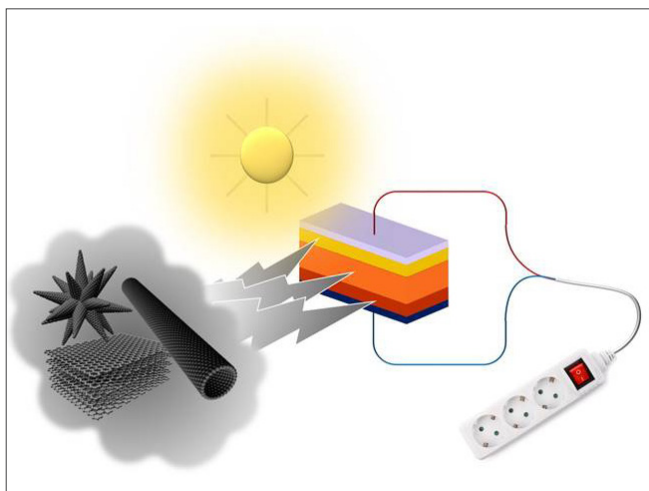




TERESA GATTI, ENZO MENNA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
UNIVERSITÀ DI PADOVA
TERESA.GATTI@UNIPD.IT
ENZO.MENNA@UNIPD.IT

L'UTILIZZO DELLE NANOSTRUTTURE DI CARBONIO NEL FOTOVOLTAICO IBRIDO DI TERZA GENERAZIONE

Con questo articolo ci proponiamo di fornire una visione generale dei molti vantaggi risultanti dall'utilizzo di nanostrutture di carbonio in dispositivi fotovoltaici ibridi di ultima generazione (celle solari a colorante e a perovskite). Questi nanomateriali offrono interessanti prospettive per migliorare la stabilità e la scalabilità e per abbassare i costi di produzione di queste tecnologie, accelerandone l'ingresso nel mercato.



La richiesta di dispositivi fotovoltaici efficienti e stabili cresce insieme alla necessità di abbassarne i costi di produzione. Celle solari in silicio mono-cristallino sono disponibili oggi sul mercato con efficienze di conversione (power conversion efficiency - PCE) in alcuni casi superiori al 23% e durata media di 25 anni, come generalmente garantito dai produttori. Nonostante ciò, la ricerca di nuovi processi produttivi, più economici ed a più alto rendimento, continua incessantemente [1].

Prospettive innovative sono state aperte dall'emergere del fotovoltaico organico (organic photovoltaics - OPV) all'inizio del nuovo millennio, grazie all'ideazione

dell'architettura cosiddetta a "bulk heterojunction", in cui un polimero semiconduttore avente la funzione di assorbire la luce e foto-ossidarsi ed un derivato fullerico in grado di accettare gli elettroni foto-prodotti sono combinati in un composito costituente lo strato foto-attivo. Da questo tipo di celle solari è stato possibile ottenere PCE massime intorno al 13% e tempi di vita superiori alle 5.000 ore su dispositivi non incapsulati [2]. Nello stesso tempo, la combinazione di materiali organici e inorganici, ha consentito lo sviluppo di strutture alternative, definite da ora in poi come fotovoltaico ibrido (hybrid photovoltaics - HPV) [3]. Le tecnologie OPV e HPV fanno parte del fotovoltaico cosiddetto di terza generazione.

Nel contesto dell'HPV possiamo distinguere due soluzioni che richiamano un maggiore interesse da parte della comunità scientifica, in quanto potenzialmente in grado di combinare buone/alte PCE a costi di produzione contenuti, essendo costituite da materiali largamente disponibili. Esse sono, rispettivamente, le celle solari a colorante (dye sensitized solar cells - DSSC), dette anche di Grätzel [4] dal nome dell'inventore, Michael Grätzel dell'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, e le celle solari a perovskite (perovskite solar cells - PSC). Questi dispositivi sono basati su una specie principale, in grado di assorbire la luce e generare eccitoni che si dissociano in cariche elettriche libere (buche ed elettroni), che, nel caso delle DSSC,



è costituita da un colorante (inizialmente per lo più complessi di rutenio, sostituiti oggi da coloranti “metal-free”, meno stabili ed efficienti, ma meno tossici e costosi), mentre nelle PSC è un materiale ibrido (organico-inorganico) policristallino. Le PSC sono emerse all’attenzione della comunità scientifica solo recentemente (2009 [5]) e in pochi anni hanno assunto un ruolo chiave nel fotovoltaico di terza generazione, con molti nuovi lavori scientifici prodotti ogni giorno in tutto il mondo e PCE quasi prossime al silicio (record attuale certificato al 22,1%). Le perovskiti usate nelle prime PSC erano prodotte mescolando ioduro di piombo e ioduro di metilammonio (per ottenere $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$); sono evolute poi in analoghi alogenuri misti di piombo contenenti la formamidina protonata, insieme al metilammonio, come secondo catione, in grado di innalzare ulteriormente la PCE dei dispositivi solari e oggi sono per lo più interamente inorganiche (alogenuri di piombo e cesio), intrinsecamente più stabili. Al tempo stesso si sta cercando (con grandi sforzi, benché ad oggi i risultati siano ancora poco promettenti) di sostituire il piombo con altri metalli, quali lo stagno bivalente e combinazioni di cationi monovalenti e trivalenti (al momento solo indio-bismuto e indio-antimonio) [6].

Il materiale assorbitore di luce costituisce lo strato attivo di questi dispositivi, affiancato da altri strati ancillari, in grado di raccogliere le cariche positive e negative foto-generate e di condurle ai rispettivi elettrodi collettori, per dar luogo ad una corrente elettrica. Questi strati sono costituiti da materiali in grado di trasportare buche (hole transporting materials - HTM) e materiali in grado di trasportare elettroni (normalmente si usa la terminologia “electron transporting layers” - ETL). Il ruolo di questi materiali è spesso fondamentale nel determinare la performance finale dei dispositivi ed è soprattutto in questi strati che giocano un ruolo determinante le nanostrutture di carbonio (carbon nanostructures - CNS). Tra queste, ci riferiamo in particolare ai fullereni (C_{60} e C_{70}), che hanno avuto un’importanza chiave già nello sviluppo dell’OPV, i nanotubi di carbonio a parete singola e multipla (single/multi walled carbon nanotubes - SWCNT/MWCNT), i materiali di tipo grafenico (graphene-based materials - GBM) ed i nanoconi di carbonio (carbon nanohorns - CNH). Per maggiori dettagli sulle strut-

ture e proprietà delle CNS rimandiamo ad un nostro precedente articolo apparso su questo stesso giornale nel 2017 [7]. Qui ci preme solo brevemente ricordare che questi nanomateriali sono di considerevole interesse a causa delle loro elevate conducibilità elettriche e termiche, della loro resistenza meccanica e dell’alto rapporto superficie/volume che li caratterizza. Allo stesso tempo però, a causa delle forti interazioni di tipo van der Waals tra nuvole elettroniche π , le CNS hanno una forte tendenza ad auto-aggregare, riducendo così l’area totale potenzialmente esposta all’interazione con altri materiali e/o mezzi e inficiando parzialmente le proprietà caratteristiche della singola unità isolata. L’auto-aggregazione è senza dubbio un ostacolo quando si vuole procedere con la deposizione di questi nanomateriali da soluzione o si vogliono mescolare con polimeri e altre specie per ottenere compositi. Per questo, spesso si ricorre alla funzionalizzazione organica delle CNS, che può essere covalente o non-covalente, a seconda delle esigenze. Per il caso specifico (ma non per questo poco rilevante a livello applicativo) dell’utilizzo della funzionalizzazione per la preparazione di compositi polimerici contenenti CNS, rimandiamo il lettore ad una nostra review apparsa nel 2016 su *EurJOC* [8]. Allo stesso tempo, la funzionalizzazione può anche avere lo scopo di conferire alle CNS nuove proprietà o funzioni: per questo è stato coniato il termine “functional nanocarbon hybrids” da Eder e collaboratori, per indicare quelle specie costituite da CNS sulla cui superficie è stato ancorato uno strato sottile di un altro materiale o composto con funzioni attive [9]. Le proprietà delle CNS suscitano indubbiamente interesse per l’impiego in applicazioni HPV. Per esempio, CNT e GBM sono stati spesso considerati valide soluzioni per sostituire componenti di elettrodi a base di metalli o di ossidi metallici. Essi possono essere prodotti infatti in forma di film sottili, trasparenti e flessibili, il che potrebbe consentire di ridurre i costi di produzione e di ottenere dispositivi più leggeri e adattabili a diverse superfici (di enorme interesse soprattutto nell’ambito dei dispositivi elettronici indossabili o dei sensori). La letteratura sull’uso di CNS per la sostituzione di altri materiali comunemente utilizzati come elettrodi è estremamente vasta e non verrà trattata in questo articolo.

D'altro canto, grande attenzione è rivolta anche all'incorporazione delle CNS all'interno degli strati ancillari dei dispositivi, quali HTM ed ETL. In questo contesto, l'effetto positivo delle CNS può essere svolto sia a livello di interfacce sia all'interno degli strati HTM/ETL. La loro presenza può migliorare la conducibilità elettrica, consentendo un migliore trasporto delle cariche foto-generate verso il circuito esterno, oppure può consentire una più efficiente estrazione delle cariche all'interfaccia tra lo strato foto-attivo e l'HTM o ETL (entrambi i fenomeni possono coesistere, migliorando le prestazioni generali del dispositivo). Inoltre, la presenza delle CNS può significativamente aumentare la stabilità dei dispositivi all'azione degli agenti atmosferici.

Un esempio dei vantaggi offerti dall'implementazione di CNS in un HTM usato per le PSC è riportato in un nostro lavoro del 2016, nell'ambito di una proficua collaborazione con il gruppo di ricerca guidato da Aldo Di Carlo presso il "Center for Hybrid and Organic Solar Energy" dell'Università di Roma Tor Vergata e con Francesco Bonaccorso e collaboratori presso i "Graphene Labs" dell'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) a Genova [10]. In quell'occasione abbiamo voluto studiare l'effetto dell'incorporazione di SWCNT di tipo HiPco e di ossido di grafene ridotto (reduced graphene oxide - RGO) all'interno di un polimero semiconduttore comunemente utilizzato come HTM, il poli(3-esiltiofene) [poly(3-hexylthiophene) - P3HT].

Per garantire una dispersione omogenea delle CNS all'interno della matrice di P3HT e minimizzare la formazione di aggregati, abbiamo adottato una doppia strategia, basata sulla funzionalizzazione covalente delle CNS con gruppi *p*-metossifenilici (per ottenere i derivati SWCNT-PhOMe e RGO-PhOMe) e sulla successiva sedimentazione e separazione degli aggregati residui nelle soluzioni miste di polimero e CNS. La Fig. 1 riassume il processo di preparazione dei due HTM compositi SWCNT-PhOMe/P3HT e RGO-PhOMe/P3HT.

Da queste miscele primarie abbiamo poi ottenuto, mediante diluizione con la soluzione madre di solo P3HT, compositi con diverse percentuali di CNS in peso rispetto al polimero, in un intervallo compreso tra 1 e 3% per SWCNT, e tra 1 e 4% per RGO (caratterizzato da una maggiore disperdibilità). Questo ci ha permesso di determinare le composizioni ottimali di tali HTM compositi per il funzionamento delle PSC. In particolare abbiamo osservato che, nel caso dei SWCNT, la percentuale migliore non è quella più alta (3%) ma quella intermedia (2%). Questo è verosimilmente dovuto al fatto che i CNT, come è noto, possono generare corto-circuiti locali (e, di conseguenza, indesiderate ricombinazioni di carica), se usati in quantità superiori ad una data soglia. Tale soglia varia in funzione delle condizioni che si verificano caso per caso. Al contrario, per i compositi RGO/P3HT i risultati migliori si sono avuti con la concentrazione

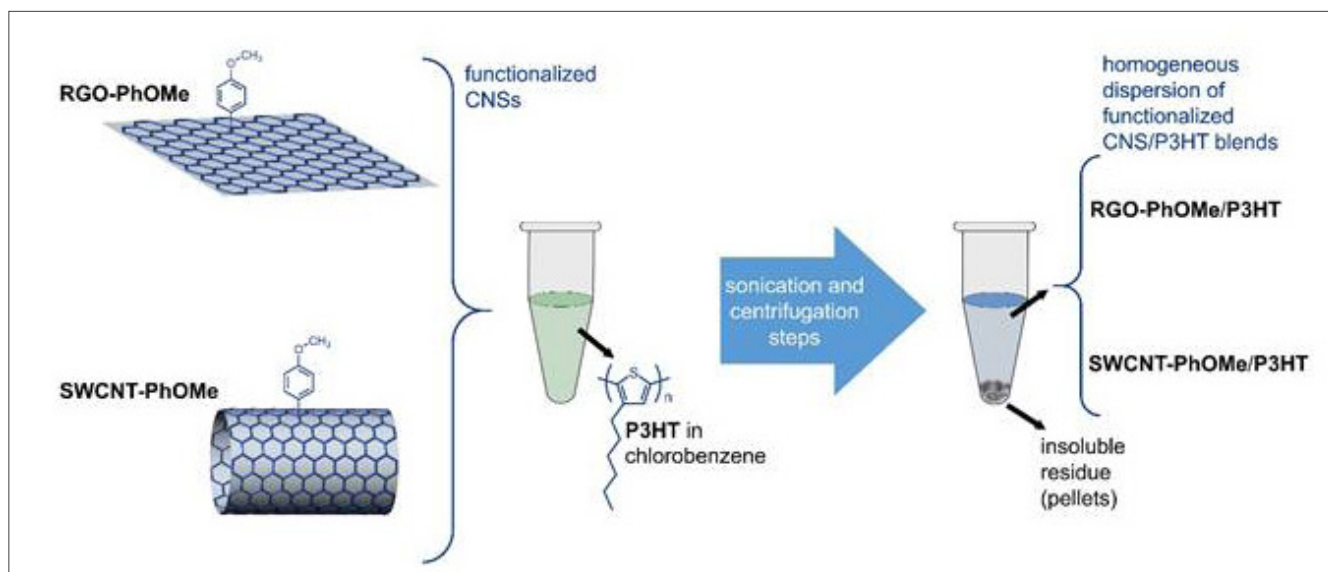


Fig. 1 - Preparazione di HTM compositi per PSC a base di CNS funzionalizzate e P3HT (adattato del rif. [10] con il permesso di John Wiley and Sons)

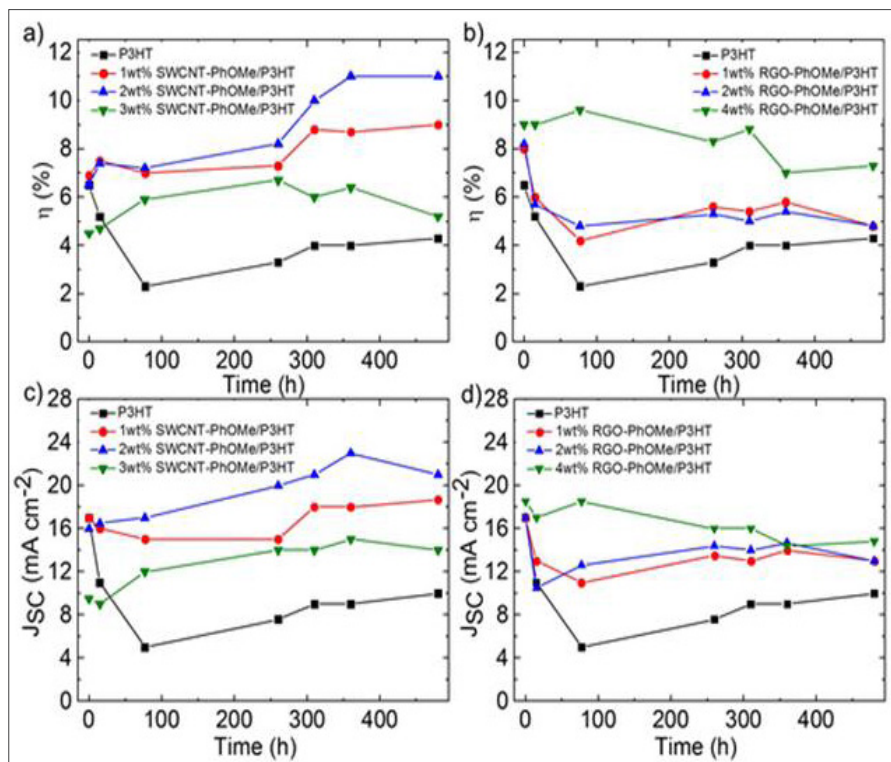


Fig. 2 - Test di durata effettuati su PSC contenenti HTM composti CNS/P3HT (adattato dal rif. [10] con il permesso di John Wiley and Sons)

di CNS più alta (4%). La Fig. 2 riporta i test di durata effettuati sui dispositivi contenenti i diversi HTM su un intervallo di tempo pari a 480 ore.

Come si nota, le PCE (definita dal simbolo η in questo caso), è in generale maggiore nel caso dei composti CNS/P3HT rispetto al solo P3HT, con un andamento quasi costante nel tempo per il dispositivo contenente il 4% di RGO e persino crescente nel caso del dispositivo contenente il 2% di SWCNT. Per quest'ultimo HTM, un test di durata spinto oltre i 4 mesi ha addirittura dimostrato che è possibile mantenere una PCE residua intorno al 9%, risultato che appare estremamente promettente per una futura commercializzazione delle PSC. Come si nota dai grafici c) e d) in Fig. 2, la PCE ha un andamento simile alla corrente estratta dai dispositivi (J_{sc} = short-circuit current), dimostrando come l'azione benefica esercitata dalle CNS sia legata alla loro capacità di favorire il trasporto delle cariche elettriche.

L'interesse per HTM composti a base di P3HT è in particolare alimentato dalla possibilità di utilizzarli come valida alternativa a quello che oggi è quasi considerato il benchmark degli HTM, una molecola molto

costosa (intorno ai 300 €/g) chiamata Spiro-OMeTAD [per esteso, 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-metossifenilammino)-9,9'-spirobifluorene]. Le celle a base di Spiro-OMeTAD manifestano inoltre problemi di instabilità e scarsa riproducibilità, anche a causa del processo di drogaggio (solitamente con *tert*-butilpiridina e un sale di litio) necessario per favorire il trasporto di buche. In questo contesto abbiamo recentemente dimostrato, in collaborazione con il "Center for Nano Science and Technology" dell'IIT a Milano (gruppo di ricerca di Annamaria Petrozza) e con il "Zernike Institute of Advanced Materials" della Rijksuniversiteit di Groningen (gruppo di ricerca di Maria Antonietta Loi), come l'utilizzo di un HTM composito a base di P3HT contenente un RGO opportunamente funzionalizzato,

sia in grado di fornire dispositivi con performance altamente riproducibili, in netto contrasto con quelli ottenuti utilizzando Spiro-OMeTAD [11]. La potenzialità di questo particolare HTM di tipo P3HT/RGO per un futuro utilizzo in dispositivi ad area maggiore (quindi prossimi alla scala industriale) è emerso dallo screening di una serie di HTM analoghi, in cui è stato variato il tipo di funzionalizzazione organica apportata all'RGO con lo scopo di migliorarne le interazioni intermolecolari con P3HT. Specificatamente, il composito in questione contiene un tipo di RGO recante sostituenti 4-(esilossi)fenilici (RGO-PhOHex), che ne consentono un'ottimale dispersione nella matrice polimerica (verosimilmente tramite interazioni idrofobiche con le analoghe catene esiliche sul P3HT), guidando allo stesso tempo la formazione di film altamente omogenei, tramite i quali ha luogo una più efficiente estrazione di carica dallo strato di perovskite sottostante. L'aspetto morfologico dell'HTM è qui realmente la chiave per interpretare i risultati ottenuti dai test elettrici sulle PSC, come si evince dal confronto con un derivato di RGO con sostituenti 4-[(2-2'-biftiofene)-5-il]fenilici (RGO-PhBiTh), in presenza del

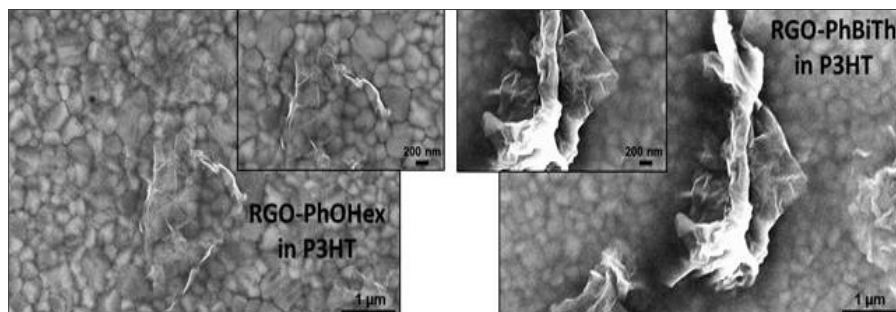


Fig. 3 - Analisi morfologica tramite microscopia elettronica a scansione degli HTM composti a base di P3HT contenenti foglietti di RGO funzionalizzati con sostituenti 4-(esilossi) fenilici (immagine a sinistra con ingrandimento) e sostituenti 4-[(2-2'-bitiofene)-5-il]fenilici (immagine a destra). Sullo sfondo si nota la tipica struttura granulare della perovskite (immagini adattate dal rif. [11] con il permesso di John Wiley and Sons)

quale la PCE delle celle peggiora, soprattutto a causa di un abbassamento della J_{SC} . Infatti, da immagini SEM raccolte dall'alto sui due tipi di HTM composti depositati sullo strato di perovskite (Fig. 3) è possibile notare che i singoli foglietti di RGO-PhOHex si dispongono piatti all'interno del film sottile di P3HT, mentre RGO-PhBiTh è costituito da foglietti "accartocciati" su se stessi, che fuoriescono marcatamente dallo strato di polimero. Il notevole corrugamento di RGO-PhBiTh è attribuibile alla formazione di interazioni π intramolecolari tra residui bifenilici e zone della superficie di RGO dove la funzionalizzazione è meno densa. La presenza di questi oggetti di dimensioni nano/micrometriche, verosimilmente caratterizzati da una buona conducibilità elettrica, dà origine a cortocircuiti locali e ricombinazioni di carica a livello dell'interfaccia HTM/perovskite, che causano nel complesso una diminuzione della corrente totale estratta dai dispositivi. Di recente abbiamo avuto modo di verificare le potenzialità dei GBM nel migliorare anche la stabilità delle DSSC, oltre che delle PSC. In particolare, ci siamo concentrati su un loro possibile utilizzo in sinergia con i coloranti generalmente impiegati come foto-sensibilizzatori per i fotoanodi a base di biossido di titanio delle DSSC. In collaborazione con il gruppo di ricerca di Alessandro Abbotto dell'Università di Milano Bicocca, abbiamo progettato la sin-

tesi di un nuovo materiale ibrido a base di RGO e di un colorante organico appartenente alla nuova generazione di coloranti "metal-free" già menzionata [12]. Nei derivati sintetizzati (Fig. 4, RGO-TPA-Th-H) le molecole organiche sono legate covalentemente alla superficie di RGO e presentano funzionalità carbossiliche libere di tipo ciano-acetico, per l'ancoraggio alla superficie delle nanoparticelle di biossido di titanio.

La struttura del colorante, del tipo "push-pull" o "donor- π -acceptor", è costituita da un componente donatore di elettroni (la parte triarilamminica), un ponte π (il tiofene centrale) ed un componente accettore di elettroni (la funzionalità ciano-acetica). Questi coloranti sono estremamente versatili e, tramite opportune modifiche della struttura molecolare, è possibile modularne lo spettro di assorbimento e la solubilità. In questo lavoro abbiamo voluto usare una struttura semplice come modello iniziale, ma le prospettive aperte da questa prima dimostrazione d'utilizzo sono molteplici. Test di confronto effettuati su DSSC modello hanno infatti evidenziato che il composto grafene-colorante organico si ancora al fotoanodo di biossido di titanio molto più stabilmente rispetto al colorante libero TPA-Th-H (Fig. 4), mentre le prestazioni fotovoltaiche sono pressoché comparabili [12, 13].

La stabilità di ancoraggio è emersa quando si è tentato di desorbire il foto-sensibilizzatore ibrido dal fotoanodo di biossido di titanio per una determinazione quantitativa: mentre per il colorante modello è sufficiente l'azione di un opportuno solvente organico a caldo, per il composto colorante-RGO non è stato possibile ottenere il totale desorbimento nemmeno mantenendo il fotoanodo in una miscela di idrossido di sodio 1 M in dimetilformamide a

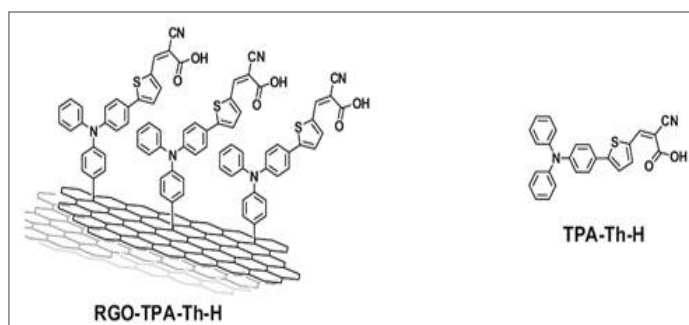


Fig. 4 - Rappresentazione schematica della struttura dei nuovi foto-sensibilizzatori composti a base di RGO e coloranti organici "metal-free" per DSSC (a sinistra) e del colorante standard di riferimento (a destra) (immagine adattata dal rif. [12] con il permesso di Elsevier)

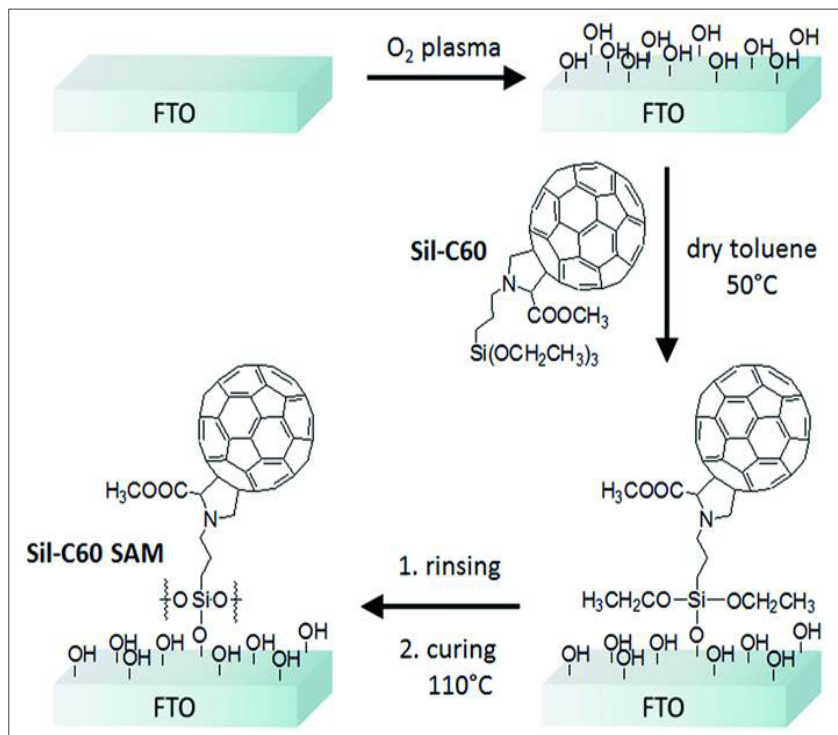


Fig. 5 - Processo di fabbricazione del mono-strato fullerenico (SilC60-SAM) su FTO, che prevede l'attivazione con plasma a ossigeno della superficie dell'elettrodo trasparente, seguita da reazione con la componente trietossilano del derivato fullerenico e da un successivo step di "curing" termico (immagine riprodotta dal rif. [15] con il permesso della Royal Society of Chemistry)

caldo per 7 giorni. L'interesse per questi materiali ibridi molto stabili in ambienti idrolitici è perciò considerevole, soprattutto se si pensa ad applicazioni quali la scissione fotocatalitica dell'acqua per produrre idrogeno, ed è proprio in questa direzione che ci stiamo muovendo adesso, portando avanti la collaborazione con il gruppo di Alessandro Abbotto.

Tornando alle PSC, ci siamo anche concentrati sullo sviluppo di nuovi ETL basati su CNS, come alternativa al biossido di titanio tradizionalmente usato. Quest'ultimo materiale presenta alcuni svantaggi legati alla sua preparazione (che richiede un passaggio di sintesi a temperature sopra i $500^\circ C$ ed è perciò poco conveniente dal punto di vista industriale) ed alla sua stabilità all'esposizione prolungata a radiazione UV. In questo progetto ci sono venuti in soccorso i fullereni: queste molecole infatti, dopo una lunga ed onorata "carriera" come accettori di elettroni per OPV (oggi giorno insidiata dalla crescente attenzione rivolta ai cosiddetti accettori "non-fullerenici"), stanno ultimamente assumendo un ruolo chiave anche nelle PSC. A questo proposito, per chi fosse interessa-

to ad approfondire il tema dell'avvento dei fullereni nelle PSC, suggeriamo la lettura di una nostra recente review [14]. Qui sottolineiamo solo l'ineguagliata (almeno per il momento) abilità dei fullereni nel ridurre l'isteresi elettrica in questi dispositivi, apparentemente dovuta alla capacità di bloccare la migrazione ionica agendo a livello dei difetti presenti sulla superficie dei cristalli di perovskite, insieme all'efficienza nell'estrarre e trasportare gli elettroni foto-generati, pari ad altri ETL di uso comune.

Le potenzialità dei fullereni come ETL nelle PSC si scontrano tuttavia con alcune problematiche di applicazione nel caso dei dispositivi ad architettura cosiddetta "diretta", in cui l'ETL è posto sotto lo strato di perovskite e sopra l'elettrodo trasparente. Questa architettura è di fatto quella che garantisce le migliori performance (rispetto all'alternativa, detta "inversa"), però richiede che lo strato di perovskite ven-

ga processato da soluzione direttamente sull'ETL. Per questo, uno strato ETL formato da semplice C_{60} o dalla sua alternativa più solubile, il PCBM (l'estere metilico dell'acido fenil- C_{61} -butirrico), presenta problemi di compatibilità con i solventi da cui viene successivamente depositata la perovskite, in quanto questi possono dissolvere parzialmente gli strati sottostanti. Per questa ragione è necessario individuare strategie che garantiscono la formazione di strati fullerenici stabili all'azione dei solventi. Una possibile soluzione è quella di ricorrere a derivati del C_{60} che siano facilmente processabili (quindi di per sé solubili in solventi organici basso-medio bollenti), ma che possano essere successivamente convertiti in un materiale insolubile, ad esempio mediante trattamento termico o chimico, o irraggiamento con luce di opportuna frequenza. L'approccio "cross-linking", per esempio, è stato largamente utilizzato [14]. Noi abbiamo proposto una strategia leggermente diversa, che prevede l'utilizzo di un derivato fullerenico dotato di una funzionalità trietossilano, in grado di reagire con superfici di tipo vetroso, formando mono-strati. Con questo de-

rivato abbiamo quindi funzionalizzato direttamente l'elettrodo trasparente conduttivo, a base di ossido di stagno drogato con fluoro (fluorine-doped tin oxide, FTO), ottenendo un mono-strato fullerenico spesso circa 1,5 nm [15]. Abbiamo dimostrato che si tratta effettivamente di un mono-strato combinando misure di impedenza a calcoli DFT, come è riportato in Fig. 5. Abbiamo quindi utilizzato questo mono-strato come ETL, depositandovi sopra la perovskite e completando il dispositivo con un HTM e un elettrodo d'oro. I dati statistici ottenuti su un consistente numero di dispositivi hanno rivelato come questo singolo strato di molecole fullereniche sia in grado di fornire PCE migliori rispetto ad un ETL spesso 20 nm di C₆₀ pristino o ad uno strato di biossido di titanio compatto di circa 100 nm. Allo stesso tempo, l'isteresi elettrica è quasi completamente annullata e la resistenza all'esposizione a radiazione UV ottima (rispetto al biossido di titanio). L'approccio da noi proposto presenta il vantaggio di utilizzare una quantità minima di materiale che, sebbene richieda una sintesi in due passaggi, evita trattamenti a temperature estremamente elevate e viene depositato con una procedura alquanto semplice ed adattabile su larga scala. Tutto questo lo rende estremamente appetibile dal punto di vista industriale.

Conclusioni

Con questo articolo ci siamo proposti di fornire una panoramica sulle molte opportunità offerte dall'utilizzo di CNS in dispositivi fotovoltaici ibridi di ultima generazione, per migliorarne non solo le prestazioni assolute, ma anche, e soprattutto, la scalabilità e la stabilità, e inoltre per ridurre i costi di produzione, soppiantando componenti molto costosi, a base di metalli rari. Abbiamo tratto esempi concreti dai nostri personali contributi a questo settore di ricerca, in cui abbiamo esplorato più di una problematica dell'HPV e agito sui diversi componenti dei dispositivi. Come è evidente, ci siamo largamente affidati alla funzionalizzazione chimica delle CNS come strumento chiave per migliorarne la processabilità e per conferire loro proprietà aggiuntive ottimizzate per le specifiche applicazioni. Crediamo che la trasformazione chimica di questi materiali sia un requisito essenziale per consentirne un rapido ingresso nel mercato dell'optoelettronica a basso costo, con un ruolo di primo piano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Per approfondimenti in merito consigliamo di visitare il sito web del National Renewable Energy Laboratory (NREL) americano, un'autorità in tema di energie rinnovabili: <https://www.nrel.gov/pv>
- [2] C.J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, **83**, 273.
- [3] P. Müller-Buschbaum *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1700248.
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991, **353**, 737.
- [5] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6050.
- [6] A. Abate, *Joule*, 2017, **1**, 659.
- [7] T. Gatti *et al.*, *La Chimica e l'Industria Online*, 2017, **99**(3), 28.
- [8] T. Gatti *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, 1071.
- [9] C.J. Shearer, A. Cherevan, D. Eder, *Adv. Mater.*, 2014, **26**(15), 2295.
- [10] T. Gatti *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 7443.
- [11] T. Gatti *et al.*, *Solar RLL*, 2018, **2**, 1800013.
- [12] T. Gatti *et al.*, *Carbon*, 2017, **115**, 746.
- [13] P. Guarracino *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 27716.
- [14] T. Gatti *et al.*, *Nano Energy*, 2017, **41**, 84.
- [15] P. Topolovsek *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 11882.

Use of Carbon Nanostructures in Third-Generation Hybrid Photovoltaics

The scope of this article is to provide the reader with a general view of the advantages resulting from the use of carbon nanostructures in last-generation hybrid photovoltaic devices (dye-sensitized and perovskite solar cells). These nanomaterials offer indeed interesting perspectives to improve long-term stability, to ensure implementation on large areas and to lower production costs of these technologies, allowing their next commercialization.

