

Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2016-1159

Număr contract: 129PED/2017

Finanțare: Bugetul de stat

Denumirea Programului: Programul 2 - Creșterea competitivității economiei românești prin cercetare, dezvoltare și inovare, Subprogramul 2.1. Competitivitate prin cercetare, dezvoltare și inovare

Tipul proiectului: Proiect experimental demonstrativ (PED)

Autoritatea Contractantă: Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI)

Contractor: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA BUCUREȘTI (INCDIE ICPE-CA)

Partener P1: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU MICROTEHNOLOGIE IMT BUCUREȘTI (IMT)

DENUMIRE CONTRACT:

„Celule solare de tip Grätzel cu structuri integrate de grafene 3D (DSSC-WIDGET)”

Etapa 1/2017: Obținerea și transferul structurilor de grafene 3D pentru aplicații în DSSC

COLECTIV DE ELABORARE ȘI REDACTARE

INCDIE ICPE-CA

Director proiect

Dr. ing. Cristina Banciu

Membrii echipei

Dr. ing. Adela Băra

Dr. ing. Elena Chițanu

Dr. Marius Lungulescu

Fiz. Virgil Marinescu

Dr. Delia Pătroi

Dr. Gabriela Sbârcea

Ing. Aristofan Teișanu

Dr. ing. Ioana Ion

Ing. fiz. Iulian Iordache

Tehn. Dorina Vlad

Tehn. Ana Vicol

Tehn. Marin Barbu

IMT

Responsabil proiect

Dr. Lucia Monica Veca

Membrii echipei

Dr. Radu Cristian Popa

Dr. Florin Năstase

Dr. Cristina Ionela Pachi

Dr. Titus Sandu

Dr. Marian Popescu

Dr. Iuliana Mihalache

Dr. Anca Ionela Istrate

Raluca Gavrilă

Dr. Comănescu Florin

Cosmin Romanițan

Ing. Carmen Margareta Iorga

Ing. Adrian Albu

Paznicu Marioara

1. Introducere

Acest proiect poate fi definit sintetic ca un efort multidisciplinar în vederea găsirii legăturilor științifice optime între producția de structuri grafenice 3D și aplicațiile sale în domenii de interes economic și ecologic major, cum ar fi recoltarea de energie. Cele mai recente cercetări referitoare la materialele pe bază de grafene 3D subliniază proprietățile lor deosebite ca materiale noi transparente și conductive [1], subliniind în același timp că exploatarea acestui potențial interesant necesită în mod cert mult mai multe eforturi pentru a produce rețele de grafene 3D, precum și ajustarea versatilă a proprietăților lor printr-o chimie adecvată a suprafeței. Prezentul proiect propune o investigație și o optimizare extinsă a sintezei structurilor 3D grafenice pentru aplicarea în celulele fotovoltaice.

2. Identificarea configurațiilor experimentale de creștere și transfer a grafenei 3D (Activitatea I.1 – ICPE-CA, IMT)

Grafena, un nanomaterial bidimensional cu grosimea unui singur strat atomic de carbon a fost apreciată pentru proprietățile fizice, chimice și electrice spectaculoase [2-5]. Un domeniu de interes special pentru utilizarea grafenelor este electrochimia [6], unde acestea au fost utilizate pe scară largă ca material de electrod în dispozitive de detecție și de energie, având performanțe electrochimice superioare comparativ cu metalele nobile și cu materiale de electrod pe bază de carbon, precum grafitul și nanotuburile de carbon [3, 4, 7].

Pentru proprietățile electrice, optice și mecanice remarcabile, grafena s-a dovedit a fi o componentă vitală a celulelor solare de tip Grätzel (DSSC) [8-10]. Ca fotoanod în DSSC, grafena a fost folosită pentru prima dată în 2008 ca electrod transparent pentru a înlocui straturile transparent conductive [11]. Prin adăugarea de grafene la polimerii conductivi, activitatea electrocatalitică a electrodului în DSSC poate fi sporită datorită suprafeței mari, conductivității electrice ridicate și a mobilității ridicate a purtătorilor de sarcină oferite de grafene [12, 13].

Unul dintre procedeele de obținere a grafenelor este depunerea chimică din fază de vapori (CVD). Procedul CVD pentru obținerea grafenelor implică introducerea hidrogenului și a metanului într-un cuptor încălzit la o temperatură de 1000°C. Căldura dezvoltată în cuptor și descompunerea metanului conduc la obținerea unui mono-strat sau multi-strat de grafenă pe un strat subțire de cupru sau de nichel. Pentru a forma rețeaua de grafene 3D prin procedul CVD este folosită o spumă de nichel în locul unui film subțire de nichel.

Obținerea rețelelor de grafene 3D este o tehnică eficientă pentru dezvoltarea unei noi clase de materiale pe bază de grafene foarte ușoare, cu conductivitate ridicată, cu rezistență mecanică, flexibilitate și elasticitate deosebite.

Principalul dezavantaj al utilizării grafenelor obținute prin metoda CVD este procesul de transfer de pe metal pe substratul țintă. Este important ca grafenele să-și mențină calitățile în timpul transferului, altfel materialul poate deveni nefezabil pentru aplicațiile practice [14].

Există câteva tehnici care pot fi folosite pentru a transfera grafenele obținute prin CVD, printre care transferul bazat pe stratul de suport polimeric, care de obicei este polimetil metacrilatul (PMMA) [14-17].

O altă tehnică de transfer a grafenelor este delaminarea electrochimică. Într-un proces de delaminare electrochimică tipic, stratul de PMMA este întâi depus pe proba de grafenă/Cu ca un strat suport.

Datorită faptului că structurile de grafene 3D acoperă în totalitate scheletul de nichel care este folosit ca șablon, în acest caz se va utiliza ca metodă de îndepărtare a nichelului prima metodă, și anume cea de corodare chimică cu HCl.

3. Sinteza structurii de grafene 3D pe catalizator metalic (Activitatea I.2 – ICPE-CA)

În vederea obținerii structurii de grafene 3D s-a utilizat ca șablon o spumă de nichel comercială produsă de Gelon LIB Group (fig. 1).

Structura de grafene 3D a fost obținută prin sinteză pe o spumă de nichel prin metoda de depunere chimică din fază de vapori (CVD), utilizând drept sursă de carbon metanul (CH_4), la o temperatură a tratamentului termic de 1000°C și la presiune atmosferică. Structurile de grafene obținute au copiat structura spumei de nichel rezultând niște rețele grafenice cu structură identică cu șablonul utilizat.

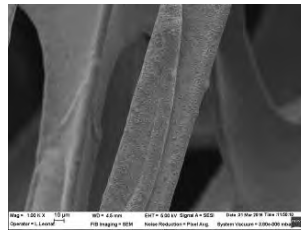
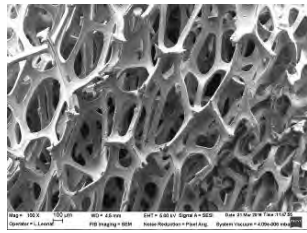


Fig. 1. Imaginea SEM a unei spume de nichel comerciale

4. Caracterizarea structurală și morfologică a structurii de grafenă 3D pe catalizator metalic (Activitatea I.3 – ICPE-CA)

4.1. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Caracterizarea morfologică a structurilor de grafene 3D depuse pe spuma de nichel s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj. În figurile de mai jos sunt prezentate micrografiile SEM pentru structurile de grafene 3D obținute pe spuma de nichel la diferiți timpi de depunere.

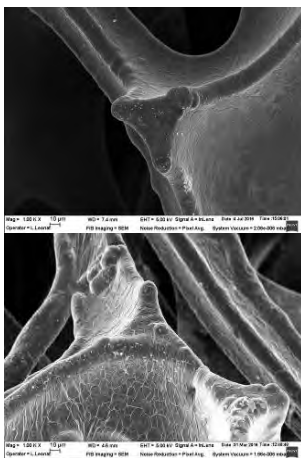


Fig. 2. Imaginile SEM ale structurilor de grafene obținute prin metoda CVD la un timp de depunere de 5 minute

Fig. 4. Imaginile SEM ale structurilor de grafene obținute prin metoda CVD la un timp de depunere de 30 minute

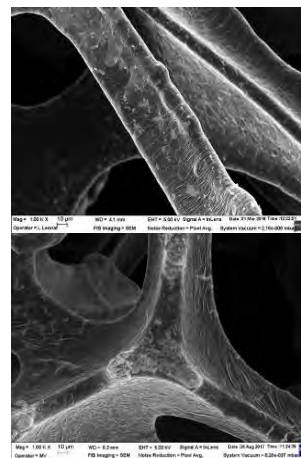


Fig. 3. Imaginile SEM ale structurilor de grafene obținute prin metoda CVD la un timp de depunere de 15 minute

Fig. 5. Imaginile SEM ale structurilor de grafene obținute prin metoda CVD la un timp de depunere de 60 minute

Structura specifică grafenelor poate fi observată la mărire ridicată. Imaginile SEM arată că straturile grafenice acoperă în totalitate spuma de nichel chiar la un timp de depunere de 5 minute.

4.2. Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD)

Caracterizarea prin difracție de raze X a structurilor de grafene crescute pe nichel s-a efectuat folosind un difractometru de raze X Bruker-AXS tip D8 ADVANCE. Difractogramele pentru probele analizate sunt prezentate în figura de mai jos.

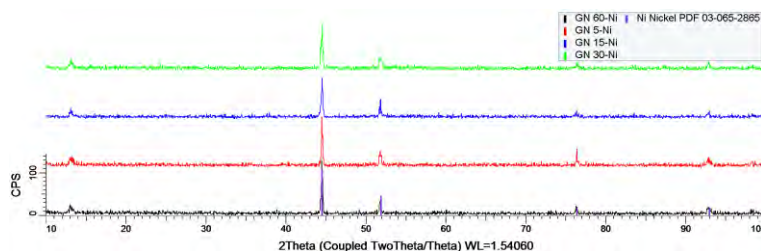


Fig. 6. Spectrele de difracție de raze X ale grafenelor depuse pe spuma nichel la timpi de 5, 15, 30 și 60 minute

Din spectrele de difracție de mai sus se constată faptul că picurile de difracție specifice grafenelor nu apar în acest caz datorită grosimii reduse a straturilor depuse, fiind prezente picurile de difracție specifice nichelului, conform fișei de difracție 03-065-2865.

4.3. Caracterizarea prin spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman este utilizată pentru caracterizarea grafenelor deoarece absența benzii interzise face ca toate lungimile de undă să fie rezonante, astfel încât spectrele Raman conțin informații despre structura atomică și proprietățile electronice. Spectrele Raman au fost înregistrate cu ajutorul unui Spectrometru Raman dispersiv. Pe fiecare eșantion au fost înregistrate spectre Raman în 5 puncte diferite și s-au calculat valori medii ale parametrilor. Rezultatele obținute sunt prezentate mai jos.

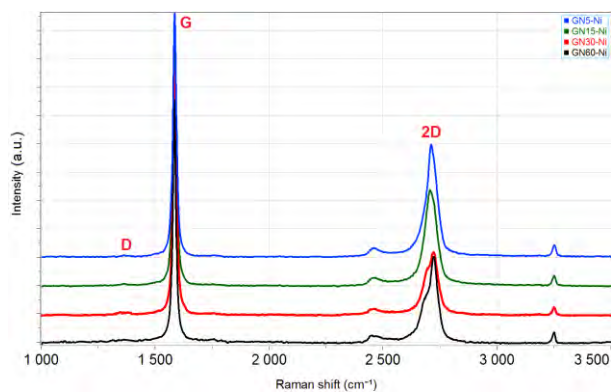


Fig. 7. Spectrele Raman ale grafenelor depuse pe spuma de nichel la timpi de depunere de 5, 15, 30 și 60 minute

5. Îndepărtarea catalizatorului metallic din structura de grafene 3D (Activitatea I.4 – ICPE-CA, IMT)

5.1. Îndepărtarea spumei de nichel cu acoperire suport din PMMA

Pentru obținerea structurii de grafene 3D este necesară îndepărtarea scheletului de nichel pe care s-a realizat creșterea acestora. Procesul de îndepărtarea nichelului presupune mai multe etape. O primă etapă presupune protejarea straturilor grafenice prin acoperire cu PMMA. În a doua etapă structura grafenică acoperită cu PMMA este introdusă într-o soluție de HCl. În ultima etapă se îndepărtează depunerea de PMMA prin imersarea în acetonă.

5.2. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectroscopie de raze X cu energie dispersivă (EDX)

Caracterizarea morfologică a structurilor de grafene 3D după îndepărtarea spumei de nichel s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj. În figurile de mai jos sunt prezentate micrografiile SEM pentru structurile de grafene 3D obținute la diferiți timpi de depunere după îndepărtarea spumei de nichel.

Structura specifică grafenelor poate fi observată la mărire ridicată. Imaginile SEM arată că straturile grafenice după îndepărtarea nichelului prezintă rupturi și fisuri.



Fig. 8. Imaginea SEM ale structurilor de grafene obținute după îndepărtarea spumei de nichel la un timp de depunere de 60 minute

5.3. Caracterizarea prin difracție de raze X (XRD)

Caracterizarea prin difracție de raze X a structurilor de grafene crescute pe nichel s-a efectuat folosind un difractometru de raze X Bruker-AXS tip D8 ADVANCE.

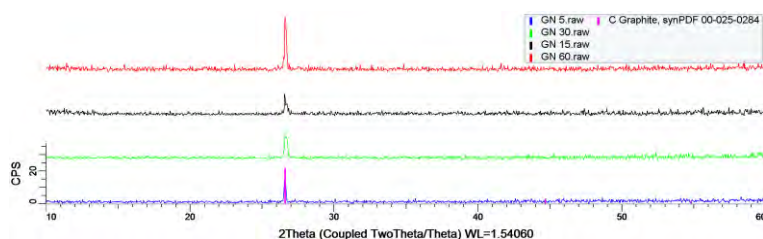


Fig. 9. Spectrele de difracție de raze X ale grafenelor după îndepărtarea spumei de nichel la timpi de depunere de 5, 15, 30 și 60 minute

Din spectrele de difracție de raze X se constată absența picurilor caracteristice nichelului, ceea ce confirmă faptul că nichelul a fost îndepărtat din structura de grafene 3D. De asemenea, se remarcă apariția picurilor de difracție la un unghi $2\theta = 26,5^\circ$, acest pic fiind caracteristic grafitului.

5.4. Caracterizarea prin spectroscopie Raman

Spectrele Raman au fost înregistrate cu ajutorul unui Spectrometru Raman dispersiv. Pe fiecare eșantion au fost înregistrate spectre Raman în 5 puncte diferite.

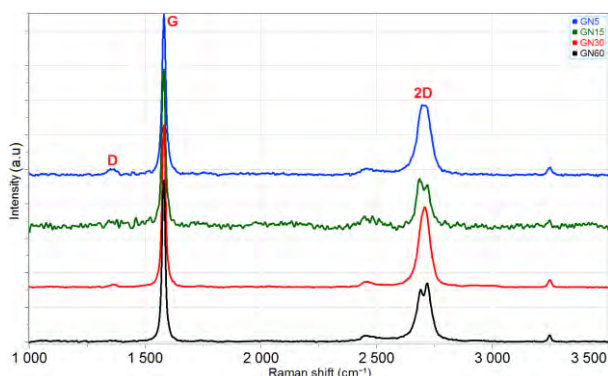


Fig. 10. Spectrele Raman ale grafenelor după îndepărtarea spumei de nichel la timpi de depunere de 5, 15, 30 și 60 minute

5.5. Îndepărtarea spumei de nichel fără acoperire suport din PMMA și caracterizarea structurilor obținute

Îndepărtarea suportului metallic de nichel s-a realizat în soluție de HNO_3 și HCl , fără a se folosi stratul suport de PMMA, evitându-se astfel contaminarea. Grosimea, fermitatea pereților structurii grafenice a fost suficientă astfel încât să își păstreze integritatea și după îndepărtarea suportului metallic de nichel.

Spectrele Raman indică păstrarea unei calități structurale grafenice foarte bune după ambele tipuri de procese de corodare.

6. Funcționalizarea structurii de grafene 3D (Activitatea I.5 – ICPE-CA, IMT)

6.1. Funcționalizarea structurii de grafene 3D cu oxid de zinc prin metoda hidrotermală

În această etapă au fost obținute structuri hibride oxid de zinc (ZnO)/grafene 3D prin creșterea hidrotermală a nanoparticulelor de ZnO pe un substrat 3D grafenic. A fost studiată influența parametrilor procesului hidrotermal (temperatura și timpul) asupra proprietăților structurale și morfologice ale acestor structurilor hibride 3D.

6.2. Funcționalizarea structurii de grafene 3D cu oxid de zinc prin metoda de depunere de straturi atomice (ALD)

Pentru a obține o nucleere efectivă este nevoie de prezența speciilor reactive pe suprafața grafenei care să reacționeze cu precursorul organometalic. Așa cum s-a observat în spectrele Raman structurile de grafenă crescute pe nichel prezintă o densitate redusă a defectelor, ceea ce face suprafața grafenei practic inertă la procesul de nucleere a zincului. De aceea, pentru a crea centrii de nucleere în planul bazal al grafenei, s-au utilizat tratamente de oxidare ale suprafeței.

7. Caracterizarea structurală și morfologică a structurii de grafene 3D funcționalizate (Activitatea I.6 – ICPE-CA, IMT)

7.1. Caracterizarea prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Caracterizarea morfologică a structurilor de grafene 3D depuse pe spuma de nichel s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj. În figurile de mai jos sunt prezentate micrografiile SEM pentru nanofirele de ZnO crescute prin metoda hidrotermală pe substratul de grafene 3D.

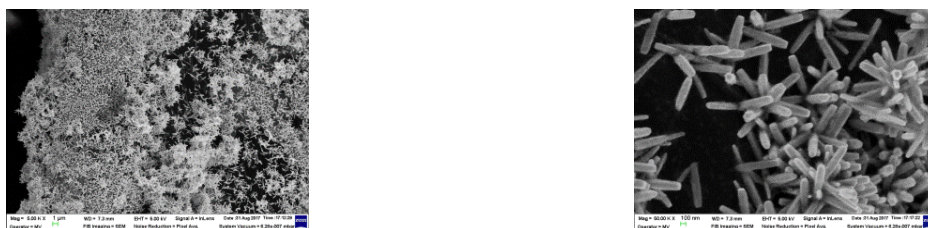


Fig. 27. Imaginile SEM ale nanofirelor de ZnO obținute hidrotermal pe grafene 3D

7.2. Caracterizarea structurilor funcționalizate prin metoda ALD

Structurile funcționalizate prin metoda ALD au fost caracterizate EDX, spectroscopie de raze X și Raman.

8. Diseminarea rezultatelor (Activitatea I.7 – ICPE-CA, IMT)

Rezultatele cercetărilor au fost diseminate prin participarea la mai multe conferințe:

- în perioada 4 - 7 septembrie 2017 la Goteborg, Suedia la conferința "*28th International Conference on Diamond and Carbon Materials*" cu lucrarea „*The influence of processing conditions on the structure and properties of 3D graphene*”, autori Cristina Banciu, Adela Băra, Marius Lungulescu, Virgil Marinescu, Aristofan Teișanu;
- în perioada 4 - 7 septembrie 2017 la Goteborg, Suedia la conferința "*28th International Conference on Diamond and Carbon Materials*" cu lucrarea „*Macroporous hybrids of ZnO and 3D graphene: a new material for electrode technologies*” autori: L.M. Veca, F. Năstase, C. Banciu, C. Pachiu, R. Popa, T. Sandu, C. Romanițan, A. Dinescu;
- în perioada 6 - 9 septembrie 2017 la Poiana Brașov la conferința "*20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE)*" cu lucrarea "*Hydrothermal Synthesis and Characterization of Hybrid ZnO/3D Graphene Structures*", autori Elena Chițanu, Cristina Banciu, Gabriela Sbârcea, Virgil Marinescu, Adela Băra;
- în perioada 17 - 20 septembrie 2017 la Cluj Napoca la conferința "*5th International CONFERENCE ON POWDER METALLURGY AND ADVANCED MATERIALS RoPM-AM2017*" cu lucrarea „*Three-Dimensional Graphene Structures Preparation and Characterization*“, autori Cristina Banciu, Adela Băra, Marius Lungulescu, Virgil Marinescu, Elena Chițanu, Gabriela Sbârcea;
- în perioada 25 noiembrie – 2 decembrie 2017, la Boston, USA, conferința "*2017 MRS Fall Meeting and Exhibit*" cu lucrarea invitată "*Carbon Quantum Dots Contribution to Optoelectronic Devices*" autor L.M. Veca.

A fost publicat articolul "*3D graphene network investigation by Raman spectroscopy*", autori C. Banciu, M. Lungulescu, A. Băra, L. Leonat, A. Teișanu în "*OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS*", Vol. 11, No. 5-6, May-June 2017, p. 368–372.

9. CONCLUZII

Au fost realizate următoarele activități:

- A fost realizat un studiu documentar privind identificarea configurațiilor experimentale de creștere și transfer a grafenei 3D;
- S-au realizat structuri de grafene 3D crescute pe catalizator spumă de nichel prin metoda CVD la timpi de depunere diferiți (5, 15, 30 și 60 minute);
- S-a realizat caracterizarea morfo-structurală și funcțională a acestora prin microscopie electronică de baleiaj, spectroscopie Raman și difracție de raze X, analize care au confirmat prezența straturilor grafenice pe suprafața nichelului și creșterea grosimii stratului depus la un timp de depunere mai îndelungat.
- S-a realizat îndepărtarea catalizatorului metalic (spuma de nichel) din structura de grafene 3D prin tratament chimic la temperatură în HCl și HNO₃, cu și fără strat suport de PMMA.
- S-a realizat caracterizarea structurală și morfologică a structurii de grafene 3D depusă pe spuma de nichel prin microscopie electronică de baleiaj, spectroscopie Raman și XRD.
- A fost realizată funcționalizarea structurii de grafene 3D prin depunerea pe structura grafenică de oxid de zinc prin metoda hidrotermală și prin metoda de depunere de straturi atomice și s-a caracterizat structural și morfologic structurile de grafene 3D funcționalizate prin microscopie electronică de baleiaj și difracție de raze X.
- S-a realizat diseminarea rezultatelor prin publicarea unui articol și participarea la conferințe.

Având în vedere cele prezentate mai sus, se consideră că obiectivele prezentei etape au fost îndeplinite.

Bibliografie

- [1] H. Wang, K. Sun, F. Tao, D. J. Stacchiola, Y. H. Hu, 3D Honeycomb-Like Structured Graphene and Its High Efficiency as a Counter-Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 9210–9214
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, et. al., *Science*, 2004, 306, 666.
- [3] D. A. C. Brownson and C. E. Banks, *Analyst*, 2010, 135, 2768.
- [4] M. Pumera, *Chem. Rec.*, 2009, 9, 211.
- [5] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 183.
- [6] D. A. C. Brownson, L. J. Munro, D. K. Kampouris and C. E. Banks, *RSC Advances*, 2011, 1, 978.
- [7] D. A. C. Brownson, D. K. Kampouris and C. E. Banks, *J. Power Sources*, 2011, 196, 4873.

- [8] Y. Zhang, H. Li, L. Kuo, P. Dong, F. Yan, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 20, 406 (2015)
- [9] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin, *Mater. Today*, 18, 155 (2015)
- [10] Y. Yang, S. Li, L. Zhang, J. Xu, W. Yang, Y. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 4350 (2013)
- [11] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.*, 8, 323 (2008)
- [12] G. Yue, J. Wu, Y. Xiao, J. Lin, M. Huang, Z. Lan, L. Fan, *Energy*, 54, 315 (2013)
- [13] M. S. Rahman, W. A. Hammed, R. B. Yahya, H. N. M. Ekramul Mahmud, *J. Polym. Res.*, 23, 192 (2016)
- [14] Wang D-Y, Huang I-S, Ho P-H, et al. Clean-lifting transfer of large-area residual-free graphene films. *Adv Mater* 2013; 25(32):4521–6.
- [15] Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 2009; 324(5932):1312–4.
- [16] Li X, Zhu Y, Cai W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett* 2009; 9(12):4359–63.
- [17] Fang W, Hsu AL, Song Y, et al. Asymmetric growth of bilayer graphene on copper enclosures using low-pressure chemical vapor deposition. *ACS Nano* 2014; 8(6):6491–9.
- [33] Kang J, Shin D, Bae S, et al. Graphene transfer: key for applications. *Nanoscale* 2012; 4(18):5527–37.
- [34] Pirkle A, Chan J, Venugopal A, et al. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂. *Appl Phys Lett* 2011; 99(12):122108.
- [35] Suk JW, Lee WH, Lee J, et al. Enhancement of the electrical properties of graphene grown by chemical vapor deposition via controlling the effects of polymer residue. *Nano Lett* 2013; 13(4):1462–7.
- [36] Martins LGP, Song Y, Zeng T, et al. Direct transfer of graphene onto flexible substrates. *Proc Natl Acad Sci* 2013:201306508.
- [37] Yu Wang, Yi Zheng, Xiangfan Xu, Emilie Dubuisson, Qiaoliang Bao, Jiong Lu, Kian Ping Loh, Electrochemical Delamination of CVDGrown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst, 2011, 5(12):9927–9933.