

Ανάπτυξη αποδοτικών ΦΒ υλικών και διατάξεων τρίτης γενιάς για την ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας του παραγωγικού τομέα στην πράσινη ενέργεια: 3GPV-4INDUSTRY

Εμβληματική Δράση στη Διαθεματική Περιοχή: 7.1. Advanced Materials for Energy/ Υλικά για φωτοβολταϊκές κυψέλες

ΠΣΚΕ «TAEDR 0537347»



Παραδοτέο Π1.3 Αναλυτική έκθεση για εναλλακτικούς διαλύτες και πρόδρομες ενώσεις μολύβδου και για τις προσεγγίσεις διεπιφανειακής μηχανικής

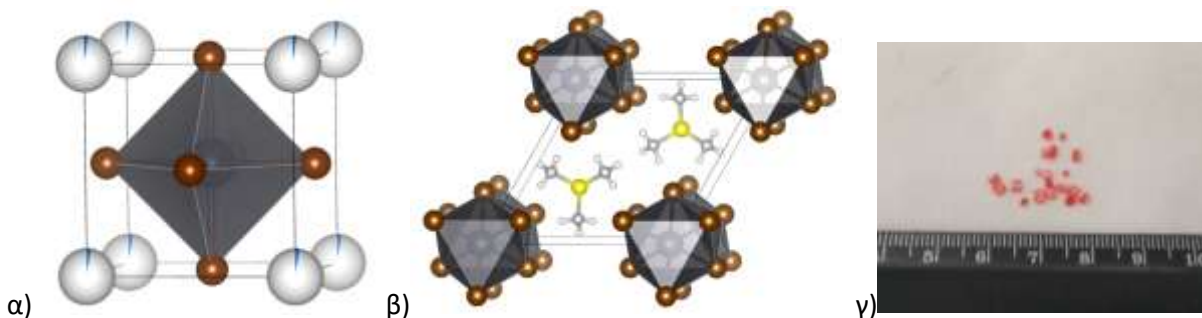
Περιεχόμενα

1.1. Ενώσεις Μολύβδου	2
1.2. Ενώσεις Τετρασθενούς Κασσιτέρου	4
1.3. Ενώσεις Τετρασθενούς Ζιρκονίου	4
2. Διεπιφανειακή μηχανική	5
3. Παρασκευή και βελτιστοποίηση νέων πρόδρομων περοβσκιτικών διαλυμάτων με τη χρήση περοβσκιτικών μονο-κρυστάλλων	7
4. Συμπεράσματα	18
Βιβλιογραφία	18

Το Παραδοτέο αυτό θα αναπτύξει στο πρώτο μέρος του τις ενώσεις με και χωρίς μόλυβδο που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε περοβσκιτικά ηλιακά κελιά και στο δεύτερο μέρος τις προσεγγίσεις διεπιφανειακής μηχανικής για την εναπόθεση των περοβσκιτών σε ημιαγωγιμα υποστρώματα.

1.1. Ενώσεις Μολύβδου

Σε ότι αφορά τις ενώσεις με μόλυβδο, συντέθηκαν αρχικά κάποιοι γνωστοί απορροφητές φωτός για ηλιακά κελιά και συγκεκριμένα τα FAPbBr_3 , FAPbI_3 , MAPbI_3 και CsPbI_3 , όπου FA = φορμαμιδίνιο και MA = μεθυλαμμώνιο. Η 3D δομή αυτών σε θερμοκρασία δωματίου (α-διαμόρφωση) περιλαμβάνει $[\text{PbX}_6]^{4-}$ οκτάεδρα με κοινές κορυφές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1α. Στην περίπτωση των κατιόντων FA και MA, εμφανίζεται μεγάλη ελευθερία περιστροφής μέσα στο ανόργανο πλέγμα που οδηγεί σε κρυσταλλογραφική αταξία, οπότε οι συντεταγμένες των ατόμων C, N και H δεν προσδιορίζονται με ακρίβεια. Οι ενώσεις αυτές παρασκευάστηκαν με σύντηξη των προδρόμων αλάτων σε σωλήνες ρυγex υπό στατικό κενό σε θερμοκρασίες περίπου 100 – 150 °C και εμφανίζουν μεγάλη καθαρότητα, όπως επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία Raman και UV-Vis. Επίσης, έγιναν δοκιμές διαλυτότητας των πολυκρυσταλλικών προϊόντων σε πολικούς οργανικούς διαλύτες (Πίνακας 1). Με εξαίρεση το CsPbI_3 που υδρολύεται σχετικά αργά στο νερό, οι υπόλοιπες ενώσεις υδρολύονται άμεσα και μη αντιστρεπτά. Παράλληλα, επετεύχθη ο σχηματισμός μεγάλων κρυστάλλων (περίπου 3 x 3 x 3 mm) του FAPbBr_3 με τη μέθοδο inverse temperature crystallization [1] σε μίγμα διμεθυλοφορμαμιδινίου (DMF) και γ-βουτυρολακτόνης (Σχήμα 1γ). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για το FAPbBr_3 μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλες περοβσκιτικές ενώσεις, τόσο για τη σύνθεση όσο και για τη μελέτη των οπτοηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων σε πολύ καθαρή (μονοκρυσταλλική) μορφή. Το μέγεθος των κρυστάλλων αυξάνεται σημαντικά με όσο το δυνατόν πιο αργό ρυθμό θέρμανσης και ψύξης του διαλύματος, της τάξης των 2 – 3 °C ανά ώρα.



Σχήμα 1. Μοναδιαία κυψελίδα του α) κυβική (α-διαμόρφωση) $APbX_3$ ($A = FA, MA, Cs$ και $X = Br, I$), όπου το κατιόν φαίνεται ως λευκή-μπλε σφαίρα λόγω της αταξίας των ατόμων του (για τα οργανικά κατιόντα), β) εξαγωγική $TMSPbX_3$ ($X = Br, I$) και γ) φωτογραφία των κρυστάλλων του $FAPbBr_3$ που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο inverse temperature crystallization.

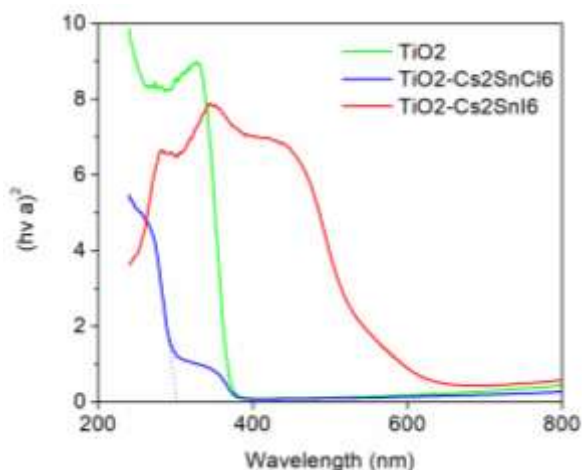
Πίνακας 1. Χημική σύσταση, ενεργειακό χάσμα και μέγιστη διαλυτότητα σε θερμοκρασία δωματίου ορισμένων περοβσκιτικών ενώσεων σε DMF και σε μίγμα DMF/DMSO.

Ένωση	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Διαλυτότητα σε DMF (g/mL)	Διαλυτότητα σε μίγμα DMF/DMSO (4:1) (g/mL)	Σταθερότητα στον αέρα
$FAPbBr_3$	2.2	0.98	1.15	Υψηλή
$MAPbI_3$	1.6	1.23	1.86	Σταδιακή υδρόλυση
$FAPbI_3$	1.4	1.34	1.89	Μετάβαση στην δ-διαμόρφωση και σταδιακή υδρόλυση
$CsPbI_3$	1.7	0.15	0.21	Μέτρια

Επίσης, μελετήθηκαν οι ενώσεις $TMSPbI_3$ και $BDMSPbI_3$ (όπου $TMS = (CH_3)_3S$ και $BDMS = n-Bu(CH_3)_2S$) με σκοπό την παθητικοποίηση των απορροφητών φωτός που αναφερθηκαν παραπάνω. Το μεγάλο πλεονέκτημα είναι η αποφυγή της υδρόλυσης τους στον αέρα, σε αντίθεση με τις αντιστοιχες ενώσεις των FA και MA. Το $TMSPbBr_3$ παρουσιάζει 1D δομή με κοινές έδρες στα $[PbBr_6]^{4-}$ οκταέδρα και ενεργειακό χάσμα στα 3.7 eV (Σχήμα 1β). Επίσης, το τριμεθυλοσουλφωνικό κατιόν μπορεί να σταθεροποιήσει την α-διαμόρφωση του $FAPbI_3$, ώστε να μην μετατραπεί στη θερμοδυναμικά σταθερότερη, εξαγωγική, δ-διαμόρφωση που δεν είναι κατάλληλη ως απορροφητής φωτός, λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος [2]. Μέχρι στιγμής, έχουν γίνει αντίστοιχες ενέργειες στη βιβλιογραφία σχετικά με το $TMSPbI_3$ [3] και το $BDMSPbI_3$ [4] για περοβσκιτικά ηλιακά κελιά. Από στερεοχημικής άποψης, η σταθερότητα των ενώσεων μπορεί να προβλεφθεί με τον όρο tolerance factor [5], καθώς τα κατιόντα με (effective) radius άνω των 2.5 Å δεν μπορούν να υιοθετήσουν την κυβική 3D δομή με κοινές κορυφές των οκταέδρων $[PbX_6]^{4-}$.

1.2. Ενώσεις Τετρασθενούς Κασσιτέρου

Σε αναζήτηση ενώσεων που δεν περιέχουν μόλυβδο για την κατασκευή ηλιακών κελιών [6], συντέθηκαν ενώσεις με τετρασθενές κασσίτερο με τη γενική σύσταση Cs_2SnX_6 ($X = Cl, Br, I$). Επίσης, μελετήθηκαν τα στερεά διαλύματα (solid solutions) αυτών με ανάμιξη των αλογόνων Cl-Br ή Br-I. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να συντεθούν τόσο σε οργανικό διάλυμα όσο και σε στερεά κατάσταση από τις πρόδρομες ενώσεις AX και SnX_4 . Όλες οι ενώσεις κρυσταλλώνουν στη δομή OD με απομονωμένα οκτάεδρα $[SnX_6]^{2-}$ (τύπος δομής K_2PtCl_6). Τα ενεργειακά τους χάσματα εξαρτώνται κυρίως από το αλογόνο, με χαρακτηριστικές τιμές στα 3.9 eV για το Cs_2SnCl_6 , 2.7 eV για το Cs_2SnBr_6 και 1.3 eV για το Cs_2SnI_6 (Σχήμα 2). Το Cs_2SnI_6 , που έχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ως απορροφητής φωτός και ως υλικό μεταφοράς οπών (HTM), είναι σταθερό σε ατμοσφαιρικές συνθήκες αλλά υδρολύεται σε υδατικό περιβάλλον. Το ίδιο ισχύει και για τα στερεά διαλύματα του τύπου $Cs_2SnI_{6-x}Br_x$ ($x = 1.5, 3, 4.5$) που εμφανίζουν παρόμοια ενεργειακά χάσματα (1.3 – 1.5 eV) σε αντίθεση με το Cs_2SnBr_6 στα 2.7 eV. Αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη αλληλεπιδράσεων I – I από γειτονικά οκτάεδρα που διευρύνει τις ενεργειακές ταινίες, ακόμα και σε ενώσεις όπως το $Cs_2SnI_{1.5}Br_{4.5}$ με μικρή περιεκτικότητα σε ιώδιο και τυχαία κατανομή των αλογόνων στο κρυσταλλικό πλέγμα.

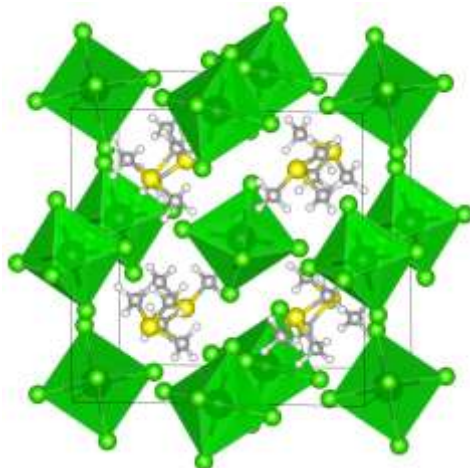


Σχήμα 2. Φάσματα UV-Vis των ενώσεων Cs_2SnCl_6 και Cs_2SnI_6 σε υπόστρωμα TiO_2 .

1.3. Ενώσεις Τετρασθενούς Ζιρκονίου

Επίσης, συντέθηκαν ενώσεις με τετρασθενές ζιρκόνιο και A_2ZrX_6 ($A = Cs, CH_3NH_3, (NH_2)_2CH, (CH_3)_3S$, και $X = Cl, Br$), οι οποίες υιοθετούν τον ίδιο τύπο δομής K_2PtCl_6 (Σχήμα 3). Η αντικατάσταση των A και X μεταβάλλει μόνο τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας και την γωνιά κλίσης (tilt angle) ανάμεσα στα οκτάεδρα $[ZrX_6]^{2-}$. Τα αποτελέσματα ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας UV-Vis δείχνουν ότι οι χλωριούχες

ενώσεις εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερα ενεργειακά χάσματα (περίπου 4 eV) από τις αντίστοιχες βρωμιούχες ενώσεις (περίπου 2 eV). Το ZrI_4 και τις αντίστοιχες ενώσεις A_2ZrI_4 είναι ασταθείς και δεν θα μελετηθούν περαιτέρω. Αντίθετα, οι χλωριούχες και βρωμιούχες ενώσεις είναι μετρίως σταθερές στον αέρα καθώς υδρολύονται σταδιακά προς ZrO_2 , HX και AH , με παρόμοιο ρυθμό για όλα τα κατιόντα A.



Σχήμα 3. Κρυσταλλική δομή της ένωσης TMS_2ZrCl_6 .

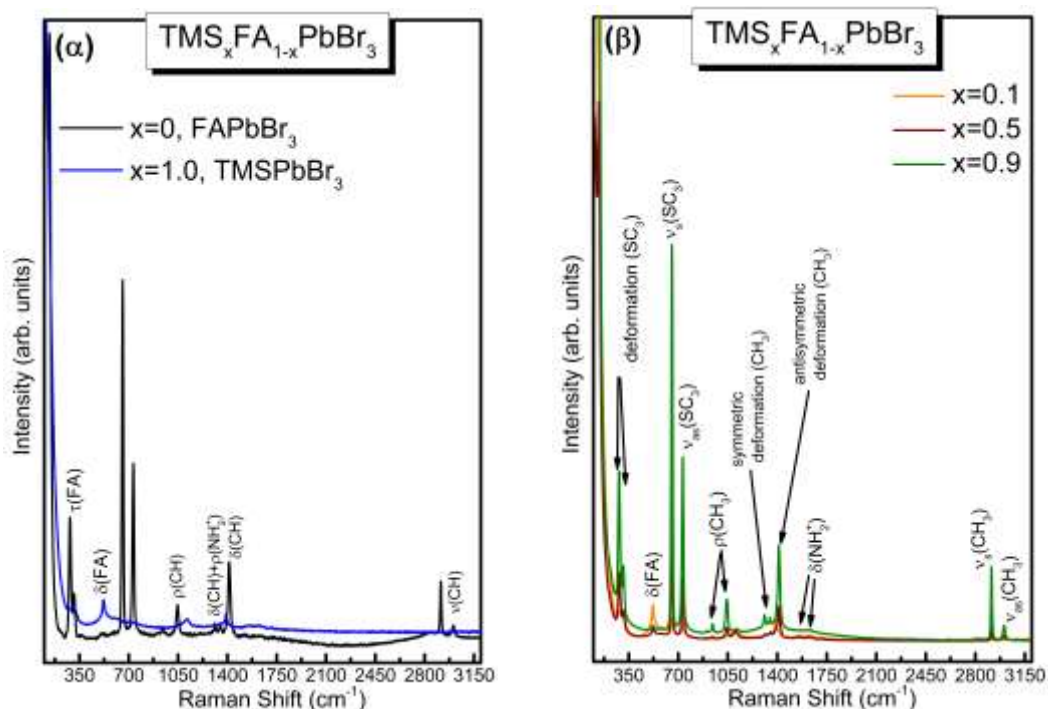
2. Διεπιφανειακή μηχανική

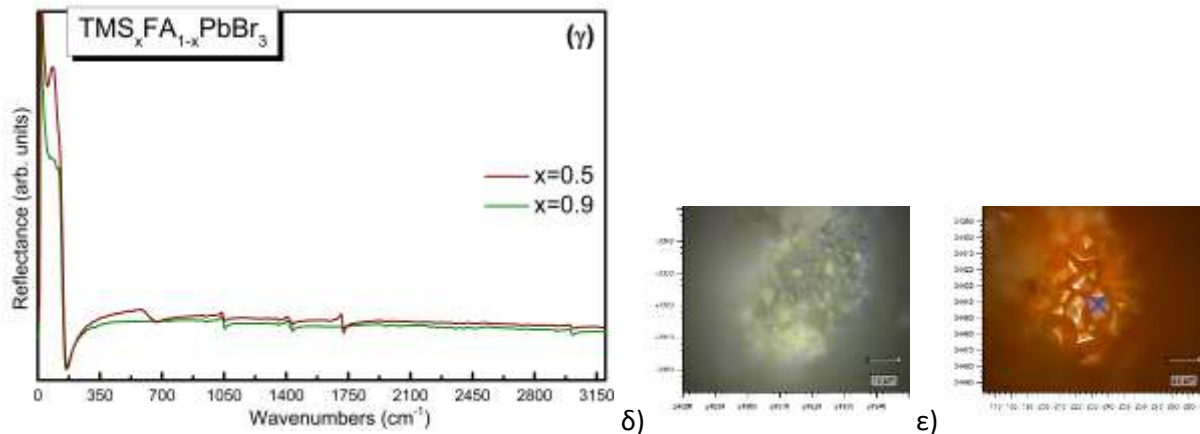
Η βελτιστοποίηση του διαλύτη κατέχει καθοριστικό ρόλο για την κατασκευή και την εμπορευματοποίηση των περοβσκιτικών ηλιακών κελιών [7, 8]. Είναι σημαντική η αποφυγή της χρήσης του DMF και DMSO για την κατασκευή PSCs [9]. Σε αντίθεση με τους ιωδιούχους περοβσκίτες, η κατασκευή ηλιακών κελιών με $FAPbBr_3$ [10] οδηγεί σε μεγάλη σταθερότητα αλλά μικρότερη απόδοση. Δεδομένου ότι η απόδοση των ηλιακών κελιών εξαρτάται σημαντικά από τη συγκέντρωση του περοβσκιτικού διαλύτη για την εναπόθεσή του στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Το ζητούμενο δεν είναι μόνο η αρχική υψηλή απόδοση των κελιών αλλά και σταθερότητά τους σε συνθήκες λειτουργίας όπως επίσης και η δυνατότητα κατασκευής τους σε μεγάλη κλίμακα [11]. Για τον σκοπό αυτό, έγινε εναπόθεση σε υποστρώματα με γυαλί/FTO/ TiO_2 . Στα πλαίσια της σταθεροποίησης των απορροφητών φωτός στα περοβσκιτικά κελιά, μελετάται ευρύτερα η δημιουργία μικτών φάσεων μεταξύ περοβσκιτών με κατιόντα FA και TMS. Για το λόγο αυτό, έγινε ανάμιξη σε σωλήνες pyrex υπό κενό με θέρμανση στους 130 °C για 12 ώρες των πρόδρομων αλάτων $(CH_3)_3SBr$, $(NH_2)_2CHBr$ και $PbBr_2$ στις αντίστοιχες στοιχειομετρικές αναλογίες για τον σχηματισμό των στερεών διαλυμάτων $TMS_xFA_{1-x}PbBr_3$, όπου $x = 0, 0.1, 0.5, 0.9$ και 1. Τα προϊόντα της αντίδρασης διαλύθηκαν επίσης σε διμεθυλοφορμαμίδιο για να γίνει αργή κρυστάλλωση των περοβσκιτών.

Τα φάσματα Raman των καθαρών TMS_2PbBr_3 και $FAPbBr_3$ υπό συνθήκες περιβάλλοντος παρουσιάζονται στο Σχήμα 4α, σε συμφωνία με τη γνωστή βιβλιογραφία [12,13]. Τα αντίστοιχα φάσματα Raman για τη σειρά ενώσεων $TMS_xFA_{1-x}PbBr_3$ δίνονται στο Σχήμα 4β, μαζί με την αντιστοιχία των δονήσεων-κορυφών

Raman δίνονται επί των εικόνων. Από την αξιολόγηση των φασμάτων Raman προκύπτει ότι οι προαναφερθείσες ενώσεις δε σχηματίζουν στερεά διαλύματα με μικτές θέσεις κατάληψης ανιόντων για όλες τις στοιχειομετρίες αντίδρασης. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν διακριτοί τρόποι δόνησης για τα οργανικά και τα ανόργανα κατιόντα χωρίς σημαντική μεταβολή της συχνότητας. Το παραπάνω αποτέλεσμα αποκλείει την οποιαδήποτε διαστρωματική διάχυση μεταξύ γειτονικών κόκκων που προέρχονται από τα δύο υλικά. Τέλος, στο Σχήμα 4γ παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου του $\text{TMS}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbBr}_3$ για $x = 0.5$ και 0.9 , όπου επιβεβαιώνεται η παρουσία ξεχωριστών τρόπων δόνησης χωρίς σημαντικές μεταβολές των κυματάριθμων σε σύγκριση με τα ακραία μέλη ($x = 0$ και 1).

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι οι φάσεις TMSPbBr_3 και FAPbBr_3 δεν έχουν κάποια περιοχή ομοιογένειας ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες και θερμοδυναμικού ελέγχου της αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι λήφθηκαν τα ίδια αποτελέσματα ως προς την κρυσταλλική δομή των προϊόντων αντίδρασης σε διαλύματα DMF και με αργή εξάτμιση αυτού. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ και ευνοούν τη χρήση του κατιόντος TMS ως υδρόφοβη στοιβάδα που προστατεύει το αμινούχο κατιόν του ηλιακού κελιού από την υδρόλυση.





Σχήμα 4. (α) Φάσματα Raman των αρχικών ουσιών TMS_xPbBr₃ και FAPbBr₃, (β) και (γ) φάσματα Raman και υπέρυθρου του TMS_xFA_{1-x}PbBr₃, αντίστοιχα. Ο τύπος της δόνησης αναφέρεται πάνω από κάθε κορυφή. (δ,ε) Οι φωτογραφίες των TMS_xPbBr₃ και FAPbBr₃ δείχνουν το διαφορετικό χρώμα και μορφολογία των κρυσταλλινών.

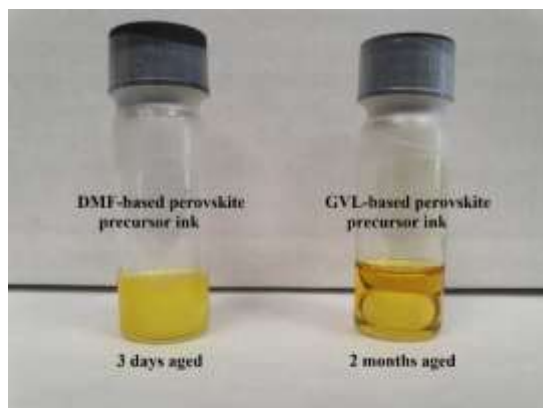
Τα αποτελέσματα της περιστροφικής εναπόθεσης (spin coating) των ενώσεων σε υποστρώματα γυαλί/FTO/TiO₂ έδειξαν ότι επιτυγχάνεται αποτελεσματική προσρόφηση όταν η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων DMF ή DMF/DMSO είναι περίπου 1.5 mol L⁻¹, ώστε να επιτευχθούν αποδόσεις μετατροπής ισχύος των ηλιακών κελιών άνω του 20%, όπως αναφέρεται στη νεώτερη διεθνή βιβλιογραφία. Από την άλλη πλευρά, ο διαλύτης του HTM δεν πρέπει να διαλύει την υπάρχουσα στοιβάδα του απορροφητή από κάτω, γεγονός που αποκλείει τη χρήση πολικών διαλυτών όπως το DMF, DMSO, N-μεθυλο-2-πυρρολιδινόνη, διμεθυλοακεταμίδιο και ακετονιτρίλιο. Αντίθετα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας λιγότερο πολικός διαλύτης όπως το χλωροβενζόλιο, χλωροφόρμιο, δειθυλαιθέρας, ξυλόλιο, τολουόλιο, οξικός αιθυλεστέρας και εξάνιο.

3. Παρασκευή και βελτιστοποίηση νέων πρόδρομων περοβσκιτικών διαλυμάτων με τη χρήση περοβσκιτικών μονο-κρυστάλλων

Το Πα.Πελ. έχει προχωρήσει στην παρασκευή και βελτιστοποίηση νέων πρόδρομων περοβσκιτικών διαλυμάτων με τη χρήση περοβσκιτικών μονο-κρυστάλλων με βάση το μόλυβδο, καθώς και πρόδρομα περοβσκιτικά διαλύματα μικτής σύστασης μολύβδου – κασιτέρου, όπως ορίζεται στην ΥΕ.1.1. «Βελτιστοποίηση λειτουργικών περοβσκιτών (ανόργανων, υβριδικών) στην τεχνολογία των ΦΒ από περοβσκίτες». Πιο συγκεκριμένα, βελτιστοποιήθηκε η τεχνική της ανάπτυξης των μονο-κρυστάλλων, οι οποίοι στη συνέχεια εφαρμόστηκαν για την παρασκευή πιο αποδοτικών πρόδρομων περοβσκιτικών διαλυμάτων με συγκέντρωση σε μόλυβδο ≤1 M σε φιλικούς διαλύτες, όπως ορίζεται και στην ΥΕ1.4 “Βελτίωση περιβαλλοντικού αποτυπώματος με την αντικατάσταση διαλυτών και τοξικών πρόδρομων ενώσεων”. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που έχει αναπτυχθεί τα πρώτα τρία εξάμηνα διεξαγωγής του

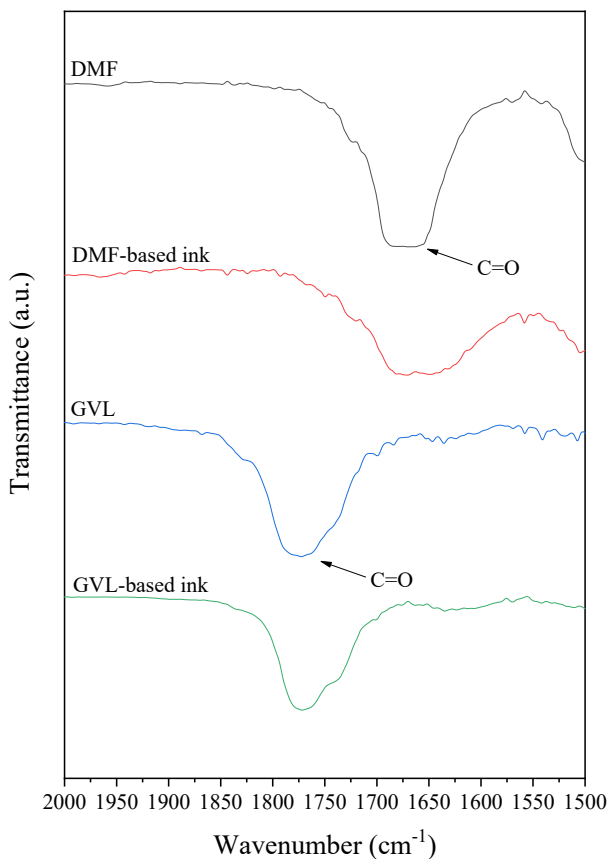
προγράμματος, το Πα.Πελ. παρασκεύασε νέα μελάνια για εφαρμογή με την τεχνική εκτύπωσης μελάνης (inkjet-printing) και εκτύπωσης με σχισμή (slot-die coating) με τη χρήση του διαλύτη γ-βαλερολακτόνης (γ-Valerolactone, GVL) ή ακετονιτριλίου (acetonitrile, CH₃CN) ως αντικαταστάτες των τοξικών διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται σε αυτές τις περιπτώσεις, όπως το διμεθυλοφορμαμίδιο (dimethylformamide, DMF). Το GVL αποτελεί μια οργανική ένωση από τις πιο κοινές λακτόνες και χρησιμοποιείται σήμερα σε πληθώρα εφαρμογών ως μη τοξικός διαλύτης, όπως στη βιομηχανία των αρωμάτων. Οι φυσικές ιδιότητες αυτού του διαλύτη, όπως το ιξώδες και σημείο ανάφλεξής του, προσφέρουν τη δυνατότητα ανάπτυξης σταθερών μελανιών για inkjet-printing, ενώ είναι ικανός διαλύτης για την παρασκευή προδρόμων περοβσκιτικών μελανιών συγκέντρωσης έως 0.8 M. Για την κατανόηση των χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πρόδρομων περοβσκιτικών ενώσεων και του διαλύτη, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier και φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού. Με σκοπό την προσέγγιση της βέλτιστης συγκέντρωσης σε πρόδρομες περοβσκιτικές ενώσεις στα διαλύματα με γνώμονα την αποδοτικότητα της εφαρμογής των μελανιών στην κατασκευή των ηλιακών στοιχείων, παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 0.5 M, 0.6 M, 0.8 M και 1 M. Το μελάνι με την υψηλότερη συγκέντρωση σε πρόδρομες περοβσκιτικές ενώσεις αξιολογήθηκε και σε πειράματα γήρανσης, υπό την έννοια της μελέτης της κρυσταλλικής δομής των αναπτυσσόμενων περοβσκιτικών υμενίων με τη χρήση μελανιών αποθηκευμένων σε συνθήκες δωματίου και υπό σκότος για διάφορες χρονικές περιόδους (έως 3 μήνες). Σκοπός της χρήσης της τεχνικής των μονο-κρυστάλλων ήταν η ανάπτυξη περοβσκιτικών δομών καλύτερης ποιότητας, με υψηλότερη αντοχή σε συνθήκες συνεχούς και υψηλής έντασης ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ η χρήση GVL και CH₃CN οδήγησε στην ανάπτυξη μελανιών με κατάλληλη επιφανειακή τάση, παράθυρο εκτύπωσης χωρίς πρόσθετα, διαβροχή των υποστρωμάτων και πτητικότητα των μελανιών για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας περοβσκιτικών δομών σε μορφή υμενίων.

Επιπλέον, στα πλαίσια της ΥΕ1.4, ένα από τα κύρια ζητούμενα για την βιομηχανική αξιοποίηση των πρόδρομων φωτοβολταϊκών διαλυμάτων είναι η σταθερότητα στην αποθήκευσή τους. Τα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια με βάση τον διαλύτη GVL παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα στο χρόνο κατά την αποθήκευσή τους, αποφεύγοντας τη δημιουργία ιζημάτων που παρατηρούνται συνήθως σε υψηλής συγκέντρωσης πρόδρομων περοβσκιτικών ενώσεων με διαλύτες που αλληλοεπιδρούν έντονα με αυτές. Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των αλογονιδίων μολύβδου και μορίων του διαλύτη μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ιζημάτων στο πρόδρομο περοβσκιτικό μελάνι μετά από μια περίοδο αποθήκευσης. Ακόμη και αν η ποσότητα αυτών των ιζημάτων είναι χαμηλή, αυτά τα ιζήματα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη στοιχειομετρία του περοβσκιτικού υλικού που προκύπτει μετά την εκτύπωση του μελανιού, κάτι που στη συνέχεια έχει ως αποτέλεσμα την χαμηλότερη απόδοση όταν εφαρμόζεται για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών συσκευών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης του DMF με τα περοβσκιτικά πρόδρομα υλικά, σε περίπτωση υψηλής συγκέντρωσης μελανιών που γίνεται χρήση στη μέθοδο inkjet printing, εμφανίζεται η ανάπτυξη μεγάλης ποσότητας ιζημάτων (π.χ. CH₃NH₃I-PbI₂-DMF) ακόμη και μετά από λίγες ημέρες αποθήκευσης. Αντίθετα, τα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια με βάση το GVL παραμένουν σταθερά και μετά από μήνες (**Εικόνα 1**).



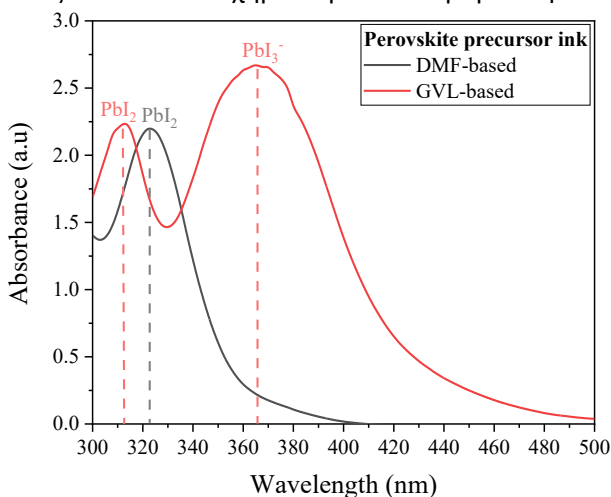
Εικόνα 1. Πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια μετά από γήρανση.

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις FTIR τόσο για τα νέα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια με βάση το διαλύτη GVL όσο και για τα συμβατικά μελάνια αναφοράς με βάση το DMF παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Φάσματα FTIR για τα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια με βάση το διαλύτη GVL και DMF, καθώς και των αντίστοιχων διαλυτών.

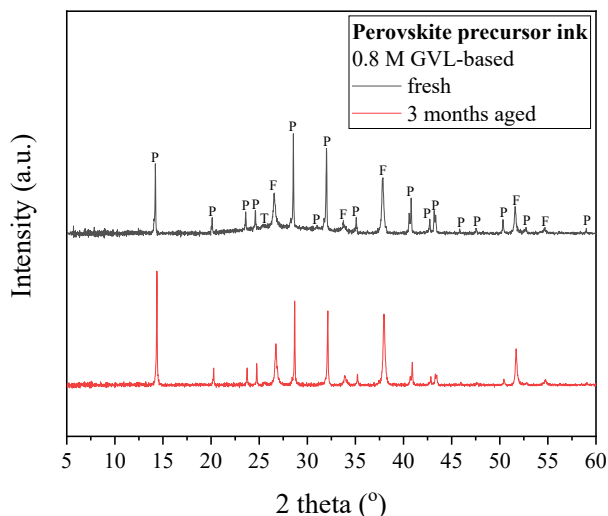
Όπως γίνεται αντιληπτό από τα φάσματα FTIR, η ανάπτυξη συμπλόκων μεταξύ του διαλύτη GVL και των πρόδρομων περοβσκιτικών ενώσεων δεν υφίσταται ή είναι αμελητέα. Σε αντίθεση, το DMF μπορεί να δράσει ως βάση κατά Lewis και να αλληλοεπιδράσει με τα ιόντα μολύβδου, δημιουργώντας προϊόντα βάσεων-οξέων κατά Lewis. Η ανάπτυξη αυτών των συμπλοκών εμποδίζει την εύκολη απομάκρυνση του διαλύτη κατά τη διαδικασία της κρυστάλλωσης του περοβσκιτικού υμενίου και ακόμη και αν ο διαλύτης είναι πτητικός, η μορφολογία του υμενίου θα είναι ανομοιόμορφη/ασυνεχής εάν δεν εφαρμοστεί ένα επιπλέον στάδιο κατασκευής, όπως η χρήση αντιδιαλύτη, η απόσβεση με αέριο ή η ανόπτηση υπό κενό. Η αμελητέα χημική αλληλεπίδραση του διαλύτη GVL με τις πρόδρομες ενώσεις περοβσκιτική μπορεί να επαληθευτεί επίσης με την ανάπτυξη μεγάλης ποσότητας συμπλοκών ιωδίου τύπου PbI_3^- σε ένα μελάνι με βάση το GVL, όπως γίνεται αντιληπτό από τα διαγράμματα UV-VIS (Σχήμα 6), κάτι που δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του μελανιού που βασίζεται στο DMF. Η ανάπτυξη των συμπλοκών τύπου PbI_3^- και PbI_4^{2-} είναι μια διαδικασία εξαρτώμενη από το χρόνο και σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό από την αλληλεπίδραση του εφαρμοζόμενου διαλύτη με τις διαλυμένες ουσίες. Όσο ισχυρότερη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ διαλύτη και του PbI_2 , τόσο μικρότερος είναι ο αριθμός των I^- ιόντων που εμφανίζονται στο σύμπλοκο. Τα σύμπλοκα ιωδίου που περιέχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε I^- ιόντα στο πρόδρομο διάλυμα είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των κρυστάλλων περοβσκιτική και συνήθως εμφανίζονται σε διαλύματα με ασθενή αλληλεπίδραση διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Αντίθετα, οι διαλύτες που συμπλοκοποιούνται έντονα με τις διαλυμένες ουσίες μειώνουν τον αριθμό των I^- ιόντων στο σύμπλοκο, καταστέλλοντας εν τέλει τον σχηματισμό του περοβσκιτική.



Σχήμα 6. Φάσματα UV-VIS για τα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια με βάση το διαλύτη GVL και DMF.

Σχετικά με την αξιολόγηση της αποδοτικότητας της εφαρμογής των μελανιών με βάση το διαλύτη GVL συναρτήσει της αποθήκευσή τους σε συνθήκες δωματίου υπό σκότος, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται

στο Σχήμα 7. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές του πλήρους εύρους ημίσειας τιμής (full width half maximum, FWHM) των κορυφών που αφορούν στα κύρια κρυσταλλικά επίπεδα (1 1 0), (2 2 0) και (3 1 0) των σχηματιζόμενων περοβσκιτών. Οι εν λόγω μετρήσεις αφορούν σε μελάνι συγκέντρωσης 0.8 M. Όπως φαίνεται, το μελάνι με βάση το διαλύτη GVL μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας περοβσκιτικών υμενίων ακόμη και μετά από 3 μήνες αποθήκευσής του σε συνθήκες δωματίου υπό σκότος. Το προαναφερθέν επίτευγμα αυξάνει κατά πολύ την πρακτική συνάφεια της παρούσας ερευνητικής δράσης για χρήση σε βιομηχανικό επίπεδο.



Σχήμα 7. Περιθλασιογράμματα ακτίνων Χ για περοβσκιτικά υμένια που αναπτύχθηκαν από πρόδρομα περοβσκιτικά διαλύματα με χρήση του διαλύτη GVL.

Πίνακας 2. Τιμές FWHM για περοβσκιτικά υμένια που έχουν αναπτυχθεί από πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια με βάση το διαλύτη GVL, ύστερα από τρεις μήνες γήρανση του μελανιού με αποθήκευση σε συνθήκες δωματίου υπό σκότος, καθώς και χωρίς γήρανση.

Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	FWHM		
	110	220	310
0	0.070	0.072	0.106
3	0.08	0.076	0.103

Στα πλαίσια της ΥΕ1.4, το Πα.Πελ. έχει προχωρήσει επίσης και στην αξιολόγηση φιλικών αντιδιαλυτών (green antisolvents) για την ανάπτυξη υψηλής ποιότητας περοβσκιτικών υμενίων σε αμιγώς περιβαλλοντικές συνθήκες. Στόχος σε αυτή την περίπτωση είναι η αντικατάσταση των αντίστοιχων συμβατικών τοξικών αντιδιαλυτών που χρησιμοποιούνται για αυτό τον σκοπό, όπως το χλωροβενζόλιο (chlorobenzene). Ως αντιδιαλύτες αξιολογήθηκαν μια ομάδα πρωτοταγών και δευτεροταγών μονοϋδρικών αλκοολών, συμπεριλαμβανομένων της μεθανόλης, αιθανόλης, 1-προπανόλης, 2-προπανόλης, 1-βουτανόλης, 2-βουτανόλης, 1-πεντανόλης, 2-πεντανόλης. Επιπλέον, αξιολογήθηκαν

λεπτομερώς τόσο τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτικών υλικών, όσο και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ηλιακών κυττάρων αποτελούμενα από εύκαμπτα διαφανή επιφανειακά αγώγιμα υποστρώματα. Επιπλέον, στο ίδιο πλαίσιο, αναπτύχθηκαν καινοτόμα και φιλικά προς το περιβάλλον πρόδρομα υλικά περοβσκιτική με βάση το βισμούθιο (Bi), με στόχο της αντικατάστασης του στοιχείου του μολύβδου.

Σχετικά με τη σύνθεση νέων πρόδρομων περοβσκιτικών μελανιών με μερική αντικατάσταση του διοξειδίου του μολύβδου από κασσίτερο για την εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά τύπου tandem, ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία. Στην περοβσκιτική δομή ABX_3 , η επιλογή του κατιόντος A, του μεταλλικού κέντρου B και του αλογονιδίου X επηρεάζει άμεσα το ενεργειακό χάσμα (bandgap, E_g) του υλικού και επομένως και το εύρος της απορρόφησης του φωτός από αυτό. Σε αυτή την κατεύθυνση, για την ανάπτυξη ενός περοβσκιτικού φωτοβολταϊκού τύπου tandem, επιλέχθηκε η περοβσκιτική δομή $CsPbI_3$ ($E_g \sim 1.7$ eV) ως ενεργό φωτοβολταϊκό υλικό για το εμπρός στοιχείο (top cell) και η περοβσκιτική δομή $CH(NH_2)_2Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ για το πίσω στοιχείο (bottom cell). Ο συνδυασμός των δύο αναφερόμενων περοβσκιτικών δομών εξασφαλίζει φασματική συμπληρωματικότητα, καλύπτοντας μεγάλο μέρος του ηλιακού φάσματος. Καθώς είναι γνωστό ότι η έκθεση του SnI_2 σε ατμοσφαιρικές συνθήκες οδηγεί σε ταχεία οξειδωση του Sn^{2+} σε Sn^{4+} , στο μελάνι που παρασκευάστηκε για την ανάπτυξη του $CH(NH_2)_2Pb_{0.5}Sn_{0.5}I_3$ προστέθηκε 10 mol% SnF_2 ως αναγωγικό στοιχείο.

Στα πλαίσια της ΥΕ1.4, αναπτύχθηκαν υψηλής ποιότητας (mirror-like) περοβσκιτικά υμένα σε αμιγώς περιβαλλοντικές συνθήκες με τη χρήση πράσινων αντιδιαλυτών. Πραγματοποιήθηκαν μελέτες που αφορούν σε πειράματα αναμειξιμότητας και φασματοσκοπίας FTIR. Για να επιτευχθεί η ανάπτυξη ενός υμενίου περοβσκιτική υψηλής ποιότητας (mirror like) σε περιβαλλοντικές συνθήκες, ο τύπος του αντιδιαλύτη θα πρέπει να επιλεγεί προσεκτικά, καθώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την κινητική της κρυστάλλωσης του περοβσκιτική. Η πολικότητα, το σημείο ανάφλεξης, η διαλυτότητα στο νερό, η πυκνότητα, το ιξώδες και η τοξικότητα είναι μερικά από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή του αντιδιαλύτη. Στο παρόν έργο, στόχος είναι η συστηματική μελέτη μιας σειράς πρωτοταγών και δευτεροταγών μονοϋδρικών αλκοολών ως εναλλακτικοί μη τοξικοί αντιδιαλύτες του αντιδιαλύτη αναφοράς που είναι το χλωροβενζόλιο. Οι φυσικές ιδιότητες των αλκοολών που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Φυσικές ιδιότητες μιας σειράς πρωτοταγών και δευτεροταγών μονοϋδρικών αλκοολών σε σύγκριση με το χλωροβενζόλιο.

Αντιδιαλύτης	Δείκτης πολικότητας/ σχετική πολικότητα	Πυκνότητα (kg/m^3) *	Ιξώδες (cp) *	Σημείο ανάφλεξης ($^{\circ}C$)	Διαλυτότητα στο νερό (g/L)
Chlorobenzene	2.7 / 0.188	1106	0.75	29	0.5
Methanol	6.6 / 0.762	792	0.54	12	miscible
Ethanol	5.2 / 0.654	789	1.10	14	miscible

1-Propanol	4.3 / 0.617	803	1.94	22	miscible
2-Propanol	3.9 / 0.546	786	2.04	12	miscible
1-Butanol	4.0 / 0.586	810	2.57	35	73
2-Butanol	3.6 / 0.506	806	3.00	24	290
1-Pentanol	3.7 / 0.568	814	3.35	49	22
2-Pentanol	3.4 / 0.488	812	3.47	34	45

Για την ανάπτυξη ενός περοβσκιτικού υμενίου υψηλής ποιότητας και, αντίστοιχα, ενός υψηλής απόδοσης ΦΒ, απαιτείται ο σχηματισμός μιας «καθαρής» ενδιάμεσης φάσης περοβσκήτη μετά τη χρήση του αντιδιαλύτη, η οποία σχετίζεται με την πολικότητα του αντιδιαλύτη. Τα πρόδρομα υλικά περοβσκήτη είναι ιοντικές ενώσεις που μπορούν να διαλυθούν μόνο σε ισχυρούς πολικούς διαλύτες, όπως το DMSO (δείκτης πολικότητας: 7.2) και το DMF (δείκτης πολικότητας: 6.4). Έτσι, η πολικότητα του επιλεγμένου αντιδιαλύτη θα πρέπει να κυμαίνεται σε πολύ χαμηλότερες τιμές (συνήθως χαμηλότερες από 4.5) προκειμένου να αποφευχθεί μια αλλαγή της στοιχειομετρίας του περοβσκήτη με τη μερική διάλυση των προδρόμων περοβσκιτικών ενώσεων στον αντιδιαλύτη και την ακόλουθη απόρριψή τους. Από την άλλη πλευρά, ο αντιδιαλύτης θα πρέπει να είναι αναμίξιμος με τον διαλύτη των πρόδρομων περοβσκιτικών υλικών για μια αποτελεσματική διαδικασία σβέσης. Εφόσον η πολικότητα έχει άμεση επίδραση στην αναμειξιμότητα δύο υγρών (ένα υγρό τείνει να αναμειγνύεται με ένα άλλο υγρό παρόμοιας πολικότητας), θα πρέπει να αποφεύγονται οι αντιδιαλύτες με χαμηλή πολικότητα (συνήθως προτιμώνται οι αντιδιαλύτες με δείκτη πολικότητας μεγαλύτερο από 2). Η πυκνότητα και το ιξώδες είναι δύο πρόσθετες ιδιότητες που επηρεάζουν την αναμειξιμότητα ενός συστήματος υγρών και θα πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη. Γενικά, δύο υγρά με παρόμοιες πυκνότητες είναι πιο πιθανό να αναμειχθούν καλά και να δημιουργήσουν μια ομοιογενή φάση. Αντίθετα, εάν οι πυκνότητες δύο υγρών είναι πολύ διαφορετικές, τα υγρά τείνουν να διαχωρίζονται (στρωματοποίηση) ακόμη και αν είναι αναμείξιμα. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη την παρούσα εφαρμογή, η χρήση αντιδιαλυτών υψηλότερης πυκνότητας θα μπορούσε να βοηθήσει στην απόρριψη του διαλύτη λόγω των επιδράσεων άνωσης (η πυκνότητα του DMF και του DMSO είναι στα 944 kg m^{-3} και 1101 kg m^{-3} , αντίστοιχα). Όσον αφορά στο ιξώδες, οι υψηλές ρεολογικές τάσεις που αναπτύσσονται σε ένα παχύρρευστο ρευστό περιορίζουν την αναμειξιμότητα ενός δυαδικού υγρού συστήματος (το ιξώδες των DMF και DMSO είναι 0.92 cP και 1.99 cP, αντίστοιχα). Έτσι, στην περίπτωση μιας επεξεργασίας υγρού φιλμ πρόδρομου περοβσκήτη με έναν ιξώδη αντιδιαλύτη, το μεγαλύτερο μέρος του όγκου του αντιδιαλύτη θα παραμείνει κοντά στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα. Η καταλληλότητα ενός αντιδιαλύτη για την ανάπτυξη κρυστάλλων περοβσκήτη υψηλής ποιότητας εξαρτάται όχι μόνο από την πολικότητα, την πυκνότητα και το ιξώδες του αντιδιαλύτη, αλλά και από το σημείο ανάφλεξης του. Η χρήση αντιδιαλυτών υψηλού σημείου βρασμού καθυστερεί τον ρυθμό εξάτμισης της υγρής φάσης του σχηματιζόμενου υμενίου του περοβσκήτη, παρατείνοντας την κατάσταση προπυρήνωσης και τον χρόνο ανάπτυξης των κρυστάλλων. Η ύπαρξη αντιδιαλύτη στο υγρό υμένιο πρόδρομου περοβσκήτη παρέχει αρκετή ρευστότητα για να γίνουν μεγαλύτεροι οι παρακείμενοι πυρήνες, αυξάνοντας το μέγεθος των περοβσκιτικών κόκκων. Από την άλλη πλευρά, εάν το σημείο ανάφλεξης του αντιδιαλύτη είναι χαμηλό, θα εξατμιστεί πολύ γρήγορα, μειώνοντας την ικανότητα

απομάκρυνσης του διαλύτη του πρόδρομου περοβσκιτικού διαλύματος. Όσον αφορά στην περίπτωση των περοβσκιτικών υμενίων που αναπτύσσονται σε περιβαλλοντικές συνθήκες, η διαλυτότητα στο νερό είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα που πρέπει να ληφθεί υπόψιν. Δεδομένου ότι οι υβριδικοί οργανικοί-ανόργανοι περοβσκίτες είναι ευαίσθητοι στην υγρασία, η χρήση αναμειγμάτων με νερό αντιδιαλυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια ισχυρή στρατηγική για την ελαχιστοποίηση της απορρόφησης νερού από την ενδιάμεση φάση περοβσκίτη. Αυτό διευκολύνεται με δύο τρόπους. Αρχικά, αυτό διευκολύνεται από τη χημική αλληλεπίδραση των μορίων του αντιδιαλύτη με τα μόρια του νερού που υπάρχουν ήδη στο πρόδρομο περοβσκιτικό διάλυμα. Δεύτερον, αυτό διευκολύνεται από τη μείωση του χρόνου επαφής αυτής της ενδιάμεσης φάσης με την υγρασία που υπάρχει στον αέρα κατά την ανάπτυξή της στον ατμοσφαιρικό αέρα (το υγρό υμένιο πρόδρομου περοβσκίτη καλύπτεται με τον αντιδιαλύτη, ο οποίος μπορεί να δεσμεύσει την υγρασία του αέρα).



xy solutions

x: 1, 2, 3, 4

1: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in DMF and DMSO

2: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in selected antisolvent

3: PbI_2 in DMF and DMSO

y: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9

1: Chlorobenzene

2: Methanol

3: Ethanol

4: 1-Propanol

5: 2-Propanol

6: 1-Butanol

7: 2-Butanol

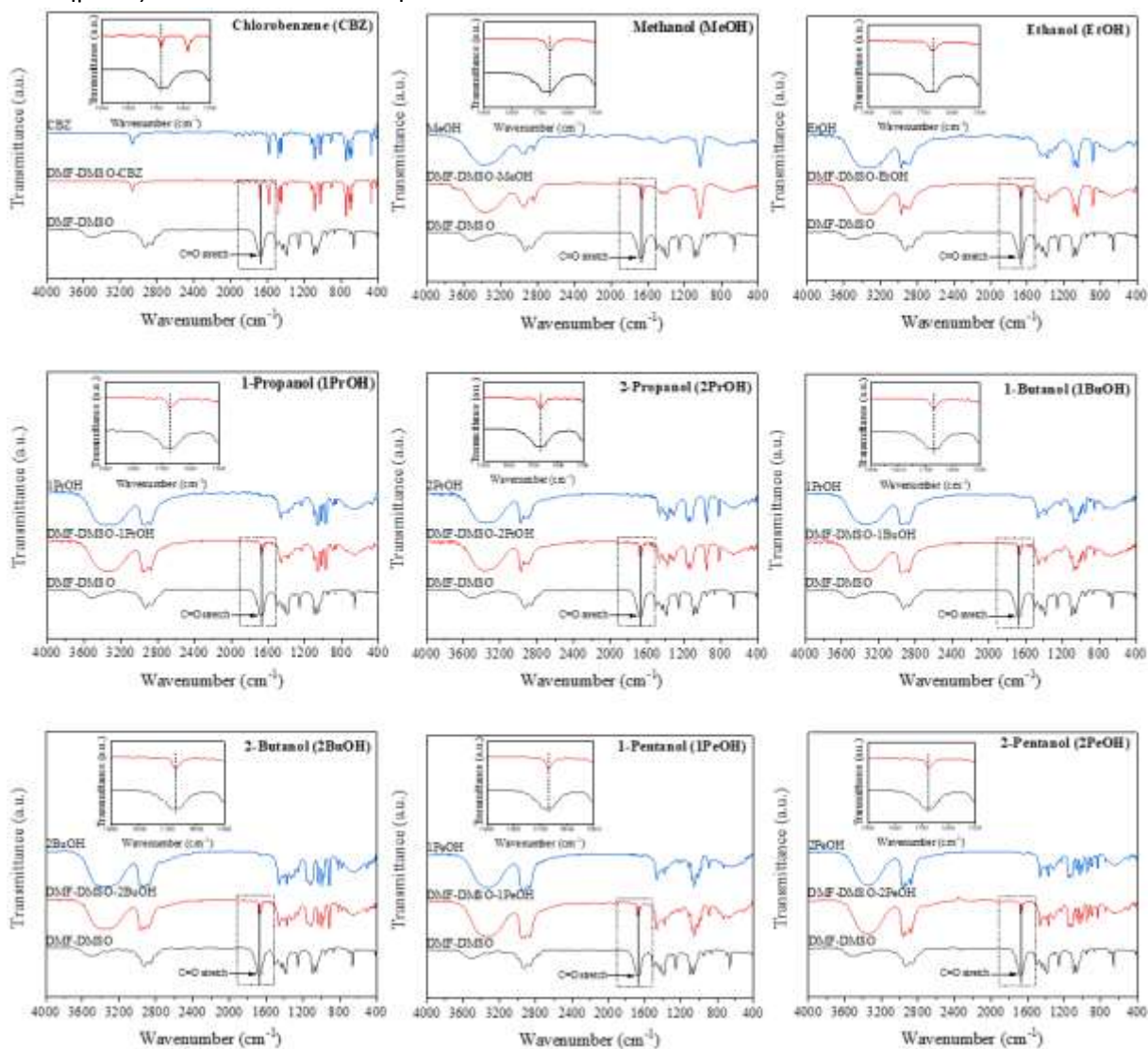
8: 1-Pentanol

9: 2-Pentanol

Εικόνα 2. Φωτογραφίες διαλυμάτων/μειγμάτων που αποτελούνται από τους επιλεγμένους αντιδιαλύτες με (1) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ διαλυμένο σε σύστημα DMF και DMSO, (2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ και (3) PbI_2 διαλυμένο σε σύστημα DMF και DMSO.

Προκειμένου να δοθούν πειραματικά στοιχεία σχετικά με την προαναφερθείσα συζήτηση, προετοιμάστηκε μια σειρά διαφορετικών δειγμάτων (διαλύματα/μείγματα), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 2, και αξιολογήθηκαν οπτικά. Όπως γίνεται αντιληπτό από διαλύματα 1γ (γ:1-9), όλοι οι επιλεγμένοι αντιδιαλύτες μπόρεσαν να εξάγουν της πρόδρομες ενώσεις περοβσκίτη από το σύστημα διαλυτών, δημιουργώντας διαφορετικούς τύπους ιζημάτων/υπερκειμένων, ανάλογα με τον τύπο του αντιδιαλύτη. Όσον αφορά στις αλκοόλες, η σημαντική παρατήρηση είναι ότι, με την προσθήκη του αντιδιαλύτη, τα ιζήματα που αναπτύχθηκαν κυμαίνονταν από πλήρως κιτρινωπή καταβυθισμένη σκόνη έως ανοιχτοκίτρινη σκόνη (ομογενώς ή μη διασκορπισμένη στο σύστημα) για τις περιπτώσεις από μεθανόλη έως 2-πεντανόλη. Σε αυτήν την τάση, η πολικότητα των αντιδιαλυτών θεωρείται ότι έχει κρίσιμο ρόλο. Πιο συγκεκριμένα, είναι προφανές ότι όσο πιο πολικός είναι ο αντιδιαλύτης, τόσο πιο κιτρινωπή καταβυθισμένη σκόνη αναπτύσσεται. Αντίθετα, για την περίπτωση των δειγμάτων που περιείχαν αντιδιαλύτες χαμηλότερης πολικότητας, η ανάπτυξη καταβυθισμένης κιτρινωπής σκόνης βρέθηκε να μειώνεται, ενώ εμφανίστηκε ομοιογενώς διασπαρμένη ανοιχτόχρωμη σκόνη (ενδιάμεση φάση πρόδρομου περοβσκίτη). Αυτή η τάση αποδόθηκε στην ικανότητα των αντιδιαλυτών υψηλότερης πολικότητας να επιδιαλύτουν πλήρως/μερικώς τον οργανικό πρόδρομο (δηλαδή, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ για την παρούσα περίπτωση), όπως αποδεικνύεται σε διαλύματα 2γ (γ:1-9). Με αυτόν τον τρόπο, η στοιχειομετρία του πρόδρομου περοβσκίτη επηρεάζεται από την απομόνωση του τμήματος PbI_2 από την ενδιάμεση φάση περοβσκίτη (για την περίπτωση της μεθανόλης, το $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ διαλύθηκε πλήρως). Από την άλλη πλευρά, το κιτρινωπό υπερκείμενο που αναπτύχθηκε στα δείγματα που περιέχουν τους αντιδιαλύτες υψηλής πολικότητας αποτελεί ένδειξη καλής αναμειξιμότητας του συστήματος διαλύτη-αντιδιαλύτη, το οποίο είναι σημαντικό για την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας με αντιδιαλύτες. Σε αντίθεση με αυτήν την περίπτωση, για αντιδιαλύτες χαμηλής πολικότητας (π.χ. 2-πεντανόλη), το υπερκείμενο ήταν διαυγές και διαφανές. Αυτή η τάση ακολουθήθηκε και στην περίπτωση του δείγματος που περιέχει αντιδιαλύτη το χλωροβενζόλιο, η πολικότητα του οποίου είναι αρκετά χαμηλή, δημιουργώντας διαστρωμάτωση. Η κακή αναμειξιμότητα του συστήματος διαλυτών-αντιδιαλυτών για τις περιπτώσεις αντιδιαλυτών χαμηλής πολικότητας επαληθεύεται επίσης από διαλύματα 3γ (γ:1-9). Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του δείγματος που περιείχε αντιδιαλύτη 2-πεντανόλη, αναπτύχθηκε διαυγής στρωματοποίηση, ενώ δημιουργήθηκε λευκή καταβυθισμένη σκόνη, η οποία αντιστοιχεί στο σύμπλοκο $\text{PbI}_2\text{-DMSO}$. Όσον αφορά στην περίπτωση του αντιδιαλύτη χλωροβενζολίου, η διασπορά που δημιουργήθηκε ήταν πλήρως λευκού χρώματος. Αυτό προέκυψε από το μη αναμειξιμότητα του αντιδιαλύτη χλωροβενζολίου (χαμηλής πολικότητας) με τον ισχυρό πολικό διαλύτη DMSO, ευνοώντας την πλήρη συμπλοκοποίηση του προδρόμου PbI_2 με το DMSO. Η χημική αλληλεπίδραση μεταξύ του συστήματος διαλυτών με τους επιλεγμένους αντιδιαλύτες αποδείχθηκε επίσης πειραματικά χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία FTIR. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η αναμειξιμότητα μπορεί απλά να προσδιοριστεί από την αλλαγή ενθαλπίας (ΔH) της ανάμειξης και η φασματική μετατόπιση FTIR σε υψηλότερο ή χαμηλότερο κυματικό αριθμό συνδέεται άμεσα με την αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG), η φασματοσκοπία FTIR μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την αναμειξιμότητα ενός συστήματος ουσιών. Όπως αποδεικνύεται στο Σχήμα 8, η κορυφή που σχετίζεται με το $\text{C} = \text{O}$ stretching που προκύπτει από τον διαλύτη DMF μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματάρθρους με την προσθήκη




αλκοολών υψηλής πολικότητας, πιθανώς λόγω δεσμού υδρογόνου (όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα της αλκοόλης, τόσο μεγαλύτερη η στροφή σε χαμηλότερους κυματικούς αριθμούς). Από την άλλη πλευρά, η ανάμειξη του συστήματος διαλυτών DMF-DMSO με το χλωροβενζόλιο χαμηλής πολικότητας δεν έδειξε καθαρή μετατόπιση της αντίστοιχης κορυφής, υποδεικνύοντας μια χαμηλή χημική αλληλεπίδραση (πιθανώς μέσω της αλληλεπίδρασης της ομάδας χλωρίου του χλωροβενζολίου με την καρβonyλομάδα του DMF, δυνάμεις διπόλου-διπόλου) ή απουσία χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του συστήματος διαλυτών-αντιδιαλύτη.



Σχήμα 8. Φάσματα FTIR για το σύστημα DMF-DMSO, για το σύστημα αντιδιαλύτη-DMF-DMSO και για τον σκέτο αντιδιαλύτη.

Παράλληλα, στα πλαίσια της ΥΕ 1.4, αναπτύχθηκαν πρόδρομα διαλύματα περοβσκιτών βασισμένων στο βισμούθιο, για την αντικατάσταση του μολύβδου και τη βελτίωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των αναπτυσσόμενων φωτοβολταϊκών. Μελετήθηκε τόσο η επίδραση διαφορετικών διαλυτών, όσο και η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος για την σύνθεση ενός σταθερού πρόδρομου διαλύματος. Ο περοβσκίτης που επιλέχθηκε είναι ο ανόργανος $Cs_3Bi_2I_9$, δεδομένων των θετικών αποτελεσμάτων που έχει επιδείξει αυτή η δομή βιβλιογραφικά, αλλά και αποσκοπώντας στην στροφή σε ανόργανα περοβσκιτικά υλικά που είναι πολλά υποσχόμενα όσο αφορά στην σταθερότητά τους. Μελετήθηκαν οι πιο κοινοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή σταθερών πρόδρομων διαλυμάτων περοβσκιτών, όπως επιβεβαιώνεται από την βιβλιογραφία. Οι διαλύτες αυτοί επιλέχθηκε να είναι το DMF, η γ-βουτυρολακτόνη (GBL), το διμέθυλο σουλφοξείδιο (DMSO), η ακετόνη (acetone), το ακετονιτρίλιο (ACN) και συνδυασμοί αυτών, με σκοπό την επίτευξη ενός σταθερού διαλύματος. Τα πιο ενθαρρυντικά αποτελέσματα προέκυψαν από τον συνδυασμό των διαλυτών DMF/acetone. Παράλληλα έγινε διερεύνηση της τελικής συγκέντρωσης του πρόδρομου διαλύματος περοβσκίτη, σε πλήθος διαλυτών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Πίνακας με τους 3 διαλύτες που διερευνήθηκαν και απέδωσαν τα πιο σταθερά διαλύματα και φωτογραφίες των διαλυμάτων που προέκυψαν πριν και μετά από φιλτράρισμα.

Solution concentration	0.05M	0.5M	0.05M
Solvent system	DMF	DMF/acetone 7:3 v/v	DMF/acetone 7:3 v/v
Conditions	100°C -12h	60°C -5 min	60°C – 5 min
Resulting solution			
comments	Ίζημα μετά από φιλτράρισμα	Ίζημα μετά από φιλτράρισμα	Διαυγές μετά από φιλτράρισμα

Μέσω της παραπάνω μελέτης αναδεικνύεται η σπουδαιότητα της κατάλληλης επιλογής αρχικών υλικών (solvent engineering), ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε πως για τους περοβσκίτες με βάση το βισμούθιο, η συγκέντρωση που δίνει το σταθερότερο πρόδρομο περοβσκιτικό διάλυμα είναι βέλτιστη σε τιμές αρκετά χαμηλότερες από αυτές που συνηθίζεται για τους ευρέως διαδεδομένους περοβσκίτες με βάση τον μόλυβδο, όπου η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος συνηθίζεται να είναι από 1-1.5 M. Τέλος, όπως ορίζεται στην **ΥΕ1.3 “Υλικά για βελτιστοποιημένες διεπιφάνειες, (οργανικές χρωστικές, σύμπλοκες ενώσεις, χαλκογενίδια, γραφένιο, κλπ.)”**, το Πα.Πελ. προχώρησε στην ενσωμάτωση υλικών

γραφενίου και χαλκογενιδίων μετάλλου μετάπτωσης σε ηλιακές κυψελίδες, με σκοπό την βελτιστοποίηση των διεπιφανειών. Ειδικότερα, σε ηλιακές κυψελίδες περοβσκιτών, αντίθετου ηλεκτροδίου άνθρακα υψηλής ανόπτωσης (HT-C PSC), της τριπλής μεσοπορώδους δομής (FTO/compact TiO₂/mesoporous TiO₂/ZrO₂/perovskite/C) χρησιμοποιήθηκε:

- i. **το δισουλφίδιο του μολυβδενίου (MoS₂)**, ως υλικό τροποποίησης της επιφάνειας μετά την ανάπτυξη του περοβσκίτη και ως πρόσθετο στο πρόδρομο διάλυμα περοβσκίτη.

το οξείδιο του γραφενίου (GO) και το γραφένιο ενισχυμένο με ομάδες S (S-doped graphene) αμφότερα ως πρόσθετα του TiO₂ που χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια ως το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων.

4. Συμπεράσματα

Το Παραδοτέο 1.3 ασχολείται με την ανάπτυξη των υλικών, τη διαλυτοποίηση αυτών και τις μεθόδους εναπόθεσης σε ημιαγώγιμα υποστρώματα. Σε αντίθεση με την κλασική σύνθεση των ενώσεων σε πολικούς οργανικούς διαλύτες, η σύνθεση σε στερεά κατάσταση προσφέρει εδώ την παρασκευή περοβσκιτικών ενώσεων σε κλίμακα μερικών γραμμαρίων και με υψηλή καθαρότητα και κρυσταλλικότητα. Από άποψη διεπιφανειακής μηχανικής, η χρήση σουλφονικών κατιόντων στις δομές APbI₃ οδηγεί σε σημαντική αύξηση στην σταθερότητα των απορροφητών φωτός, χωρίς να μειώνει την απόδοσή τους. Παράλληλα, οι ενώσεις του τετρασθενούς κασιτέρου, εμφανίζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον ως HTM παρά ως απορροφητές φωτός. Τέλος, οι ενώσεις του ζirkονίου δεν εμφανίζουν πρακτικό ενδιαφέρον λόγω της υδρόλυσής τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Βιβλιογραφία

- [1] M. I. Saidaminov, A. L. Abdelhady, B. Murali, E. Alarousu, V. M. Burlakov, W. Peng, I. Dursun, L. Wang, Y. He, G. Maculan, A. Goriely, T. Wu, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature Crystallization, Nature Communications, 2015, 6:7586, <https://doi.org/10.1038/ncomms8586>
- [2] S. Sandhu, M. M. Rahman, M. Senthilkumar, B. Yadagiri, J. Park, K. Yoo, J-J Lee, α-FAPbI₃ phase stabilization using aprotic trimethylsulfonium cation for efficient perovskite solar cells, Journal of Power Sources 551 (2022) 232207, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232207>
- [3] S. Sandhu, M. M. Rahman, B. Yadagiri, A. K. Kaliyamurthy, A. E. Mensah, F. J. Lima, S. Ahmed, J. Park, M. Kumar, J-J Lee, Surface Reconstruction with Aprotic Trimethylsulfonium Iodide for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces 2024, 16, 3, 4169–4180, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c15520>
- [4] B. Kim, M. Kim, J. H. Lee, S. I. Seok, Enhanced Moisture Stability by Butyldimethylsulfonium Cation in Perovskite Solar Cells, Adv. Sci. 2020, 7, 1901840, <https://doi.org/10.1002/advs.201901840>
- [5] C. J. Bartel, C. Sutton, B. R. Goldsmith, R. Ouyang, C. B. Musgrave, L. M. Ghiringhelli, M. Scheffler, New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides, Sci. Adv. 2019;5: eaav0693.

- [6] I. Ahmeda, K. Prakasha, S. M. Mobin, Lead-free perovskites for solar cells applications: recent progress, ongoing challenges, and strategic approaches *Chem. Commun.* 2025, <https://doi.org/10.1039/D4CC06835A>
- [7] X. Huang, B. Wu, N. Zheng, Optimizing Solvent Chemistry for High-Quality Halide Perovskite Films, *Acc. Mater. Res.* 2025, 6, 1, 40–51, <https://doi.org/10.1021/accountsmr.4c00148>
- [8] R. G. Charles, A. Doolin, R. Garcia-Rodriguez, K. V. Villalobos, M. L. Davies, Circular economy for perovskite solar cells – drivers, progress and challenges, *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16, 3711, <https://doi.org/10.1039/D3EE00841J>
- [9] T. Mochizuki, S. Araki, H. Takato, K. Tanahashi, Performance analysis of DMF-free perovskite solar cells with vacuum quenching, *EPJ Photovoltaics* 16, 18 (2025), <https://doi.org/10.1051/epjpv/2025002>
- [10] N. Tormena, A. Caria, M. Buffolo, C. D. Santi, A. Cester, G. Meneghesso, E. Zanoni, F. Matteocci, A. D. Carlo, N. Trivellin, M. Meneghini, Recoverable degradation of FAPbBr₃ perovskite solar cells under reverse-bias: A combined electro-optical investigation, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 285 (2025) 113547, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2025.113547>
- [11] J. Y. Kim, Jin-Wook Lee, Hyun Suk Jung, Hyunjung Shin, Nam-Gyu Park, High-Efficiency Perovskite Solar Cells, *Chem. Rev.* 2020, 120, 15, 7867–7918 <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00107>
- [12] A. G. Kontos, G. K. Manolis, A. Kaltzoglou, D. Palles, E. I. Kamitsos, M. G. Kanatzidis, P. Falaras, Halogen-NH₂⁺ interaction, temperature induced phase transitions and ordering in (NH₂CHNH₂)PbX₃ (X = Cl, Br, I) hybrid perovskites, *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124, 8479 – 8487. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11334>
- [13] A. Kaltzoglou, M. M. Elsenety, I. Koutselas, A. G. Kontos, K. Papadopoulos, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, D. Perganti, T. Stergiopoulos, P. Falaras, Synthesis, characterization and optoelectronic properties of chemically stable (CH₃)₃SPbI_{3-x}Br_x and (CH₃)₃SPbI_{3-x}Cl_x (x = 0, 1, 2, 3) perovskites, *Polyhedron* 2018, 140, 67 – 73. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.030>