



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi sol-gel di film a base di TiO_2 per l'uso in celle solari a perovskite con struttura planare

Antonio Aronne, Maria Luisa Addonizio, Claudio Imparato

SINTESI SOL-GEL DI FILM A BASE DI TiO_2 PER L'UTILIZZO IN CELLE SOLARI A PEROVSKITE CON STRUTTURA PLANARE

Antonio Aronne¹, Maria Luisa Addonizio², Claudio Imparato¹

¹ Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II

² ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti. Subtask a.1 Celle solari a singola giunzione a base di perovskite ibrida

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri - ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi sol-gel di film a base di TiO_2 per l'utilizzo in celle solari a perovskite con struttura planare"

Responsabile scientifico ENEA: dott. Maria Luisa Addonizio



Responsabile scientifico Università di Napoli Federico II: prof. Antonio Aronne

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 LO SVILUPPO DELLE CELLE SOLARI A PEROVSKITE.....	6
1.2 STRATI TRASPORTATORI DI ELETTRONI IN CELLE A PEROVSKITE PLANARI.....	8
1.3 FILM SOTTILI DI BISSIDO DI TITANIO DA SOLUZIONE.....	9
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	10
2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI UTILIZZATE.....	10
2.2 PREPARAZIONE DI FILM SOTTILI A BASE DI TiO ₂	13
2.3 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE.....	15
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA ED OTTICA.....	18
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	24
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPIEGATO NELL'ATTIVITA'.....	27

Sommario

Il presente report illustra l'attività di ricerca condotta nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra il Centro Ricerca ENEA di Portici e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, volta alla realizzazione di film sottili di biossido di titanio per l'impiego in celle solari a base di perovskite in configurazione planare. La sezione introduttiva descrive i principi di questa tecnologia fotovoltaica, che sta vivendo uno sviluppo rapidissimo in pochi anni, soffermandosi su uno degli aspetti più importanti che regola l'efficienza di questi tipi di dispositivi: l'ottimizzazione delle caratteristiche elettriche e morfologiche dello strato trasportatore di elettroni, comunemente costituito da TiO_2 , e delle interfacce che esso realizza sia con lo strato di perovskite che con l'ossido trasparente e conduttivo che funge da anodo. L'obiettivo del presente lavoro è infatti lo sviluppo di una procedura semplice, economica e versatile per la produzione mediante sol-gel di film sottili di TiO_2 utilizzando basse temperature di processo. Nella seconda sezione sono descritte le procedure e le tecniche analitiche utilizzate, i risultati ottenuti e vengono discusse la preparazione dei film e la caratterizzazione delle loro proprietà morfologiche, strutturali, elettriche ed ottiche.

La sperimentazione si incentra sulla sintesi sol-gel di film con struttura ibrida a base di TiO_2 , in cui gli ioni Ti^{4+} sono coinvolti in forti equilibri di complessazione con molecole organiche quali acetilacetone, catecolo, dietanolammina o acido citrico. La formazione di questi complessi consente il controllo dell'idrolisi del precursore del titanio e, allo stesso tempo, influenza in modo rilevante le caratteristiche dei film ottenuti. Sono stati preparati film sia amorfi che cristallini, di composizione e spessore variabili. Nella prima fase dell'attività lo studio ha riguardato il sistema TiO_2 -acetilacetone, esplorando in dettaglio l'influenza dei vari parametri di processo, quali la concentrazione dei reagenti, la velocità di *spinning*, la temperatura di *annealing* e l'eventuale trattamento UV, sulle caratteristiche dei film. Nella seconda parte della sperimentazione l'attenzione si è rivolta a ligandi organici contenenti oltre ai siti di coordinazione del metallo anche gruppi ossidrilici che potrebbero funzionalizzare la superficie dello strato trasportatore di elettroni migliorandone così il contatto all'interfaccia con gli altri strati della cella oltre a modulare le caratteristiche elettriche ed ottiche del film. È stato infine testato l'effetto dell'irraggiamento UV su una serie di film, evidenziando notevoli variazioni di spessore, proprietà ottiche ed elettriche, in particolare un forte aumento di conducibilità, che apre interessanti prospettive per il miglioramento dell'efficienza dei film.

1 Introduzione

La presente attività di ricerca si inserisce nell'ambito di un accordo di collaborazione tra il Centro Ricerche ENEA di Portici e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, ed è dedicata alla preparazione mediante tecnica sol-gel e caratterizzazione di film di biossido di titanio (TiO_2), adatti all'utilizzo in celle solari a perovskite con struttura planare.

Le celle solari a base di perovskite costituiscono probabilmente la tecnologia più promettente per il mercato fotovoltaico, grazie all'elevata efficienza raggiunta, unita all'architettura semplice e al costo relativamente basso. L'interesse per questo tipo di dispositivi si è sviluppato in modo esponenziale in pochi anni, portando ad un continuo incremento delle prestazioni. L'efficienza di conversione della radiazione solare attestata in diversi laboratori si aggira sul 22%, rendendo questa tecnologia di terza generazione teoricamente competitiva con quelle affermate già da tempo [1].

Tuttavia rimangono da approfondire e risolvere diverse questioni affinché diventi realizzabile la commercializzazione di pannelli fotovoltaici a base di perovskite. Ad esempio la stabilità delle celle e dell'efficienza nelle condizioni operative, quindi la resistenza ad umidità e irradiazione prolungata, la produzione su ampia scala, che richiede processi economici e facilmente trasferibili in scala industriale. Inoltre restano ampi margini di miglioramento nelle performance dei dispositivi, legati soprattutto ai fenomeni di isteresi, non ancora compresi a fondo, e all'efficienza del trasporto di carica tra i vari strati che costituiscono la cella, legata a perdite di efficienza di conversione. Queste ultime problematiche vengono affrontate anche modificando gli strati trasportatori di elettroni e lacune, oppure agendo sull'interfaccia tra questi e la fase di perovskite [1-3].

Lo strato che funge da contatto tra lo strato attivo di perovskite e l'anodo (ossido trasparente e conduttivo su vetro) è comunemente un film sottile e compatto di biossido di titanio (TiO_2) in grado di estrarre elettroni bloccando le lacune. In molti casi un secondo strato di TiO_2 mesoporoso è depositato su di esso come *scaffold* per incrementare l'area di interfaccia con la perovskite. Il trattamento ad elevata temperatura (circa 500 °C) richiesto per ottenere strati di TiO_2 densi e cristallini rende la procedura di preparazione più lunga, dispendiosa e incompatibile con substrati polimerici che consentirebbero la realizzazione di moduli fotovoltaici leggeri e flessibili e di alcuni tipi di architetture tandem, che possono portare ad efficienze più elevate mediante la combinazione di diverse tipologie di celle.

Lo scopo del progetto di ricerca è lo sviluppo di film a base di TiO_2 applicabili in celle solari a base di perovskite ad architettura planare, ovvero priva dello strato mesoporoso, quindi più semplice da realizzare. La tecnica impiegata è il sol-gel, processo di sintesi chimica da soluzione conveniente e versatile, accoppiato a *spin coating* per la deposizione. La prima fase della collaborazione ha riguardato la realizzazione di film sottili di TiO_2 amorfi e cristallini, trattati a diverse temperature, prevalentemente inferiori o uguali a 150 °C, a partire da soluzioni colloidali del precursore del titanio, il titanio (IV) n-butossido, opportunamente stabilizzate mediante l'aggiunta di agenti complessanti del catione Ti^{4+} , come l'acetilacetone. Si sono esplorate sia diverse condizioni di sintesi del sol che differenti parametri di processo che regolano la realizzazione del film per *spinning*, in modo da migliorare la qualità e valutare le proprietà dei film monostrato e multistrato, amorfi e cristallini, ottenuti.

L'attività di ricerca svolta in questa annualità ha riguardato lo studio e l'ottimizzazione delle condizioni di sintesi delle soluzioni da cui si ottengono i film ibridi inorganico-organici al fine di migliorarne le caratteristiche chimico-fisiche, con particolare riferimento alle caratteristiche sia di conducibilità elettrica che di trasparenza alla radiazione solare, entrambe influenzate dallo spessore dei film. La procedura di preparazione dei film è determinante nella definizione delle proprietà morfologiche, ottiche ed elettriche dello strato selettivo degli elettroni e dunque sui parametri di efficienza della cella solare. È stato approfondito lo studio di film ottenuti a partire da sistemi ibridi di TiO_2 sottoposti a trattamenti termici non superiori a 150 °C. A queste temperature la struttura del film è amorfa; un certo grado di cristallinità è comunemente ritenuto necessario per il trasporto di carica, ma alcuni studi recenti hanno mostrato risultati

promettenti con l'ossido amorfo. Oltre all'acetilacetone sono state testate altre molecole organiche in grado di complessare stabilmente il titanio producendo sol omogenei: acido citrico, dietanolamina e catecolo. Sono stati valutati gli effetti della composizione ibrida del film sulle proprietà morfologiche, ottiche ed elettriche, adoperando tecniche di microscopia, diffrattometria, spettroscopia UV-visibile, misure di spessore e resistività. La modifica dell'interfaccia tra lo strato trasportatore di elettroni e la perovskite mediante l'opportuna procedura di funzionalizzazione superficiale dei film di TiO_2 , utilizzando ad esempio amminoacidi o organosilani, è oggetto di numerose ricerche, nel tentativo di migliorare il contatto e il trasferimento di elettroni tra i due materiali. Tale procedura costituisce pertanto un'ulteriore stadio della preparazione dei film. Nella presente sperimentazione, invece, la componente organica dei film di TiO_2 ibridi svolge anche il ruolo di agente funzionalizzante semplificando in questo modo l'intero processo di ottenimento dei film. Infine è stato studiato l'effetto dell'irradiazione UV sulle caratteristiche di alcuni film, evidenziando sia variazioni strutturali che un netto incremento di conducibilità elettrica.

1.1 Lo sviluppo delle celle solari a perovskite

Dopo la prima introduzione di una perovskite ibrida (alogenuro organometallico) in una cella solare nel 2009, l'esplosione dello sviluppo del fotovoltaico a base di perovskite è avvenuta dal 2012, portando all'attuale record di efficienza del 22.1%, stabilito nel 2016 [1]. Questa tipologia di celle a film sottile rappresenta la più promettente tra quelle di terza generazione: ha già raggiunto o superato l'efficienza di altre tecnologie a film sottile sviluppate negli ultimi decenni, quali le celle CIGS (a seleniuro di rame indio gallio), CdTe (tellururo di cadmio), a silicio amorfo o a colorante (DSSC, *dye-sensitized solar cells*, da cui le celle a perovskite si sono evolute), come si può osservare in Figura 1 [4].

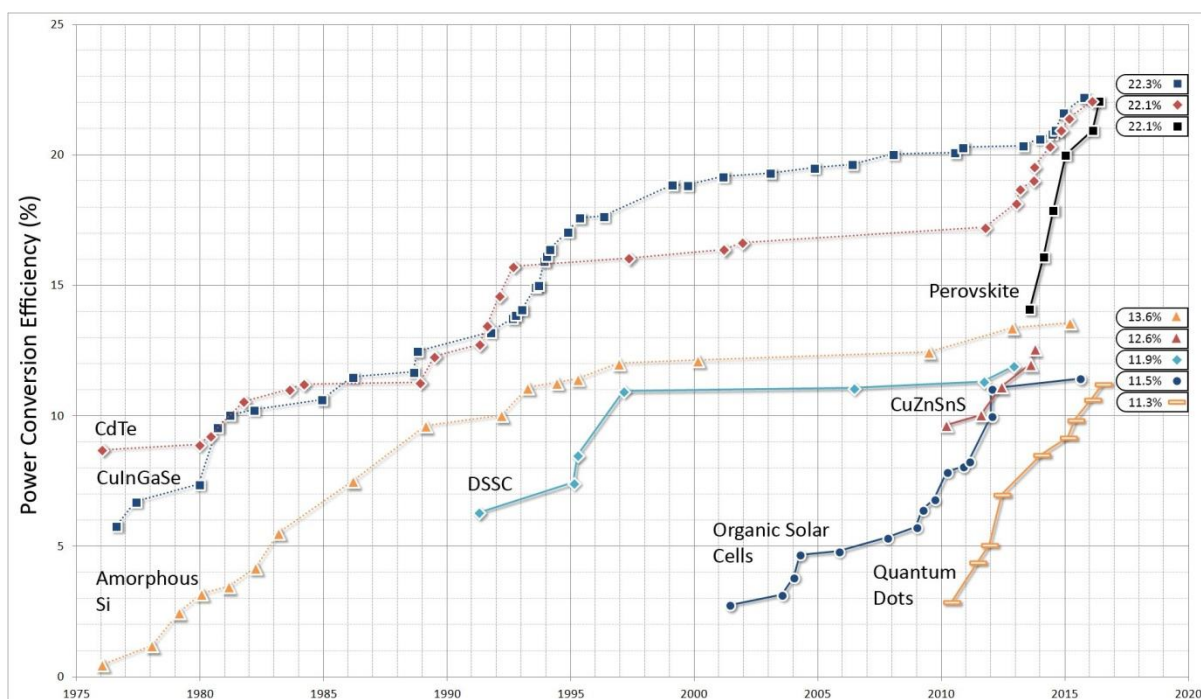


Figura 1. Andamento dei progressi nella massima efficienza di conversione per diverse tecnologie fotovoltaiche di seconda e terza generazione [4]

Le celle solari di questa tipologia possono presentare diversi schemi strutturali (Figura 2). Quello classico (n-i-p) è costituito dalla sequenza anodo/ETL/perovskite/HTL/catodo, dove ETL e HTL indicano gli strati trasportatori di elettroni e lacune, rispettivamente (*electron transport layer* e *hole transport layer*). In

questo caso l'anodo è l'elettrodo frontale di vetro rivestito di ossido trasparente e conduttivo (FTO o ITO), mentre il catodo è generalmente costituito da oro, depositato per evaporazione. Il primo materiale a struttura perovskitica studiato per il fotovoltaico è stato lo ioduro di piombo metilammonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, o MAPbI_3), tuttavia la composizione è flessibile e l'effetto della sostituzione degli ioni è ampiamente esplorato in quanto consente di modulare accuratamente diverse proprietà del materiale. La sostituzione dello iodio con bromo o cloro ad esempio comporta un incremento del *band gap* e può rivelarsi utile per l'applicazione in celle tandem, tuttavia un limitato contenuto di bromuro insieme allo ioduro migliora le prestazioni. La sostituzione del metilammonio con un altro catione organico, il formamidinio (FA), produce una leggera riduzione del *band gap*, dunque un più ampio assorbimento di radiazione, ma facilita la transizione a fasi cristalline meno efficienti [1,3]. L'aggiunta di ioni Cs^+ , anche in sistemi misti MA/FA/Cs, favorisce la crescita e stabilizzazione della struttura cristallina. Infine l'interesse per la sostituzione del piombo è legata alla sua tossicità e alle recenti normative che ne limitano il contenuto ammesso nei dispositivi elettronici. L'alternativa più promettente è lo stagno, che tuttavia non garantisce ancora prestazioni comparabili a quelle delle perovskiti con piombo, anche per la facile ossidazione di Sn^{2+} a Sn^{4+} .

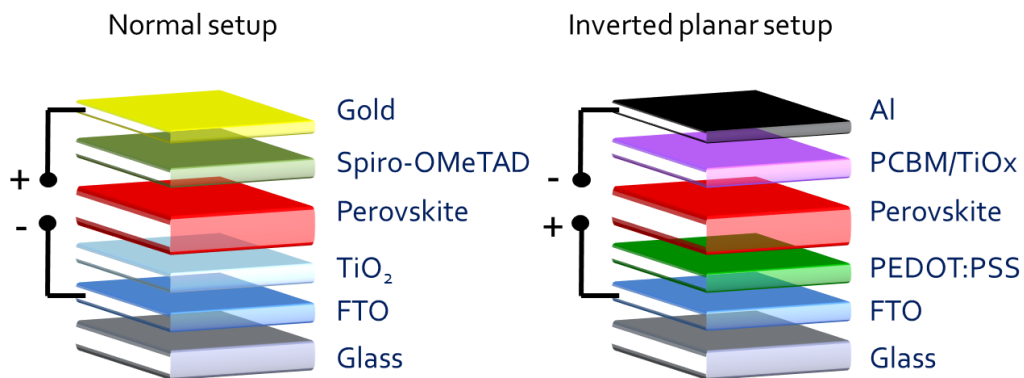


Figura 2. Schemi delle tipiche configurazioni di celle a perovskite planari (prive di *scaffold* mesoporoso): normale (n-i-p) e inversa (p-i-n)

Gli strati selettivi per le cariche possono essere costituiti da diversi materiali. Per quanto riguarda il trasportatore di lacune (HTL), composti organici quali lo Spiro-MeOTAD sono attualmente i più impiegati. Altre classi di materiali studiati per questa funzione sono polimeri (ad es. PTAA e PEDOT:PSS), composti inorganici (ad es. NiO , CuSCN) e nanostrutture di carbonio [1,2]. Il materiale trasportatore di elettroni (ETL) è nella maggior parte dei casi uno strato compatto di TiO_2 , con ZnO e SnO_2 come alternative principali. Inizialmente la ricerca si è concentrata specialmente sulle celle mesoscopiche, in cui uno strato mesoporoso (*scaffold*) di TiO_2 o Al_2O_3 è inserito tra perovskite e lo strato compatto, generando un'ampia area interfacciale e favorendo la diffusione e raccolta degli elettroni. Una crescente attenzione è rivolta all'architettura planare, in quanto priva dello *scaffold*, che di recente ha già eguagliato in efficienza i dispositivi mesoporosi. Essa rende le celle ancora più sottili e il processo di fabbricazione più semplice e più adatto a moduli flessibili.

A dispetto dei continui incrementi di efficienza di conversione dell'energia solare, alcune problematiche frenano la corsa di questa tecnologia verso la commercializzazione, quali l'isteresi, l'instabilità all'umidità atmosferica e la parziale degradazione del comparto catodico. L'isteresi è un fenomeno per cui la curva densità di corrente-potenziale (J-V) della cella mostra due percorsi differenti a seconda della direzione di scansione (da potenziale positivo a negativo o viceversa). Si tratta di un processo transiente, quindi dipendente dalla velocità di scansione, collegato al tipo di contatti e soprattutto alla migrazione di difetti ionici nella perovskite. La stabilità delle celle nelle condizioni operative risulta spesso limitata: gli alogenuri organici-inorganici con struttura perovskitica sono molto sensibili all'umidità, che ne avvia la degradazione; gli ossidi metallici impiegati come strati selettivi di cariche possono subire modifiche e fotocorrosione in

seguito alla prolungata esposizione alla radiazione UV; infine molecole che fungono comunemente da collettori di lacune, come lo Spiro-MeOTAD, possono perdere efficienza a causa della parziale cristallizzazione e della migrazione di atomi di oro dall'elettrodo, fenomeni attivati a temperature piuttosto alte che si raggiungono durante il funzionamento. Il rimedio primario è l'incapsulamento delle celle, che evita il contatto con l'umidità. Altre misure per incrementare la stabilità dei vari elementi comprendono la scelta o la modifica strutturale dei materiali trasportatori di carica; ad esempio nel caso del TiO_2 è stato mostrato che il drogaggio con metalli ne aumenta la stabilità.

Per massimizzare la densità di corrente fotogenerata (J_{sc}) sono necessarie un'elevata resa quantica interna, legata allo spessore e dimensione dei cristalli della perovskite, e limitate perdite legate a riflessione, trasmissione e assorbimenti parassiti da parte degli altri strati del dispositivo. La morfologia deve essere il più possibile controllata, priva di impurità e con un buon grado di contatto alle interfacce, in modo da evitare le perdite per ricombinazione non radiativa e raggiungere alte tensioni di circuito aperto (V_{oc}).

In definitiva vi è ancora ampio spazio per il progresso della ricerca sui dispositivi a perovskite, sia in campo fotovoltaico che per altre applicazioni, quali LED, fotodetector, detector di raggi X, laser, oltre che catalitiche, ad esempio per il *water splitting* in celle fotoelettrochimiche [2,3].

1.2 Strati trasportatori di elettroni in celle a perovskite planari

Lo strato trasportatore di elettroni (ETL) ha il compito di estrarre gli elettroni fotogenerati dalla perovskite e trasferirli all'anodo; è detto anche "strato bloccante" (*blocking layer*) in quanto blocca le lacune.

Per le celle planari il biossido di titanio, TiO_2 , resta il materiale di riferimento per il trasporto di elettroni, grazie ai livelli energetici di banda favorevoli, alla semplice fabbricazione e alla bassa velocità di ricombinazione della coppia elettrone-buca. In molti lavori è stato impiegato ossido di zinco, ZnO , che vanta una maggiore mobilità elettronica, ma soffre maggiormente di instabilità chimica sotto irradiazione. Attualmente si sta affermando fortemente l'ossido di stagno, SnO_2 , con un ampio band gap (circa 3.8 eV) che garantisce elevata trasparenza e promettenti proprietà elettroniche che consentono di ridurre l'isteresi. In un altro tipo di architettura planare, detta inversa (figura 2) il trasportatore di elettroni è solitamente organico, come il fullerene (C_{60}) o suoi derivati (ad es. PCBM).

Tra i fattori principali che influenzano le prestazioni del trasportatore di elettroni vi sono: la mobilità elettronica, che deve essere sufficientemente alta; l'allineamento dei livelli energetici tra quelli dell'ossido e quelli della perovskite, per facilitare l'estrazione delle cariche e ottenere maggiori fotocorrenti e *fill factor*; la presenza di "stati trappola", che possono fungere da centri di ricombinazione delle cariche; l'interfaccia e quindi la morfologia e composizione del film, che influenzano il contatto con la perovskite, oltre che la deposizione della stessa durante la fabbricazione [5]. Nella configurazione classica (n-i-p), in cui lo strato è a contatto con l'elettrodo frontale, è chiaramente importante anche un'elevata trasmittanza in tutto l'intervallo di frequenze della radiazione solare.

Pertanto risulta necessario considerare questi fattori nella preparazione del materiale, in modo da ottimizzare i parametri e l'efficienza della cella. Struttura, spessore, morfologia e cristallinità del film, e dunque le sue proprietà, sono strettamente dipendenti dal metodo di preparazione. Per la deposizione di film sottili di TiO_2 sono disponibili diverse tecniche, sia da soluzione (*spin coating*, *dip coating*, *spray pyrolysis*) che da vapore (*sputtering*, *atomic layer deposition*). In molti studi vengono preparati strati di nanoparticelle di TiO_2 , principalmente come strati mesoporosi, o di altri tipi di nanostrutture (nanotubi, *nanorod*, nanofibre), che risultano più efficienti nel trasporto di carica grazie alle loro proprietà elettriche direzionali [5].

Per migliorare le caratteristiche degli strati selettivi di elettroni si sono esplorati diversi approcci. Il drogaggio è stato testato in celle mesoscopiche sostituendo parte del Ti^{4+} con ioni quali Al^{3+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} e Zr^{4+} , con l'effetto di ridurre i difetti di ossigeno nel reticolo, modulare il band gap e quindi l'allineamento dei livelli energetici, o ridurre la resistenza del contatto e la ricombinazione delle coppie

elettrone-buca [5]. L'ingegneria dell'interfaccia consiste nella modifica della superficie del film a contatto con la perovskite, mediante l'aggiunta di componenti con funzioni specifiche. L'inserimento di uno strato che abbia un effetto di passivazione può evitare l'accumulo di cariche all'interfaccia, dovuto alla presenza di difetti o stati energetici che fungono da trappole favorendo il fenomeno della ricombinazione. A tale scopo sono stati usati alogenuri aromatici o basi di Lewis come tiofene o piridina, per passivare rispettivamente atomi di alogeno o di Pb presenti sulla superficie della perovskite [1,3]. In alcuni lavori è stato introdotto un amminoacido, un silano organico o fullerene, in grado di auto-assemblarsi in un monostrato (*self-assembled monolayer*) sul TiO_2 o un altro ossido. Amminoacidi come glicina, alanina, acido 4-amminobutanoico, 4-piridincarbossilico o 4-amminobenzoico sono in grado di complessare il titanio tramite il gruppo carbossilico ed interagire con il Pb tramite il gruppo amminico. L'effetto è sia passivante, promuovendo l'iniezione degli elettroni e ritardando la ricombinazione, sia strutturale, in quanto è favorita la crescita dei cristalli e l'uniformità della copertura di perovskite [6-8]. Un simile effetto di passivazione può essere indotto da un film estremamente sottile di ossido conduttore ad ampio band gap (MgO , Al_2O_3). Infine, è stato dimostrato che il trattamento del film di TiO_2 con TiCl_4 ne rende la superficie più uniforme, migliora la conducibilità e le prestazioni [5].

1.3 Film sottili di biossido di titanio da soluzione

Tra le varie tecniche per la deposizione di film sottili di TiO_2 , i metodi chimici in soluzione sono generalmente preferiti, in quanto non richiedono strumentazioni e condizioni operative particolarmente complesse e dispendiose. Il metodo sol-gel, in particolare, offre un controllo fine sulla composizione e struttura finale del film, grazie alla possibilità di variare diversi parametri di processo (concentrazione dei reagenti, pH, temperatura) e combinare i precursori con additivi che svolgano funzioni di stabilizzazione o modifica di struttura, morfologia, cristallinità e porosità dei materiali prodotti.

Il sol, una sospensione colloidale di particelle, si ottiene per idrolisi e condensazione di un precursore del titanio, comunemente un alcossido o alogenuro. La scelta di adeguate condizioni (tipo di precursore e di solvente, concentrazione, pH acido) consentono di ottenere sol che possono essere utilizzati per la deposizione del film. Le tecniche più diffuse per ottenere film sottili via sol-gel sono lo *spin coating* (rivestimento per rotazione) e il *dip coating* (rivestimento per immersione). In entrambi i casi l'evaporazione del solvente durante l'operazione porta alla rapida formazione di uno strato sottile di gel amorfo, che viene infine essiccato e trattato termicamente per ottenere film compatti e cristallini con sufficiente conducibilità (Figura 3).

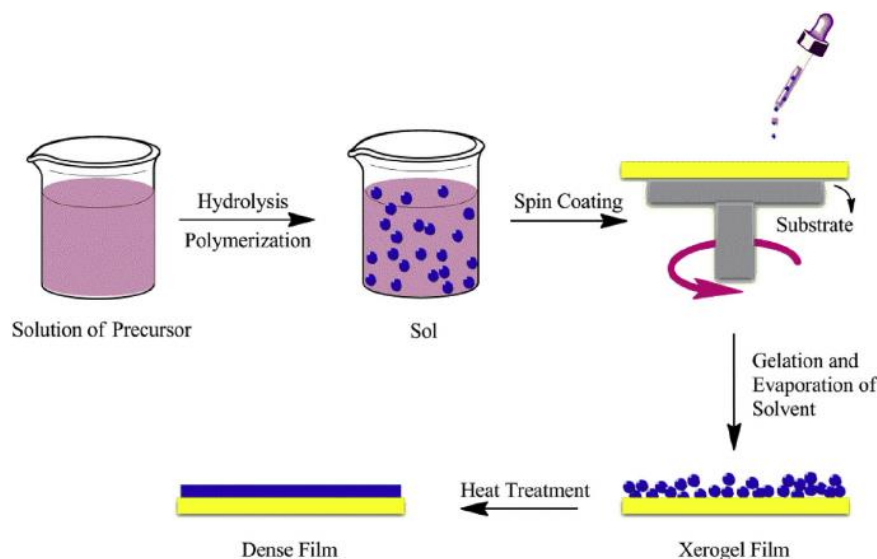


Figura 3. Schema del processo di sintesi di un film mediante sol-gel abbinato allo spin coating [9]

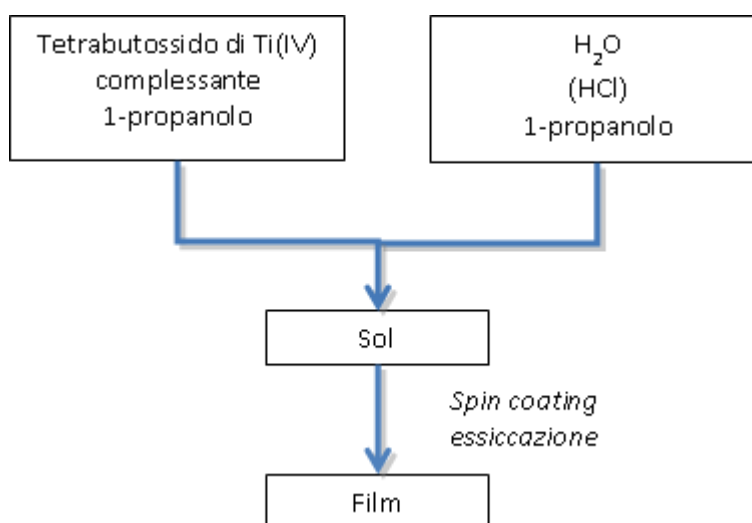
Le temperature richieste sono solitamente di 450-500 °C, incompatibili con substrati polimerici flessibili e con la produzione su larga scala. Perciò esiste un forte interesse verso lo sviluppo a bassa temperatura di materiali trasportatori di elettroni, evitando trattamenti al di sopra dei 150 °C. Nonostante un certo grado di cristallizzazione sia ritenuto necessario per assicurare alta mobilità elettronica, alcuni lavori riportano risultati incoraggianti impiegando ossido di titanio amorfo preparato a bassa temperatura, ad esempio per *sputtering* (10), per semplice *spin coating* di isopropossido di titanio diluito, con o senza l'aggiunta di HCl (11,12), o mediante una procedura sol-gel non idrolitica più complessa, impiegando $TiCl_4$, alcol benzilico, dietil etere e titanio acetilacetato, con annealing a 150 °C dopo lo *spin coating* (13). Altri riportano l'uso di nanoparticelle di rutilo formate a 70 °C per idrolisi di $TiCl_4$ (5). Tuttavia l'ottenimento di TiO_2 cristallino a temperature così basse resta una sfida complessa.

La problematica principale nella sintesi sol-gel del biossido di titanio è l'elevata reattività all'idrolisi degli alcossidi di titanio, che in condizioni non controllate causa una rapida precipitazione, dopo l'aggiunta dell'acqua, di un "particulate gel" di osso-idrossido di titanio, cioè un gel di tipo fisico dove i diversi *cluster* sono tenuti insieme da interazioni deboli. Per ottenere invece gel chimici, cioè gel in cui i *cluster* sono tenuti insieme da legami chimici, è necessario controllare la velocità delle reazioni di idrolisi e condensazione del precursore molecolare del titanio. Ciò viene generalmente ottenuto mediante l'aggiunta di ligandi organici complessanti, come β -dichetoni o acidi carbossilici. La complessazione dei precursori metallici ne riduce la reattività e stabilizza in soluzione gli aggregati osso-alcossidi, favorendo la formazione di sol o gel omogenei. Nel presente lavoro si sono utilizzati l'acetilacetone, l'acido citrico e la dietanolammina che sono i ligandi chelanti più impiegati [14-16]. In questo caso, oltre a sfruttare la loro funzione stabilizzante, l'obiettivo è di caratterizzare i film ibridi inorganico-organici ottenuti per comprendere come il componente organico influenza le proprietà dell'ossido di titanio.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologie sperimentali utilizzate

I materiali utilizzati per la preparazione delle soluzioni scorta da cui ottenere i film per *spin coating* sono i seguenti: tetrabutossido di titanio, $Ti(OBu)_4$ (97+%), acetilacetone, (*acacH*, 99+%), dietanolammina (*DEA*, 99%), acido citrico monoidrato (*CA*, 99%), catecolo (*cat*, 99%), 1-propanolo (99.80+%), acido cloridrico (37 wt%), tutti forniti dalla Sigma-Aldrich, e acqua deionizzata. Il tetrabutossido di titanio è prelevato per pesata sotto *dry-box*, essendo molto sensibile all'idrolisi, quindi all'umidità. La procedura generale di sintesi è mostrata nello Schema 1.



Schema 1. Procedura di preparazione dei film.

Per i sol TiO_2 -*acacH* e TiO_2 -*DEA* alla soluzione contenente il precursore del titanio in 1-propanolo è stata aggiunta sotto agitazione la quantità di agente complessante necessaria a realizzare il rapporto molare complessante/Ti desiderato, ottenendo una soluzione omogenea (soluzione 1) di colore giallo intenso (con *acacH*) o trasparente (con la *DEA*). Per i sol TiO_2 -*CA* e TiO_2 -*cat* la soluzione in 1-propanolo contenente l'opportuna quantità di acido citrico o catecolo è stata aggiunta sotto agitazione alla soluzione alcolica di $Ti(OBu)_4$. Nel frattempo viene preparata la soluzione 2: una soluzione idro-alcolica ottenuta con acqua oppure con una soluzione acquosa di HCl (0,1 M) e una seconda frazione di 1-propanolo. La soluzione è posta in agitazione e, trascorsi 15 minuti, viene aggiunta a quella di precursore e complessante. La miscela ottenuta è lasciata in agitazione per 24 ore e in seguito utilizzata per la deposizione.

Il riepilogo dei film preparati, con le rispettive composizioni e condizioni di sintesi, è riportato in Tabella 1. I rapporti molari tra i reagenti sono stati variati nelle diverse preparazioni, a seconda del ligando organico impiegato. Per *acacH* e la *DEA* sono stati testati rapporti di complessazione pari a 0,5 e 1. Per l'acido citrico è stato scelto un rapporto pari a 1 per assicurare la stabilizzazione della miscela, che con rapporti più bassi non è stabile alla gelazione. Utilizzando il catecolo non è stato possibile ottenere un sol stabile: anche variando il contenuto di catecolo e diluendo considerevolmente con 1-propanolo si osservava la formazione di precipitato. Pertanto per ottenere un sol stabile è stato aggiunto prima *acacH* e quindi catecolo, in diversi rapporti molari rispetto al titanio: 0,3; 0,05 e 0,1. Per assicurare la completa idrolisi del titanio si è scelto un rapporto molare acqua/titanio pari a 10 quando l'agente complessante era *acacH*. Tale rapporto non è risultato idoneo quando si utilizzava o la *DEA* o l'acido citrico, che hanno richiesto un rapporto molare acqua/titanio inferiore (pari a 2), in quanto in presenza di un maggior quantitativo d'acqua la policondensazione risultava essere predominante. Per i sol contenenti sia *acacH* che catecolo si è utilizzato un rapporto molare acqua/titanio intermedio (pari a 4). Con le soluzioni contenenti *DEA* od acido citrico non è utilizzato l'acido cloridrico, lasciando inalterato il pH di questi due sistemi, rispettivamente basico e acido. Infine il contenuto di solvente (1-propanolo) è stato regolato in modo da ottenere la concentrazione di titanio desiderata nella soluzione scorta finale (0,15 o 0,30 M).

I substrati utilizzati per la deposizione dei film sono vetrini di boro-alluminosilicato, di dimensioni 3 cm x 3 cm. Un accurato lavaggio dei substrati è necessario per garantire una deposizione uniforme del film. È stata seguita una procedura in più fasi, coadiuvando la pulizia con la sonicazione:

1. Rapido lavaggio manuale con acqua e sapone
2. Acqua deionizzata e detergente, in bagno a ultrasuoni (3 min);
3. Soluzione di NaOH 0,75 M, in ultrasuoni (15 min);
4. Acetone (risciacquo);
5. Etanolo, in ultrasuoni (5 min);
6. Soluzione di lavaggio $H_2O/H_2O_2/NH_4OH = 5:1:1$ (v/v) (10 min a ca. 70 °C).

L'ultimo passaggio in una soluzione ossidante di perossido di idrogeno e idrossido d'ammonio è stato aggiunto alla procedura utilizzata in precedenza al fine di rimuovere gli ultimi residui organici dalla superficie. Questa modalità di pulizia è adoperata in alternativa a un trattamento UV/ozono o al plasma. Tra uno *step* e l'altro i vetrini sono stati sciacquati con acqua deionizzata ed al termine della procedura sono stati asciugati con un leggero getto d'aria.

Lo strumento impiegato per la deposizione è uno *spin coater* Laurell WS-650 Series. Sono state adoperate velocità di rotazione di 2000 o 4000 rpm, con accelerazione di 2000 rpm/s, per un tempo di 30 s.

L'essiccazione dei film è stata effettuata in stufa a 80 °C per 10 min; nel caso dei film multistrato, l'essiccazione è stata ripetuta dopo ciascuna deposizione. I trattamenti di *annealing* sono stati condotti sui film a 150 o 400 °C per 1 h in un forno tubolare con un gradiente di riscaldamento di 10 °C/min.

Una selezione di campioni è stata sottoposta ad un trattamento UV, irradiando i film sotto una lampada UV ad elevata intensità per 30 min; questi sono indicati dalla sigla "-uv" aggiunta al nome.

Tabella 1. Condizioni operative adottate nella preparazione dei film.

Film	Ligando	acacH/Ti (mol/mol)	[Ti] (mol/L)	H ₂ O/Ti (mol/mol)	Velocità spinning (rpm)	Temp. annealing (°C)	Spessore (nm)
A1	<i>acac</i>	0,5	0,15	10	4000	150	23
A2	<i>acac</i>	0,5	0,15	10	2000	150	29
A3	<i>acac</i>	1	0,15	10	4000	150	32
A4	<i>acac</i>	1	0,15	10	2000	150	42
A5	<i>acac</i>	0,5	0,15	10	4000	400	12
A6	<i>acac</i>	0,5	0,15	10	2000	400	14
A7	<i>acac</i>	1	0,15	10	4000	400	21
A8	<i>acac</i>	1	0,15	10	2000	400	30
A9 *	<i>acac</i>	0,5	0,15	10	2000	150	
A10 *	<i>acac</i>	1	0,15	10	2000	150	
A11 *	<i>acac</i>	0,5	0,15	10	2000	400	30
A12 *	<i>acac</i>	1	0,15	10	2000	400	29
A13	<i>acac</i>	0,5	0,3	10	2000	150	58
A14	<i>acac</i>	1	0,3	10	2000	150	64
AC1	<i>acac – cat</i>	0,3 / 0,05	0,15	4	2000	150	
AC2	<i>acac – cat</i>	0,3 / 0,05	0,15	4	2000	400	20
AC3	<i>acac – cat</i>	0,3 / 0,1	0,3	4	2000	-	
AC4	<i>acac – cat</i>	0,3 / 0,1	0,3	4	2000	150	61
D1	<i>DEA</i>	0,5	0,3	2	2000	-	140
D2	<i>DEA</i>	0,5	0,3	2	2000	150	120
D3	<i>DEA</i>	1	0,3	2	2000	-	
D4	<i>DEA</i>	1	0,3	2	2000	150	108
C1	<i>cit</i>	1	0,3	2	2000	-	330
C2	<i>cit</i>	1	0,3	2	2000	150	290

* I film contrassegnati sono ottenuti dalla deposizione di 2 strati; tutti gli altri sono mono-strato.

La morfologia e le proprietà di superficie dei substrati sono state analizzate mediante microscopia ottica in trasmissione (Zeiss mod. Axiopot).

Le proprietà di trasmittanza e riflettanza della radiazione sono state misurate mediante spettrofotometria nell'intervallo UV-vis-NIR con l'ausilio di uno spettrofotometro a doppio raggio della Perkin Elmer modello Lambda 900 (L900) dotato di sfera integratrice operante nell'intervallo 200 – 2500 nm.

La natura amorfa o cristallina dei film è stata studiata mediante diffrazione ai raggi-X, utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert PRO MRD con radiazione CuK α ($\lambda = 0.154056$ nm). La configurazione ad incidenza radente è stata scelta per ottenere la massima sensibilità nel determinare la struttura cristallina dei film. Gli spettri ai raggi-X ad incidenza radente (GIXRD) sono stati collezionati utilizzando un angolo di incidenza pari a 0,5°.

Lo spessore dei film è stato misurato tramite un profilometro (Profiler v. 8, KLA Tencor), dopo aver inciso il film con un bisturi. Lo spessore è stato misurato in più punti del film, considerando poi il valore medio dei dati raccolti. La resistività elettrica è stata ricavata a partire da misure di corrente, applicando tensioni crescenti (da 1 a 80 V) dopo aver realizzato dei contatti paralleli di argento. La resistività ρ (in Ω -cm) è data dalla formula:

$$\rho = \frac{V L S}{I d}$$

dove V indica la tensione (in volt), I la corrente (in ampere), L, d e S indicano rispettivamente lunghezza dei contatti, distanza tra i contatti e spessore del film (in cm).

2.2 Preparazione di film sottili a base di TiO₂

L'attività sperimentale svolta nell'ambito di questo accordo di collaborazione tra ENEA ed il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II si fonda sulla base dei risultati ottenuti nel precedente accordo di collaborazione, che riguardavano la realizzazione di una procedura di sintesi sol-gel per l'ottenimento film sottili a base di TiO₂. Utilizzando il butossido di titanio come precursore del titanio e l'acetilacetone per controllarne la velocità di idrolisi, erano state messe a punto le condizioni di sintesi dei film studiando l'influenza di alcuni parametri di processo, quali la concentrazione del precursore molecolare del titanio, il rapporto molare acacH/Ti, la velocità di rotazione, la temperatura di essiccazione e quella dell'eventuale *annealing*, dunque sia le condizioni di preparazione delle soluzioni scorta che i parametri di deposizione dei film. Erano stati ottenuti film mono- e multi-strato con spessori variabili compresi nell'intervallo 50-200 nm di cui sono state valutate le caratteristiche morfologiche, strutturali, ottiche ed elettriche.

In questo secondo anno l'attività di ricerca si è articolata in due temi. Il primo ha riguardato l'approfondimento del sistema TiO₂-acetilacetone, focalizzandosi principalmente su film sottili mono-strato e sull'analisi della loro caratteristiche elettriche (conducibilità), ottiche (trasmittanza e riflettanza), e strutturali, confrontando campioni amorfi e cristallini. Il secondo ha riguardato sia la realizzazione di film ibridi a partire da sistemi contenenti diversi ligandi organici, quali catecolo, acido citrico e dietanolammina, che la loro caratterizzazione strutturale, ottica ed elettrica. Le strutture molecolari dei ligandi utilizzati sono mostrate in Figura 4.

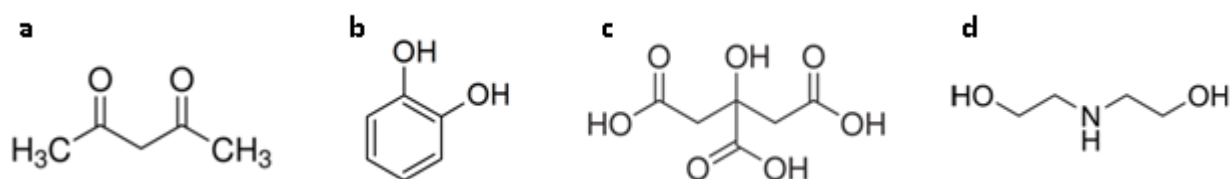


Figura 4. Struttura chimica dei complessanti organici impiegati: a) acetilacetone; b) catecolo; c) acido citrico; d) dietanolammina

L'acetilacetone, o 2,4-pentandione, è un β -dichetone in grado di formare complessi stabili a trasferimento di carica con numerosi metalli. È impiegato da tempo per regolare la reattività degli alcossidi di titanio nella sintesi sol-gel di polveri e film [14,15]. Di recente alcuni degli autori hanno studiato le proprietà dei materiali ibridi TiO_2 -acetilacetone risultante dall'essiccazione a bassa temperatura del gel, evidenziando interessanti proprietà peculiari di questo sistema e le condizioni adatte per ottenere gel o sol omogenei [17,18]. Il catecolo, o 1,2-diidrossibenzene, è un altro composto largamente studiato per la capacità di formare complessi a trasferimento di carica ligando-metallo, con conseguente fotosensibilizzazione di semiconduttori ad ampio *band gap* come il TiO_2 : data la posizione favorevole dei livelli energetici questi composti possono dare transizioni elettroniche dirette nella banda di conduzione, modulando i potenziali di banda del TiO_2 [19]. Dal momento che l'allineamento dei livelli energetici della sequenza di interfacce TCO/strato selettivo di elettroni/perovskite sono rilevanti per l'efficienza del trasporto di carica nella cella, risulta importante studiare come la natura chimica dei film ibridi a base di TiO_2 possa influenzare struttura elettronica delle diverse interfacce presenti nel comparto anodico della cella.

L'acido citrico è un acido tricarbossilico, un altro complessante utilizzato di frequente nella sintesi di ossidi metallici via sol-gel per controllare le reazioni di policondensazione al fine di dirigere il processo verso il prodotto desiderato [20]. Esso ha gli atomi di ossigeno di tre gruppi carbossilici e un gruppo alcolico disponibili per la coordinazione, può quindi svolgere un'azione tetra-coordinante favorendo la reticolazione durante la policondensazione. È stato suggerito che anche l'interazione tra il TiO_2 e gli acidi organici quali l'acido citrico possa indurre complessi a trasferimento di carica [21].

La dietanolammina svolge anch'essa un'azione stabilizzante dei sol formati a partire da alcossidi di titanio [16]. Oltre a garantire un'elevata trasparenza dei film prodotti, la dietanolammina, una volta coordinata al titanio potrebbe svolgere un'azione di funzionalizzazione della superficie dello strato di TiO_2 producendo un miglioramento della bagnabilità dell'elettrodo rispetto alla perovskite come conseguenza dell'interazione tra i gruppi amminici della dietanolammina con gli ioni Pb^{2+} della perovskite [5,8].

La preparazione di sol con aggiunta di acetilacetone è stata precedentemente ottimizzata concentrandosi su rapporti molari *acacH*/Ti pari a 0,5 e 1. Nelle prime prove svolte in questa fase della sperimentazione la concentrazione molare del precursore di titanio è stata tenuta bassa (0,15 M) con l'obiettivo di prevenire la crescita e l'aggregazione di particelle nel sol, che può causare difetti e impurità nel film depositato. In questo modo i film (campioni A1-A8) sono risultati estremamente sottili, con conseguenze negative sulle proprietà elettriche. Pertanto due approcci diversi sono stati esplorati per aumentare lo spessore dei film: la deposizione di un secondo strato (film A9-A12); l'utilizzo di una concentrazione maggiore di precursore di titanio (0,3 M, film A13 e A14), mantenendo la velocità di rotazione più bassa (2000 rpm).

Impiegando il catecolo da solo non è stato possibile ottenere sol stabili: indipendentemente dal rapporto tra le concentrazioni di catecolo, di titanio e di acqua si osservava la formazione di particolato in soluzione, con tendenza alla precipitazione. Il catecolo, quindi, non mostra la stessa capacità degli altri ligandi organici di stabilizzare i *cluster* osso-alcossidi di titanio nella soluzione idro-alcolica (1-propanolo e acqua), probabilmente a causa della sua struttura, con un anello aromatico rigido e apolare che non si presta a originare forti interazioni con le molecole di solvente. Finora sistemi ibridi catecolo-film di TiO_2 sono stati ottenuti per impregnazione della superficie di film sottili, successivamente alla deposizione dell'ossido [19]. Allo scopo di realizzare un film ibrido a base di TiO_2 contenente catecolo mediante una procedura di sintesi *one-pot* in cui il ligando viene introdotto nella soluzione di partenza da cui saranno ottenuti i film, si è elaborata una nuova strategia di sintesi in cui la stabilizzazione della soluzione è stata ottenuta per l'aggiunta di un secondo agente complessante, l'acetilacetone, in una quantità tale da realizzare un rapporto molare *acacH*/Ti = 0,3, con due diversi rapporti molari catecolo/Ti: 0,05 e 0,1. Tale strategia è risultata vincente in quanto le soluzioni ottenute sono risultate stabili per settimane.

A differenza di quanto accade per l'acetilacetone, dietanolammina ed acido citrico non sono in grado di stabilizzare i sol quando si utilizza un rapporto molare H_2O /Ti = 10. Infatti in queste condizioni le miscele iniziano a mostrare opalescenza e torbidità, e dopo tempi più o meno lunghi gelazione. Pertanto le

condizioni sono state variate adoperando un rapporto molare H_2O/Ti pari a 2 e rapporti molarli agente complessante/ Ti pari a 0,5 (film D1-D2) e a 1 (film D3-D4 e C1-C2), in modo da ottenere sol stabili.

2.3 Caratterizzazione morfologica e strutturale

Lo studio delle caratteristiche morfologiche dei film tramite microscopia ottica ha rappresentato il primo stadio della procedura di caratterizzazione ed ha riguardato tutti i film preparati. Si è riscontrato che la maggior parte dei film presenta una superficie uniforme ed omogenea, senza segni di *cracking* o difetti evidenti. Di seguito si riportano solo alcune microfotografie, che sono esemplificative dei diversi parametri di processo esplorati nella sperimentazione eseguita, con particolare riferimento alla temperatura di *annealing* dei film. In particolare in Figura 5 sono riportate le microfotografie (ingrandimento 100x) dei film A13, C2 e D4 che hanno subito un trattamento termico di 1 h alla temperatura di 150 °C, e del film AC2, che è stato riscaldato per 1 h a 400 °C. Per i primi si può notare che la percentuale di difetti è molto bassa per lo più derivanti da una contaminazione all'atto della deposizione del film o di particelle estranee derivanti da una iniziale destabilizzazione dalle soluzioni scorta con conseguente crescita di aggregati. La superficie del film trattato a temperatura più alta presenta, invece, alcuni "*pin holes*" ossia piccole zone in cui il substrato non è ricoperto perfettamente, che possono essere dovuti alla non-uniforme evaporazione del solvente durante il trattamento termico del film.

In ogni caso per garantire l'uniformità dei film si è provveduto sia ad implementare la procedura di lavaggio dei substrati inserendo un lavaggio a 70 °C in una soluzione di acqua ossigenata e ammoniacca, al fine di rimuovere eventuali sostanze organiche residue dalla superficie dei substrati, che ad utilizzare per la deposizione della soluzione sul vetrino siringhe munite di filtri in teflon da 0,1 o 0,2 μm . Inoltre si è preferito lavorare su film mono-strato, riducendo la possibilità di contaminazione durante le fasi di *spin coating*.

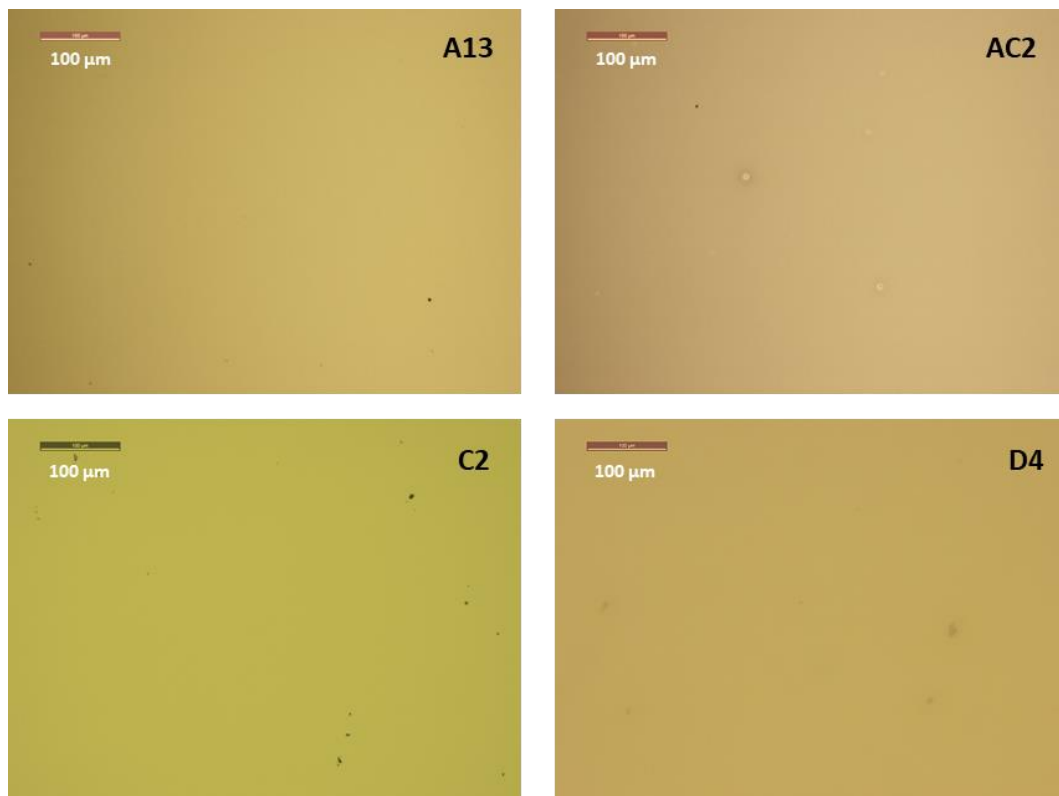


Figura 5. Immagini acquisite al microscopio ottico (ingrandimento 100x) dei film: A13, AC2, C2, D4.

Per quanto riguarda l'organizzazione strutturale dei film, le misure di diffrazione ai raggi X a incidenza radente (GIXRD) eseguite su un numero rappresentativo di campioni hanno confermato il comportamento osservato durante la sperimentazione svolta nella scorsa annualità: i film trattati fino a 150 °C risultano amorfi, mentre l'*annealing* a 400 °C per 1 ora induce una parziale cristallizzazione ad anatasio, il polimorfo più stabile del TiO₂ a bassa temperatura, come dimostrano i profili GIXRD relativi a due campioni dopo *annealing* a 150 °C (A13 e D4) e ad film trattato a 400 °C per 1 h (Figura 6). In particolare il confronto tra i profili dei film A13 e D4 mostra che essi sono praticamente sovrapponibili, presentando soltanto un'ampia banda tipica di materiali amorfi con un limitato ordine strutturale a corto raggio. Tale similitudine assume grande rilievo in relazione al fatto che il film D4 è stato sottoposto ad un irraggiamento UV per 30 minuti a temperatura ambiente. Lo studio dell'effetto dell'irraggiamento UV è riportato in seguito nel dettaglio, in questo punto va sottolineato che esso non produce sostanziali effetti strutturali.

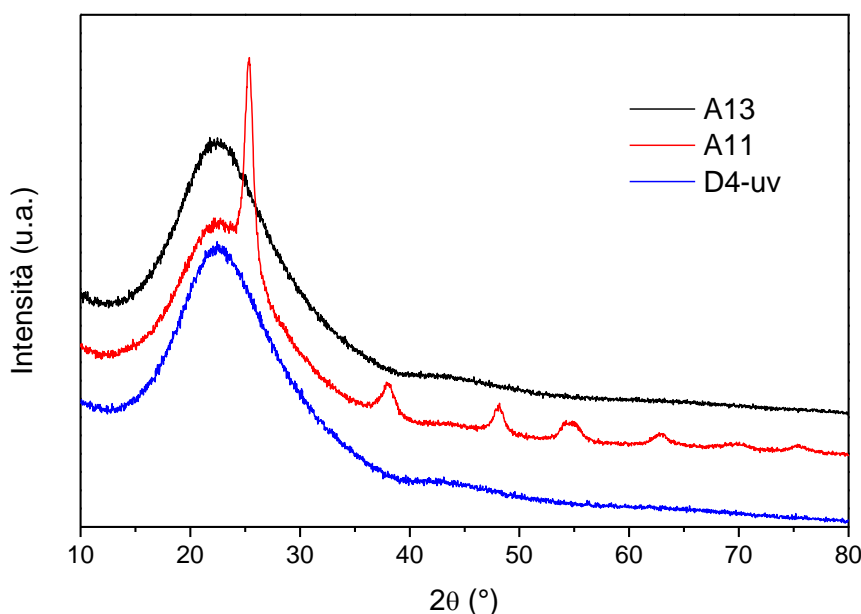


Figura 6. Spettri di diffrazione GIXRD di due film dopo *annealing* a 150 °C (A13) e 400 °C (A11) per 1 h; D4-uv dopo l'*annealing* a 150 °C è stato sottoposto a trattamento UV.

Come anticipato nella sezione introduttiva, la presente attività si è focalizzata sull'investigazione di film preparati a temperatura non superiori ai 150 °C, in quanto questa condizione presenta diversi vantaggi per l'applicazione nelle celle fotovoltaiche; inoltre a questa temperatura i film mantengono la composizione ibrida, infatti i complessi formati dai ligandi organici hanno una buona stabilità termica. Lo studio delle proprietà di TiO₂ amorfo è di forte interesse, dato che la maggior parte delle ricerche ha finora riguardato forme cristalline, comunemente considerate più adatte al ruolo di trasportatori di elettroni, ma alcuni studi recenti hanno rivalutato la possibilità di impiegare l'ossido amorfo con risultati incoraggianti.

Le caratteristiche elettriche e gli spessori dei film sono presentati in Tabella 2, dove per alcuni film vengono riportati anche i valori misurati dopo l'irraggiamento UV. La riproducibilità di questi valori è del 7%, tenuto conto che essi rappresentano la media tra diverse misure eseguite in più punti della superficie del film e, in alcuni casi, la media dei valori ottenuti per film preparati più di una volta nelle stesse condizioni.

Come è atteso, a parità di altre condizioni, lo spessore dei film cristallini risulta essere inferiore a quello dei corrispondenti film ibridi e amorfi. Infatti, il trattamento termico a 150 °C causa una leggera riduzione nello spessore dei film, per l'allontanamento di molecole di solvente rimaste intrappolate nella struttura dopo lo stadio di essiccazione, eseguito per tutti i campioni mediante un trattamento termico a 80 °C per 10 minuti.

Tabella 2. Spessori, valori di resistività elettrica e conducibilità elettrica di film tal quali e a seguito di trattamento UV per 30 min.

Film	Spessore (nm)	Resistività (Ω cm)	Conducibilità (S/cm)
A1	23	$8,7 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
A2	29	$3,9 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
A3	32	$1,4 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^{-9}$
A4	42	$4,8 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
A11 *	30	$8,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
A12 *	29	$7,1 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
A13	58	$3,1 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
A13-uv	64	$2,0 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
A14	64	$3,5 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
AC2	20	$6,0 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
AC3-uv	61	$3,4 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
AC4	61	$3,4 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
AC4-uv	53	$1,5 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
D1	140	$2,1 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
D2	120	$2,7 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
D2-uv	53	$3,1 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
D3-uv	47	$1,0 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
D4	108	$2,1 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^{-9}$
D4-uv	46	$1,4 \cdot 10^5$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
C1	330	$1,3 \cdot 10^7$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
C2	290	$5,0 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
C1-uv	57	$1,0 \cdot 10^6$	$9,9 \cdot 10^{-7}$
C2-uv	56	$1,9 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^{-7}$

* I film contrassegnati sono ottenuti dalla deposizione di 2 strati; tutti gli altri sono mono-strato.

L'annealing a 400 °C causa invece un decremento significativo di spessore, compreso tra il 30 e il 50% nel caso dei film con acetilacetone, maggiore nei campioni con contenuto maggiore di ligando organico, come si può vedere dal confronto dei dati per i film A1-A4 e A5-A8. Ciò è compatibile con la parziale o completa rimozione del componente organico dalla struttura.

Inoltre la natura chimica del ligando organico sembra influenzare fortemente lo spessore dei film. Considerando i film ibridi C2, D4 e A14, che sono stati ottenuti utilizzando lo stesso rapporto molare agente complessante /Ti pari ad 1 e la stessa velocità di *spinning* (2000 rpm), i valori di spessore presentano il seguente andamento:

acido citrico (C2, 293 nm) > dietanolamina (D4, 108 nm) > acetilacetone (A14, 64 nm)

Tale tendenza può essere attribuita alla differente viscosità delle soluzioni da cui sono ottenuti i film. L'acido citrico possiede sia una massa molare ed una dimensione molecolare maggiori rispetto agli altri ligandi studiati, sia più siti (tre gruppi carbossilici e un gruppo idrossilico) in grado di coordinare lo ione metallico Ti^{4+} e di interagire con altri componenti della soluzione, suggerendo la possibilità di indurre la crescita di aggregati più estesi nel sol e di direzionare la struttura dell'ossido durante la gelazione, favorendo lo sviluppo di una maggiore porosità. Questi fattori possono concorrere nel determinare uno spessore sensibilmente maggiore rispetto a quelli ottenuti con altri sistemi. Per la dietanolamina si può fare in parte un discorso simile, in quanto essa ha tre siti di coordinazione (due gruppi ossidrilici e un atomo di azoto) e presenta un'elevata viscosità.

Il trattamento UV ha un effetto molto rilevante sullo spessore dei film, che risulta evidente sia con la dietanolamina, con una riduzione di oltre il 50% (campioni D2 e D4) sia in particolare con l'acido citrico, dove la riduzione è estremamente elevata, intorno all'80% (campioni C1 e C2). In questo caso è improbabile che l'effetto dell'irraggiamento sia soltanto una compattazione e addensamento del film, ma potrebbe intervenire una modifica del componente organico, come un parziale degrado del composto o la sua rimozione dalla struttura, legata al forte riscaldamento indotto dalla lampada.

2.4 Caratterizzazione elettrica ed ottica

La conducibilità elettrica è un parametro fondamentale per uno strato trasportatore di elettroni. I valori di resistività e conducibilità elettrica dei film, ottenuti elaborando le misure di intensità di corrente al variare della tensione applicata sui film tramite contatti in argento, come descritto nella sezione 2.1, sono riportati in Tabella 2. La maggior parte dei campioni mostra un comportamento ohmico, con buona proporzionalità tra la tensione applicata e la corrente misurata, anche laddove i valori di conducibilità sono risultati più bassi. In Figura 7 sono presentati a titolo esemplificativo i dati relativi ad alcune serie di campioni.

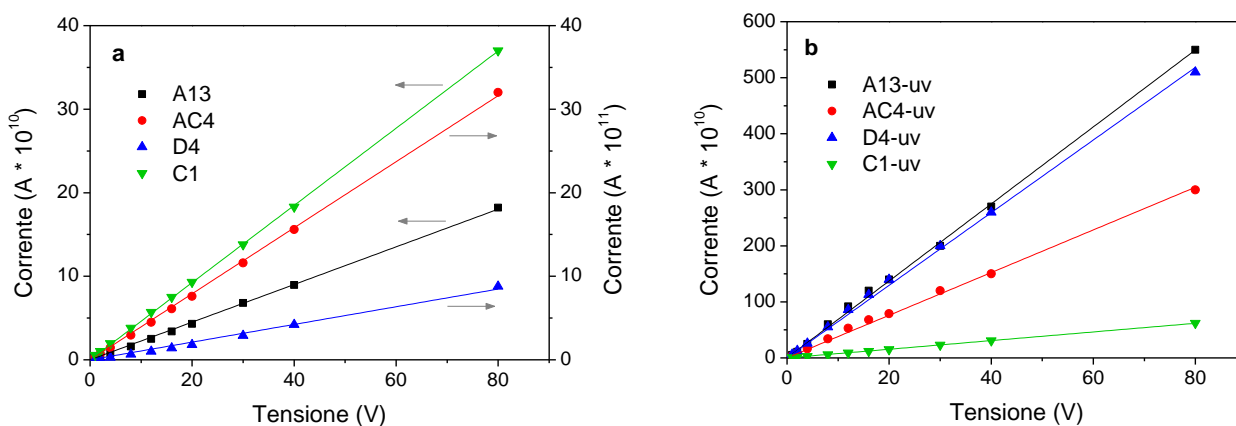


Figura 7. Corrente misurata in funzione della tensione applicata per i film A13, AC2, D4 e C1 tal quali (a) e dopo trattamento UV (b).

Soltanto per i film A5-A8 della prima serie, cioè quelli ottenuti utilizzando l'acetilacetato come agente complessante, non è stato possibile ricavare questi dati, in quanto le correnti registrate rimanevano estremamente basse indipendentemente dalla tensione applicata. Tale comportamento potrebbe essere attribuito alla forte riduzione di spessore che si riscontra a seguito del trattamento termico necessario alla cristallizzazione del film, che comporta un peggioramento delle caratteristiche elettriche per film già inizialmente molto sottili.

I film A1–A4 sono tutti amorfi e mostrano valori di conducibilità paragonabili (circa 10^{-8} S/cm). In questo caso lo spessore varia al variare della concentrazione del Ti nella soluzione di partenza, spessori più grandi corrispondono a concentrazioni più elevate, mentre esso non sembra influenzare le caratteristiche elettriche dei film suggerendo l'esistenza di un meccanismo diverso di conduzione per i film amorfi rispetto a quelli cristallini.

Per i film cristallini A11-A12 si osserva un miglioramento delle caratteristiche elettriche del film all'aumentare dello spessore con un aumento della conducibilità di quasi un ordine di grandezza (Tabella 2). Un miglioramento sensibile delle caratteristiche elettriche sembra essere provocato anche dall'irraggiamento UV, che fa incrementare di un ordine di grandezza la conducibilità del film A13.

I film ottenuti utilizzando un diverso agente complessante sono tutti amorfi eccetto il film AC2, e anche presentando valori assai diversi di spessore esibiscono una conducibilità circa uguale a 10^{-8} S/cm. Come ci si attende, oltre un certo spessore limite la conducibilità elettrica assume il comportamento di proprietà intensiva, ossia non dipende più dalla dimensione del campione. I valori registrati non si discostano molto da quelli riportati in letteratura per film sottili di TiO_2 amorfo (10^{-6} - 10^{-8} S/cm) [11,12,22].

Il trattamento UV ha un effetto drastico sui valori di conducibilità, portando in tutti i casi a un incremento molto marcato: di un ordine di grandezza nel caso dei film contenenti *acac* e acido citrico, di 2-3 ordini di grandezza per i film con *acac* e catecolo e di 3 ordini di grandezza per tutti quelli con dietanolamina. Il valore più alto, $2,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm, è stato registrato per il campione AC3-uv. L'irraggiamento causa sicuramente un aumento di densità del film, come indicato dalla riduzione di spessore, che riduce la resistenza alla conduzione di elettroni, e probabilmente causa un degrado almeno parziale dei complessi ligando-metallo, che possono ostacolare il cammino degli elettroni rispetto a un ossido puro. Alcuni studi supportano un miglioramento della conduttività di tipo n dell'ossido di titanio substechiometrico (TiO_{2-x}), dovuto alla presenza di difetti reticolari (quali vacanze di ossigeno o ioni titanio interstiziali) o elettronici (elettroni o lacune localizzati) [12,23].

Le proprietà ottiche dei film che vengono impiegati come trasportatori di elettroni nei dispositivi fotovoltaici assumono grande rilevanza, specialmente in quelli che utilizzano una configurazione in cui il film si trova a contatto con l'elettrodo frontale, quindi vengono attraversati dalla radiazione incidente, perciò devono esibire elevata trasparenza in un ampio intervallo di valori di lunghezza d'onda affinché la maggiore frazione possibile della radiazione raggiunga lo strato attivo di perovskite. Per tutti i film sono stati registrati gli spettri di trasmittanza e riflettanza nell'intervallo 200-1500 nm (UV-vis-NIR). Nelle figure 8-12 sono riportati gli spettri più significativi. Tutti i film studiati hanno caratteristiche simili, con una banda di assorbimento fino a 350 nm circa, tipica del TiO_2 , un semiconduttore con band gap di circa 3 eV, corrispondente a un limite di assorbimento tra i 400 e i 350 nm. Negli intervalli di luce visibile e vicino IR generalmente si osservano alte trasmittanze e basse riflettanze.

I film di TiO_2 -*acac* mostrano i valori di trasmittanza più elevati, intorno al 90%, con un calo nella regione visibile spostandosi verso lunghezze d'onda più basse. Per questi film sia una variazione del rapporto *acac*/Ti che il trattamento UV inducono variazioni trascurabili nei profili di trasmittanza e riflettanza, come è possibile osservare in Figura 9, dove le tre curve sono quasi perfettamente sovrapposte.

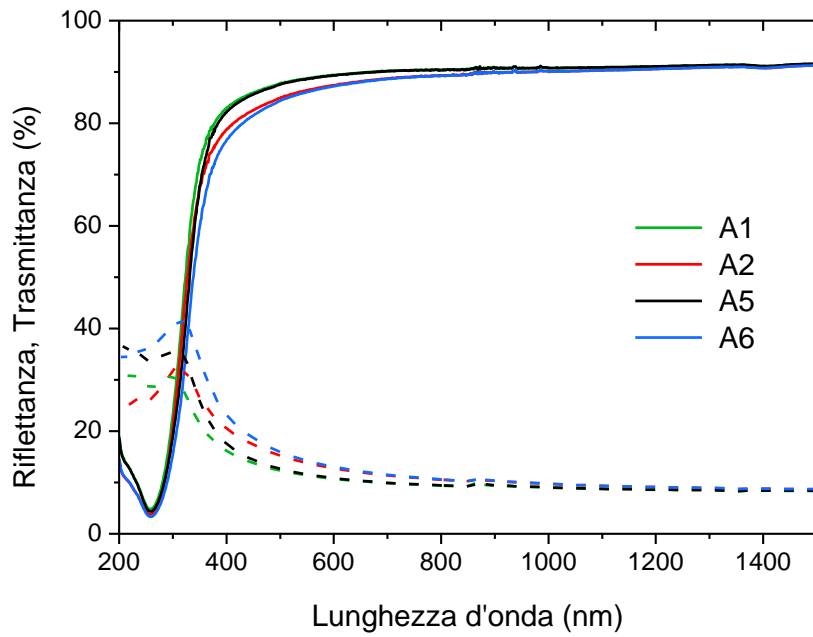


Figura 8. Spettri UV-vis-NIR dei film A1, A2, A5 e A6. Trasmittanza: curve a tratto pieno. Riflettanza: curve tratteggiate.

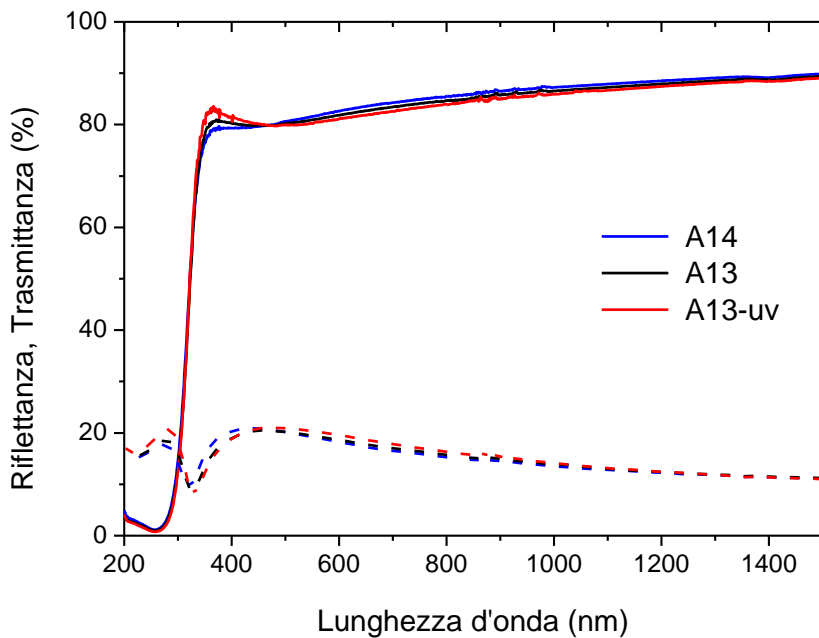


Figura 9. Spettri UV-vis-NIR dei film A13 (con e senza trattamento UV) e A14. Trasmittanza: curve a tratto pieno. Riflettanza: curve tratteggiate.

Una maggiore variabilità si osserva quando una frazione di catecolo è aggiunta insieme all'*acac* nella struttura dei film (Figura 10): il trattamento a 150 °C abbassa solo leggermente la trasmittanza nel visibile, mentre l'irraggiamento UV cambia anche la forma della curva nell'intervallo UV e aumenta la riflettanza. Si è notato che la leggera colorazione gialla di questi film, dovuta al complesso Ti-catecolo, scompare in seguito all'esposizione agli UV, suggerendo che avvenga un degrado fotoindotto del catecolo o quanto meno una rottura della coordinazione con il titanio.

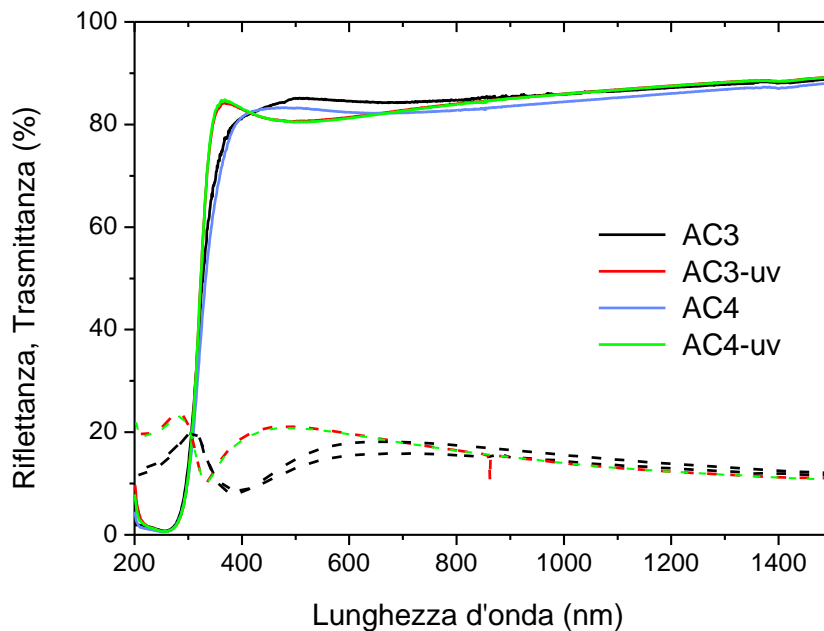


Figura 10. Spettri UV-vis-NIR dei film AC3 e AC4, con e senza trattamento UV. Trasmittanza: curve a tratto pieno. Riflettanza: curve tratteggiate.

Osservando gli spettri relativi ai campioni contenenti *DEA* e acido citrico (Figure 11 e 12) si evidenzia l'effetto dell'annealing a 150 °C, ma soprattutto del trattamento UV, che producono un pronunciato decremento di trasmittanza e aumento di riflettanza nell'intervallo del visibile. Per valori di lunghezza d'onda più elevati l'entità di questi fenomeni si riduce fortemente. Ne risultano spettri quasi identici per tutti questi film, indipendentemente dalle condizioni di preparazione. Questo dato indica che l'energia fornita dall'intensa irradiazione UV apporta modifiche strutturali analoghe su questi due materiali ibridi. I film TiO_2 -*acac* invece mostrano una maggiore stabilità nelle stesse condizioni di trattamento, apparentemente l'*acac* non subisce degrado o variazioni evidenti, risultando il più stabile tra i ligandi investigati.

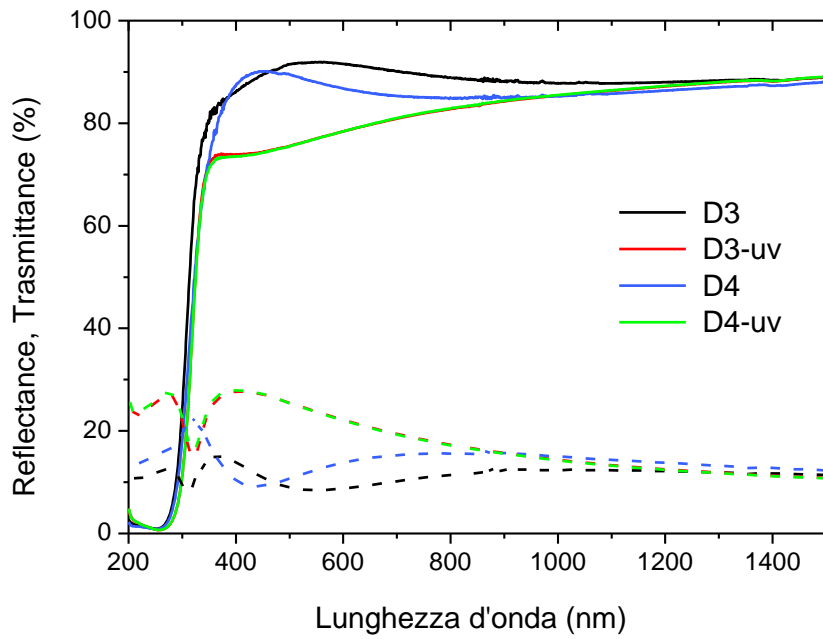


Figura 11. Spettri UV-vis-NIR dei film D3 e D4, con e senza trattamento UV. Trasmissione: curve a tratto pieno. Riflettanza: curve tratteggiate.

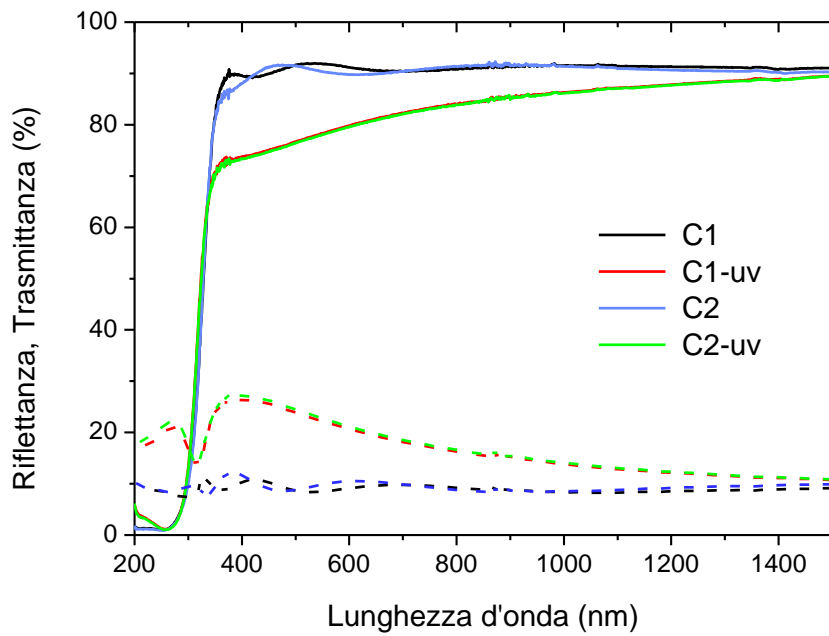


Figura 12. Spettri UV-vis-NIR dei film C1 e C2, con e senza trattamento UV. Trasmissione: curve a tratto pieno. Riflettanza: curve tratteggiate.

3 Conclusioni

La sperimentazione ha riguardato la preparazione e la caratterizzazione di film sottili a base di biossido di titanio per l'applicazione in celle solari a perovskite in configurazione planare. I film sono stati ottenuti per *spin coating* a partire da soluzioni ottenute idrolizzando in condizioni opportune il precursore molecolare del titanio (sintesi sol-gel). Particolare attenzione è stata rivolta allo studio delle relazioni che intercorrono tra i parametri di processo e le proprietà strutturali, morfologiche, ottiche ed elettriche dei film. Sono stati esplorati diversi parametri, quali il tipo di complessante organico utilizzato, la concentrazione dei reagenti, la velocità di *spinning*, la temperatura di *annealing* e l'eventuale trattamento UV. Sono stati ottenuti film con diverse composizioni ibride, di spessore variabile nell'intervallo compreso tra 10 e 300 nm, amorfi e cristallini. Lo studio dei film amorfi è di particolare interesse, in quanto la loro sintesi non richiede trattamenti a temperature elevate, sfavorevoli per la produzione di moduli fotovoltaici a larga scala, estendendo così il loro utilizzo anche a supporti di tipo polimerico.

Nella prima fase dell'attività si è approfondito il sistema TiO_2 -acetilacetato, in modo da comprendere meglio la dipendenza dalle variabili di sintesi delle principali caratteristiche del film. Nella seconda parte della sperimentazione sono stati utilizzati ligandi organici differenti: il catecolo, la dietanolammina e l'acido citrico. Il componente organico svolge più ruoli: consente di ottenere soluzioni scorta stabili per la deposizione, può rappresentare una funzionalizzazione del film e modularne alcune caratteristiche, come lo spessore. I film presentano in generale un'elevata trasmittanza nell'intervallo di interesse, tra l'80 e il 90%, e una certa variabilità di conducibilità elettrica. È stato infine testato l'effetto dell'irraggiamento UV su una serie di campioni, evidenziando notevoli variazioni specialmente nelle proprietà ottiche ed elettriche. L'addensamento del film e l'alterazione della componente organica indotte dall'esposizione all'UV causano in certi casi una riduzione di trasmittanza nell'intervallo del visibile, dall'altro lato incrementano la conducibilità di alcuni ordini di grandezza per tutti i film considerati.

Possibili sviluppi di questa linea di ricerca comprendono l'approfondimento degli effetti dei componenti organici e del trattamento UV sui film di TiO_2 , specialmente in relazione al contatto all'interfaccia con gli strati adiacenti della cella solare, dunque l'implementazione dei film in prototipi di celle a perovskite a configurazione planare.

4 Riferimenti bibliografici

1. J.-P. Correa-Baena, A. Abate, M. Saliba, W. Tress, T. Jesper Jacobsson, M. Grätzel, A. Hagfeldt, "The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells", *Energy & Environmental Science* (2017).
2. N.-G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, K. Emery, "Towards stable and commercially available perovskite solar cells", *Nature Energy*, 1 (2016) 16152.
3. Y. Zhao, K. Zhu, "Organic–inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications", *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 655–689.
4. <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction> (consultato il 2/10/2017)
5. G. Yang, H. Tao, P. Qin, W. Ke, G. Fang, "Recent Progress on Electron Transport Layer for Efficient Perovskite Solar Cells", *Journal of Material Chemistry A*, 4 (2016), 1–21.
6. Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S.S. Pandey, T. Ma, S. Hayase, "All-solid perovskite solar cells with HOCO-R-NH₃+I⁻ anchor-group inserted between porous titania and perovskite", *Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 16651–16659.
7. Y.C. Shih, L.Y. Wang, H.C. Hsieh, K.F. Lin, "Enhancing the photocurrent of perovskite solar cells via modification of the TiO₂/CH₃ NH₃ Pbl₃ heterojunction interface with amino acid", *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 9133–9136.
8. L. Zuo, Q. Chen, N. De Marco, Y.T. Hsieh, H. Chen, P. Sun, S.Y. Chang, H. Zhao, S. Dong, Y. Yang, "Tailoring the interfacial chemical interaction for high-efficiency perovskite solar cells", *Nano Letters*, 17 (2017) 269–275.
9. M.S.S. Mousavi, F. Manteghi, M. Kolahehdou, R. Soleimanzadeh, M. Norouzi, Z.K. Esfahani, "Modification of green synthesized ZnO nanorods for actuation application", *Journal of Alloys and Compounds*, 650 (2015) 936–943.
10. D. Yang, R. Yang, J. Zhang, Z. Yang, S. Liu, C. Li, "High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO₂", *Energy & Environmental Science*, 8 (2015), 3208–3214.
11. K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate, H.J. Snaith, "Sub-150 °C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 1142–1147.
12. X. Deng, G.C. Wilkes, A.Z. Chen, N.S. Prasad, M.C. Gupta, J.J. Choi, "Room-Temperature Processing of TiOx Electron Transporting Layer for Perovskite Solar Cells", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8 (2017) 3206–3210.
13. Z. Liu, Q. Chen, Z. Hong, H. Zhou, X. Xu, N. De Marco, P. Sun, Z. Zhao, Y.B. Cheng, Y. Yang, "Low-Temperature TiOx Compact Layer for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 (2016) 11076–11083.
14. L.F. Cueto, E. Sánchez, L.M. Torres-Martínez, G.A. Hirata, "On the optical, structural, and morphological properties of ZrO₂ and TiO₂ dip-coated thin films supported on glass substrates", *Materials Characterization*, 55 (2005) 263–271.
15. R. Peng, F. Yang, X. Ouyang, Y. Liu, Y.S. Kim, Z. Ge, "Enhanced photovoltaic performance of inverted polymer solar cells by tuning the structures of titanium dioxide", *Thin Solid Films*, 545 (2013) 424–428.
16. A. Verma, M. Kar, D.P. Singh, "Aging effect of diethanolamine derived precursor sol on TiO₂ films deposited at different annealing temperatures", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54 (2010) 129–138.

17. F. Sannino, P. Pernice, C. Imparato, A. Aronne, G. D'Errico, L. Minieri, M. Perfetti, D. Pirozzi, "Hybrid TiO₂-acetylacetonate amorphous gel-derived material with stably adsorbed superoxide radical active in oxidative degradation of organic pollutants", *RSC Advances*, 5 (2015), 93831–93839.
18. C. Imparato, A. Aronne, L. Minieri, G. D'Errico, D. Pirozzi, F. Sannino, P. Pernice, "Sol–Gel Synthesis and Characterization of Hybrid TiO₂-Acetylacetonate Materials", *Advanced Science Letters*, 23 (2017) 5912–5915.
19. Z. Tachan, I. Hod, A. Zaban, "The TiO₂-catechol complex: Coupling type II sensitization with efficient catalysis of water oxidation", *Advanced Energy Materials*, 4 (2014) 1–7.
20. A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, "The evolution of "sol–gel" chemistry as a technique for materials synthesis", *Materials Horizon*, 3 (2016) 91–112.
21. N. Wang, L. Zhu, K. Deng, Y. She, Y. Yu, H. Tang, "Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acids", *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 400–407.
22. W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraf, M. Grätzel, L. Han, "Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers", *Science*, 350 (2015) 944–948.
23. Y. Ju, M. Wang, Y. Wang, S. Wang, C. Fu, "Electrical Properties of Amorphous Titanium Oxide Thin Films for Bolometric Application", *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013 (2013), 365475.

5 Abbreviazioni ed acronimi

ETL: strato trasportatore di elettroni (*electron transport layer*)

HTL: strato trasportatore di lacune (*hole transport layer*)

acacH: acetilacetone (2,4-pentandione)

acac: acetilacetato

DEA: dietanolammina

GIXRD: Grazing Incidence X-Ray Diffraction (Raggi-X ad incidenza radente)

rpm: round per minute (giri al minuto)

TCO: ossido trasparente e conduttivo (*Transparent Conductive Oxide*).

UV-VIS-NIR: Ultra Violet-Visible-Near Infrared (Ultravioletto-Visibile-Vicino Infrarosso).

6 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

Il gruppo di ricerca coordinato dal prof. Antonio Aronne, operante presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, ha una consolidata esperienza nel campo della sintesi di materiali amorfi di tipo inorganico e ibridi, organico-inorganico e bio-organico-inorganico, ottenuti sia mediante innovative metodologie di sintesi da bassa temperatura (sol-gel) che attraverso procedure di sintesi tradizionali da alta temperatura (fusione e tempra di miscele di ossidi). L'ottimizzazione della procedura e del tipo di sintesi viene eseguita a seconda della diversa finalizzazione del materiale.

Materiali a diverso grado di porosità, in forma di film sottili trasparenti o polveri, sono stati ottenuti mediante sol-gel, che sono stati utilizzati come sensori, nano-catalizzatori eterogenei, elementi costitutivi di celle fotovoltaiche a film sottile.

Vetri e vetroceramici speciali sono stati ottenuti mediante fusione e tempra di miscele di ossidi al fine di studiare le relazioni che intercorrono tra le trasformazioni strutturali alla nanoscala (nanostructuring) della matrice amorfa e le proprietà ottiche non-lineari, quali la generazione di seconda armonica e l'amplificazione Raman.

Alcune delle più recenti pubblicazioni prodotte vengono di seguito elencate:

1. Aronne, A., Di Serio, M., Vitiello, R., Clayden, N.J., Minieri, L., Imparato, C., Piccolo, A., Pernice, P., Carniti, P., Gervasini, A., "An Environmentally Friendly Nb-P-Si Solid Catalyst for Acid-Demanding Reactions" (2017) *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (32), pp. 17378-17389.
2. Papari, G.P., Silvestri, B., Vitiello, G., De Stefano, L., Rea, I., Luciani, G., Aronne, A., Andreone, A., "Morphological, Structural, and Charge Transfer Properties of F-Doped ZnO: A Spectroscopic Investigation" (2017) *Journal of Physical Chemistry C*, 121 (29), pp. 16012-16020.
3. Minieri, L., Esposito, S., Russo, V., Bonelli, B., Di Serio, M., Silvestri, B., Vergara, A., Aronne, A., "A Sol-Gel Ruthenium-Niobium-Silicon Mixed-Oxide Bifunctional Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid in the Aqueous Phase" (2017) *ChemCatChem*, 9 (8), pp. 1476-1486.
4. Califano, V., Migliardini, F., Aronne, A., Cimino, S., Corbo, P., Gaele, M.F., "Carbon dioxide capture by adsorption on amine incorporated hexagonal mesoporous silica" (2017) *Advanced Science Letters*, 23 (6), pp. 5903-5905.
5. Imparato, C., Aronne, A., Minieri, L., D'Errico, G., Pirozzi, D., Sannino, F., Pernice, P., "Sol-Gel synthesis and characterization of hybrid TiO₂-Acetylacetonate materials" (2017) *Advanced Science Letters*, 23 (6), pp. 5912-5915.
6. Pirozzi, D., Sannino, F., Pietrangeli, B., Abagnale, M., Imparato, C., Zuccaro, G., Minieri, L., Aronne, A., "Oxidative degradation of organic pollutants by a new hybrid titania based gel-derived material with stable radical species" (2017) *Chemical Engineering Transactions*, 57, pp. 769-774.
7. Aronne, A., Fantauzzi, M., Imparato, C., Atzei, D., De Stefano, L., D'Errico, G., Sannino, F., Rea, I., Pirozzi, D., Elsener, B., Pernice, P., Rossi, A., "Electronic properties of TiO₂-based materials characterized by high Ti³⁺ self-doping and low recombination rate of electron-hole pairs" (2017) *RSC Advances*, 7 (4), pp. 2373-2381.
8. Pirozzi, D., Abagnale, M., Minieri, L., Pernice, P., Aronne, A., "In-situ sol-gel modification strategies to develop a monolith continuous microreactor for enzymatic green reactions" (2016) *Chemical Engineering Journal*, 306, pp. 1010-1016.
9. Bloisi, F., Califano, V., Perretta, G., Nasti, L., Aronne, A., Di Girolamo, R., Auriemma, F., De Rosa, C., Vicari, L.R.M., "Lipase immobilization for catalytic applications obtained using fumed silica deposited with MAPLE technique" (2016) *Applied Surface Science*, 374, pp. 346-352.

10. Muñoz-García, A.B., Sannino, F., Vitiello, G., Pirozzi, D., Minieri, L., Aronne, A., Pernice, P., Pavone, M., D'Errico, G., "Origin and Electronic Features of Reactive Oxygen Species at Hybrid Zirconia-Acetylacetonate Interfaces" (2015) *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (39), pp. 21662-21667.
11. Turco, R., Aronne, A., Carniti, P., Gervasini, A., Minieri, L., Pernice, P., Tesser, R., Vitiello, R., Di Serio, M., "Influence of preparation methods and structure of niobium oxide-based catalysts in the epoxidation reaction" (2015) *Catalysis Today*, 254, pp. 99-103.
12. Clayden, N.J., Accardo, G., Mazzei, P., Piccolo, A., Pernice, P., Vergara, A., Ferone, C., Aronne, A., "Phosphorus stably bonded to a silica gel matrix through niobium bridges" (2015) *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (31), pp. 15986-15995.
13. Sannino, F., Pernice, P., Minieri, L., Camandona, G.A., Aronne, A., Pirozzi, D., "Oxidative degradation of different chlorinated phenoxyalkanoic acid herbicides by a hybrid ZrO₂ gel-derived catalyst without light irradiation" (2015) *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (1), pp. 256-263.
14. Sannino, F., Pernice, P., Imperato, C., Aronne, A., D'Errico, G., Minieri, L., Perfetti, M., Pirozzi, D., "Hybrid TiO₂-acetylacetonate amorphous gel-derived material with stably adsorbed superoxide radical active in oxidative degradation of organic pollutants" (2015) *RSC Advances*, 5 (114), pp. 93831-93839.
15. Aronne, A., Bloisi, F., Calabria, R., Califano, V., Depero, L.E., Fanelli, E., Federici, S., Massoli, P., Vicari, L.R.M., "Lipase biofilm deposited by Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation technique" (2015) *Applied Surface Science*, 336, pp. 196-199.
16. Addonizio, M.L., Aronne, A., Daliento, S., Tari, O., Fanelli, E., Pernice, P., Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films: The role of pH" (2014) *Applied Surface Science*, 305, pp. 194-202.
17. Sannino, F., Pirozzi, D., Vitiello, G., D'errico, G., Aronne, A., Fanelli, E., Pernice, P., "Oxidative degradation of phenanthrene in the absence of light irradiation by hybrid ZrO₂-acetylacetonate gel-derived catalyst" (2014) *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, pp. 101-107.
18. Chieffi, G., Di Girolamo, R., Aronne, A., Pernice, P., Fanelli, E., Lazzari, M., De Rosa, C., Auriemma, F., "Rapid-flux-solvent-atmosphere method for tailoring the morphology of titania substrates over a large area via direct self-assembly of block copolymers" (2014) *RSC Advances*, 4 (32), pp. 16721-16725.
19. Chieffi, G., Di Girolamo, R., Aronne, A., Pernice, P., Fanelli, E., Lazzari, M., Gómez, M., De Rosa, C., Auriemma, F., "Control on titania nanostructure by combining block copolymer assisted sol-gel synthesis with rapid flux solvent atmosphere treatment" (2014) *European Polymer Journal*, 59, pp. 270-281.