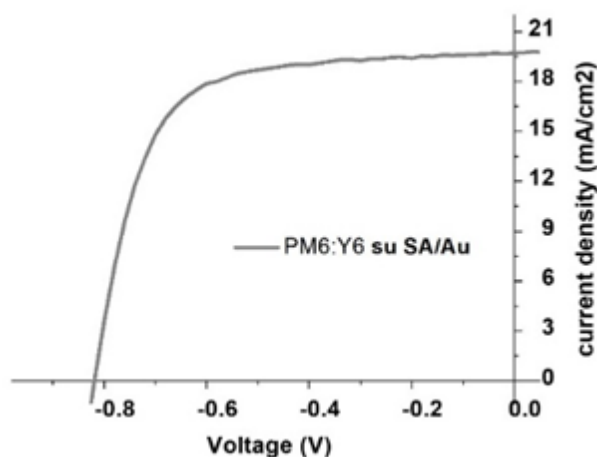


Figura 1.1.14. Curva J-V del dispositivo SA/Au/ZnO/PM6:Y6/MoOx/Ag, il cui strato attivo è stato depositato da cloroformio per spin-coating.

I risultati ottenuti dimostrano che le celle solari realizzate su SA/Au sono in grado di raggiungere un'efficienza di conversione della luce prossima all'11%, un valore comparabile a quello del sistema di riferimento su vetro/ITO. La principale causa della lieve riduzione delle prestazioni, in particolare della J_{sc} del dispositivo, è stata identificata nella minore trasparenza ottica del substrato SA/Au rispetto al vetro/ITO.

Oltre all'ottimizzazione delle prestazioni delle celle solari su substrato di alginato di sodio, ne abbiamo testato la resistenza attraverso prove di stress termico e meccanico.

I test di stress termico sono stati condotti mantenendo i dispositivi, sia quelli fatti su vetro/ITO che su SA/Au, su una piastra riscaldante a 65°C per 336 ore (14 giorni) all'interno di una *glove-box*. L'andamento dell'efficienza normalizzata in funzione del tempo di stress termico, riportato in **Fig. 1.1.15**, mostra una variazione quasi identica per entrambi i dispositivi, con una riduzione dell'efficienza iniziale pari al 21% per le celle su vetro/ITO e al 24% per quelle su SA/Au. Questo risultato conferma che la presenza del substrato biopolimerico (SA) non compromette né introduce fattori critici aggiuntivi per la stabilità termica dei dispositivi.

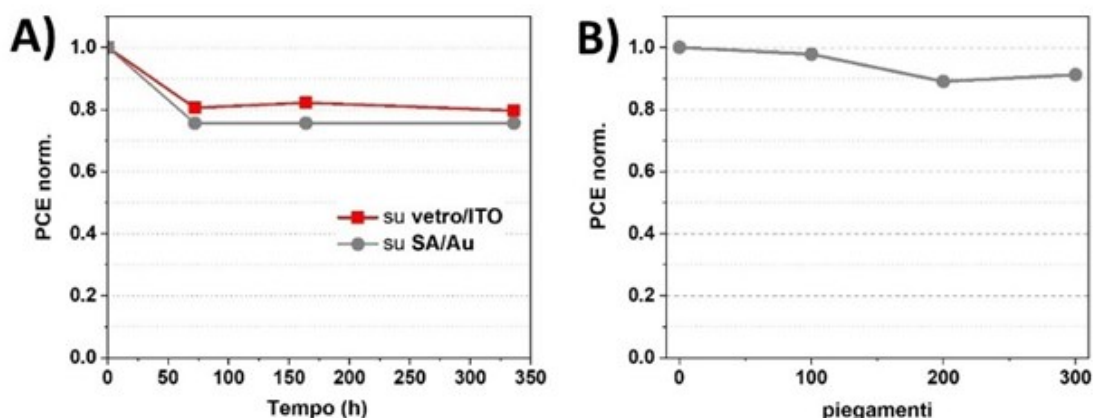


Figura 1.1.15. A) Andamento dell'efficienza dei dispositivi costruiti su SA/Au e vetro/ITO in funzione del tempo di stress termico; B) Andamento dell'efficienza dei dispositivi costruiti su SA/Au in funzione del numero di piegamenti.

Oltre alle indagini sulla stabilità termica, le prestazioni meccaniche dei dispositivi a base di SA/Au sono state valutate sottoponendoli a 300 cicli di piegamento con un raggio di curvatura di circa 6 mm. I test, condotti in aria su dispositivi non incapsulati, li hanno esposti a ossigeno e umidità.

La Figura ISMN-4 mostra l'andamento dell'efficienza normalizzata del dispositivo in funzione del numero di piegamenti. Dopo 300 cicli, il dispositivo conserva circa il 91% della sua efficienza iniziale, un risultato in linea con quanto riportato in letteratura per dispositivi simili realizzati su substrati flessibili di varia natura, considerati stabili. Questi dati confermano l'elevata resistenza alla flessione dei dispositivi a base di SA, attribuita non solo alla robustezza dei materiali costituenti lo *stack*, ma anche all'ottima flessibilità del substrato che mantiene inalterate le proprie proprietà anche in condizioni di deformazione.

1.1.2. Accumulo

Nel report finale (D4.32) della precedente linea di attività LA4.14 era stata discussa la tipologia del sistema di accumulo da accoppiare al sistema fotovoltaico, selezionando la classe delle batterie acquose a ioni zinco (AZIBs). Questo tipo di batterie sono costituite da zinco metallico come elettrodo negativo, un elettrolita acquoso di un sale di zinco ed una membrana elettrodica positiva basata tipicamente su ossidi di metalli di transizione, quali, ad esempio, MnO_2 e V_2O_3 . Questi dispositivi di accumulo hanno il vantaggio di poter essere assemblati in aria, senza la necessità di operare in ambienti controllati come glove box o camere secche. Inoltre, sono dispositivi molto più sostenibili, sia in termini economici che ambientali. D'altra parte, offrono una minore densità di energia, principalmente a causa della bassa tensione erogata, dovuta al limitato range di stabilità elettrochimica dell'acqua rispetto ai solventi organici utilizzati, ad esempio, nelle batterie a ioni litio.

Nel corso del terzo anno di attività progettuale è stato proseguito lo studio, selezionando il materiale catodico che determina la tensione di funzionamento del dispositivo. Oltre ad alcuni MXeni, già testati durante il secondo anno (LA4.14), sono stati studiati altri materiali attivi per l'elettrodo positivo: il biossido di manganese $\gamma\text{-MnO}_2$, fra i materiali più studiati per le batterie AZIBs, ed il litioferrofosfato LiFePO_4 (LFP).

Quest'ultimo materiale catodico è uno dei più noti materiali attivi per gli elettrodi positivi nelle batterie a ioni litio, specialmente quelle utilizzate per l'accumulo stazionario. Infatti, nonostante le sue prestazioni siano inferiori in termini di densità di energia ad altri materiali catodici quali LiCoO_2 (LCO) o $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ (NMC), LFP presenta costi e problemi di approvvigionamento decisamente inferiori a questi, non contenendo cobalto. Inoltre, è caratterizzato da un plateau nella curva di scarica che rende la tensione di cella pressoché indipendente dallo stato di carica della batteria.

L'utilizzo di LFP in batterie a ioni zinco prevede però l'utilizzo di un elettrolita che contenga anche ioni litio per consentire la deintercalazione (in fase di carica) e l'intercalazione (in fase di scarica) degli ioni litio stessi. Infatti, la struttura di LFP non consente l'intercalazione di ioni Zn^{2+} . Questo tipo di batterie, definite ibride a causa della presenza di un elettrolita "dual-ion", sono già state proposte e studiate in letteratura [10].

Sono state quindi preparate membrane elettrodiche utilizzando i due materiali sopra riportati come materiale attivo, carbon black C65 come conduttore elettronico e poly(vinylidenedifluoride) PVDF come legante polimerico (binder) in rapporto ponderale 8:1:1, utilizzando portacorrente acciaio AISI SS316. Sospensioni liquide sono state ottenute dal miscuglio dei tre componenti, preliminarmente omogeneizzato in mortaio di agata, utilizzando N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) come solvente per il binder. Dopo prolungata agitazione magnetica, le sospensioni sono poi state depositate e distribuite omogeneamente sulla superficie del portacorrente mediante tecnica doctor blade. Successivamente le membrane sono state essiccate su piastra riscaldante a 60°C per poi ricavare da esse dischi di 10 mm di diametro tramite apposito punzonatore. I dischi così ottenuti sono stati scrupolosamente essiccati in forno da vuoto ($P=1 \times 10^{-3}$ mbar) a 110°C per 12 ore e successivamente pesati per il loro utilizzo in celle a T di tipo Swagelok.

Come elettrolita, in ottica di sostenibilità e riduzione dei costi, è stato selezionato un elettrolita acquoso a base di solfato di zinco ZnSO_4 . Questo sale, infatti, ha un costo significativamente inferiore rispetto al trifluorometansolfonato (triflato) di zinco $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, pur mantenendo prestazioni simili, come mostrato nel report D4.32 della precedente linea di attività LA4.14.

In **Fig. 1.2.1** sono riportati i risultati delle ciclazioni galvanostatiche di carica/scarica (GCD) ed i voltammogrammi ciclici ottenuti utilizzando i due materiali elettrodici $\gamma\text{-MnO}_2$ e LFP in celle a due elettrodi aventi Zn metallico come elettrodo negativo. Gli elettroliti utilizzati sono ZnSO_4 2M + MnSO_4 0.2M per il primo e Li_2SO_4 3M + ZnSO_4 1.5M per il secondo.

Dal confronto fra i due materiali catodici si evince come MnO_2 dopo 50 cicli sia caratterizzato da maggiore capacità specifica (140 mAh/g rispetto a 120 mAh/g) ed una più alta tensione di lavoro rispetto a LFP. D'altra parte, LFP ha il vantaggio di presentare valori di tensione nei profili di carica e scarica pressoché indipendenti dallo stato di carica della batteria, come testimoniato dai plateaux che si osservano nei profili di carica e scarica e dai picchi voltammetrici particolarmente stretti, a differenza da $\gamma\text{-MnO}_2$, che mostra picchi sdoppiati e più larghi. Nell'ottica di ottenere un dispositivo di accumulo che eroghi tensione costante e considerando la provata affidabilità del materiale catodico LFP, è stato deciso di selezionare quest'ultimo come materiale attivo per il dispositivo di accumulo del dimostratore a tre terminali.

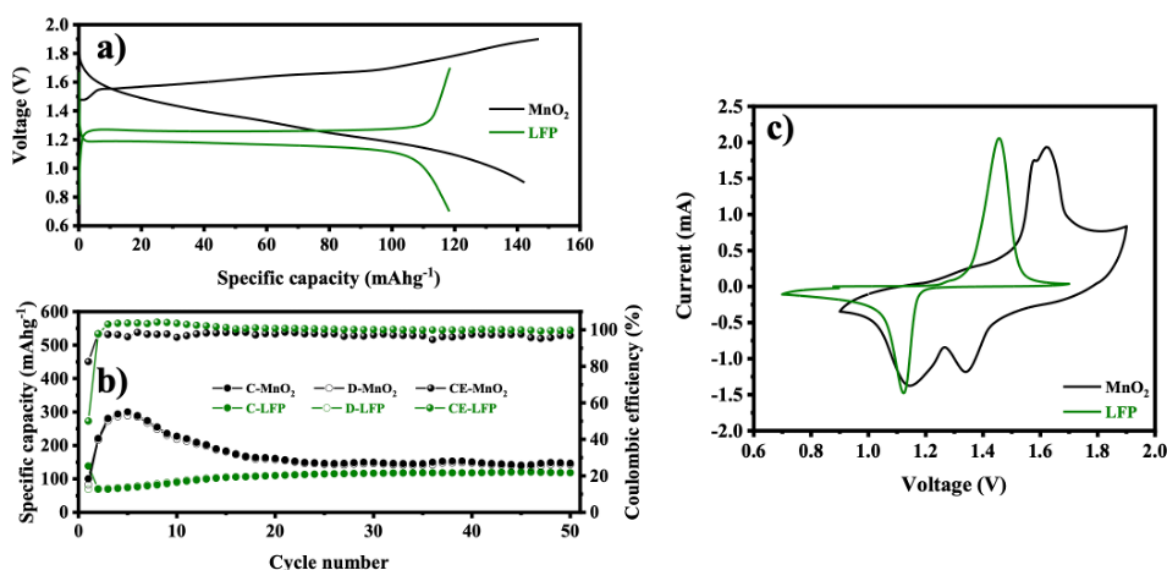


Figura 1.2.1. Caratterizzazione elettrochimica di membrane a base di MnO_2 e LFP. Cicli di carica/scarica galvanostatica ottenuti a corrente $I=100$ mA/g; (a) Profili di tensione al 50° ciclo dei due materiali elettrodici testati. (b) Capacità specifica ed efficienza Coulombica di ciclazione durante i primi 50 cicli. (c) voltammetrie cicliche ottenute con velocità di scansione=0,5 mV/s.

Per incrementare ulteriormente la sostenibilità e diminuire i costi di produzione di questo tipo di batteria, è stata posta la nostra attenzione sulla possibilità di utilizzare un altro binder per la produzione delle membrane catodiche, evitando in questo modo l'utilizzo del costoso e tossico solvente NMP che deve essere utilizzato per il PVDF. A tale scopo, in [11] è stata esplorata la possibilità di utilizzare l'etilcellulosa (EC) come binder polimerico, già proposto per batterie a ioni litio [12,13].

L'etilcellulosa (**Fig. 1.2.2**) è un derivato della cellulosa in cui alcuni dei gruppi idrossilici sulle unità ripetute di glucosio vengono convertiti in gruppi etere etossile -OR. Il numero di gruppi etossile può variare a seconda del produttore. Nel nostro caso è stata utilizzata una EC con una percentuale in peso di gruppo etossile pari a 48.0-49.5%. Questo trattamento fa sì che l'EC non sia solubile in acqua e per questo, essendo non tossica, viene utilizzata ad esempio come materiale di rivestimento per compresse e capsule medicinali, ritardando il rilascio dei principi attivi. D'altra parte, EC è solubile in alcool e questo rende questo polimero un valido candidato per sostituire il PVDF come binder nelle membrane catodiche.

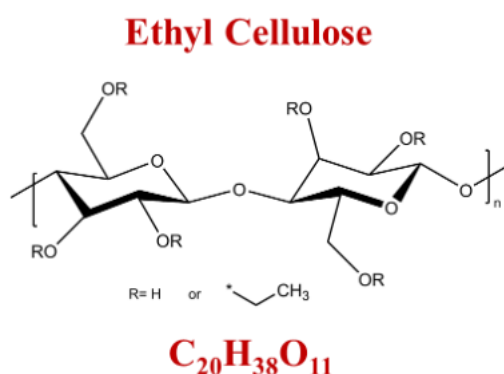


Figura 1.2.2. Struttura dell'etilcellulosa (EC)

Sono state quindi preparate membrane catodiche a base di LFP, Super P e EC, in proporzioni ponderali 8:1:1, utilizzando alcool isopropilico come solvente del polimero. I risultati ottenuti, riportati in **Fig. 1.2.3**, hanno mostrato proprietà delle membrane con EC comparabili a quelle ottenute con PVDF.

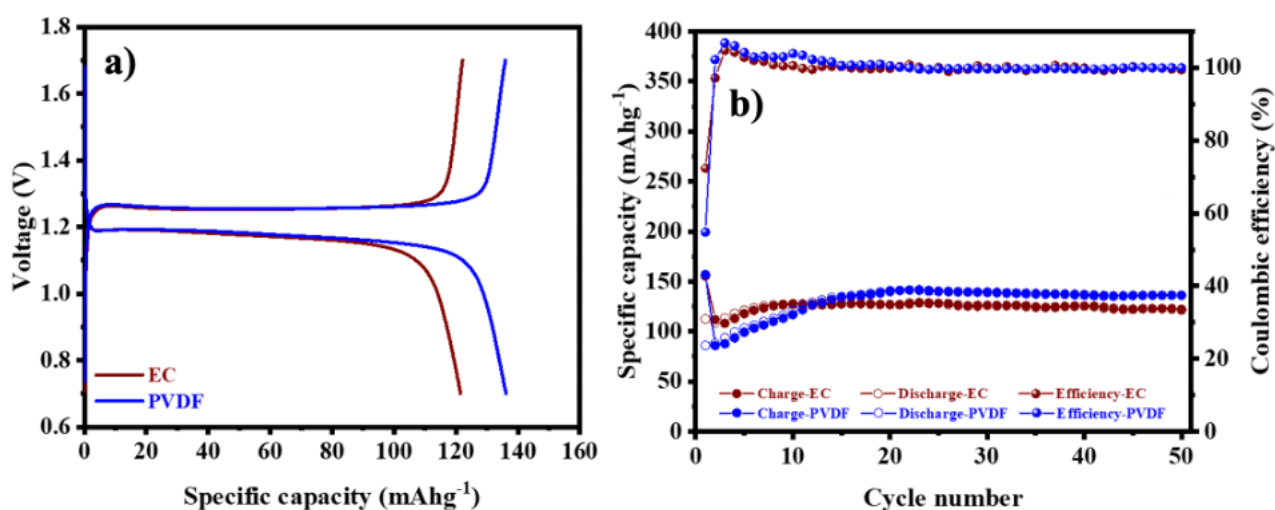


Figura 1.2.3. Confronto fra le prestazioni elettrochimiche di membrane elettrodiche a base di LFP con PVDF e EC come binder. Cicli di carica/scarica galvanostatica ottenuti a corrente $I=100$ mA/g; (a) Profili di tensione al 50° ciclo. (b) Capacità specifica ed efficienza Coulombica di ciclazione durante i primi 50 cicli.

In conclusione, abbiamo individuato come dispositivo di accumulo per il dimostratore a 3 terminali una batteria ibrida a ioni zinco composta da:

- Lamina di zinco metallico come elettrodo negativo
- Membrana a base di LFP, Super P ed EC (in rapporti ponderali 8:1:1) come elettrodo positivo
- Soluzione di Li_2SO_4 3M + ZnSO_4 1.5M in acqua ultrapura come elettrolita

Le caratteristiche del dispositivo di accumulo sono riassunte in **Tabella 1.2.1**.

Tabella 1.2.1. Parametri della batteria $\text{Zn}||\text{LFP}$ selezionata, considerando una quantità di LFP nella membrana positiva pari a $1\text{-}2\text{mg}/\text{cm}^2$ ed una capacità specifica effettiva pari a 120 mAh/g

Tensione media in scarica	Tensione massima di carica	Tensione massima di scarica	Capacità specifica
1,2 V	1,7 V	0,7 V	0,12-0,24 mAh/cm ²

Nell'ambito dell'attività dei sistemi di accumulo di energia sono stati studiati i catodi di $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ per le batterie a ioni di litio (LIB). Uno dei problemi fondamentali che è stato affrontato è quello dei lunghi tempi di ricarica. La ricerca attuale mira a superare questo problema migliorando le proprietà dell'elettrodo catodico. Studi recenti sul $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ hanno rivelato che l'illuminazione con luce visibile può accelerare notevolmente il processo. [14,15] Calcoli basati sulla teoria del funzionale densità [14] e misure spettroscopiche [15] suggeriscono che transizioni specifiche che coinvolgono gli ioni Mn^{3+} svolgono un ruolo importante nell'abbassare la barriera energetica per l'estrazione del Li (cioè la carica).

Le batterie agli ioni di litio (LIB) sono composte da un catodo, tipicamente un ossido di metallo di transizione Li, un separatore poroso e un anodo, immersi in un elettrolita liquido in grado di condurre ioni Li^+ . Durante il processo di carica, gli ioni di litio vengono rimossi dal catodo e si accumulano nell'anodo (Li metallo o composito di Li-grafite), modificando così la composizione del catodo, che viene poi ricostituito nel processo di scarica. Affinché la LIB possa durare molti cicli, il processo deve essere completamente reversibile. Se il processo di ricarica è troppo veloce, il degrado della LIB ne riduce la durata. Le strategie tipiche per fornire una carica reversibile e rapida si basano su catodi e compositi nanostrutturati, che riducono la densità di energia volumetrica. [14]

Recentemente, studi sulla LIB con catodo di LiMn_2O_4 hanno rivelato che il processo di carica può essere significativamente accelerato irradiando il catodo con luce visibile (più di un fattore di 2 sotto 1 Sol di luce a banda larga), suggerendo un percorso alternativo verso una carica rapida che non penalizzi la densità di energia. [14] Ulteriori studi hanno dimostrato che il fenomeno della carica fotoaccelerata dipende dalla lunghezza d'onda, ed in particolare è sensibile alle lunghezze d'onda che corrispondono alle transizioni Mn d-d. [15] Infatti, è stato osservato un forte effetto con la luce a 620 nm, corrispondente a una transizione da Mn-t_{2g} a Mn-e_g. Le misure spettroscopiche di assorbimento dei raggi X (EXAFS) alla soglia Mn K sotto illuminazione alla stessa lunghezza d'onda hanno rivelato una contrazione della distanza Mn-O e Mn-Mn. [15] Per studiare questi effetti abbiamo ottimizzato film epitassiali di $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ mediante la tecnica di deposizione mediante laser pulsato (PLD, Pulsed Laser Deposition). La qualità dei campioni è stata verificata mediante caratterizzazioni di diffrazione di raggi X e spettroscopia fotoelettronica a raggi X. I campioni sono stati ulteriormente caratterizzati tramite resistività e misure della fotorisposta. (**Fig. 1.2.4**)

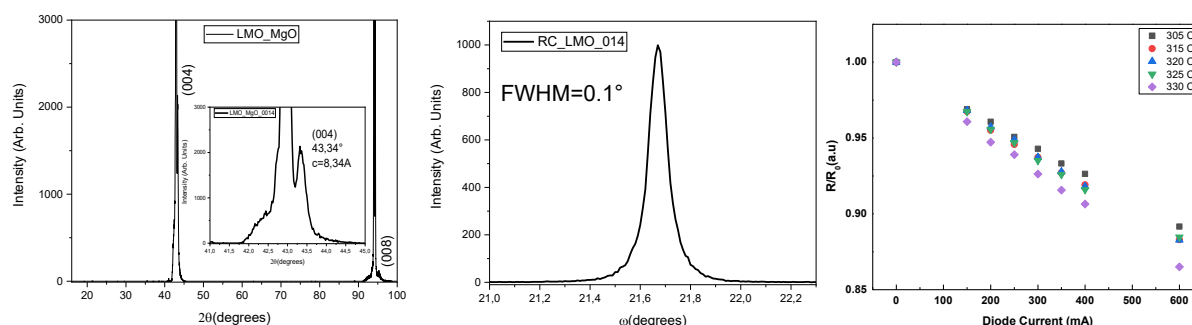


Figura 1.2.4 Misure di diffrazione di raggi X (theta-2theta e rockin curve) di campioni di $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MgO}$, che mostrano che i film sono a fase singola di buona qualità cristallografica e variazione relativa della resistenza con illuminazione a 617 nm in funzione della corrente del diodo a varie temperature.

Sono stati realizzati vari campioni $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ utilizzando target con contenuto di Li $x=1$ e 0.7 e variando la temperatura del substrato, la pressione di O_2 e il tipo di substrato, MgO e $(\text{Nb}:\text{SrTiO}_3)$, entrambi orientati (100). Per studiare i cambiamenti fotoindotti nella struttura cristallina ed elettronica di film sottili di $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=1, 0.7$) abbiamo effettuato un esperimento al sincrotrone Diamond (UK) utilizzando la maggiore sensibilità alla valenza, alla coordinazione e alla struttura delle bande fornita dall'assorbimento di raggi X e dal dicroismo lineare alle soglie di assorbimento Mn $L_{2,3}$ e O K.

Nel nostro esperimento abbiamo illuminato il campione utilizzando 620 nm e altre lunghezze d'onda associate alle transizioni Mn d-d (780 nm) e O(2p)-Mn(3d) (450 nm) ricavate dalle misure dell'assorbimento VUV.[16]

Le misure alla soglia di assorbimento Mn $L_{2,3}$ in assenza di illuminazione dimostrano l'esistenza di molteplici valenze Mn: 2+, 3+ e 4+. In $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ è prevista una valenza 3+/4+, poiché la valenza media di Mn è 3,5 per $x=1$ e ci si aspetta che aumenti al diminuire di x . Tuttavia, nei campioni reali si osservano spesso ioni Mn^{2+} sproporzionati e sono responsabili della degradazione dell'anodo poiché gli ossidi di Mn(II) tendono a dissolversi nell'elettrolita.

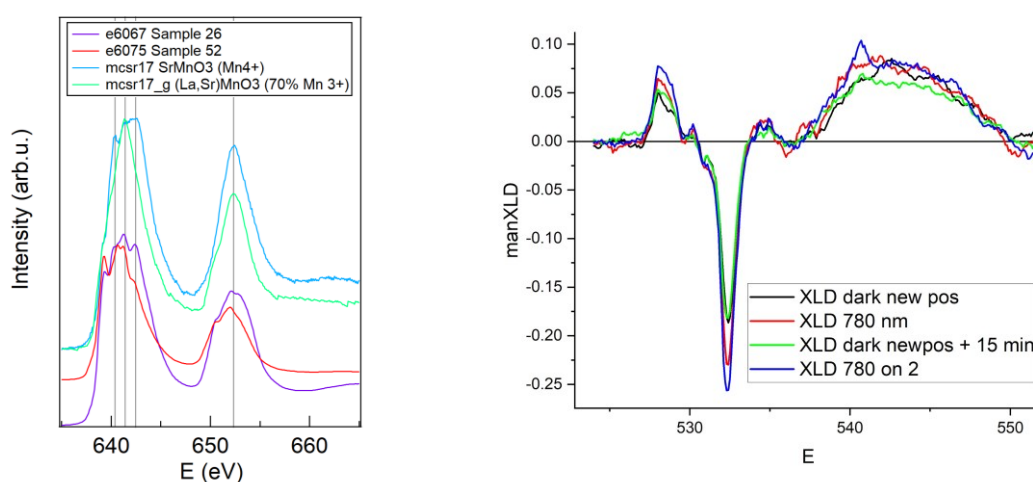


Figura 1.2.5 Pannello a destra: misure di assorbimento di raggi X alla soglia del Mn $L_{2,3}$ effettuate su due campioni $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ con $x=1$ (Sample 26) e $x=0.7$ (Sample 52) confrontate con spettri di riferimento per il Mn^{4+} (SrMnO_3) e $\text{Mn}^{3+}/4+$ ($(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ con 70% di Mn^{3+}). Pannello a sinistra: Dicroismo lineare alla soglia di assorbimento O K di un film con e senza illuminazione a 780 nm.

Nel primo pannello della **Fig. 1.2.5**, si può osservare la presenza del Mn^{2+} dalla caratteristica dello spettro sotto 640 eV. Alla soglia di assorbimento del Mn gli effetti dell'illuminazione sono deboli. Per questo motivo ci siamo concentrati principalmente sulla soglia O K, dove è stato possibile osservare cambiamenti nell'assorbimento in funzione delle diverse lunghezze d'onda di fotoeccitazione. A destra della **Fig. 1.2.5** è

riportato il dichroismo lineare alla soglia del O K che consiste nel variare la polarizzazione lineare tra verticale ed orizzontale rispetto alla superficie del campione e sottrarre i due spettri. Questa misura evidenzia come l'assorbimento della luce di lunghezza d'onda 780 nm, quando le transizioni Mn d-d sono eccitate, aumenti l'anisotropia del sistema, come si evince dalla variazione dello spettro di dichroismo a determinate energie. Tali risultati suggeriscono una variazione del campo dei leganti e non solo del campo cristallino, a causa dell'effetto dell'ibridizzazione orbitale Mn-O. Il controllo e la variazione del campo dei leganti, mediante opportune sostituzioni chimiche e variazioni della struttura cristallografica possono quindi modificare di tale campo e di conseguenza agire mediante fotoeccitazione sul tempo di ricarica delle batterie basate su catodi $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

1.1.3. Deposizione Fisica

In alternativa alla deposizione in fase liquida della perovskite si sono sviluppati dei metodi per la deposizione fisica della stessa. Strati di assorbitore a perovskite di tipo MAPbBr_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$) sono stati depositati mediante Pulsed laser deposition (PLD) su substrati di vetro. Il laser è un Nd: Yag impulsato ($\tau = 7 \text{ ns}$) operante a una lunghezza d'onda di 355 nm con una fluensa dell'ordine di J/cm^2 . Il target è costituito sia da pastiglie ottenute pressando polvere MAPbBr_3 stechiometrica, sintetizzata a stato solido, che da cristalli singoli di dimensioni di circa $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$.^[17] Tenendo il substrato a temperature fino a 100°C abbiamo variato la pressione del gas di fondo utilizzato durante la deposizione, che in questo caso è l'argon (Ar), e la fluensa del laser. Le condizioni per la crescita di strati di MAPbBr_3 in singola fase e con picco di assorbimento caratteristico nel visibile corrispondono a valori di pressioni di Ar di circa 1 mbar e fluensa di $0.2 \text{ J}/\text{cm}^2$, con il substrato posto a 5 cm dal target in geometria on-axis. In figura ISM DF1a è riportato un film di MAPbBr_3 cresciuto con 1 mbar di Ar e fluensa di $0.2 \text{ J}/\text{cm}^2$, ablando un target di single crystal MAPbBr_3 . Lo studio degli strati depositati è stato fatto mediante diffrazione di raggi X e spettroscopia ottica Uv-Vis.

Nelle **Figure 1.3.1b,c** sono riportati lo spettro di diffrazione X per un campione cresciuto nelle condizioni ottimali e gli andamenti dell'assorbimento UV-vis per diverse pressioni del gas Ar durante la deposizione. Dalla posizione caratteristica del picco di assorbimento ottico e dai picchi dello spettro XRD dovuti solo alla fase MAPbBr_3 , si evince che i campioni contengono la sola fase α - MAPbBr_3 .

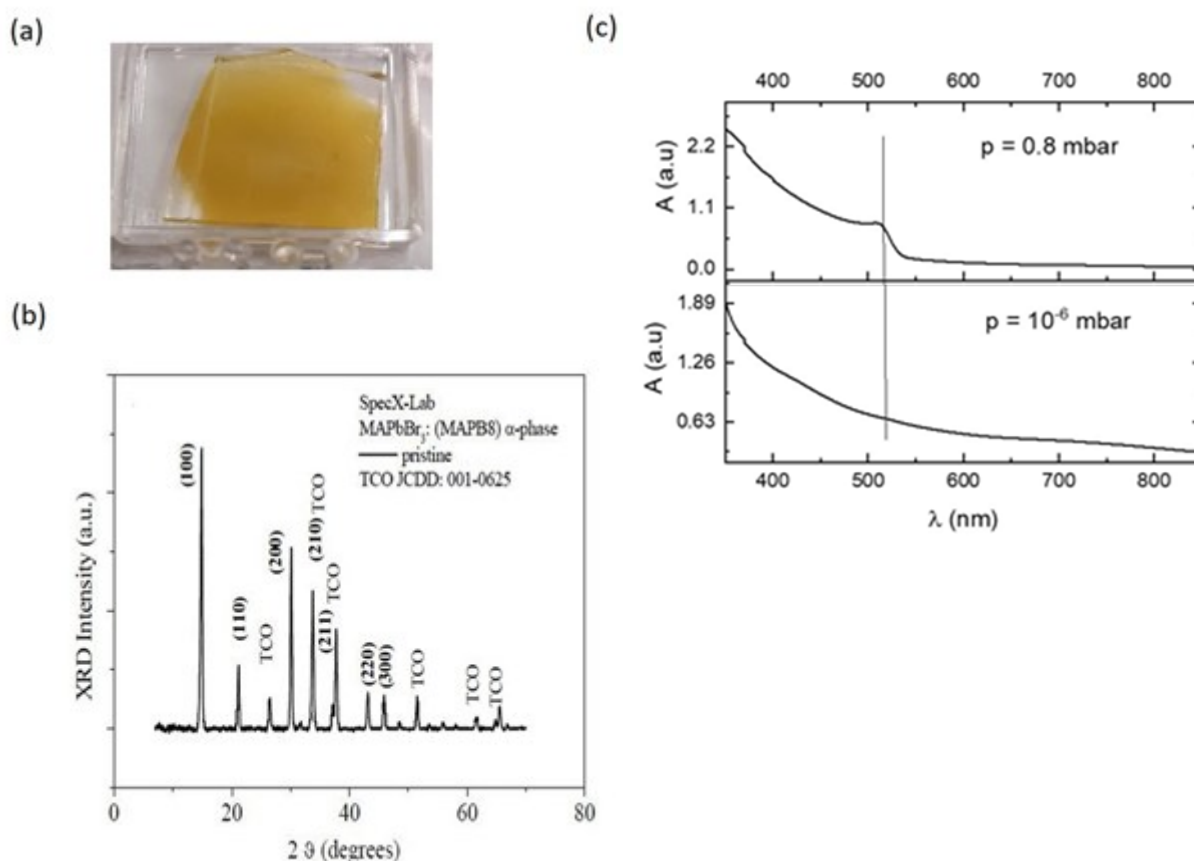


Figura 1.3.1. Film di MAPbBr₃ cresciuto mediante PLD (a), spettro XRD di un film in singola fase α-MAPbBr₃ (b) e spettri di assorbimento ottico nel visibile per film depositati a bassa fluensa per due valori di pressione del gas Ar durante il processo di crescita (c).

Allo stesso tempo è stato sviluppato un processo di evaporazione in ultra-alto vuoto, tramite epitassia a fasci molecolari (MBE, **Fig. 1.3.2**) su substrati di Si(111) 7×7, utilizzando uno strato tampone di SiO₂ per migliorare la qualità cristallina. Il substrato è stato inizialmente pulito in ultra-alto vuoto (UHV) attraverso cicli di flash termico fino a 1150°C, ottenendo una superficie ordinata. Successivamente, l'ossidazione in situ con ossigeno molecolare ha portato alla formazione di uno strato di SiO₂ di circa 2 nm, utile per ridurre le tensioni reticolari tra il silicio e il film di perovskite.

La crescita è avvenuta in una camera UHV con una pressione di base di 8.0×10^{-10} mbar, utilizzando una polvere stechiometrica di una perovskite larga band-gap (CsPbBr₃) evaporata da una cella Knudsen. Il flusso di deposizione è stato mantenuto tra 0.1 e 0.2 Å/s, mentre la temperatura del substrato è stata impostata a 130°C, scelta per ottimizzare la qualità della crescita minimizzando la formazione di difetti. Il substrato è stato posizionato a 5 cm dalla sorgente per garantire un deposito uniforme. La qualità della crescita è stata monitorata in tempo reale tramite diffrazione di elettroni a riflessione (RHEED) e spettrometria di massa, mentre il controllo dello spessore è stato effettuato tramite microbilancia al quarzo. L'analisi mediante diffrazione a raggi X (XRD) ha confermato che i film di CsPbBr₃ cresciuti in queste condizioni presentano una struttura ortorombica (Pnma) con parametri reticolari $a = 8.244$ Å, $b = 8.198$ Å, $c = 11.735$ Å, e un valore di FWHM per il picco (002)/(110) di soli 0.035°, comparabile con quello del silicio monocristallino. I film ottenuti, con spessori variabili tra 10 nm e 300 nm, presentano superfici altamente uniformi, caratterizzate da terrazze micrometriche e una morfologia priva di difetti significativi. Per ottimizzare la crescita, sono state testate diverse condizioni operative, variando la temperatura del substrato tra temperatura ambiente e 250°C, il flusso della cella Knudsen tra 0.1 Å/s e 18 Å/s, e il tempo di deposizione per ottenere strati con spessori

controllati e riproducibili. La temperatura di 130°C si è rivelata la più efficace per mantenere l'integrità cristallina del film e limitare la formazione di nanostrutture secondarie.

L'MBE ha dimostrato di essere una tecnica efficace per ottenere film epitassiali di alta qualità, con proprietà comparabili a quelle di cristalli singoli, grazie all'introduzione dello strato tampone di SiO₂, che ha migliorato l'adesione e ridotto le tensioni reticolari. Questa metodologia apre nuove prospettive per l'integrazione di perovskiti CsPbBr₃ su silicio, rendendola promettente per applicazioni nel campo dell'optoelettronica e del fotovoltaico.



Figura 1.3.2 Sistema per evaporazione in ultra-alto vuoto tramite Molecular Beam Epitaxy sviluppato presso il CNR

Per quanto riguarda i trasportatori di carica abbiamo sviluppato una deposizione fisica di Ossido di Zinco drogato con Alluminio (AZO). I film di AZO (98 at. % ZnO and 2 at. % Al) sono stati depositati su substrati di vetro sia mediante PLD che sputtering RF. Nel caso della PLD abbiamo variato la pressione del gas O₂ durante la deposizione, a temperatura di 90°C. Film di AZO con trasparenza superiore al 70% in quasi tutto il visibile (**Fig. 1.3.3a**) e sheet resistance (R_{sh}) inferiori a 1 k Ω /sq sono stati ottenuti per valori della pressione di O₂ di 10⁻⁴ mbar e Fluenza laser di 2 J/cm², con il substrato posto a 5 cm dal target in geometria on-axis. I film di AZO sono stati depositati anche per sputtering a radiofrequenza a temperature ambiente. Variando i valori dei parametri di crescita come pressione del gas Ar e la densità di Potenza della radiofrequenza abbiamo trovato che i valori che minimizzano la sheet resistance del film e massimizzano la trasmittanza ottica nel visibile corrispondono a 0.0035 mbar e 4.5 W/cm², rispettivamente. In fig. **Fig. 1.3.3b** sono riportate le curve di trasmittanza per film con spessori diversi (350 e 450 nm).

I valori di trasmittanza, intorno a 80% nel visibile, e l'andamento della sheet resistance che, per spessori del film di 900 nm, si riduce fino a 7 Ω /sq, evidenzia la qualità dei film di AZO cresciuti mediante sputtering RF usando i valori ottimizzati di pressione di Ar e densità di Potenza della radiofrequenza.

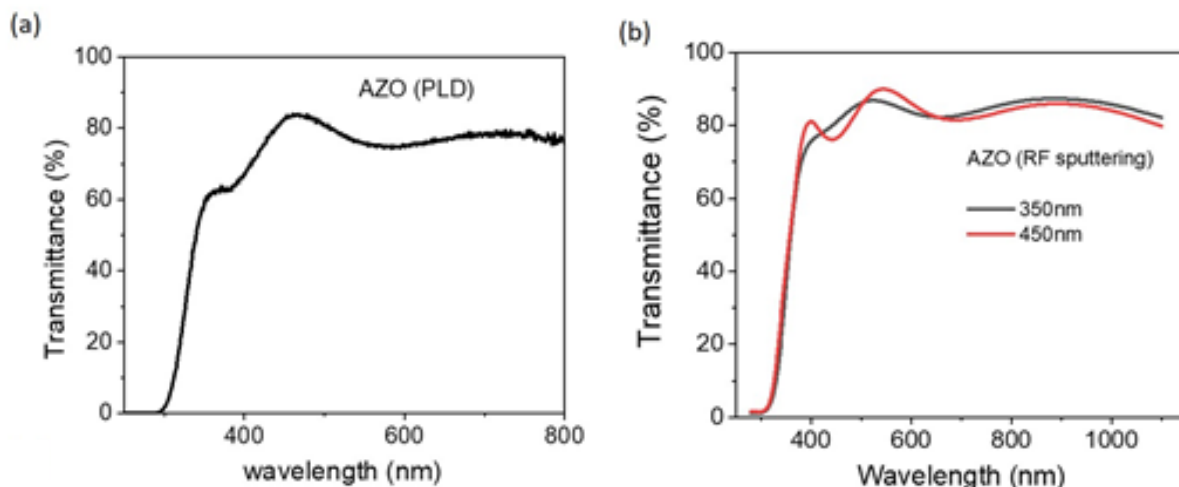


Fig. ISM DF2. Trasmissione ottica nel visibile di film di AZO cresciuti mediante PLD (a), sputtering RF a diversi spessori (b) e andamento della sheet resistance in funzione dello spessore del film cresciuto via sputtering RF (c).

1.1 Realizzazione del dimostratore a tre terminali

L'integrazione del sistema fotovoltaico con quello di accumulo è stata inizialmente affrontata connettendo i due sistemi separati attraverso il circuito descritto in **Fig. 1.4.1a** ed acquisendo contemporaneamente le tensioni ai capi della cella PSC (V_{PV}), della batteria ($V_{Batt.}$) e le correnti che fluiscono attraverso la batteria ($I_{Batt.}$) e la resistenza del carico R_{Load} (I_{Load}).

Un relè TTL, comandato dal computer di acquisizione attraverso un software specificatamente sviluppato utilizzando il linguaggio di programmazione LabVIEW della National Instruments, veniva azionato passando da carica a scarica quando la tensione $V_{Batt.}$ superava il limite anodico preimpostato, pari a 1.7V, e viceversa quando la tensione $V_{Batt.}$ scendeva al di sotto del limite catodico preimpostato, pari a 0.7V.

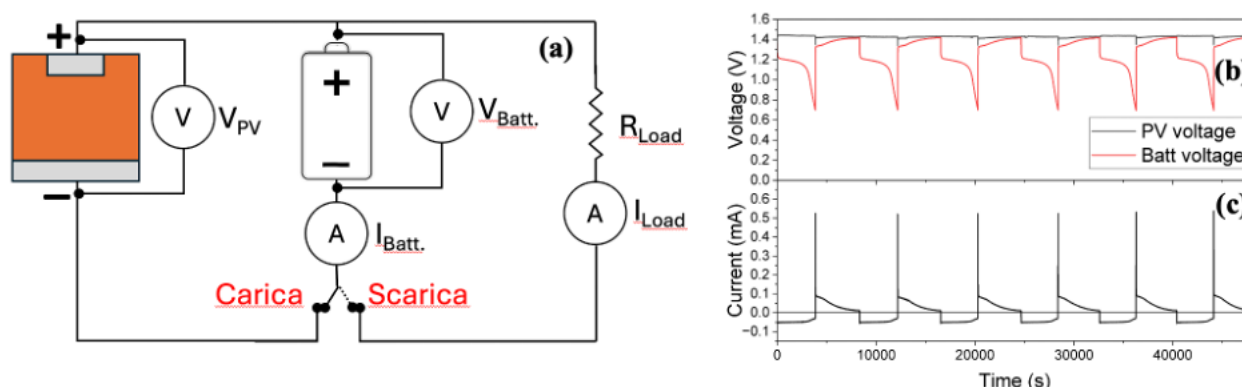


Figura 1.4.1. Schema del circuito con relè TTL (a) . Grafico della tensione (b) e corrente (c) durante cicli di scarica/carica con irradianza pari ad 1 Sun su una resistenza di carico pari a 24 k Ω .

I grafici in **Fig. 1.4.1b-c** mostrano la variazione della tensione e della corrente in funzione dei cicli di scarica-carica del dispositivo con la cella PSC sottoposta ad irradianza di 1 Sun. Durante la prima scarica della batteria, la corrente negativa (di scarica) diminuisce in valore assoluto, come atteso, quando la tensione della batteria si avvicina al valore minimo di 0,7V. Quando tale valore viene raggiunto, il relè TTL interviene facendo passare il sistema in carica. Si può notare come, anche se la batteria viene effettivamente caricata dalla cella PSC

mantenuta sotto illuminazione, si noti la corrente positiva (di carica) e l'aumento della tensione della batteria, la tensione massima raggiunta dalla batteria in fase di carica non raggiunga mai il limite di 1.7V. infatti la tensione massima di carica è determinata dalla tensione massima erogata dalla cella PSC, compresa fra 1,4 e 1,5V (si veda **Fig. 1.4.2**), a meno di piccoli valori di sovratensione. Per questo motivo, il processo di carica è stato limitato anche temporalmente ad un limite massimo pari ad 1 ora. Un altro problema è rappresentato dallo spike di corrente che si osserva all'inizio della fase di carica, dovuto alla elevata differenza di tensione fra la cella PSC sotto illuminazione e la batteria scarica. Questo spike, pari a circa 0.5mA, risulterebbe dannoso se ripetuto costantemente, pregiudicando la vita di ciclo della batteria.

Dopo questo primo test è stato rimosso il relè TTL ed è stato verificato il funzionamento del dispositivo senza componenti aggiuntive, secondo lo schema riportato in **Fig. 1.4.2a**.

I grafici in **Fig. 1.4.1b** e **Fig. 1.4.1c** mostrano la variazione di tensione e di corrente della cella fotovoltaica e della batteria durante un ciclo di carica (illuminatore acceso) e scarica (illuminatore spento).

In questo caso quando la cella PSC è illuminata, la sua tensione V_{PV} sarà maggiore della tensione della batteria $V_{Batt.}$ e la corrente generata fluirà sia sul carico (Load) che attraverso la batteria, ricaricandola (corrente della batteria positiva). Senza illuminazione, invece, si avrà tensione $V_{PV} < V_{Batt.}$ ed in questo caso sarà la batteria ad alimentare il carico (corrente della batteria negativa). Il principale problema riscontrato riguarda la fase di scarica: in assenza del relè che interrompeva il contatto fra la cella PSC e la batteria in fase di scarica, una parte della corrente generata dalla batteria fluisce, oltre che sulla resistenza di carico, anche attraverso la cella PSC, come si può notare dal segno negativo della corrente che fluisce nella cella PV in **Fig. 1.4.1c**. Il passaggio di questa corrente inversa nella cella PSC, oltre a danneggiare la cella stessa, fa sì che la carica accumulata nella batteria in fase di illuminazione non sia utilizzata, come desiderato, esclusivamente per l'alimentazione del carico.

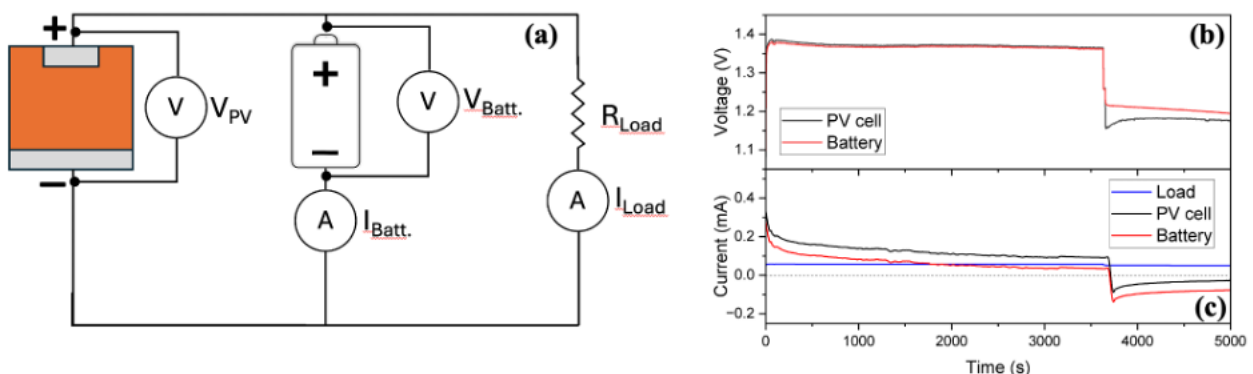


Figura 1.4.2. Schema del circuito senza relè TTL (a). Grafico della tensione (b) e corrente (c) durante cicli di scarica/carica con irradianza pari ad 1 Sun su una resistenza di carico pari a 24 k Ω .

Una possibile soluzione sarebbe quindi quella di interporre un diodo fra i poli positivi della cella PSC e della batteria in modo che attraverso la cella PSC possa fluire solo corrente diretta. Questo però comporterebbe una caduta di tensione dovuta alla tensione di soglia del diodo, la tensione minima necessaria ad attivare la conduzione del diodo in polarizzazione diretta. Tale valore dipende dal tipo di diodo: per i diodi al silicio è tipicamente compreso fra 0,6 e 0,8 V, mentre per quelli al germanio è attorno a 0,2 - 0,4 V.

È chiaro che, anche utilizzando un diodo al germanio, la tensione erogata dalla cella PSC, sottratta della tensione di soglia del diodo, non sarebbe sufficiente a ricaricare la batteria anche con irradianza pari ad 1 Sun, essendo il plateau di carica a tensioni pari a circa 1,3V.

Idealmente, la cella fotovoltaica dovrebbe erogare una tensione massima V_{OC} uguale al limite anodico (limite massimo di tensione di carica) della batteria ed erogare la massima potenza ad una tensione (tensione di massima potenza V_{MP}) pari alla tensione del plateau di carica della batteria. Queste due condizioni si ottengono in via quasi ottimale utilizzando 2 celle PSC in serie ed un diodo D_1 al silicio posto fra i poli positivi dei due sistemi, come da schema in **Fig. 1.4.3**. In questo modo le tensioni erogate dalle celle raddoppiano,

ottenendo un valore di V_{OC} pari a circa 3,0 V (2,5 V) ed un valore di V_{MP} pari a circa 2,4 V (2,0 V) per irradianza pari ad 1 Sun (1000 lx).

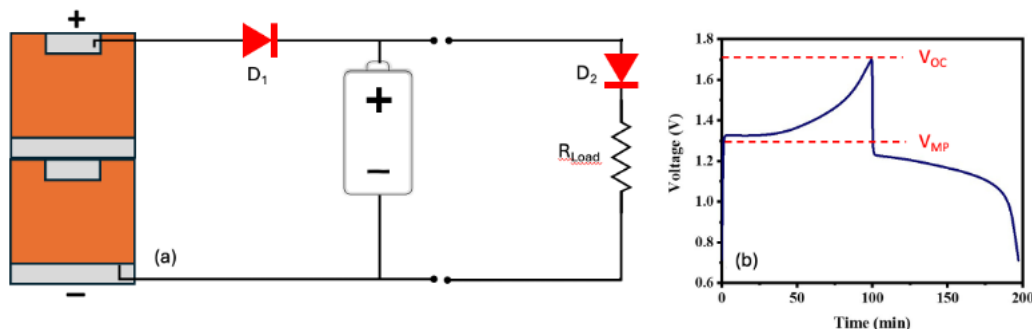


Figura 1.4.3. Schema del dispositivo con 2 celle PSC in serie, un diodo (a). Grafico della tensione durante un ciclo di carica e scarica della batteria (b) e confronto con le tensioni erogate dalle 2 celle PSC poste in serie sottratte del valore della tensione di soglia del diodo.

L'utilizzo di un ulteriore diodo D_2 identico al primo, posto in serie alla resistenza di carico, garantisce l'impossibilità che la batteria si scarichi a tensioni inferiori alla tensione di soglia del diodo, pari come già detto a 0,7V, preservandone l'integrità.

Prevedendo un utilizzo indoor del dispositivo (e quindi prendendo un valore di riferimento di irradianza pari a 1000 lx) ed utilizzando un diodo di silicio con tensione di soglia pari a 0,7 V, si può osservare come si otterrebbero esattamente i valori desiderati: una tensione a circuito aperto pari a $(2,5 - 0,7) = 1,7$ V, equivalente alla tensione massima di carica della batteria, ed una tensione di massima potenza pari a $(2,0 - 0,7) = 1,3$ V, equivalente alla tensione del plateau di carica della batteria.

Per questo motivo si è deciso di focalizzare la nostra attenzione su un dispositivo basato su due celle PSC in serie, una batteria ibrida AZIB Zn||LFP ed un diodo al silicio posto fra i loro poli positivi.

Ponendo le due celle in serie come in **Fig. 1.4.3** si ottiene un'area rettangolare pari a $5,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$. È possibile utilizzare quindi la superficie posteriore delle celle per applicare una batteria delle stesse dimensioni. A tale scopo, è stata realizzata una batteria ibrida Zn||LFP contenendola fra due vetri di area $5,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$ conduttivi su una delle due facce per deposizione di ossido di stagno dopato al fluoro (FTO). In tal modo si può ottenere una batteria con area elettrodica pari a circa 5 cm^2 , aumentandone significativamente la capacità.

In **Fig. 1.4.4** sono riportate le fotografie delle due celle PSC, della batteria e del sistema assemblato.

La progettazione e la realizzazione del dispositivo è descritta in dettaglio nel report D4.35.

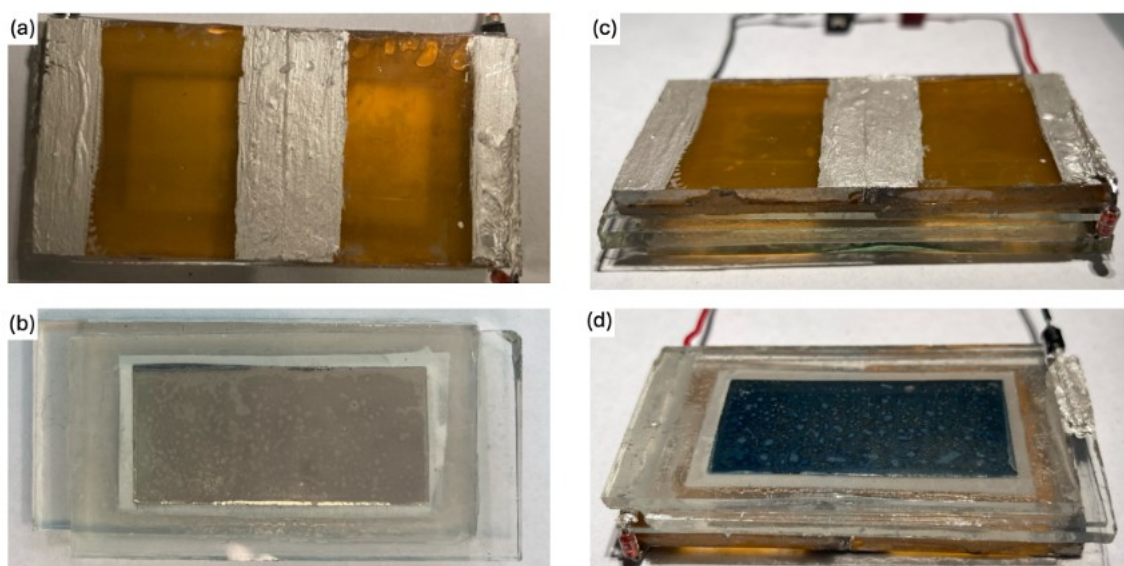


Figura 1.4.4. Fotografie delle 2 celle PSC in serie (a), della batteria (b) e del dispositivo assemblato visto dall'alto, lato celle PSC (c) e dal basso, lato batteria (d).

Il funzionamento del dispositivo è stato quindi testato con una resistenza di carico pari a 24 kW mediante cicli di carica/scarica del dispositivo a 3 terminali su un carico di 24k Ω nel corso di 16 giorni. Durante i primi 7 giorni il dispositivo è stato lasciato, a batteria carica, sopra un banco di laboratorio, sottoposto esclusivamente alla luce naturale proveniente dalle finestre del laboratorio ed alla luce artificiale dei lampadari al neon a soffitto. Di mattina l'irradianza è maggiore in quanto il laboratorio è esposto ad est, risultando in una più alta tensione erogata dalle celle PSC, come visibile dalla curva di colore nero in **Fig. 1.4.5**. Durante il giorno l'illuminazione naturale diminuisce e rimane gradualmente solo quella artificiale. L'irradianza si mantiene comunque ben al di sotto dei 1000 lx anche di mattina, attestandosi a valori dell'ordine dei 500 lx di mattina e 300 lx di pomeriggio.

Nonostante l'illuminazione indoor sia sufficiente a ricaricare parzialmente la batteria di giorno, come si evince dall'aumento della tensione della batteria stessa, curva di colore rosso in **Fig. 1.4.5a**, si nota però una progressiva diminuzione della tensione erogata dal dispositivo durante i primi 6 giorni di funzionamento. Le curve di corrente in **Fig. 1.4.1b** mostrano valori che si mantengono negativi per la batteria (curva di colore rosso), segno che la batteria continua ad erogare corrente, scaricandosi. Nei successivi 3 giorni il dispositivo è stato coperto con cartoncino opaco per simulare la scarica completa. Si può notare come, grazie alla presenza del diodo D₂, la tensione della batteria non scenda mai al di sotto di 0.7 V e come, grazie alla presenza del diodo D₁, la corrente delle celle PV (in nero) non divenga mai negativa.

Si deve notare come questo costituisca uno stress test molto probante per il dispositivo, mantenuto su un banco esposto all'illuminazione ambiente senza che ci sia una apposita fonte di luce e poi posto al buio.

Successivamente (giorno 10) il dispositivo è stato illuminato con lampada a 1000 lx, come si può notare dall'aumento rilevante delle tensioni e delle correnti erogati dalle celle fotovoltaiche (in nero). Contemporaneamente, la tensione della batteria (in rosso) aumenta e la corrente diventa positiva (carica della batteria)

Durante i giorni 11-14 il dispositivo è stato scaricato nuovamente mantenendolo al buio. Si può vedere come la carica accumulata al giorno 10 venga ceduta, alimentando il carico R_{Load}, efficacemente per più di 3 giorni.

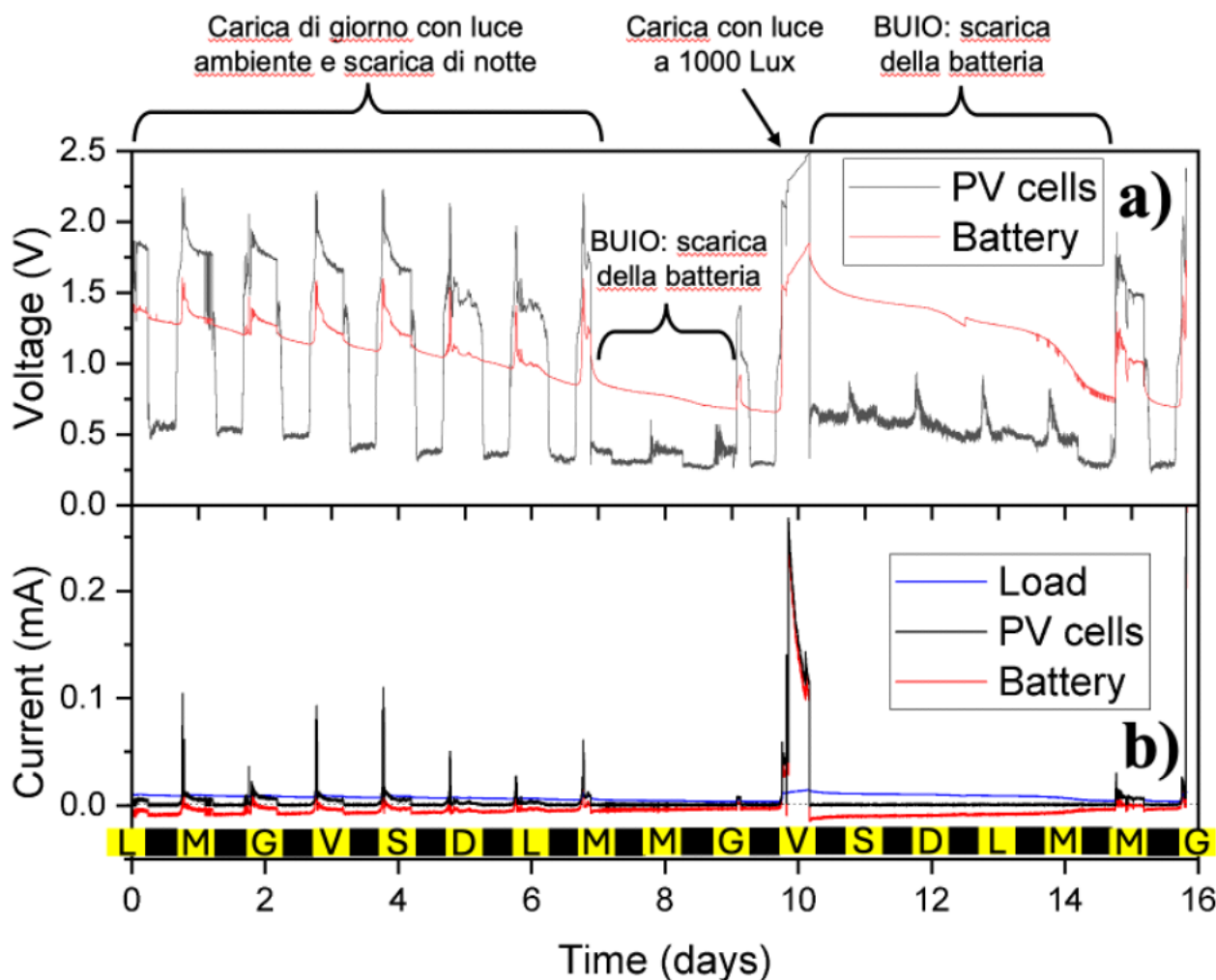


Figura 1.4.5. Cicli di carica/scarica del dispositivo a 3 terminali su un carico di $R_{Load} = 24k\Omega$ nel corso di 16 giorni. La barra in basso descrive l'alternarsi delle fasi di luce (giallo) e buio (nero) durante il giorno e la notte. I giorni della settimana sono indicati con lettere maiuscole. Giorni 1-6: condizioni di illuminamento ambiente durante il giorno e buio di notte; Giorni 7-9: buio; Giorno 10: carica a 1000 Lux; Giorni 11-14: buio; Giorni 15-16: come primi 7 giorni

In conclusione, il dispositivo a tre terminali consente l'alimentazione continua del carico in ambiente indoor. Se posto vicino ad una fonte di luce a 1000 lx è capace di alimentare il carico per 3 giorni al buio. Si fa notare che il dispositivo qui proposto fa esclusivamente uso di due componenti elettronici passivi, due normali diodi al silicio, e non ha bisogno di alcun tipo di elettronica di controllo.

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 D4.36

3 Conclusioni

Il progetto ha portato a significativi progressi nello sviluppo e nell'ottimizzazione di materiali e dispositivi per l'energia, con particolare attenzione alle celle fotovoltaiche a perovskite e ai sistemi di accumulo energetico. L'attività di ricerca ha esplorato nuovi materiali, tecniche di deposizione innovative e metodologie per migliorare l'efficienza e la stabilità operativa dei dispositivi. In questa LA sono state investigate le proprietà degli inchiostri di perovskite al fine di realizzare film per celle solari depositabili da soluzione tramite tecniche di stampa. A tal scopo sono state studiate le proprietà reologiche degli inchiostri e definito un modello per la cristallizzazione di film di perovskite in presenza di modificanti reologici e in funzione dei parametri di processo. La tecnica di stampa del blade-coating è stata testata per ottenere dei film con una morfologia adeguata e adatta all'integrazione in celle solari. È stato trattato lo sviluppo di formulazioni di perovskiti inorganiche a stabilità aumentata e relativamente più resistenti all'umidità ambientale integrando specie Br ed Eu in γ -CsPbI₃. Misure in-operando testimoniano una estensione del tempo di vita t_{80} dei dispositivi in aria umida a seguito dell'introduzione di bromo ed europio. Le soluzioni di ingegnerizzazione reticolare adottate a livello atomistico costituiscono azioni di mitigazione verso l'instabilità intrinseca della perovskite, mentre per ridurre l'instabilità dovuta ad agenti esterni possono essere adottate soluzioni consolidate di incapsulamento del materiale e del dispositivo. I dispositivi utilizzati, dotati di elettrodo top in carbonio, sono integrabili in sistemi capacitore/PSC. L'accoppiamento tra i due dispositivi può essere realizzato mettendo in comune l'elettrodo in carbonio, oppure i due dispositivi possono essere meccanicamente accoppiati. Parallelamente, è stata esplorata la deposizione fisica della perovskite mediante Pulsed Laser Deposition (PLD), che ha permesso di ottenere film di MAPbBr₃ in singola fase, con ottime proprietà strutturali e ottiche. Inoltre, si è studiata l'evaporazione termica in ultra-alto vuoto tramite molecular-beam epitaxy, tecnica che ha permesso la crescita controllata di perovskiti a larga bandgap per applicazioni tandem. Per quanto riguarda le celle solari organiche, le attività svolte sono state mirate all'ottimizzazione dell'efficienza delle celle solari organiche processate da soluzione, non solo attraverso l'impiego di materiali ad alte prestazioni, ma anche mediante lo studio dell'effetto di diverse tecniche e condizioni di processo. Inoltre, la ricerca è stata estesa all'utilizzo e all'ottimizzazione di supporti flessibili di origine naturale, come il sodio alginato, con l'obiettivo di sviluppare sistemi ad alte prestazioni ma anche a ridotto impatto ambientale.

Lo studio separato della componente fotovoltaica e di quella di accumulo ha permesso di selezionare due tipi di dispositivi ottimali per la realizzazione di un dispositivo a 3 terminali: cella fotovoltaica a perovskite FAPbBr₃ e batteria ibrida acquosa a ioni zinco. Questi due componenti sono stati appropriatamente accoppiati realizzando un prototipo di dispositivo a 3 terminali per utilizzo indoor, utilizzando due celle fotovoltaiche, una batteria e due diodi al silicio, capace di accumulare energia in presenza di luce e di cederla in fase di buio a piccole apparecchiature elettroniche di bassa potenza, senza che sia richiesta la presenza di alcuna elettronica di controllo.

In sintesi, i risultati ottenuti confermano il grande potenziale delle tecnologie sviluppate per la generazione e l'accumulo di energia. L'integrazione di celle solari avanzate con batterie elettrochimiche offre soluzioni innovative per l'energia rinnovabile, aprendo nuove prospettive per applicazioni in ambito fotovoltaico, agrivoltaico e di accumulo su larga scala. Il dispositivo a tre terminali sviluppato rappresenta un importante passo avanti verso la realizzazione di sistemi fotovoltaico-accumulo autonomi ed efficienti. La combinazione di materiali innovativi, nuove metodologie di deposizione e soluzioni sostenibili sviluppate nel progetto potrà contribuire allo sviluppo di una nuova generazione di dispositivi per l'energia, con un impatto significativo sulla transizione verso un sistema energetico più sostenibile.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] A. Giuri, N. Vanni, M. Ahmad, N. Rolston, C. Esposito Corcione, A. Listorti, S. Colella, A. Rizzo Incorporation of functional polymers into metal halide perovskite thin-films: from interactions in solution to crystallization *Mater. Adv.*, 2023,4, 4294-4316;
- [2] A. Giuri, R. Mastria, A. Rizzo, The path Towards perovskite Industrialization *Cell Report Physical Science* 5, 2024, 102245;
- [3] F. Bisconti, A. Giuri, N. Vanni, S. Carallo, S. Spera, R. Marrazzo, R. Po', P. Biagini, B. Paci, A. Generosi, M. Guaragno, C. Esposito Corcione, A. Listorti, S. Colella, A. Rizzo Inclusion of polysaccharides in perovskite thin film: from in-solution interaction to film formation and stability to thin film under revision
- [4] A. Giuri, S. Masi, A. Listorti, G. Gigli, S. Colella, C. Esposito Corcione, A. Rizzo, *Nano Energy* 54, 400-408 (2018)
- [5] A. Giuri, N. Vanni, R. Mastria, S. Carallo, S. Colella, F. Aiello, F. Balzano, G. Uccello Barretta, M. Ahmad, N. Rolston, A. Rizzo, C. Esposito Corcione Crystallization dynamics of hybrid perovskite mediated by a biopolymer: from precursor solution to thin film, under revision;
- [6] Rui He, Shengqiang Ren, Cong Chen, Zongjin Yi, Yi Luo, Huagui Lai, Wenwu Wang, Guanggen Zeng, Xia Hao, Ye Wang, Jingquan Zhang, Changlei Wang, Lili Wu, Fan Fu, Dewei Zhao Wide-bandgap organic-inorganic hybrid and all-inorganic perovskite solar cells and their application in all-perovskite tandem solar cells *Energy Environ. Sci.*, 2021, 14, 5723
- [7] Diego Di Girolamo, Guillaume Vidon, Jessica Barichello, Francesco Di Giacomo, Farshad Jafarzadeh, Barbara Paci, Amanda Generosi, Minjin Kim, Luigi Angelo Castriotta, Mathieu Frégnaux, Jean-François Guillemoles, Francesca Brunetti, Philip Schulz, Daniel Ory, Stefania Cacovich, Aldo Di Carlo, and Fabio Matteocci Breaking 1.7 V Open Circuit Voltage in Large Area Transparent Perovskite Solar Cells Using Interfaces Passivation *Adv. Energy Mater.* 2024, 2400663
- [8] Mohammad Rammal, Patrick Leveque, Guy, Schlatter, Nicolas Leclerc, Anne Hebraud "Recent advances in the green processing of organic photovoltaic devices from nanoparticle dispersions", *Mater. Chem. Front.*, 4, 2904-2931 (2020)
- [9] Maojie Zhang, Xia Guo, Wei Ma, Harald Ade, Jianhui Hou "A polythiophene derivative with superior properties for practical application in polymer solar cells", *Adv. Mater.*, 26, 5880-5885 (2014)
- [10] H.P. Zhang, X. Wu, T. Yang, S.S. Liang, X.J. Yang, Cooperation behavior between heterogeneous cations in hybrid batteries *Chem. Commun.*, 2013,49, 9977-9979, doi: 10.1039/C3CC45895D.
- [11] P. P. Machado Pico, S. Colonna and F. Ronci Low-cost, sustainable hybrid aqueous zinc metal batteries using ethyl cellulose as a binder *Batteries*, submitted.
- [12] Sepp, S.; Peljo, P. Suitability of Ethyl Cellulose As a Binder in Positive Electrode of Aqueous Li-Ion Battery. *ECS Meet. Abstr.* 2020, MA2020-02, 801, doi:10.1149/MA2020-024801mtgabs.
- [13] Zhang, J.; Zhong, H.; Zheng, C.; Xia, Y.; Liang, C.; Huang, H.; Gan, Y.; Tao, X.; Zhang, W. All-solid-state batteries with slurry coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ composite cathode and Li₆PS₅Cl electrolyte: Effect of binder content. *J. Power Sources* 2018, 391, 73–79, doi:10.1016/j.jpowsour.2018.04.069.
- [14] Lee, A., et al. (2019), Photoaccelerated fast charging of lithium-ion batteries. *Nat. Commun.*10, 4946–4947.
- [15] Lipton et al. (2022), Correlating wavelength dependence in LiMn₂O₄ cathode photoaccelerated fast charging with deformations in local structure. *Cell Reports Physical Science* 3, 101051
- [16] S. Thomas Lee, K. Raveendranath, M. Rajive Tomy, et al. (2007), Evidence of band structure modification of LiMn₂O₄ upon lithium deintercalation by photoacoustic spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 90, 161912
- [17] E. Ghavidel, A. Di Carlo, A. Ishteev, J. Barichello, K. Konstantinova, D. Saranin, V. Campanari, F. Martelli, B. Paci, A. Generosi, M. Guaragno, A. Cricenti, D. Becerrill, M. Luce, F. Matteocci, and A. Di Trollo, High quality MAPbBr₃ films via pulsed laser deposition of single-crystalline targets, *J. Mater. Chem. C*, 2024,12, 13141-13148.

5 Abbreviazioni ed acronimi

ACRONIMO	SIGNIFICATO
AZIB	Aqueous Zinc Ion Battery
BCP	Bathocuproine
CAT	cellulose acetate
CTAB	hexadecyl trimethyl ammonium bromide
EC	Etilcellulosa
ETL	Electron transporting layer
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide
HEC	hydroxyethyl cellulose
HTL	hole transporting layer
ITO	Indium tin oxide
ITO	Indium Tin Oxide
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4
MPPT	Maximum power point tracking
NMC	$\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
PCBM	Phenyl-C61-butyric acid methyl ester
PDCBT	poly[5,5'-bis(2-butyloctyl)-(2,2'-bithiophene)-4,4'-dicarboxylate-alt-5,5'-2,2'-bithiophene]
PEDOT:PSS	poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate
PSC	Perovskite Solar Cells
PTAA	Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine
PV	Photovoltaic
PVDF	poly(vinylidenedifluoride)
ROI	Region of Interest
SEM	Scanning electron microscopy
XRD	X-ray diffraction