

## 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»



### Π3.1 Πρωτόκολλο μεθόδων και διαλυτών για βιομηχανική μέθοδο εναπόθεσης υλικών

## Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	2
2. Διαλυτότητα.....	2
2. Μέθοδοι εναπόθεσης.....	5
3. Αξιολόγηση μεθόδων και διαλυμάτων για βιομηχανική μέθοδο εναπόθεσης υλικών.....	7
3. Συμπεράσματα.....	8
Βιβλιογραφία.....	8

### 1. Εισαγωγή

Το Παραδοτέο 3.1 αφορά τη βελτιστοποίηση της διαλυτοποίησης και της εναπόθεσης των απορροφητών φωτός, καθώς αυτές οι δυο παράμετροι επηρεάζουν πολύ σημαντικά την απόδοση των περοβσκιτικών ηλιακών κελιών (PSCs) [1]. Η μελέτη επικεντρώνεται σε συγκεκριμένες περοβσκιτικές ενώσεις που έχουν επιλεγεί από την Ενότητα Εργασίας 1 με κριτήρια: 1) τη δυνατότητα σύνθεσης αυτών σε μεγάλες ποσότητες με επαναλήψιμο τρόπο και χαμηλό κόστος, 2) την σταθερότητα τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και παρουσία φωτός, 3) τη φωτοβολταϊκή τους απόδοση. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν οι ενώσεις  $FAPbBr_3$ ,  $FAPbI_3$ ,  $MAPbI_3$  και  $CsPbI_3$  σε μεγάλες ποσότητες (περίπου 2 g ανά batch) από την ανάμιξη των αντίστοιχων αλάτων AX και  $PbX_2$  (A = formamidinium (FA), methylammonium (MA), Cs, X = Br, I) σε στερεά κατάσταση μέσα σε σωλήνες pyrex υπό κενό στους περίπου 120 °C. Με την ίδια μέθοδο παρασκευάστηκε και ο "τριπλός" περοβσκιτικός  $Cs_{0.08}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.92}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$  που έχει τη μεγαλύτερη απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) στη διεθνή βιβλιογραφία με τιμές άνω του 25% [2]. Επίσης, τα τελευταία χρόνια έχει αναφερθεί η χρήση του  $FAPbBr_3$  ως απορροφητής φωτός σε PSCs με απόδοση PCE = 11.1% [3, 4, 5, 6]. Το πλεονέκτημα αυτής της ένωσης είναι η μεγάλη σταθερότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος, καθώς δεν οξειδώνεται, δεν υδρολύεται και δε φωτοδιασπάται. Όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν εμφανίζουν μεγάλη καθαρότητα όπως επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπίες Raman και UV-Vis.

### 2. Διαλυτότητα

Η διαλυτοποίηση των περοβσκιτικών για τη χρήση τους σε PSCs γίνεται κυρίως σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO) [7]. Τα τελευταία χρόνια μελετώνται εναλλακτικά διάφοροι πιο "πράσινοι" διαλύτες [8]. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των διαλυτών που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για τους αλογονούχους περοβσκίτες συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Το DMF, το DMSO και τα μίγματα αυτών είναι αδιαμφισβήτητα οι καλύτεροι διαλύτες, καθώς εμφανίζουν μεγάλες διαλυτότητες, υψηλά σημεία ζέσεως που οδηγούν σε αργό σχηματισμό υμενίων υψηλής ποιότητας (δηλαδή με λίγες κρυσταλλικές ατέλειες) πάνω στο υπόστρωμα. Επίσης, η υψηλή πολικότητα των δεσμών C=O και S=O, στο DMF και στο DMSO αντίστοιχα, και τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του οξυγόνου οδηγούν σε συναρμογή των μορίων διαλυτών με τα ιόντα Pb<sup>2+</sup>, γεγονός που επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο του σταδίου πυρήνωσης και σχηματισμού κρυστάλλων (nucleation and growth) και τον προτιμώμενο προσανατολισμό (preferred orientation) αυτών με τροποποίηση της θερμοκρασίας και του χρόνου ανόπτησης (annealing) των υμενίων αμέσως μετά την επίστρωση. Ωστόσο, σε βιομηχανική κλίμακα, τα μειονεκτήματα του DMF και του DMSO είναι το σημαντικό κόστος (προμήθειας και διαχείρισης αποβλήτων) και η τοξικότητά τους. Επίσης, η δυνατότητα χρήσης τους σε βιομηχανικές μονάδες επίστρωσης τύπου roll-to-roll είναι περιορισμένη λόγω της χημικής δραστικότητας που είναι ασύμβατη με πολλά πλαστικά τμήματα της διάταξης. Μια εναλλακτική λύση για τη μείωση της τοξικότητας του διαλύτη είναι η αντικατάσταση του DMF με 1-μεθυλ-2-πυρολιδόνη, η οποία σε μίγμα με DMSO επιτυγχάνει αποδόσεις σε PSCs έως 18% [9].

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά διαλυτών για τους αλογονούχους περοβσκίτες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ηλιακών κελιών.

Διαλύτης	Τοξικότητα	Κόστος	Διαλυτότητα	Ποιότητα υμενίων	Συμβατότητα με βιομηχανικές μεθόδους
DMF	Υψηλή	Υψηλό	Υψηλή	Πολύ υψηλή λόγω ελεγχόμενης πυρήνωσης	Χαμηλή
DMSO	Μέτρια	Υψηλό	Υψηλή με έντονη συναρμογή	Πολύ υψηλή λόγω ελεγχόμενης πυρήνωσης	Χαμηλή
CH <sub>3</sub> CN	Μέτρια	Υψηλό	Μέτρια	Μέτρια	Μέτρια
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Χαμηλή	Χαμηλό	Χαμηλή	Χαμηλή	Υψηλή
g-butyrolactone	Χαμηλή	Μέτριο	Χαμηλή αλλά αυξάνεται με πρόσθετα συστατικά	Χαμηλή	Υψηλή
H <sub>2</sub> O	Καμία	Κανένα	Πιθανή υδρόλυση (χρήση μόνο μεθόδους two step)	Χαμηλή	Υψηλή

Για λεπτομερέστερη μελέτη της διαλυτότητας, έγιναν δοκιμές με διαφορετικούς περοβσκίτες σε DMF και

σε μίγματα DMF/DMSO (4:1), όπως αναφέρονται στον Πίνακα 2. Η μέγιστη διαλυτότητα επετεύχθη για τον "τριπλό" περοβσκίτη σε τιμή που αντιστοιχεί σε 3 mol L<sup>-1</sup>. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα διαλύματα διατηρήθηκαν σε φιαλίδια με αργό αντί για ατμοσφαιρικό αέρα, καθώς η υγρασία της ατμόσφαιρας απορροφάται από τα υδρόφιλα μόρια διαλυτών και εντός μερικών ημερών υδρολύει μη αντιστρεπτά (με εξαίρεση το CsPbI<sub>3</sub>) τις ενώσεις προς PbI<sub>2</sub> το οποίο καταβυθίζεται ως κίτρινο στερεό.

Πίνακας 2. Μέγιστη διαλυτότητα ορισμένων περοβσκιτών στους 20 °C σε DMF και σε μίγμα DMF/DMSO (4:1) (σε g ένωσης / mL διαλύτη).

	DMF	DMF/DMSO (4:1)
FAPbBr <sub>3</sub>	0.98	1.15
MAPbI <sub>3</sub>	1.23	1.86
FAPbI <sub>3</sub>	1.34	1.89
CsPbI <sub>3</sub>	0.15	0.21
Cs <sub>0.08</sub> (FA <sub>0.83</sub> MA <sub>0.17</sub> ) <sub>0.92</sub> Pb(I <sub>0.9</sub> Br <sub>0.1</sub> ) <sub>3</sub>	1.88	1.92

Το ακετονιτρίλιο, έχει σημαντικά χαμηλότερη πολικότητα και ικανότητα συναρμογής με το μέταλλο σε σύγκριση με το DMF και το DMSO, με αποτέλεσμα διαλύει λιγότερο τους περοβσκίτες. Ωστόσο, ο σχηματισμός υμενίων είναι γενικά καλός και ενδείκνυται διαλύτης για βιομηχανική χρήση [10]. Επίσης, ο συνδυασμός της υψηλής πολικότητας και του σχετικά χαμηλού σημείου ζέσεως οδηγεί σε εύκολη διαλυτοποίηση του PbI<sub>2</sub> και στον γρήγορο σχηματισμό ομοιογενών υμενίων υψηλής ποιότητας ακόμα σε επιφάνειες των 125 cm<sup>-2</sup>.

Η αιθανόλη, ως ένας πρωτικός διαλύτης με μέτρια πολικότητα, δε διαλύει ικανοποιητικά το PbI<sub>2</sub> με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται κυρίως σε μίγμα άλλους διαλύτες. Πιο αποδοτική είναι η μίξη αιθανόλης και ακετονιτρίλιου για την επίτευξη μεγαλύτερης διαλυτότητας και επίστρωσης πολυκρυσταλλικών στοιβάδων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλες επιφάνειες και έχει πετύχει αποδόσεις της τάξης του 19.5%.

Η γ-βαλερολακτόνη αποτελεί μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική πρόταση καθώς εμφανίζει μικρότερη τοξικότητα και υψηλό σημείο ζέσεως. Παρά την χαμηλή πολικότητα που οδηγεί αρχικά σε χαμηλή διαλυτότητα των αλάτων PbI<sub>2</sub> και PbBr<sub>2</sub>, η προσθήκη αμμωνιακών αλάτων βοηθάει σημαντικά την αύξηση της διαλυτότητας των περοβσκιτών. Η συμπεριφορά αυτή είναι κοινή για τους κυκλικούς εστέρες και επίσης αναμιγνύονται εύκολα με την αιθανόλη. Συγκεκριμένα, το μίγμα γ-βουτυρολακτόνη/αιθανόλη έδωσε σημαντικές διαλυτότητες, περίπου 0.5 g περοβσκίτη / mL διαλύτη. Όπως και στην περίπτωση του DMF και του DMSO, οι λακτόνες είναι υγροσκοπικές και τα διαλύματα τους πρέπει να διατηρούνται σε ξηρές συνθήκες πριν την εναπόθεση στο υπόστρωμα.

Το νερό έχει το προφανές πλεονέκτημα του μηδενικού κόστους και τοξικότητας και μεγάλης συμβατότητας με βιομηχανικές μεθόδους. Ωστόσο, το κύριο πρόβλημα είναι η υδρόλυση των περοβσκιτών. Η μόνη εναλλακτική δυνατότητα είναι η απόθεση των αντιδραστηρίων PbX<sub>2</sub> και AX σε δυο στάδια (two-step processes). Αρχικά διαλύεται το Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, το οποίο είναι πολύ πιο διαλυτό στο νερό

έναντι του  $\text{PbI}_2$ , αποτίθεται και ξηραίνεται στο υπόστρωμα με θέρμανση. Στη συνέχεια, προστίθεται περίσσεια διαλύματος MAI και σχηματίζεται μετά από θέρμανση υμένιο  $\text{MAPbI}_3$  υψηλής κρυσταλλικότητας. Η νεότερη βιβλιογραφία δείχνει ότι είναι εφικτή η σύνθεση των ενώσεων και η κατασκευή των PSCs σε υδατικό περιβάλλον από μικροκρυστάλλους  $\text{FAPbI}_3$  σε ποσότητα kg και με καθαρότητα μέχρι 99.996% με χρήση οικονομικών και χαμηλής καθαρότητας αντιδραστηρίων [11]. Με τη μέθοδο αυτή, επετεύχθη απόδοση  $\text{PCE} = 25.3\%$  σε ανεστραμμένα PSCs τα οποία διατήρησαν το 94% της αρχικής απόδοσης μετά από 1000 ώρες συνεχόμενης ακτινοβολήσης στους 50 °C.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί υπάρχει σημαντική συνεισφορά των αντιδιαλυτών (antisolvents) στο κόστος και την τοξικότητα της συνολικής διαδικασίας εναπόθεσης. Σε αυτό το πλαίσιο, γίνεται προσπάθεια να αντικατασταθεί το χλωροβενζόλιο, που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της ποιότητας των περοβσκιτικών υμενίων και την απομάκρυνση των υπολειμμάτων από τους διαλύτες που προαναφέρθηκαν [12]. Ωστόσο, το χλωροβενζόλιο είναι ο κύριος διαλύτης για την επίστρωση της στοιβάδας του υλικού μεταφοράς οπών, όπως το spiro-MeOTAD, και γίνονται προσπάθειες αντικατάστασής του με οξικό αιθυλεστέρα ή ανισόλη, όντας παρόμοιας πολικότητας αλλά μη τοξικοί διαλύτες [13].

## 2. Μέθοδοι εναπόθεσης

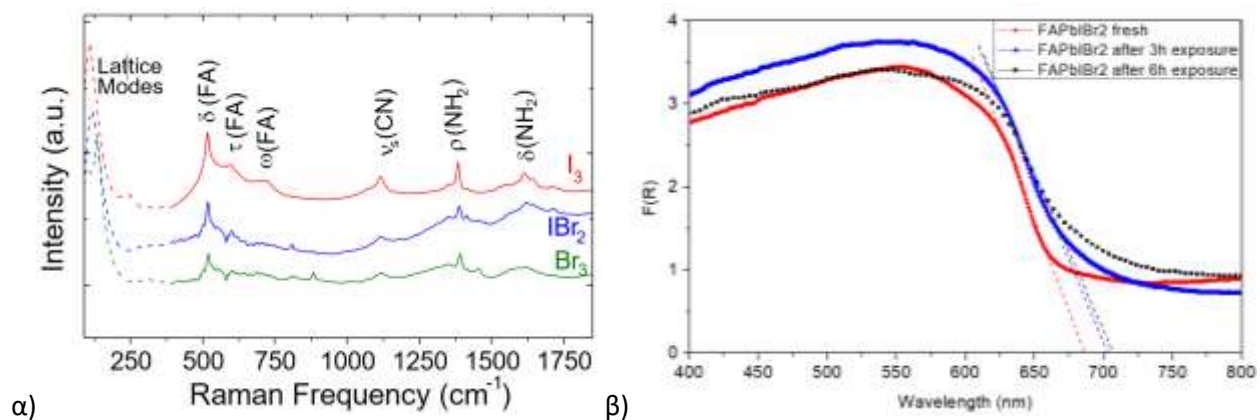
Οι μέθοδοι εναπόθεσης των στοιβάδων για τα περοβσκιτικά ηλιακά κελιά μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες [14]:

1. Απόθεση σταγόνων (drop-casting)
2. Περιστροφική εναπόθεση (spin-coating)
3. Μεταξογραφική τύπωση (screen printing)
4. Επίστρωση σχισμής (slot-die coating)

Γενικά, επετεύχθη πιο ομοιόμορφη επίστρωση στα υποστρώματα με τη μέθοδο του spin-coating. Ως προς την πειραματική διαδικασία, τα διαφανή αγώγιμα γυάλινα ηλεκτρόδια Fluorine-doped tin oxide (FTO) (7 ohms/ $\square$ , Pilkington) πλύθηκαν αρχικά με σαπούνι (2% Hellmanex σε νερό), απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόδια πλύθηκαν με αιθανόλη και ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Για την παρασκευή μια συμπαγούς στοιβάδας  $\text{TiO}_2$  πάχους 60 nm, το πρόδρομο διάλυμα παρασκευάστηκε με την προσθήκη 1 mL titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) (Sigma-Aldrich) σε 39 mL απόλυτης αιθανόλης. Το διάλυμα αποτέθηκε με τη μέθοδο spin-coating σε ηλεκτρόδια FTO τα οποία στη συνέχεια θερμάνθηκαν στους 480 °C για 30 min. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε δυο φορές. Η μεσοπορώδης νανοδομημένη τιτανία με μέσο πάχος 5-6 μm παρασκευάστηκε με την εναπόθεση D/SP paste (Solaronix) σε υπόστρωμα compact  $\text{TiO}_2$  compact / αγώγιμο γυάλινο ηλεκτρόδιο. Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια θερμάνθηκαν σταδιακά στους 125 °C για 5 min, στους 325 °C για 15 min και στους 525 °C για 30 min. Στη συνέχεια, αποτέθηκε μια αδιαφανή στοιβάδα WER4-0 (Dyesol, μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων 400 nm) πάστα τιτανίας. Τα ηλεκτρόδια θερμάνθηκαν ξανά σταδιακά στους 125 °C για 5 min, στους 325 °C για 15

min και στους 525 °C για 30 min και στη συνέχεια εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα  $\text{TiCl}_4$  συγκέντρωσης  $40 \text{ mmol L}^{-1}$  στους 70 °C για 60 min. Τα υμένια καθαρίστηκαν με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και τέλος θερμάνθηκαν ξανά στους 450 °C για 60 min. Οι ενώσεις  $\text{FAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbI}_2$ ,  $\text{FAPbI}_3$  και  $\text{Cs}_{0.08}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.92}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$  διαλύθηκαν σε άνυδρο DMF και τα διαλύματα διατηρήθηκαν σε φιαλίδια σφραγισμένα σε ατμόσφαιρα αργού ώστε να αποφευχθεί η έκθεση σε υγρασία και η υδρόλυση. Η εναπόθεση των περοβσκιτών στα παραπάνω υποστρώματα έγινε με τη μέθοδο spin coating (2000 rpm, 1 minute). Τα φάσματα Raman ορισμένων ενώσεων  $\text{FAPbX}_3$  με τη μορφή υμενίων (Σχήμα 1α) εμφανίζουν υψηλή καθαρότητα με τις χαρακτηριστικές δονητικές κορυφές.

Το θέμα της αντοχής των ενώσεων σε φως επηρεάζει άμεσα και την σταθερότητα των ηλιακών κελιών [15]. Για το λόγο αυτό, έγιναν δοκιμές σταθερότητας στις ενώσεις με φως ορατού και υπεριώδους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλοι οι περοβσκίτες που περιέχουν ιώδιο αποικοδομούνται πιο γρήγορα στο ορατό και το υπεριώδες φως. Οι μεταβολές φαίνονται στα φάσματα UV-Vis στα υμένια διαφορετικών υποστρωμάτων και σε διαφορετικές δοκιμές αντοχής. Το  $\text{FAPbI}_3$ , παρά την υψηλή διαλυτότητα, μετατρέπεται εντός μερικών ωρών μετά την εναπόθεση από τη στη δ-διαμόρφωση που είναι κίτρινη. Έχουν προταθεί μέθοδοι σταθεροποίησης της α-διαμόρφωσης του  $\text{FAPbI}_3$  με τη χρήση ιονικών υγρών που δε δημιουργούν τέτοιους κρυστάλλους  $\text{PbI}_2$  και δεν επιτρέπουν την μετάβαση σε δ-διαμόρφωση [16]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της φωτοδιάσπασης είναι το  $\text{FAPbI}_2$  σε υπόστρωμα FTO/compact  $\text{TiO}_2$ /mesop.  $\text{TiO}_2$  (Σχήμα 1β). Καθώς ακτινοβολείται με υπάρχει μια σταδιακή μεταβολή του ενεργειακού χάσματος λόγω μεταβολής της σύστασης αυτού. Αναφορικά, τα χάσματα των  $\text{FAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbI}_2$ , και  $\text{FAPbI}_3$  είναι στα 2.15, 1.83 και 1.53 eV, αντίστοιχα. Το  $\text{FAPbBr}_3$  είναι πολύ σταθερό στον αέρα και δεν υφίσταται αποικοδόμηση ή μετάβαση φάσεως, αλλά διασπάται πολύ αργά υπό ακτινοβολία ενός ήλιου σε υπόστρωμα FTO/compact  $\text{TiO}_2$ /mesop.  $\text{TiO}_2$ .



Σχήμα 1. α) Φάσματα Raman σε χαμηλές συχνότητες για τις ενώσεις  $\text{FAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbI}_2$  και  $\text{FAPbI}_3$ , β) Φάσματα UV-Vis για την ένωση  $\text{FAPbI}_2$  σε συνάρτηση του χρόνου έκθεσης σε ακτινοβολία ενός ήλιου.

### 3. Αξιολόγηση μεθόδων και διαλυμάτων για βιομηχανική μέθοδο εναπόθεσης υλικών.

Εξετάστηκαν τα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια που αναπτύχθηκαν στις ΥΕ1.1 και ΥΕ1.4, τα πρόδρομα διαλύματα για την ανάπτυξη του επίπεδου συμπαγούς στρώματος ημιαγωγού μεταφοράς ηλεκτρονίων, τα κολλοειδή μείγματα για την ανάπτυξη του μεσοπορώδους στρώματος ημιαγωγού μεταφοράς ηλεκτρονίων, καθώς και η βελτιστοποιημένη πάστα του άνθρακα, που αναπτύχθηκαν στην ΥΕ1.5. Τα υλικά αξιολογήθηκαν για την καταλληλότητα χρήσης τους σε ψηφιακό εκτυπωτή, καθώς και για την ποιότητα των αναπτυσσόμενων υμενίων που αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο inkjet printing και slot-die coating. Συγκεκριμένα, χαρακτηρίστηκαν τα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια με βάση το διαλύτη GVL συγκέντρωσης 0.5 M, 0.6 M και 0.8 M. Στα πλαίσια της ΥΕ3.1, εγκαταστάθηκαν διατάξεις slot-die coating και screen printing με σκοπό τη μετάβαση από τη μέθοδο της περιστροφικής εναπόθεσης (spin coating). Επιπλέον, οι προαναφερόμενες μέθοδοι βελτιστοποιήθηκαν ως προς τις συνθήκες για την κατάλληλη απόθεση των επιμέρους στρωμάτων των ηλιακών κυψελίδων και κατασκευάστηκαν περοβσκιτικά ηλιακά κύτταρα με δομή η οποία θα είναι αντίστοιχη της βέλτιστης, υψηλής απόδοσης κυψελίδας που προέκυψε από την ΕΕ2, σε εργαστηριακή κλίμακα και σε κυψελίδα μεγάλων διαστάσεων.

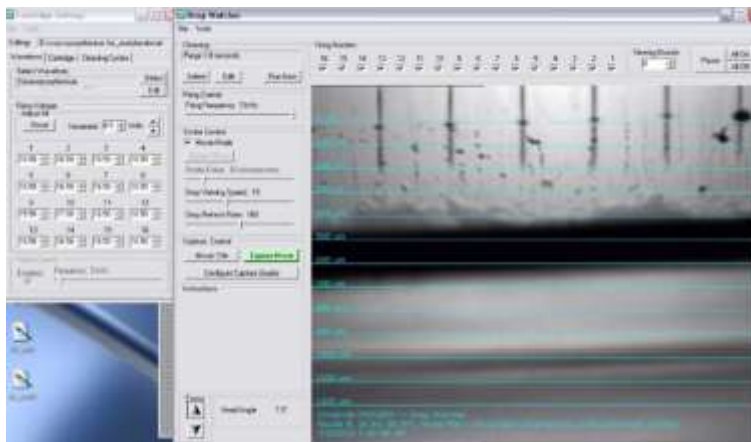
Σχετικά με την ΥΕ3.1, και συγκεκριμένα τις ηλιακές κυψελίδες που ενσωματώνουν το ηλεκτρόδιο άνθρακα χαμηλής θερμοκρασίας κατεργασίας, προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα. για τα αναπτυσσόμενα μελάνια προσδιορίστηκαν τόσο ιδιότητές τους, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, όσο και συγκεκριμένοι παράγοντες που σχετίζονται με την ικανότητα εκτύπωσης των μελανιών, όπως οι αριθμοί Weber (We), Reynolds (Re) and Ohnesorge (Oh) (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Παράμετροι που σχετίζονται με την ικανότητα εκτύπωσης των πρόδρομων περοβσκιτικών μελανιών.

Πρόδρομο περοβσκιτικό μελάνι	0.5 M GVL-based	0.6 M GVL-based	0.8 M GVL-based	1.8 M DMF-based
Πυκνότητα ( $\text{kgm}^{-3}$ )	1385	1408	1450	1740
Ιξώδες (mPas)	2.3	2.5	2.9	5
Επιφανειακή τάση ( $\text{mNm}^{-1}$ )	34.5	34.8	35.6	35.2
Ελάχιστη ταχύτητα εκτύπωσης ( $\text{ms}^{-1}$ )	2.29	2.28	2.27	2.06
We	24.57	24.76	24.93	30.25
Re	61.4	57.4	51	35.50
Oh	0.08	0.09	0.1	0.15
$We^{1/2}Re^{1/4}$	13.88	13.70	13.34	13.43

Στην συνέχεια, δοκιμάστηκε η δυνατότητα εκτύπωσης των προτεινόμενων μελανιών με την τεχνική inkjet printing σε ψηφιακό εκτυπωτή τύπου DMP2800 (Fujifilm Dimatix). Ενδεικτική εικόνα από το πρόγραμμα

διαχείρισης μελανιών στον ψηφιακό εκτυπωτή για τα πρόδρομα περοβσκιτικά μελάνια παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1. Εικόνα από το πρόγραμμα διαχείρισης μελανιών στον ψηφιακό εκτυπωτή για το προτεινόμενο πρόδρομο περοβσκιτικό μελάνι.

### 3. Συμπεράσματα

Το κύριο ζητούμενο για τις βιομηχανικές μονάδες εναπόθεσης είναι η αντοχή των υλικών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με οξυγόνο και υγρασία και η δυνατότητα αναγωγής σε μεγάλη κλίμακα (scale up) χωρίς τη μείωση της απόδοσης των PSCs αλλά με διατήρηση χαμηλού κόστους διεργασίας. Η μέγιστη διαλυτότητα επετεύχθη για τον "τριπλό" περοβσκιτή  $Cs_{0.08}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.92}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$  σε μίγμα διαλυτών DMF/DMSO (4:1) φτάνοντας τα 1.92 g / mL διαλύτη, που αντιστοιχεί σε 3 mol L<sup>-1</sup>. Η ένωση FAPbI<sub>3</sub>, παρά την αρχικά υψηλή φωτοβολταϊκή της απόδοση, μεταβαίνει γρήγορα στην δ-διαμόρφωση που είναι κίτρινη και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλιακά κελιά μεγάλης κλίμακας. Αναμφίβολα, η μέθοδος spin coating προσφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα σε μικρού μεγέθους υποστρώματα. Σε ότι αφορά την φωτοσταθερότητα, η αύξηση της περιεκτικότητας των ενώσεων σε ανιόντα Br αυξάνει την σταθερότητα, ενώ παράλληλα αυξάνει το ενεργειακό χάσμα και μειώνει την απόδοση των PSCs.

### Βιβλιογραφία

- [1] X. Huang, B. Wu, N. Zheng, Optimizing Solvent Chemistry for High-Quality Halide Perovskite Films, Acc. Mater. Res. 2025, 6, 40–51, <https://doi.org/10.1021/accountsmr.4c00148>.  
 [2] National Renewable Energy Laboratory, US, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

- [3] N. Tormena, A. Caria, M. Buffolo, C. De Santi, A. Cester, G. Meneghesso, E. Zanoni, F. Matteocci, A. Di Carlo, Nicola Trivellin, Matteo Meneghini, Recoverable degradation of FAPbBr<sub>3</sub> 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>.
- [4] B. Paci, F.R. Riva, A. Generosi, M. Guaragno, J. Barichello, F. Matteocci, A. Di Carlo, Enhancing the Morpho-Structural Stability of FAPbBr<sub>3</sub> Solar Cells via 2D Nanoscale Layer Passivation of the Perovskite Interface: An In-Situ XRD Study. *Nanomaterials* 2025, 15, 327, <https://doi.org/10.3390/nano15050327>.
- [5] M. I. Hossain, P. Chelvanathan, Q. Liu, B. Aissa, High open-circuit voltage in wide-bandgap bromide perovskite solar cells: the role of hole transport materials, *Solar Energy* 299 (2025) 113741, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2025.113741>.
- [6] H. Zhu et al. Improved Hole-Selective Contact Enables Highly Efficient and Stable FAPbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells and Semitransparent Modules. *Adv. Mater.* 2024, 36, 2406872, <https://doi.org/10.1002/adma.202406872>.
- [7] Andrey A. Petrov, Artem A. Ordinarov, Sergey A. Fateev, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov, Solubility of Hybrid Halide Perovskites in DMF and DMSO, *Molecules* 2021, 26, 7541. <https://doi.org/10.3390/molecules26247541>.
- [8] J. Han, R. Hee Kim, S. Huang, J. Kim, J. S. Yun, Green Solution Processing of Halide Perovskite Solar Cells: Status and Future Directions, *Sol. RRL* 2024, 8, 2400262, <https://doi.org/10.1002/solr.202400262>.
- [9] T. Mochizuki, S. Araki, H. Takato, K. Tanahashi, Performance analysis of DMF-free perovskite solar cells with vacuum quenching, *EPJ Photovoltaics* 2025, 16, 18, <https://doi.org/10.1051/epjpv/2025002>.
- [10] D. Burkitt et al., Roll-to-roll slot-die coated P–I–N perovskite solar cells using acetonitrile based single step perovskite solvent system, *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4, 3340–3351, <https://doi.org/10.1039/DO9E00460J>.
- [11] P. Zhu, D. Wang, Y. Zhang, Z. Liang, J. Li, J. Zeng, J. Zhang, Y. Xu, S. Wu, Z. Liu, X. Zhou, B. Hu, F. He, L. Zhang, X. Pan, X. Wang, N-G Park, B. Xu, Aqueous synthesis of perovskite precursors for highly efficient perovskite solar cells, *Science*, 2024, 383, 524–531, <https://www.science.org/doi/10.1126/science.adj7081>.
- [12] S. Ghosh, S. Mishra, T. Singh, Antisolvents in Perovskite Solar Cells: Importance, Issues, and Alternatives, *Adv. Mater. Interfaces* 2020, 7, 2000950, <https://doi.org/10.1002/admi.202000950>.
- [13] X. Cao, L. Hao, G. Su, X. Li, T. Dong, P. Chao, D. Mo, Q. Zeng, X. He, J. Wei, Green solvents processed all functional layers for efficient perovskite solar cells, *RSC Sustainability*, 2023, 1, 1290-1297, <https://doi.org/10.1039/D3SU00146F>.
- [14] A. Agresti, F. Di Giacomo, S. Pescetelli, A. Di Carlo, Scalable deposition techniques for large-area perovskite photovoltaic technology: A multi-perspective review, *Nano Energy* 2024, 122, 109317, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2024.109317>.
- [15] C. Zhu, L. Zhang, X. Xiong, W. Lin, X. Guo, Y. Yang, Photostability of lead halide perovskite photovoltaics: Fundamentals, materials and devices, *Coordination Chemistry Reviews* 2026, 547, 217086, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217086>.
- [16] W. Hui, et al. Stabilizing black-phase formamidinium perovskite formation at room temperature and high humidity, *Science* 2021, 371, 1359 – 1364, [DOI: 10.1126/science.abf7652](https://doi.org/10.1126/science.abf7652).