



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di film di $\text{TiO}_2$ via sol-gel da utilizzare come contatto anodico per dispositivi a base di perovskite

Antonio Aronne, Maria Luisa Addonizio, Claudio Imparato



UNIVERSITÀ DI NAPOLI  
FEDERICO II

Report RdS/PAR2015/282

## SVILUPPO DI FILM DI $\text{TiO}_2$ VIA SOL-GEL DA UTILIZZARE COME CONTATTO ANODICO PER DISPOSITIVI A BASE DI PEROVSKITE

Antonio Aronne, Claudio Imparato (Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università di Napoli Federico II)  
Maria Luisa Addonizio (ENEA)

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto:: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – “Celle solari a singola giunzione a base di perovskite”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Sviluppo di film di  $\text{TiO}_2$  via sol-gel da utilizzare come contatto anodico per dispositivi a base di perovskite”

Responsabile scientifico ENEA: Maria Luisa Addonizio



Responsabile scientifico Università di Napoli Federico II: Antonio Aronne

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CELLE SOLARI A PEROVSKITE.....	6
2.2 SOL-GEL E SPIN COATING.....	8
2.3 LA SINTESI DI TiO <sub>2</sub> VIA SOL-GEL.....	10
2.4 METODOLOGIE SPERIMENTALI UTILIZZATE.....	11
2.5 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM SOTTILI A BASE DI TiO <sub>2</sub> .....	13
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	23
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITA'.....	24

## Sommario

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II riguardano la realizzazione di film sottili di  $\text{TiO}_2$  utilizzabili come contatti anodici in celle solari a base di perovskite, mediante una procedura di sintesi sol-gel accoppiata al metodo *spin-coating* per la realizzazione del film. L'attività si inquadra in un filone di ricerca di estremo interesse rivolto ad incrementare l'efficienza di tali dispositivi fotovoltaici mediante il controllo delle caratteristiche morfologiche ed elettriche dell'elettrodo anodico e, in particolare, dalla sequenza delle interfacce ossido trasparente e conduttivo/anodo/strato attivo. Si è esplorato l'influenza di alcuni parametri chiave di processo sulle caratteristiche dei film, quali la concentrazione del precursore molecolare del titanio ed il rapporto molare acetilacetone/Ti nella soluzione scorta, la velocità di *spinning*, le temperature di essiccazione e di *post-annealing*. Sono stati preparati sia film mono- che multi-strato di spessore variabile tra circa 50 e 200 nm, gran parte dei quali hanno subito cicli di essiccazione e di *annealing* a temperature basse, consentendo di conservare la loro natura ibrida ed amorfa. Sono state ricercate condizioni di deposizione che assicurino una elevata uniformità ed omogeneità dei film. Tutti i campioni preparati mostrano buone caratteristiche di trasparenza, superiore all'80 % nell'intero intervallo del visibile, in quanto presentano l'*edge* di assorbimento nell'intervallo UV, tipico per  $\text{TiO}_2$ . Per quanto riguarda le caratteristiche elettriche, per i film si evidenzia un comportamento di tipo ohmico, con valori di resistività variabili tra  $10^3$  e  $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ .

## 1 Introduzione

L'attività di ricerca svolta si inserisce nell'ambito di un Accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, ed è dedicata allo sviluppo mediante tecnica sol-gel di film di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), utilizzabili come contatti anodici in celle solari a base di perovskite.

Le celle solari a film sottile a base di perovskite, a causa del loro basso costo, alta efficienza e semplice architettura, si candidano per rivoluzionare il mercato fotovoltaico del futuro. Sebbene lo sviluppo tecnologico di questo tipo di dispositivi fotovoltaici si sia realizzato solo recentemente si è registrato una crescita estremamente rapida del loro rendimento, con un incremento della loro efficienza da meno del 4% nei primi modelli del 2009 al record attuale del 22.1%, raggiunto nel 2016 dai ricercatori sudcoreani del KRICT/UNIST [1]. La perovskite, un alogenuro organometallico, tipicamente triioduro di piombo metilammonio ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), costituisce lo strato attivo della cella cioè quello che assorbe la radiazione solare. Questo materiale conferisce al dispositivo proprietà vantaggiose, quali un ampio spettro di assorbimento, una distanza di diffusione delle cariche relativamente lunga e un'alta tensione di circuito aperto, che corrisponde a basse perdite di energia [2]. Nonostante le eccellenti *performance* registrate in laboratorio, sono ancora numerosi gli aspetti da migliorare affinché le celle solari a perovskite giungano alla commercializzazione e risultino competitive con le celle a silicio cristallino che dominano oggi il mercato. I costi di produzione devono essere chiaramente quanto più bassi possibile, pertanto sono preferibili metodi di deposizione da soluzione piuttosto che da vapore per i vari strati che compongono il dispositivo, vanno evitati trattamenti in condizioni drastiche e ricercati materiali più economici. La stabilità nel funzionamento a lungo termine, al momento scarsa, va nettamente aumentata, e le sperimentazioni dovrebbero essere estese a superfici più ampie (nella maggior parte dei casi le celle testate sono minori di  $1 \text{ cm}^2$ ); l'efficienza nel trasferimento di carica può essere incrementata, intervenendo sugli strati trasportatori di elettroni e di lacune all'interfaccia tra il materiale assorbente (la perovskite) e gli elettrodi. Inoltre l'ecosostenibilità va tenuta in maggiore considerazione, cercando di ridurre al minimo o eliminare l'utilizzo di piombo e solventi tossici [3, 4]. Il componente più importante di questo tipo di dispositivo è rappresentato dall'elettrodo anodico e, in particolare, dalla sequenza delle interfacce ossido trasparente e conduttivo (TCO)/anodo/strato attivo. Nelle celle convenzionali a base di perovskite l'anodo è costituito generalmente da uno strato compatto, formato da un film sottile di un ossido metallico di tipo-n, che deve garantire sia il trasporto degli elettroni fotogenerati dallo strato attivo che il bloccaggio delle lacune verso il TCO. L'ossido metallico comunemente utilizzato è l'ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), che viene generalmente depositato mediante *spray pyrolysis* o *spin-coating*, anche se recentemente è riportata la preparazione di  $\text{TiO}_2$  amorfo per *sputtering* [5, 6]. L'elevata temperatura di sinterizzazione richiesta, superiore a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , per la densificazione dello strato e per la cristallizzazione del polimorfo anatasio, costituiscono un serio inconveniente per la procedura di preparazione: la rendono dispendiosa da un punto di vista energetico/temporale e, soprattutto, incompatibile con le comuni sostanze organiche per la realizzazione di celle su substrati flessibili che consentirebbero la realizzazione sia di moduli fotovoltaici leggeri e flessibili, ampliandone le possibili applicazioni, e di alcuni tipi di architetture a multigiunzione, che possono garantire efficienze più elevate [5, 6]. Infine, un altro limite nell'uso del  $\text{TiO}_2$  anatasio è costituito dal fatto che il suo livello di Fermi risulta essere molto vicino a quello del materiale attivo perovskitico limitandone l'effettivo trasferimento di elettroni e di conseguenza l'efficienza di conversione della cella [4]. Di conseguenza, la ricerca di innovative procedure di preparazione di superfici anodiche a base di ossido di titanio, contraddistinte da adeguati valori del livello di Fermi del materiale, dalla facilità realizzativa e dalla bassa temperatura di processo, rappresenta una sfida cruciale per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici a base perovskitica di elevata efficienza energetica.

Il presente lavoro si prefigge di esplorare nuove procedure di sintesi dell'elettrodo anodico di  $\text{TiO}_2$  a bassa temperatura utilizzando la tecnica sol-gel, che è un processo a basso costo ed utilizzabile su substrati di qualsiasi forma e dimensione. Lo scopo ultimo è l'ottenimento di un materiale anodico a base di  $\text{TiO}_2$  che abbia struttura compatta ed un'adeguata trasparenza nel visibile. Le variabili che concorrono a determinare le proprietà finali dei film prodotti in tal modo sono molteplici. La prima fase della ricerca ha riguardato la

scelta del precursore del titanio, dei reagenti da impiegare nella preparazione della soluzione di partenza e delle relative concentrazioni. Il tetrabutossido di titanio è stato scelto come precursore del titanio e per realizzare soluzioni scorta stabili del precursore del titanio a temperatura ambiente ed in aria si è reso necessario l'utilizzo di un opportuno agente complessante del titanio, l'acetilacetone (acacH), che è in grado di formare complessi a trasferimento di carica stabili con il metallo. Da queste soluzioni sono stati ottenuti mediante *spin-coating* film ibridi amorfi, mono- e multi-strato, uniformi e trasparenti a base di  $\text{TiO}_2$  utilizzando come substrato vetrini boro-alluminosilicati di diversa dimensione (2 cm x 4 cm, 3 cm x 3 cm). La procedura di lavaggio dei substrati è stata ottimizzata nel corso dell'attività. Il processo di deposizione è stato esplorato variando la velocità di *spinning*, l'accelerazione, la durata e il numero di strati depositati. Infine sono state esplorate diverse condizioni di essiccazione e di trattamento termico (*annealing*) per poter modulare la trasformazione del film ibrido in un film denso di  $\text{TiO}_2$ . A ciascun stadio del trattamento termico è stata condotta un'attività di caratterizzazione dei film ottenuti per valutarne le proprietà ottiche, morfo-strutturali e di interfaccia utilizzando diverse tecniche complementari quali la microscopia ottica, la microscopia elettronica a scansione (SEM), la microscopia a forza atomica (AFM), la spettroscopia UV/visibile/infrarossa, la diffrazione a raggi X a incidenza radente (GIXRD), l'analisi profilometrica, la misura di conducibilità elettrica. I risultati sono stati utili per modificare la procedura di preparazione modulando lo spessore e migliorando la qualità e le caratteristiche dei film.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Celle solari a perovskite

Il termine perovskite indica tutti i solidi aventi la stessa struttura cristallina del minerale perovskite, il titanato di calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Si tratta di una struttura cubica che può essere descritta dalla formula  $\text{ABX}_3$ , dove X è un anione, A e B sono due cationi di dimensioni differenti (Figura 1a): il più grande, A, è coordinato da 12 atomi X, mentre B, più piccolo, è esacoordinato. Esiste una grande varietà di materiali con struttura perovskitica, molti dei quali con interessanti proprietà ottiche, elettriche o magnetiche. Quelli impiegati nelle celle solari sono ibridi, in particolare alogenuri organometallici: il più comune è il triioduro di piombo e metilammonio, in cui i cationi A e B sono rispettivamente  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e l'anione è  $\text{I}^-$  (Figura 1b) [2].

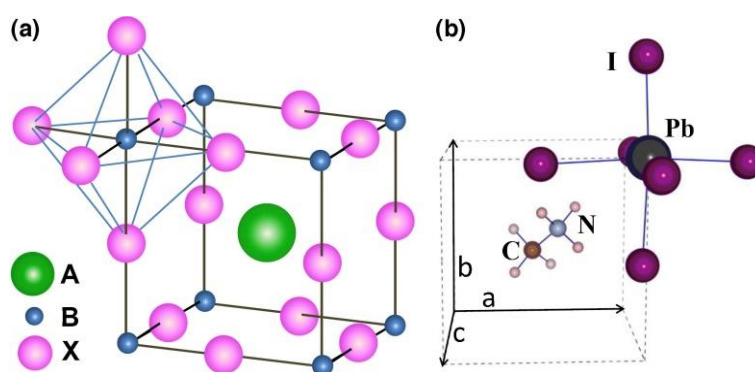
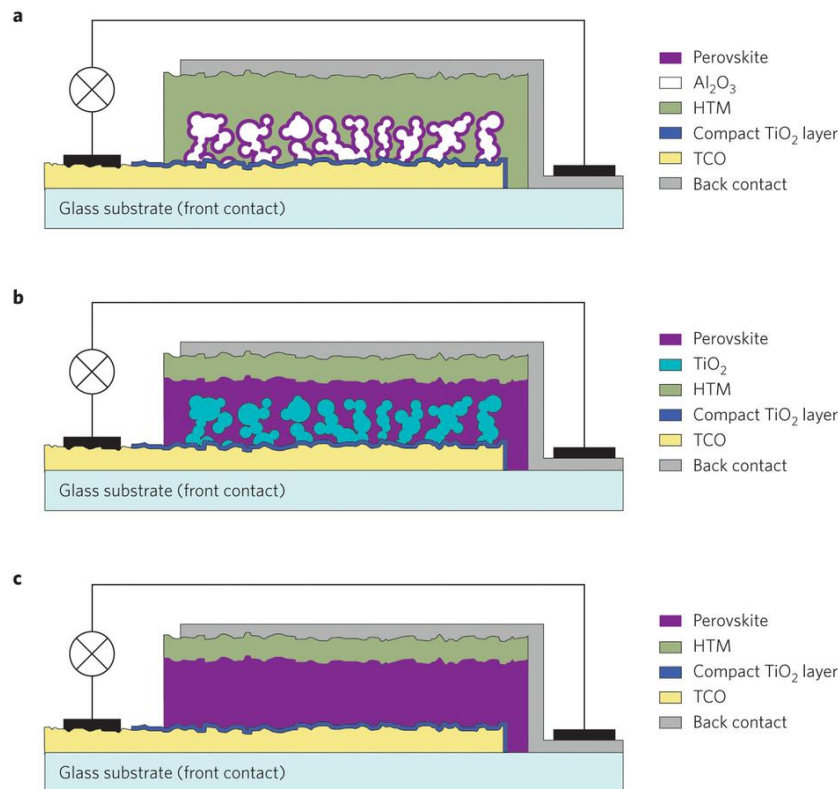


Figura 1. (a): Struttura di una perovskite  $\text{ABX}_3$ , dove sono evidenziati l'ottaedro  $\text{BX}_6$  e il catione A al centro del cubo. (b) Cella unitaria di una perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  [2].

Questa tipologia di celle solari ha avuto origine da quelle a colorante, o *dye-sensitized solar cells* (DSSC), nelle quali un colorante organico è adsorbito su  $\text{TiO}_2$  mesoporoso e posto a contatto con un elettrolita, liquido o, successivamente, anche solido. Inizialmente la perovskite fu inserita come fotosensibilizzatore, ovvero adsorbita sul  $\text{TiO}_2$  al posto del colorante (*perovskite-sensitized cells*) [3, 8]. In Figura 2 sono mostrati diversi esempi di celle in cui la sola perovskite è il materiale che assorbe radiazione, novità che ha



consentito una riduzione dello spessore dello strato da alcuni  $\mu\text{m}$  a poche centinaia di nm. Nell'architettura detta "meso-sovrastutturata" (Figura 2a) l'ossido di alluminio, isolante, sostituisce quello di titanio come *scaffold*, ma le prestazioni restano buone, evidenziando l'elevata capacità di trasporto di carica della perovskite [2, 8]. L'architettura attualmente più diffusa è quella mesoscopica (o nanocomposita, Figura 2b), che differisce da quella planare (Figura 2c) fondamentalmente per la presenza dello *scaffold* di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso.



**Figura 2. Evoluzione delle celle solari a perovskite. (a): cella "meso-sovrastutturata" con film di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ricoperto da uno strato di perovskite; (b): cella "nanocomposita" con perovskite infiltrata in  $\text{TiO}_2$  mesoporoso; (c) cella planare a eterogiunzione senza *scaffold* di  $\text{TiO}_2$  [3]**

La struttura di una cella solare a perovskite è dunque costituita dai seguenti elementi.

- Substrato di vetro ricoperto da uno strato di ossido trasparente e conduttivo (TCO), comunemente ossido di stagno drogato con fluoro ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ , FTO) oppure ossido di indio drogato con stagno (ITO): costituisce l'elettrodo frontale.
- Materiale trasportatore di elettroni (*electron transport material*, ETM): ha il compito di estrarre gli elettroni fotogenerati dalla perovskite e trasferirli all'anodo; è detto anche "strato bloccante" in quanto blocca le lacune, e quasi sempre è uno strato compatto di  $\text{TiO}_2$ . Sono stati proposti materiali alternativi, in particolare  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  o PCBM (un derivato del fullerene), con risultati promettenti, ma il  $\text{TiO}_2$  resta per il momento il più performante [5].
- *Scaffold* di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso: fornisce una maggiore area di interfaccia con la perovskite aumentando l'efficienza di raccolta degli elettroni, i quali devono percorrere un cammino più breve e vedono ridotta la probabilità di ricombinazione; può inoltre allungare il cammino ottico favorendo l'assorbimento di radiazione [3, 5]; in diversi lavori questo strato è stato eliminato, semplificando la struttura (celle planari), ma ottenendo di conseguenza efficienze inferiori.

- Perovskite: è lo strato assorbente.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  è la struttura più usata, presenta un coefficiente di assorbimento elevato in tutto lo spettro UV e visibile, un *bandgap* diretto di circa 1.55 eV, prossimo al valore ottimale per massimizzare l'efficienza di conversione e una considerevole distanza di diffusione di elettroni e lacune (oltre 100 nm) [2]. Risultati ancora migliori possono essere raggiunti con strutture miste: l'aggiunta di cloro, anche in piccole percentuali, ottenendo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , incrementa le distanze di diffusione delle cariche oltre i 1000 nm, l'aggiunta di bromo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$ ) aumenta la stabilità all'umidità, mentre la sostituzione parziale del metilammonio con cationi più grandi, come il formamidinio ( $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ ), incrementa la simmetria della struttura cristallina [4].
- Materiale trasportatore di lacune (*hole transport material*, HTM): il più utilizzato e performante è lo Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene). È in corso la ricerca di materiali organici o inorganici meno costosi e più stabili che possano sostituirlo. In letteratura vi sono esempi di celle "HTM-free", in cui questo strato è assente e la perovskite stessa effettua il trasferimento di lacune [5].
- *Back contact*: costituisce il catodo della cella, è uno strato di oro o argento ottenuto per evaporazione.

Lo schema dei vari componenti di una tipica cella a perovskite in termini di livelli energetici è riportato in Figura 3, con l'indicazione del trasferimento di elettroni e lacune. Sono state proposte altre architetture alternative, ad esempio quella inversa, in cui il TCO è a contatto con l'HTM invece che con l'ETM, e le promettenti celle *tandem*, in cui la perovskite è combinata in eterogiunzione con altre tecnologie fotovoltaiche come silicio cristallino o celle organiche, e che secondo le previsioni potrebbero consentire di raggiungere efficienze prossime al 30% [8].

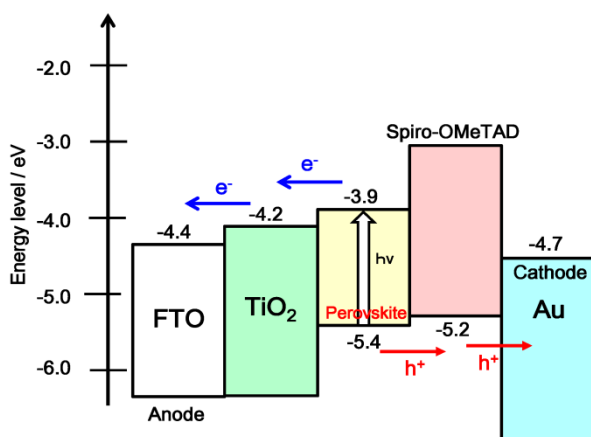


Figura 3. Diagramma di energia e meccanismo fotovoltaico in una cella solare a perovskite [9]

## 2.2 Sol-gel e spin-coating

Per i componenti delle celle solari, in particolare il  $\text{TiO}_2$ , la sintesi chimica in soluzione è generalmente preferita poiché offre un controllo fine sulla composizione e struttura finale, anche grazie alla possibilità di combinare i precursori con additivi, che svolgano funzioni di protezione o controllo di morfologia, cristallinità e porosità dei film prodotti. A differenza di altre tecniche, come deposizione da vapore, *sputtering* o *spray-pyrolysis*, la deposizione da soluzione non richiede alte temperature, operazioni sotto vuoto e quindi elevato dispendio energetico.

Il processo sol-gel è uno dei metodi più usati per la preparazione di materiali ceramici e in particolare di ossidi metallici. Il *sol*, ossia una sospensione colloidale di particelle solide, si ottiene per idrolisi e condensazione di un precursore del metallo, comunemente un alcossido metallico o un sale inorganico. Il



completamento della polimerizzazione inorganica porta alla formazione del *gel*, un *network* tridimensionale di fasi solida e liquida continue e interconnesse. Il metodo sol-gel offre numerosi vantaggi: è semplice, versatile, dato che può essere affinato a seconda delle necessità variando condizioni e reagenti, permette di controllare la composizione, assicura elevata omogeneità e purezza del prodotto, è condotto in genere a basse temperature e pressione atmosferica. Può essere impiegato per la sintesi di materiali ibridi organico-inorganici, di ossidi misti, miscelandone i precursori, di ossidi drogati e di solidi amorfi. A seconda della procedura seguita è possibile ottenere materiali in forme differenti: film, xerogel (gel essiccati), aerogel, polveri, ceramici densi (Figura 4) [10].

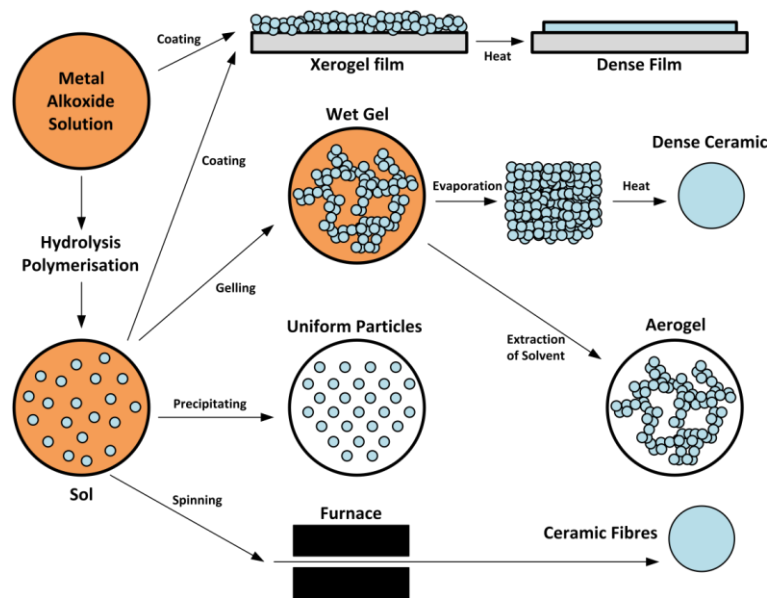


Figura 4. Schema del processo sol-gel con i diversi possibili prodotti.

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).

Lo *spin-coating* è un metodo rapido e pratico per applicare film uniformi su substrati piani anche relativamente ampi. Un eccesso di soluzione della specie da depositare (ad esempio un *sol*, una soluzione di polimero o una sospensione di nanoparticelle) viene distribuita sul substrato, che è messo in rapida rotazione tramite un rotore. Il fluido tende a ricoprire uniformemente la superficie per effetto della forza centrifuga, mentre il liquido in eccesso è spinto all'esterno del supporto. I solventi utilizzati sono di solito volatili, dunque l'evaporazione del solvente contribuisce all'assottigliamento del film.

Il processo può essere suddiviso in quattro stadi (Figura 5):

- Deposizione della soluzione sul substrato: la modalità può essere statica, con il substrato fermo, o dinamica, con il substrato già in rotazione.
- Accelerazione del substrato fino alla velocità di rotazione impostata (*spin up*): il liquido fluisce radialmente verso l'esterno, spinto dalla forza centrifuga, spandendosi su tutta la superficie del substrato. A questa forza si oppone la forza viscosa (l'attrito), che agisce in direzione opposta.
- Rotazione a velocità costante (*spin-off*): il liquido in eccesso viene espulso dal perimetro del substrato e lo strato si assottiglia gradualmente. Lo spessore è controllato dalla viscosità; il moto del fluido diviene più lento, laminare, poiché mentre lo spessore diminuisce la resistenza al flusso aumenta, e l'evaporazione del solvente incrementa la viscosità.

- d) Rotazione a velocità costante ed evaporazione: le forze viscoso aumentano a causa dell'evaporazione del solvente, che controlla la velocità di assottigliamento fino allo spessore finale, che tende a diventare uniforme.

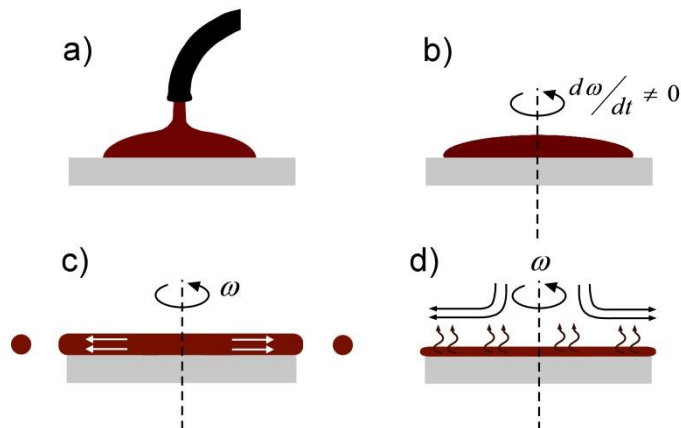
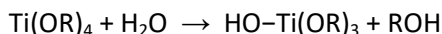


Figura 5. Schema dei vari stadi dello *spin-coating*: (a): deposizione della soluzione; (b): spin-up (accelerazione); (c): spin-off; (d): evaporazione.

Lo spessore di un film ottenuto per spinning è funzione di diversi parametri: spessore iniziale, tempo, velocità angolare, viscosità, concentrazione di solvente volatile e tasso di evaporazione [10, 11].

### 2.3 La sintesi di $TiO_2$ via sol-gel

Nel processo *sol-gel* idrolitico la prima reazione che avviene, in seguito all'aggiunta di acqua, è l'idrolisi dell'alcoossido metallico, solitamente utilizzato come precursore. Nel caso del titanio:



L'idrolisi completa comporta la sostituzione di tutti e quattro i ligandi, con formazione di  $Ti(OH)_4$ . Appena avviate le reazioni di idrolisi subentrano quelle di policondensazione, (anch'esse sostituzioni nucleofile, favorite da catalisi acida), che formano ponti ossigeno o idrossido tra i centri metallici, avendo come risultato una polimerizzazione inorganica [10].

La problematica principale da affrontare nella sintesi sol-gel del biossido di titanio è l'elevata reattività all'idrolisi degli alcoossidi di titanio, che in condizioni non controllate causa una rapida precipitazione dopo l'aggiunta dell'acqua. Per controllare la velocità delle reazioni di idrolisi e condensazione è frequentemente praticata l'aggiunta di ligandi organici, specialmente complessanti, come  $\beta$ -dichetoni o acidi carbossilici. Questi complessano il metallo per sostituzione o addizione nucleofila; In genere si ritiene che la modifica dei precursori inibisca la loro reattività, in quanto i ligandi bidentati sono di solito più elettronegativi e si legano più fortemente dei monodentati, quindi risultano più resistenti all'idrolisi e alla sostituzione, e possono bloccare siti di coordinazione del metallo. In generale essi stabilizzano in soluzione gli aggregati osso-alcoossidi, favorendo la formazione di sol o gel omogenei.

Fra i ligandi bidentati più ampiamente utilizzati vi è l'acetilacetone (acacH), o 2,4-pentandione, che si coordina fortemente ai metalli come anione acetilacetionato (acac). Nel caso degli alcoossidi di titanio la reazione è la seguente, illustrata in Figura 6 per un  $\beta$ -dichetone generico [10, 12]:



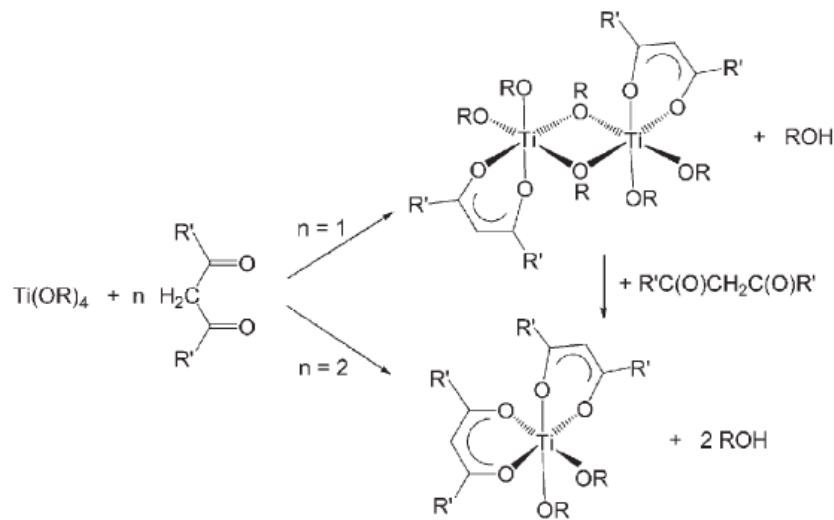


Figura 6. Sostituzione di  $\beta$ -dichetoni su un alcossido di titanio.

Solitamente al termine della sintesi del  $\text{TiO}_2$  gli agenti complessanti vengono allontanati dal materiale tramite trattamenti termici. Alcuni degli autori hanno recentemente studiato le proprietà del materiale ibrido  $\text{TiO}_2$ -acetilacetato risultante dall'essiccazione a bassa temperatura del gel [13]. L'esperienza acquisita è stata utile per la determinazione delle condizioni adatte ad ottenere un sol stabile ed omogeneo, che non subisca gelazione o precipitazione e che possa quindi essere depositato per formare film sottili. In particolare, il rapporto di complessazione (rapporto molare  $\text{acacH}/\text{Ti}$ ) risulta essere un parametro chiave, come spiegato in seguito.

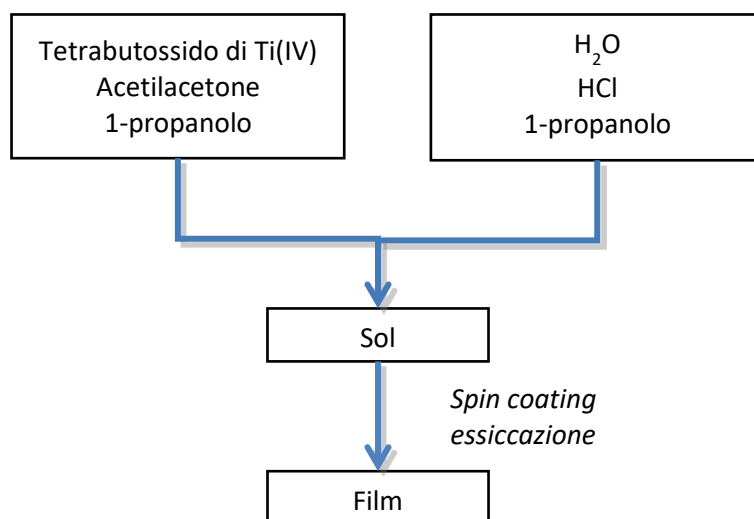
Il metodo sol-gel è impiegato di frequente per realizzare lo strato di  $\text{TiO}_2$  che costituisce l'ETM nelle celle a perovskite. Una semplice procedura è lo *spinning* di una soluzione acidificata di isopropossido di titanio in etanolo, senza l'idrolisi preliminare del precursore, ma è sempre seguita dalla sinterizzazione intorno ai  $500\text{ }^\circ\text{C}$  per ottenere  $\text{TiO}_2$  denso e cristallino [5, 14]. È stata proposta una procedura alternativa per evitare il trattamento ad alte temperature, utilizzando  $\text{TiCl}_4$  e titanio diisopropossido bis(acetilacetato), ma questa risulta piuttosto lunga e complessa [7]. D'altra parte studi recenti hanno testato  $\text{TiO}_2$  amorfo depositato con tecniche come lo *sputtering*, dimostrando la possibilità di ottenere un contatto anodico efficiente anche non cristallino [6].

Nella presente attività si è dunque sperimentata la preparazione di film di  $\text{TiO}_2$  con un metodo da soluzione, semplice, versatile e che non richieda necessariamente trattamenti ad alte temperature.

#### 2.4 Metodologie sperimentali utilizzate

I materiali utilizzati per la preparazione del sol da depositare per *spin coating* sono i seguenti: tetrabutossido di titanio,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (97+%), acetilacetone,  $\text{acacH}$  (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. Al precursore è aggiunta sotto agitazione la quantità di acetilacetone necessaria per ottenere il rapporto di complessazione  $\text{acacH}/\text{Ti}$  desiderato, e una parte del solvente organico, 1-propanolo, ottenendo una soluzione omogenea di colore giallo intenso o arancione (soluzione 1). Nel frattempo viene preparata la soluzione 2: una soluzione acquosa di  $\text{HCl}$  (0,1 M) e una seconda frazione di 1-propanolo. La soluzione è posta in agitazione e, trascorsi 10 minuti, viene aggiunta alla soluzione 1, sempre sotto agitazione a velocità costante (500-600 rpm). La miscela ottenuta è lasciata in agitazione per 24 ore e in seguito utilizzata per la deposizione. I rapporti molari tra i reagenti sono i seguenti,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4 : \text{acacH} : \text{H}_2\text{O} : 1\text{-propanolo} = 1 : x : 10 : y$ , con  $x$  pari a 0,4, 1 o

2 e y variabile, in modo da ottenere la concentrazione di titanio desiderata (variata tra 0,15 M e 1 M). La procedura è schematizzata nello Schema 1.



**Schema 1. Procedura di preparazione dei film.**

I substrati utilizzati per la deposizione dei film sono vetrini di boro-alluminosilicato, di dimensioni 2 cm x 4 cm (per i campioni S1-F1 e S1-F2) o 3 cm x 3 cm (per tutti gli altri campioni). 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 sgrassatore, in bagno a ultrasuoni (3 min);
3. Soluzione di NaOH 0,75 M, in ultrasuoni (15 min);
4. Acetone;
5. Etanolo, in ultrasuoni (5 min).

Tra uno *step* e l'altro i vetrini sono stati sciacquati con acqua deionizzata e 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 stati esplorati diversi parametri di spinning: velocità di rotazione comprese tra 1000 e 6000 rpm, accelerazioni differenti e tempi differenti (30 s per i film delle serie 1, 2 e 3, 60 s per quelli delle serie 4 e 5).

L'essiccazione dei film è stata effettuata in stufa a temperature differenti; nel caso dei film multistrato, l'essiccazione è stata ripetuta dopo ciascuna deposizione. I trattamenti di *annealing* sono stati condotti su alcuni dei film in un forno tubolare con un gradiente di riscaldamento di 5 °C/min. Tutte le condizioni di preparazione dei film caratterizzati sono riepilogate in Tabella 1.

La morfologia e le proprietà di superficie dei substrati sono state analizzate mediante microscopia ottica in trasmissione (Zeiss mod. Axiopot), microscopia elettronica a scansione (SEM, Leo mod. S360) e microscopia a forza atomica (AFM, Veeco mod. NSIV).

Le proprietà di diffusione della luce 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 dei film essiccati così come quella cristallina dei film sottoposti ad opportuni trattamenti di cristallizzazione è stata studiata mediante diffrazione ai raggi-X, utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert PRO MRD che utilizza la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ). La configurazione ad incidenza radente è stata utilizzata 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  $0,5^\circ$ . La dimensione media dei nanocristalli di  $\text{TiO}_2$  è stata determinata dalla larghezza a metà altezza dei picchi di diffrazione corrispondenti ai piani cristallografici (101) utilizzando la formula di Scherrer.

Lo spessore dei film è stato misurato tramite un profilometro (Profiler v. 8, KLA Tencor), dopo aver inciso il film con un bisturi.

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  $\rho$  (in  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) è data dalla formula:

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

Dove  $V$  è la tensione (in V),  $I$  è la corrente (in A),  $L$ ,  $d$  e  $S$  sono rispettivamente lunghezza dei contatti, distanza tra i contatti e spessore del film (in cm).

## 2.5 Preparazione e caratterizzazione di film sottili a base di $\text{TiO}_2$

La prima parte dell'attività sperimentale ha riguardato la messa a punto delle condizioni di sintesi per l'ottenimento dei film per quanto riguarda sia la preparazione della soluzione scorta dei precursori da cui ottenere i film che l'ottimizzazione dei parametri di deposizione dei film.

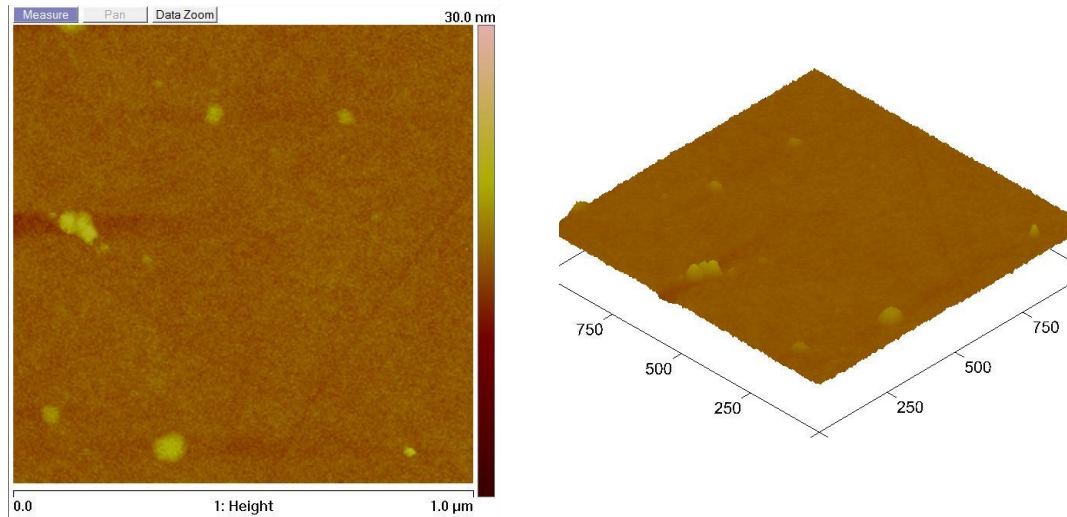
Per quanto riguarda l'ottimizzazione della composizione della soluzione scorta, i parametri più importanti esplorati sono: il rapporto molare tra l'acetilacetone ed il titanio (acacH/Ti) e la concentrazione molare del precursore del titanio ([Ti]). Per un rapporto acacH/Ti pari ad 1 sono state preparate soluzioni del precursore del Ti con concentrazioni elevate (da 1,8 fino a 0,6 mol/L). Da queste soluzioni si sono ottenuti film mono- e multi-strato utilizzando come parametri di deposizione una velocità di spinning pari a 4000 rpm, temperature di essiccazione comprese tra 30 e 80 °C per tempi variabili. Tali film presentavano segni di fessurazione per cui non sono stati caratterizzati ulteriormente. Si è pertanto diminuita la [Ti] fino al valore 0,15 mol/L, a parità di tutte le altre condizioni, ottenendo così la prima serie di film: S1-F1, S2-F2, S3-F3, S1-F4 e S1-F5, le cui condizioni di ottenimento sono riassunte in Tabella 1. Tutti i film di questa serie risultano amorfi (dati non mostrati) in quanto le temperature di essiccazione e/o di *annealing* adoperate risultano inferiori a 150 °C. La natura ibrida di questi film è un'altra conseguenza delle basse temperature di trattamento adoperate. Infatti l'acetilacetone è una sostanza poco volatile ( $T_{\text{eb}} = 140 \text{ °C}$ ) e forma complessi molto stabili con il Ti.

**Tabella 1. Principali caratteristiche delle condizioni di ottenimento dei film.**

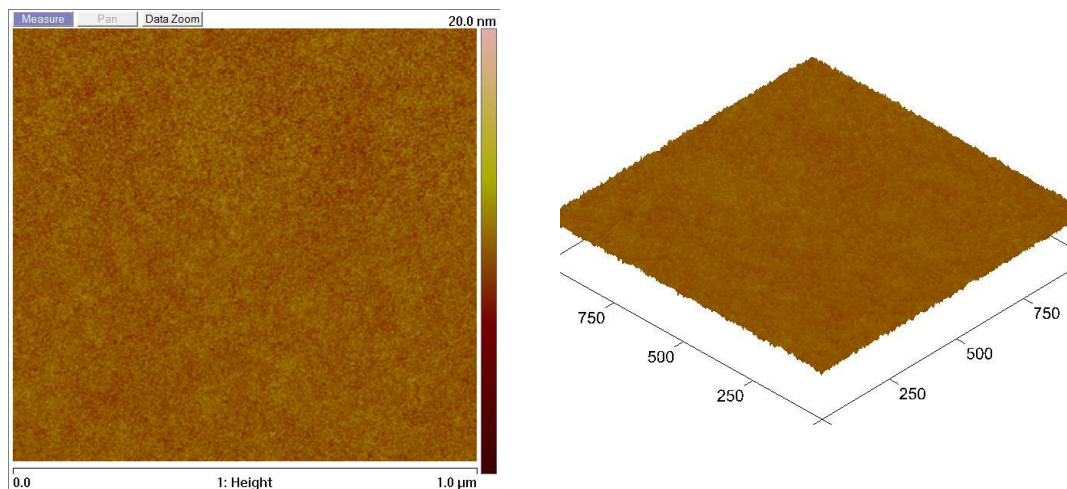
Film	acacH/Ti (mol/mol)	[Ti] (mol/L)	Spin rate (rpm)	Numero di strati	Temperatura essiccazione (°C)/Tempo (min)	Temperatura annealing (°C)/Tempo (min)
S1-F1	1	0,15	4000	1	30 / 60	
S1-F2	1	0,15	4000	4	30 / 60	
S1-F3	1	0,15	4000	5	30 / 10	
S1-F4	1	0,15	4000	6	70 / 10	
S1-F5	1	0,15	4000	6	70 / 10	150 / 60
S2-F1	0,4	0,15	4000	5	30 / 10	-
S2-F2	0,4	0,15	4000	6	70 / 10	-
S2-F3	0,4	0,15	4000	6	70 / 10	150 / 60
S3-F1	0,4	0,3	4000	3	100 / 10	
S3-F2	0,4	0,3	4000	3	100 / 10	400 / 60
S3-F3	0,4	0,3	2000	3	100 / 10	
S3-F4	0,4	0,3	2000	3	100 / 10	400 / 60
S4-F1	1	0,5	2000	1	40 / 180	
S4-F2	1	0,5	2000	1	40 / 180	150 / 60
S4-F3	2	0,5	2000	1	40 / 180	
S4-F4	2	0,5	2000	1	40 / 180	150 / 60
S5-F1	1	0,5	4000	1	40 / 180	
S5-F2	1	0,3	4000	1	40 / 180	150 / 60
S5-F3	2	0,3	4000	1	40 / 180	
S5-F4	2	0,3	4000	1	40 / 180	150 / 60



Le immagini AFM della superficie dei film S1-F1 e S1-F2 e le relative immagini 3D sono illustrate rispettivamente nelle Figure 7 e 8.



**Figura 7. Immagine AFM della superficie del film S1-F1 e la relativa immagine 3D.**



**Figura 8. Immagine AFM della superficie del film S1-F2 e la relativa immagine 3D.**

La superficie esplorata ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ) appare più uniforme nel film multi-strato F2 rispetto al film mono-strato F1 dove si evidenziano alcune zone disuniformi. Il diverso numero di strati si riflette anche sullo spessore dei due film che è pari a circa 50 nm (S1-F1) e 180 (S1-F2), come risulta dall'elaborazione delle immagini SEM illustrate in Figura 9.

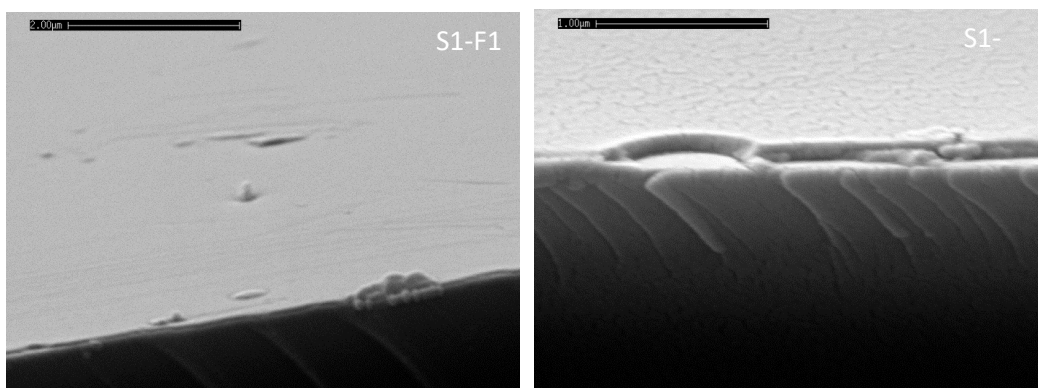


Figura 9. Immagine SEM della superficie dei film S1-F1 e S1-F2, vista laterale.

Per quanto riguarda gli altri film multi-strato della serie si è riscontrato, attraverso una caratterizzazione morfologica mediante microscopio ottico, una morfologia dello strato più esterno non uniforme forse dovuta ad una non-uniforme evaporazione del solvente in tutte le zone del film.

La caratterizzazione ottica dei film della serie S1 è riportata in Figura 10, dove sono illustrati gli spettri UV-vis-NIR sia in riflettanza che in trasmittanza.

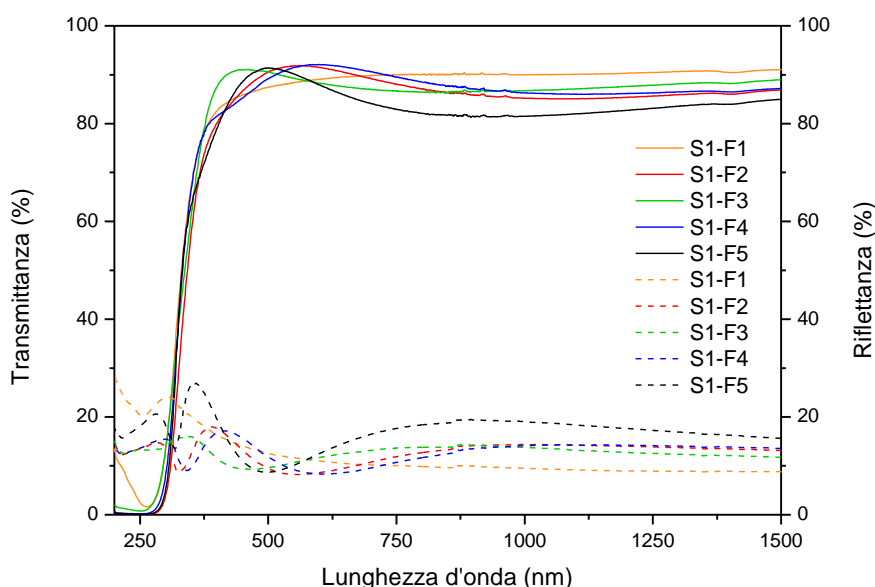
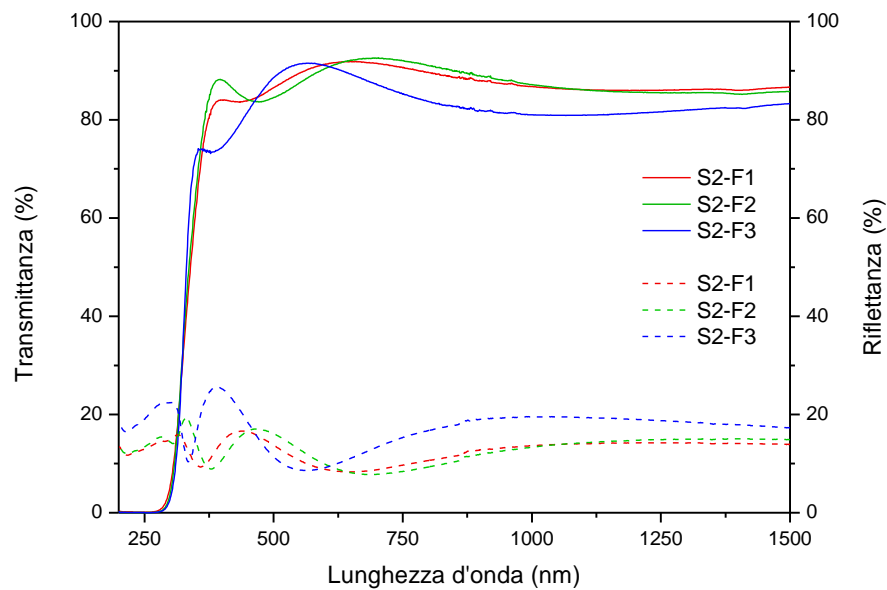


Figura 10. Spettri UV-vis-NIR dei film della serie S1. Trasmittanza: curve a tratto pieno.  
Riflettanza: curve tratteggiate.

Tutti i film mostrano il caratteristico *edge* di assorbimento del TiO<sub>2</sub> nell'intervallo UV (circa 370 nm, 3,35 eV) che è leggermente superiore al bandgap dell'anatasio (3,2 eV) in accordo con la natura amorfa dei film [15]. Inoltre per tutti i film si riscontra una trasmittanza superiore all'80 % nell'intero intervallo del visibile.

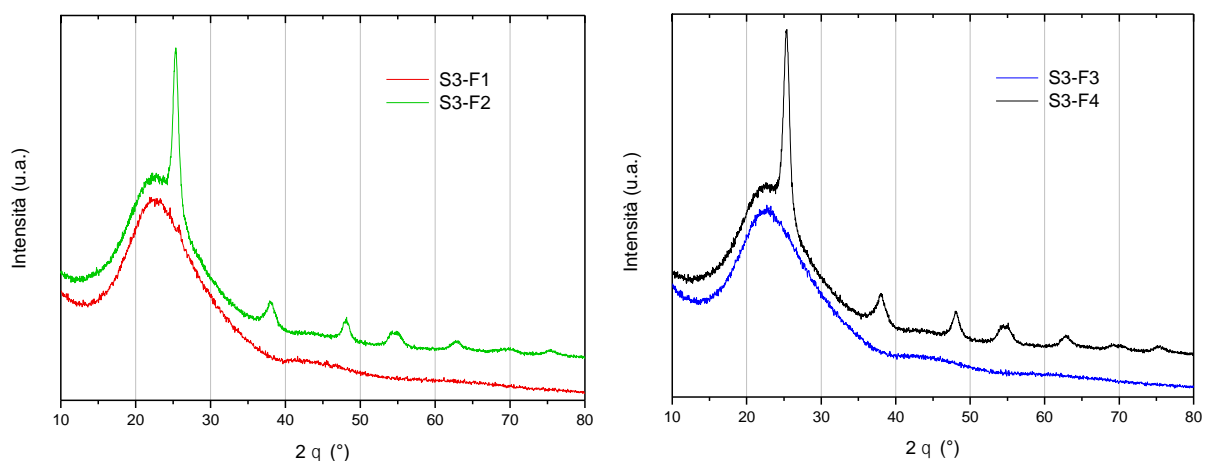
I film della serie S2 sono stati ottenuti diminuendo il rapporto molare acacH/Ti fino al valore 0,4 (Tabella 1). Tale variazione non ha apportato sostanziali differenze nelle caratteristiche dei film come evidenziato dall'analisi degli spettri Uv-vis-NIR riportati in Figura 11. L'*edge* di assorbimento si mantiene nell'intervallo UV e i valori di trasmittanza continuano a rimanere al di sopra del valore del 80 % nell'intero intervallo del visibile.



**Figura 11. Spettri UV-vis-NIR dei film della serie S2. Trasmittanza: curve a tratto pieno. Riflettanza: curve tratteggiate.**

Nella preparazione dei film multi-strato della serie S3 sono state apportate modifiche sia nei parametri della composizione della soluzione scorta, raddoppiando la [Ti] rispetto ai film delle serie precedenti, sia nei parametri di deposizione. Infatti per questa serie di film si è variato il programma di *spinning* facendo in modo che si raggiunga direttamente la velocità finale senza stadi intermedi. Inoltre sono state variate sia la temperatura di essiccazione, che è stata aumentata fino a 100 °C per facilitare l'evaporazione del solvente, che quella di *annealing*, per consentire la cristallizzazione dell' $\text{TiO}_2$  anatasio. Infine il numero di strati è stato ridotto a 3 (vedi Tabella 1).

L'analisi degli spettri di diffrazione GIXRD dei film di questa serie, mostrati in Figura 12, dimostra che il trattamento di *annealing* a 400 °C per 60 min è in grado di indurre la cristallizzazione del  $\text{TiO}_2$  anatasio per entrambi i film S3-F2 e S3-F4 indipendentemente dalla velocità di *spinning* utilizzata.



**Figura 12. Spettri di diffrazione GIXRD dei film della serie S3.**

È di rilievo notare che tutti i riflessi osservati sono attribuiti alla fase  $\text{TiO}_2$  anatasio. La dimensione media dei nanocristalli, valutata con la formula di Scherrer, è risultata essere di circa 9 nm per entrambi i film S3-F2 e S3-F4.

La differente velocità di *spinning* si riflette, invece, a parità di numero di strati e di trattamento termico, nel diverso spessore dei film, valutato mediante profilometria. Come atteso una velocità maggiore dovrebbe produrre un film di spessore inferiore. Infatti lo spessore dei film S3-F1 (148 nm), ottenuto a 4000 rpm, risulta essere inferiore rispetto a quello del film S3-F2 (184 nm), ottenuto a 2000 rpm. Inoltre la diminuzione di spessore osservata per entrambi i tipi di film a seguito del trattamento termico di cristallizzazione risulta essere inferiore per il film ottenuto a più bassa velocità di *spinning*. Il film cristallini S3-F2 e S3-F4 posseggono rispettivamente uno spessore di 80 e 105 nm.

Le caratteristiche morfologiche dei film della serie S3 sono illustrate nelle Figure 13 e 14, dove sono riportate rispettivamente le immagini AFM delle superfici dei film S3-F1 e S3-F2 (500 nm x 500 nm) e S3-F3 e S3-F4 (1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ ).

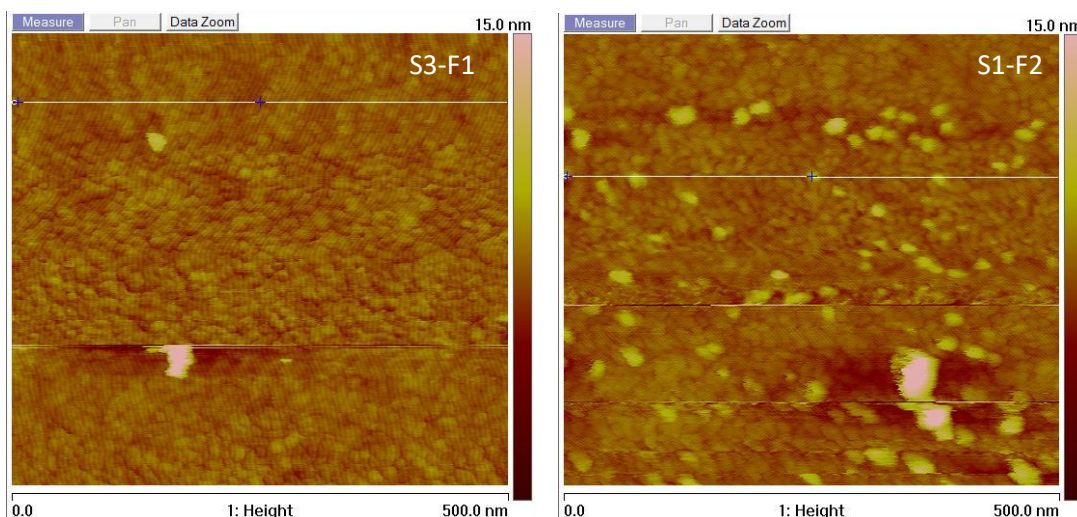


Figura 13. Immagini AFM della superficie dei film S3-F1 e S3-F2.

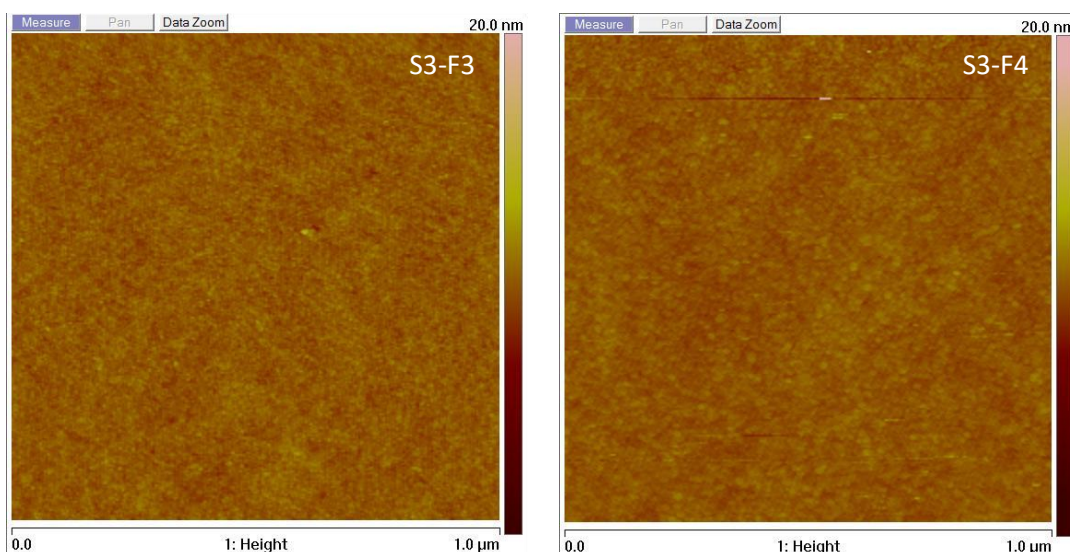
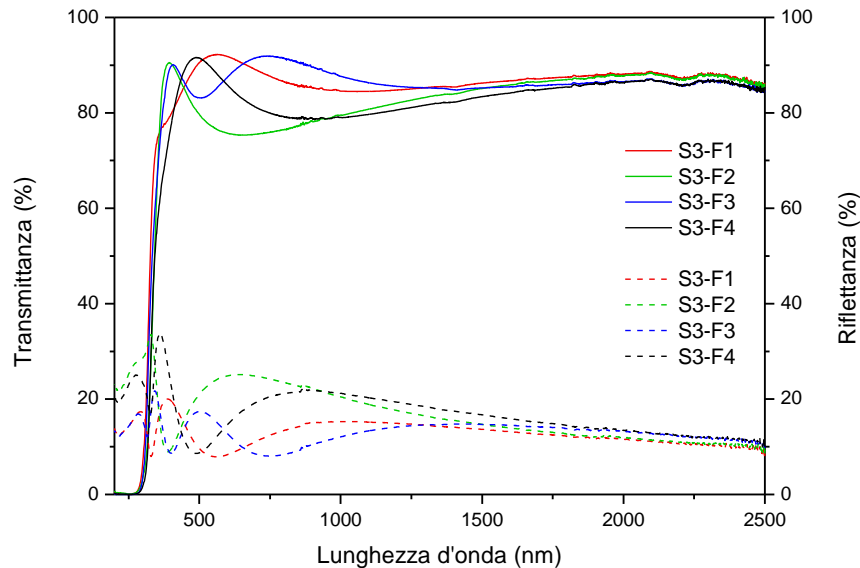


Figura 14. Immagini AFM della superficie dei film S3-F3 e S3-F4.



Nei campioni cristallizzati la dimensione media dei nanocristalli risulta essere maggiore di quella valutata dagli spettri di diffrazione. Tale discrepanza può essere interpretata invocando un fenomeno di aggregazione dei nanocristalli all'interno della matrice amorfa.

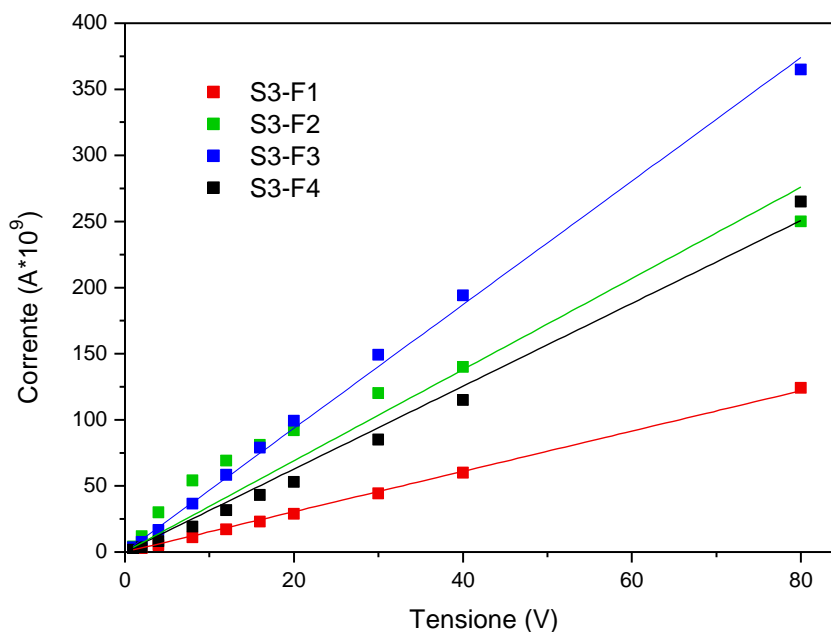
La caratterizzazione ottica dei film della serie S3 è riportata in Figura 15, dove sono illustrati gli spettri UV-vis-NIR sia in riflettanza che in trasmittanza.



**Figura 15. Spettri UV-vis-NIR dei film della serie S3. Trasmittanza: curve a tratto pieno. Riflettanza: curve tratteggiate.**

Anche per i film di questa serie si riscontra l'edge di assorbimento nell'intervallo UV caratteristico per TiO<sub>2</sub> e l'elevato valore di trasmittanza nell'intervallo del visibile.

La caratterizzazione elettrica dei film della serie S3 è riportata in Figura 16. Per tutti i film si riscontra un comportamento ohmico ed i valori resistività ( $\rho$ ) calcolati sono: S3-F1 ( $\rho = 7,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ); S3-F2 ( $\rho = 2,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ); S3-F3 ( $\rho = 2,5 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ); S3-F4 ( $\rho = 2,3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Come si nota la resistività dei film cristallizzati è la stessa ed è leggermente inferiore a quella dei corrispondenti film amorfi.



**Figura 16. Curve tensione-corrente dei film della serie S3.**

Nella preparazione dei film mono-strato della serie 4 si sono esplorati elevati valori del apporto molare acacH/Ti (1 e 2) per una [Ti] moderatamente elevata (0.5 mol/L) (vedi Tabella 1). Inoltre, per quanto riguarda i parametri di deposizione, si è utilizzato sempre una velocità di *spinning* di 2000 rpm e, a differenza delle serie precedenti in cui la rotazione veniva mantenuta per 30 sec, in questo caso il tempo è stato raddoppiato a 60 sec. Di seguito si riporta solo la parziale caratterizzazione del film S4-F1 in quanto gli altri presentano segni di fessurazione all'indagine al microscopio ottico.

In Figura 17 è illustrata l'immagine al microscopio ottico del film S4-1 (ingrandimento 20x).

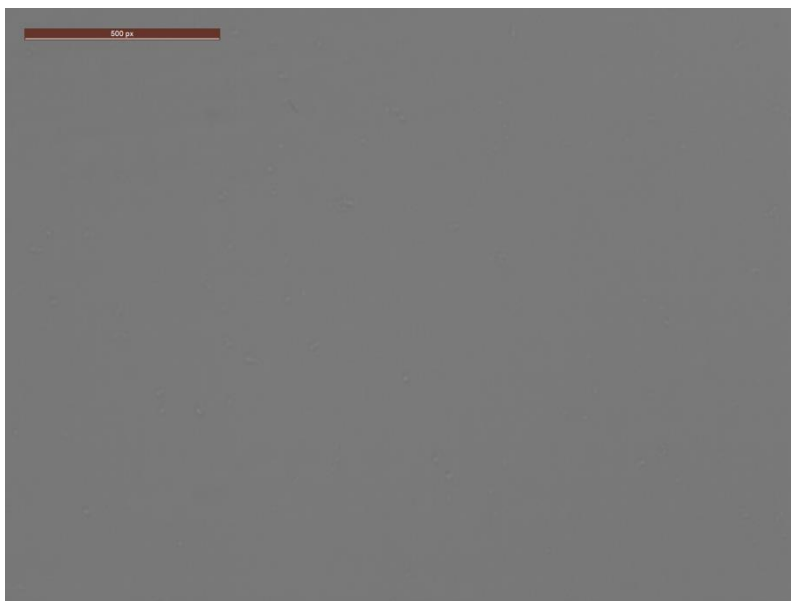


Figura 17. Immagine al microscopio ottico della superficie del film S4-F1.

Si nota un elevato grado di uniformità del film, il cui spessore risulta essere di circa 147 nm. L'analisi delle caratteristiche elettriche di questo film rileva che anche esso segue un comportamento di tipo ohmico (vedi Figura 18) e la sua resistività risulta essere pari a ( $\rho = 9,3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ), il valore più basso riscontrato.

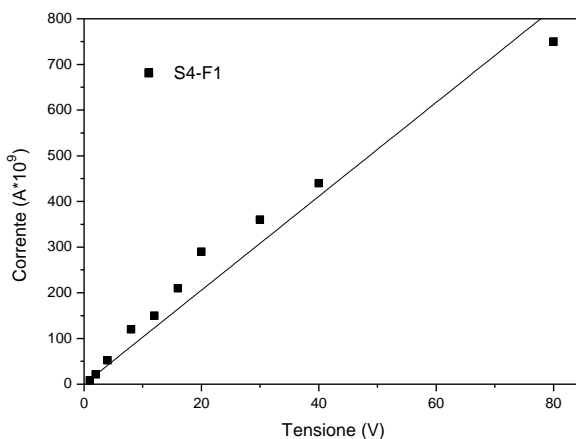


Figura 18. Curva tensione-corrente del film S4-F1.

I film della serie 5 si differenziano da quelli della serie precedente per la velocità di *spinning*, che è il doppio di quella precedente, e per i valori di [Ti] che sono più bassi (0,3 mol/L) eccetto per il film F5-F1 (Tabella 1).



Lo spessore di questi film mono-strato risulta essere: S5-F1 (109 nm); S5-F2 (84 nm); S5-F3 (66 nm); S5-F4 (60 nm). L'elevato valore dello spessore del film S5-F1 è dovuto al valore più elevato di [Ti]. Gli altri film della serie presentano una certa dispersione intorno al valore di circa 60 nm.

La caratterizzazione elettrica dei film S5-S1 è riportata in Figura 19 A mentre quella relativa ai film S5-F2 e S5-F4 è riportata in Figura 19 B.

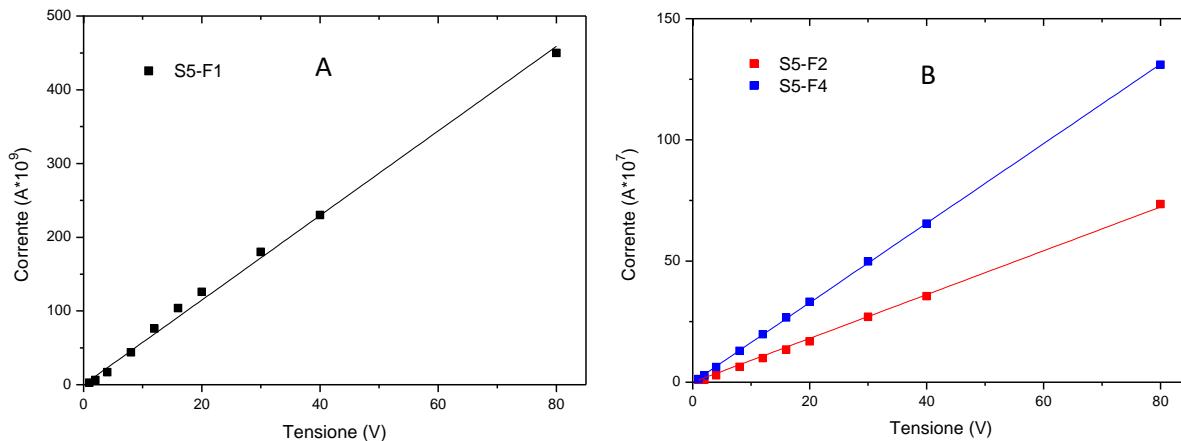


Figura 19. Curve tensione-corrente del film della serie S5.

I relativi valori di resistività calcolati sono: S5-F1 ( $\rho = 8,8 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ); S5-F2 ( $\rho = 1,9 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ); S5-F4 ( $\rho = 3,2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Sebbene si riscontra un leggero incremento della resistività passando dai film multi-strato della serie 3 a quelli mono-strato delle serie 4 e 5, il buon comportamento ohmico osservato per i film mono-strato insieme al loro spessore ridotto, che si aggira tra 50 e 60 nm, rende questi film molto promettenti per la realizzazione del dispositivo fotovoltaico.

### 3 Conclusioni

L'efficienza di una cella solare a film sottile a base di perovskite è fortemente influenzata dalle caratteristiche della sequenza di interfacce TCO/anodo/strato attivo, e l'elettrodo anodico costituisce l'elemento chiave di tale sequenza. Questo lavoro è stato dedicato alla messa a punto di una procedura di preparazione di film sottili di TiO<sub>2</sub>, che rappresenta al momento il materiale di elezione per questa applicazione, contraddistinta da basse temperature di processo, elevata versatilità ed economicità. Si è utilizzato come procedura di sintesi quella sol-gel accoppiata al metodo *spin-coating* per la realizzazione del film. Le caratteristiche del film finale sono influenzate da molteplici fattori sperimentali riguardanti sia i parametri di processo per la preparazione delle soluzioni scorta sia le condizioni utilizzate per la realizzazione dei film. Si è esplorato l'influenza di alcuni parametri chiave di processo sulle caratteristiche dei film quali la concentrazione del precursore molecolare del titanio ed il rapporto molare acacH/Ti nella soluzione scorta, avendo scelto l'acetilacetone come reagente chiave per il controllo della reazione di idrolisi dell'alcolossido di titanio. Mentre per quanto riguarda i parametri di deposizione si è studiato l'influenza della velocità di *spinning* e della modalità con cui veniva raggiunto la velocità finale, la temperatura di essiccazione e quella di eventuale *post-annealing*. Gran parte dei film preparati hanno subito cicli di essiccazione e di *annealing* a temperature basse, consentendo di conservare la loro natura ibrida ed amorfa, in quanto sussiste un grande interesse nel poter conservare la temperatura di processo al valore più basso possibile, sia per evidenti ragioni di economicità ma soprattutto per poter realizzare dispositivi flessibili caratterizzati da substrati di tipo organico. Sono stati preparati sia film mono- che multi-

strato di spessore variabile tra circa 50 e 200 nm, che è stato possibile controllare agendo in modo incrociato su due parametri: la concentrazione dell'alcossido di titanio nella soluzione scorta e la velocità di spinning oltre all'ovvia variazione del numero degli strati. Tutti i film preparati mostrano buone caratteristiche di trasparenza, superiore all'80 % nell'intero intervallo del visibile, in quanto presentano l'*edge* di assorbimento nell'intervallo UV, tipico per TiO<sub>2</sub>. Per quanto riguarda le caratteristiche elettriche, per i film si evidenzia un comportamento di tipo ohmico con valori di resistività variabili tra 10<sup>3</sup> e 10<sup>5</sup> Ω·cm. Tali valori non consentono una valutazione completa delle possibili performances del dispositivo in quanto esse dipendono in gran parte dal tipo di accoppiamento con lo strato di fase attiva, che rappresenta la naturale evoluzione di questo studio.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. NREL (National Renewable Energy Laboratory) Efficiency Chart.  
[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) (consultato il 5/09/2016)
2. N. G. Park, "Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology", *Materials Today*, 18 (2015), 65–72.
3. M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells", *Nature Materials*, 13 (2014), 838–842.
4. M. A. Green, A. Ho-Baillie, H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells", *Nature Photonics*, 8 (2014), 506–514.
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. D. Yang, R. Yang, J. Zhang, Z. Yang, S. Liu, C. Li, "High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO<sub>2</sub>", *Energy & Environmental Science*, 8 (2015), 3208–3214.
7. K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate, H. J. Snaith, "Sub-150 °C processed meso-structured perovskite solar cells with enhanced efficiency", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014), 1142–1147.
8. H. J. Snaith, "Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells", *J. Physical Chemistry Letters*, 4 (2013), 3623–3630.
9. A. Suzuki, H. Okada, T. Oku, "Fabrication and Characterization of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x-y</sub>Br<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> Perovskite Solar Cells", *Energies* 9 (2016), 376
10. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", 1990, Academic Press, Boston.
11. N. Sahu, B. Parija, S. Paniraghi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review", *Indian Journal of Physics*, 83 (2009), 493–502.
12. U. Schubert, "Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing", *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005), 3701-3715.
13. F. Sannino, P. Pernice, C. Imperato, A. Aronne, G. D'Errico, L. Minieri, et al., "Hybrid TiO<sub>2</sub>-acetylacetonate amorphous gel-derived material with stably adsorbed superoxide radical active in oxidative degradation of organic pollutants", *RSC Advances*, 5 (2015), 93831–93839.
14. J. Choi, S. Song, M. T. Hörlantner, H. J. Snaith, T. Park, "Well-Defined Nanostructured, Single-Crystalline TiO<sub>2</sub> Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells", *ACS Nano*, 10 (2016), 6029-6036
15. Z. Zhang, P. A. Muggard, "Investigation of photocatalytically-active hydrated forms of amorphous titania, TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186 (2007), 8–13.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

acacH: acetilacetone (2,4 pentanodione)

AFM: Atomic Force Microscope (microscopia a forza atomica).

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

rpm: round per minute (giri al minuto)

SEM: Scanning Electron Microscope (microscopia elettronica a scansione).

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

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. D. Pirozzi, M. Abagnale, L. Minieri, P. Pernice, A. Aronne, "In-situ sol-gel modification strategies to develop a monolith continuous microreactor for enzymatic green reactions", *Chemical Engineering Journal* 306 (2016) 1010-1016.
2. F. Bloisi, V. Califano, G. Perretta, L. Nasti, A. Aronne, R. Di Girolamo, F. Auriemma, C. De Rosa, L.R.M. Vicari, Lipase immobilization for catalytic applications obtained using fumed silica deposited with MAPLE technique, *Applied Surface Science* 374 (2016) 346-352.
3. Turco, Rosa; Aronne, Antonio; Carniti, Paolo; Gervasini, Antonella; Minieri, Luciana; Pernice, Pasquale; Tesser, Riccardo; Vitiello, Rosa; Di Serio, Martino, "Influence of preparation methods and structure of niobium oxide-based catalysts in the epoxidation reaction", *Catalysis Today* 254 (2015) 99-103.
4. Clayden, Nigel J.; Accardo, Grazia; Mazzei, Pierluigi; Piccolo, Alessandro; Pernice, Pasquale; Vergara, Alessandro; Ferone, Claudio; Aronne, Antonio, "Phosphorus stably bonded to a silica gel matrix through niobium bridges", *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 15986-15995.
5. Sannino, Filomena; Pernice, Pasquale; Minieri, Luciana; Camandona, Gaia A.; Aronne, Antonio; Pirozzi, Domenico, "Oxidative Degradation of Different Chlorinated Phenoxyalkanoic Acid Herbicides by a Hybrid ZrO<sub>2</sub> Gel-Derived Catalyst without Light Irradiation", *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015) 256-263.
6. Aronne, Antonio; Bloisi, Francesco; Calabria, Raffaella; Califano, Valeria; Depero, Laura E.; Fanelli, Esther; Federici, Stefania; Massoli, Patrizio; Vicari, Luciano R.M., "Lipase biofilm deposited by Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation technique", *Applied Surface Science* 336 (2015) 196-199.
7. Aronne, Antonio; Ausanio, Giovanni; Bloisi, Francesco; Calabria, Raffaella; Califano, Valeria; Fanelli, Esther; Massoli, Patrizio; Vicari, Luciano R.M., "Structural characterization of MAPLE deposited lipase biofilm", *Applied Surface Science* 320 (2014) 524-530.
8. Califano, Valeria; Bloisi, Francesco; Aronne, Antonio; Federici, Stefania; Nasti, Libera; Depero, Laura E.; Vicari, Luciano R. M., "Biosensor Applications of MAPLE Deposited Lipase", *Biosensors* 4 (2014) 329-339.
9. Sannino, Filomena; Pirozzi, Domenico; Vitiello, Giuseppe; D'Errico, Gerardino; Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Oxidative degradation of phenanthrene in the absence of light irradiation by hybrid ZrO<sub>2</sub>-acetylacetonate gel-derived catalyst", *Applied Catalysis, B: Environmental* 156-157 (2014) 101-107.
10. Chieffi, Gianpaolo; Di Girolamo, Rocco; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Fanelli, Esther; Lazzari, Massimo; Gómez, Manuel; De Rosa, Claudio; Auriemma, Finizia;" Control on titania nanostructure by combining block copolymer assisted sol-gel synthesis with rapid flux solvent atmosphere treatment", *European Polymer Journal* 59 (2014) 270-281.

11. Chieffi, Gianpaolo; Di Girolamo, Rocco; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Fanelli, Esther; Lazzari, Massimo; De Rosa, Claudio; Auriemma, Finizia, "Rapid-flux-solvent-atmosphere method for tailoring the morphology of titania substrates over a large area via direct self-assembly of block copolymers", *RSC Advances* 4 (2014) 16721-16725.
12. Addonizio, Maria Luisa; Aronne, Antonio; Daliento, Santolo; Tari, Orlando; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films: The role of pH", *Applied Surface Science* 305 (2014) 194-202.
13. Sirleto, Luigi; Aronne, Antonio; Gioffre, Mariano; Fanelli, Esther; Righini, Giancarlo C.; Pernice, Pasquale; Vergara, Alessandro, "Compositional and thermal treatment effects on Raman gain and bandwidth in nanostructured silica based glasses", *Optical Materials*, 36 (2013) 408-413.
14. Micoli, L.; Bagnasco, G.; Turco, M.; Trifuoggi, M.; Russo Sorge, A.; Fanelli, E.; Pernice, P.; Aronne, A., "Vapour phase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition on Mn based monolithic catalysts synthesized by innovative procedures", *Applied Catalysis, B: Environmental* 140-141 (2013) 516-522.
15. Tari, Orlando; Aronne, Antonio; Addonizio, Maria Luisa; Daliento, Santolo; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 179-186.
16. Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Bonavolonta, Serena R.; Fanelli, Esther; Mingione, Alessio; Pernice, Pasquale; Spaccini, Riccardo; Pirozzi, Domenico, "Use of a New Hybrid Sol-Gel Zirconia Matrix in the Removal of the Herbicide MCPA: A Sorption/Degradation Process", *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 1755-1763.
17. Fanelli, Esther; Giannetti, Claudio; Aronne, Antonio; Pagliara, Stefania; Esposito, Serena; Ferrini, Gabriele, "Influence of the Devitrification Mechanism on Second Harmonic Generation Efficiency and Transparency in Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> Nanostructures", *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 26874-26880.
18. Di Serio, Martino; Turco, Rosa; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Santacesaria, Elio, "Valuation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts in soybean oil epoxidation", *Catalysis Today* 192 (2012) 112-116.
19. Fanelli, Esther; Turco, Maria; Russo, Annamaria; Bagnasco, Giovanni; Marchese, Stefania; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> gel-derived materials for hydrogen peroxide decomposition" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 426-436.
20. Esposito, Serena; Setaro, Antonio; Maddalena, Pasqualino; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Laracca, Marco, "Synthesis of cobalt doped silica thin film for low temperature optical gas sensor", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 388-394.
21. Pernice, Pasquale; Sirleto, Luigi; Vergara, Alessandro; Aronne, Antonio; Gagliardi, Massimo; Fanelli, Esther; Righini, Giancarlo C., "Large Raman Gain in a Stable Nanocomposite Based on Niobiosilicate Glass", *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 17314-17319.
22. Aronne, A.; Fanelli, E.; Pernice, P.; Malvestuto, M.; Bergese, P.; Bontempi, E.; Colombi, P.; Depero, L. E.; Bignardi, L.; Giannetti, C.; Ferrini, G.; Parmigiani, F., "Local order and non-linear optical properties in bulk nanostructured niobiosilicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 1218-1222.
23. Sannino, Filomena; Pirozzi, Domenico; Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Spaccini, Riccardo; Yousuf, Abu; Pernice, Pasquale, " Remediation of Waters Contaminated with MCPA by the Yeasts *Lipomyces starkeyi* Entrapped in a Sol-Gel Zirconia Matrix", *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 9476-9481.
24. Esposito, Serena; Turco, Maria; Bagnasco, Giovanni; Cammarano, Claudia; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO<sub>2</sub> materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol", *Applied Catalysis, A: General*, 372 (2010) 48-57.