

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 2/2018: Realizarea DSSC. Demonstrarea funcționalității DSSC

1. Introducere

Acest proiect poate fi definit sintetic ca un efort multidisciplinar în vederea găririi legăturilor științifice optime între producția de structuri grafenice 3D și aplicațiile sale în domenii de interes economic și ecologic major, cum ar fi conversia 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.

Efortul de a sintetiza structurile de grafene 3D și funcționalizarea acestora cu oxizi metalici pentru a fi utilizate ca electrozi în DSSC (dye-sensitized solar cell sau celule solare de tip Grätzel) are potențialul de a conduce la progrese în dezvoltarea celulelor solare mai eficiente, mai durabile și mai ecologice.

Preocuparea majoră asupra provocărilor globale în domeniul energiei a sporit considerabil interesul și investițiile în energia regenerabilă și curată, care poate înlocui combustibilii fosili. Dintre toate sistemele cunoscute de generare a energiei, energia solară este cea mai promițătoare. Prin urmare, nimeni nu pune la îndoială rolul important pe care celulele fotovoltaice (PV) îl vor juca în energia viitorului.

Principalele dezavantaje ale tehnologiilor de obținere a celulelor fotovoltaice (PV) actuale sunt costul lor ridicat de producție și structura rigidă în cazul semiconductorilor tradiționali de siliciu și anorganici (III-V) sau eficiența și durabilitatea lor redusă în cazul fotovoltaicelor organice și DSSC [1, 2, 3].

Atât celulele solare de primă generație (pe bază de siliciu), cât și cele de a doua generație (pe bază de filme subțiri) prezintă restricții de performanță din cauza fenomenelor de “*red losses*” – fotonii cu energie mai mică decât banda interzisă nu pot fi absorbiți sau “*blue losses*” – fotonii cu energii mai mari decât banda interzisă pierd excesul de energie sub formă de căldură [4]. Astfel, a treia generație a dispozitivelor fotovoltaice, DSSC sau celule solare pe bază de semiconductori organici, încearcă să depășească limitările primelor două generații prin eficiențe ridicate, costuri reduse de producție și compatibilitate cu substraturi flexibile.

Prezentul proiect propune o investigație și o optimizare extinsă a sintezei structurilor 3D grafenice pentru aplicarea în celulele fotovoltaice.

2. Funcționalizarea structurii de grafena 3D cu oxid de zinc pentru realizarea fotoanodului (Activitate ICPE-CA, IMT)

Pentru realizarea fotoanodului celulei fotovoltaice de tip DSSC este necesară obținerea structurii de grafenă 3D, ca un prim pas. Luând în considerare rezultatele și concluziile experimentărilor din etapa precedentă, s-a ajuns la concluzia că structura de grafenă 3D obținută la un timp de depunere de 60 de minute (GN60) are rezistența mecanică necesară pentru a fi ulterior manipulată și prelucrată sub formă de fotoanod în DSSC.

A fost selectată, de asemenea, și temperatura procesului de depunere hidrotermală a oxidului de zinc de 120°C, cu un timp de reacție de 2 sau 4 ore.

Pentru varianta de depunere a oxidului de zinc prin metoda hidrotermală cu însămânțare, aceasta s-a realizat în două etape. În prima etapă s-au depus semințele de ZnO folosind tehnica ALD, 200 de cicluri DEZ/H₂O la 200°C, urmată de creșterea firelor de ZnO din soluție la 90°C, folosind un timp de reacție de 1 sau 2 ore.

2.1. Obținerea structurii de grafena 3D (Activitate ICPE-CA)

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 (CH₄), la o

temperatură de proces de 1000°C și la presiune atmosferică. Gazele utilizate în procesul CVD au fost furnizate de către SIAD România și sunt următoarele: argon, hidrogen și metan.

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.

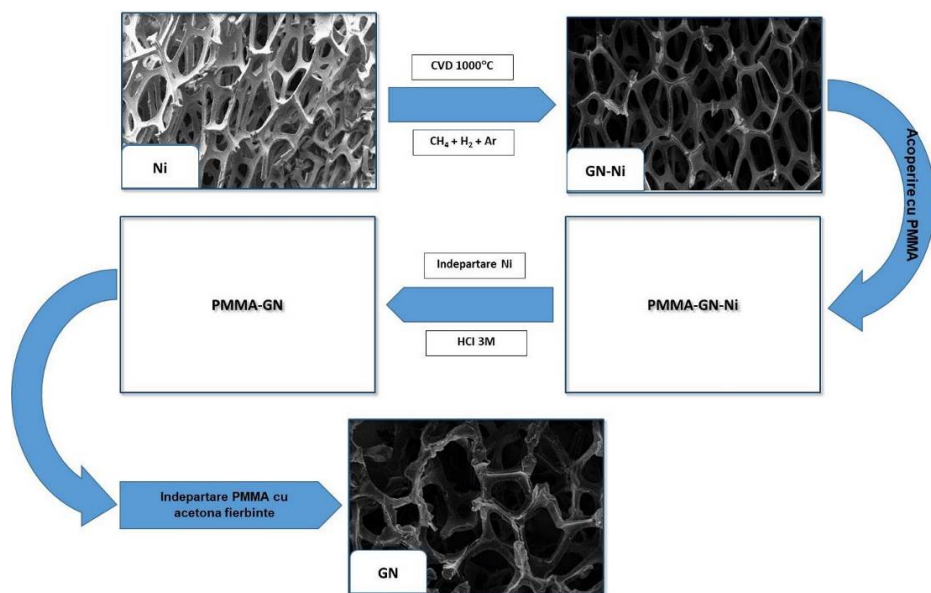


Fig. 1. Schema de obținere a structurilor de grafene 3D

În figurile de mai jos sunt prezentate micrografiile SEM pentru structurile de grafene 3D obținute și spectrele Raman ale acestora.

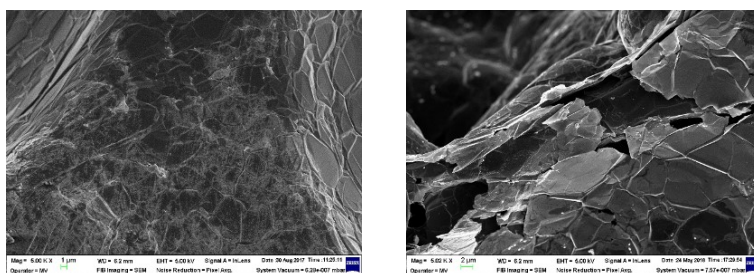


Fig. 2. Imaginile SEM ale structurilor de grafene obținute prin metoda CVD la un timp de depunere de 60 minute: a) pe spumă de nichel și b) după îndepărtarea acesteia

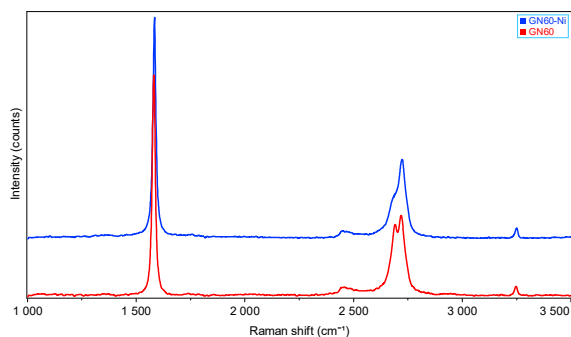


Fig. 3. Spectrele Raman ale grafenelor obținute prin metoda CVD la un timp de depunere de 60 minute înainte și după îndepărtarea spumei de nichel

2.2. Funcționalizarea structurii de grafenă 3D cu oxid de zinc prin metoda hidrotermală (Activitate ICPE-CA)

În vederea obținerii fotoanodului celulei fotovoltaice de tip DSSC au fost obținute structuri hibride oxid de zinc/grafene 3D prin creșterea hidrotermală a ZnO pe un substrat 3D grafenic.

Sinteza nanofirelor de ZnO pe substrat de grafene 3D a fost realizată prin procesul hidrotermal, utilizând ca materii prime clorura de zinc și amoniac.

În figurile de mai jos sunt prezentate micrografiile SEM și spectrele Raman pentru structurile hibride oxid de zinc/grafene 3D.

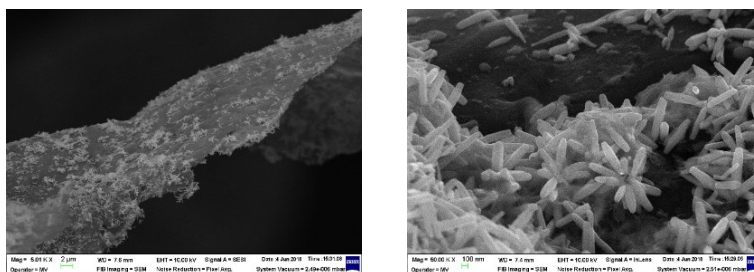


Fig. 4. Imaginile SEM ale structurilor hibride oxid de zinc/grafene 3D – 4 ore

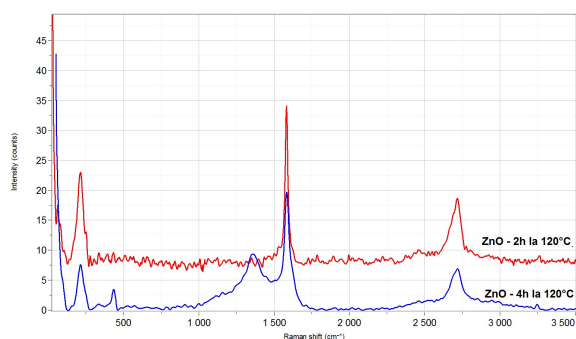


Fig. 5. Spectre Raman comparative în funcție de timpul de reacție în autoclavă: ZnO/GN60/2h (roșu); ZnO/GN60/4h (albastru)

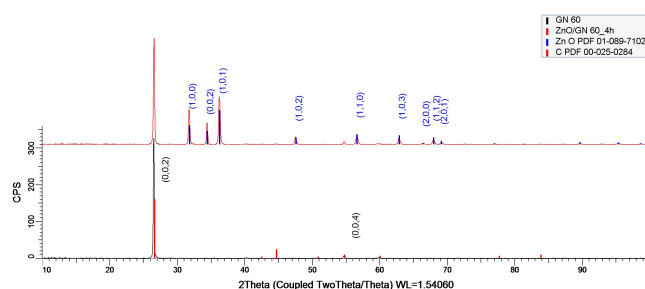


Fig. 6. Spectrele de difracție de raze X pentru structurile de grafene 3D și structurile hibride ZnO/grafene 3D cu nanofire de ZnO crescute hidrotermal pentru timp de 4 ore

Din spectrele de difracție de raze X se poate observa că picurile de difracție apar la $2\theta = 31,7^\circ, 34,3^\circ, 36,2^\circ$, indexate ca plane (100), (002), (101) și reprezintă picuri specifice pentru faza hexagonală de structură cristalină de wurtzite a ZnO.

2.3. Funcționalizarea structurii de grafenă 3D cu oxid de zinc prin metoda de depunere de straturi atomice (ALD) (Activitate IMT)

Ajustarea gradului de hidrofilizare a suprafeței de grafenă 3D necesar unei depuneri eficiente de ZnO s-a realizat folosind oxidarea uscată în UV-ozon. Grupările funcționale introduse au permis depunerea eficientă a unui strat uniform de ZnO prin tehnica ALD.

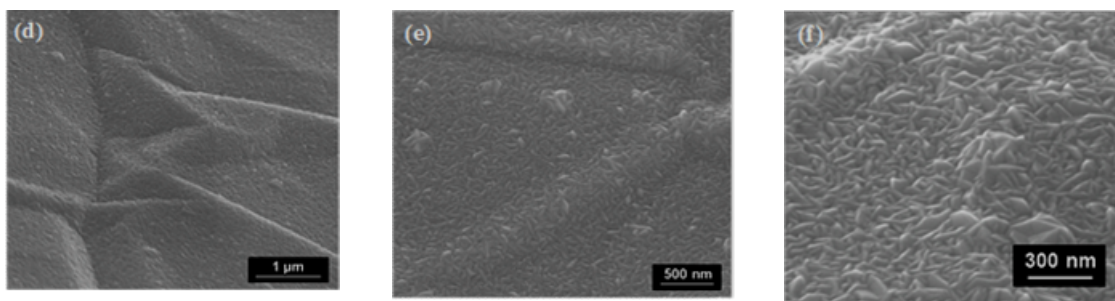


Fig. 7. Imagini SEM ale structurilor hibride obținute prin depunere ALD a oxidului de zinc $ZnO^{[1000]}$ /GF-Ni

Depunerile de oxid de zinc pe structurile de grafenă GF60 s-au realizat după corodarea suportului metalic de nichel în soluție de HNO_3 . Așa cum se poate observa în fig. 8, grafena își păstrează structura chiar și după depunerea filmului de oxid de zinc.

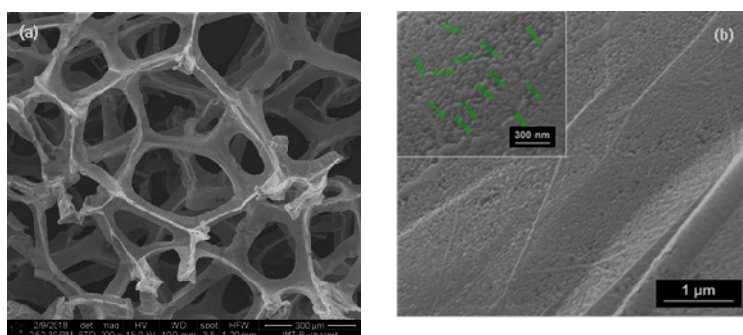


Fig. 8. Imagini SEM pentru (a) grafena 3D „self-sustained” și (b) structurile hibride $ZnO^{[200]}$ /GF obținute prin depunere ALD a oxidului de zinc

Pentru realizarea fotoanodului din componența celulei solare s-a avut în vedere creșterea de nanofire de oxid de zinc pe suprafața grafenei folosind metoda hidrotermală cu însămânțare.

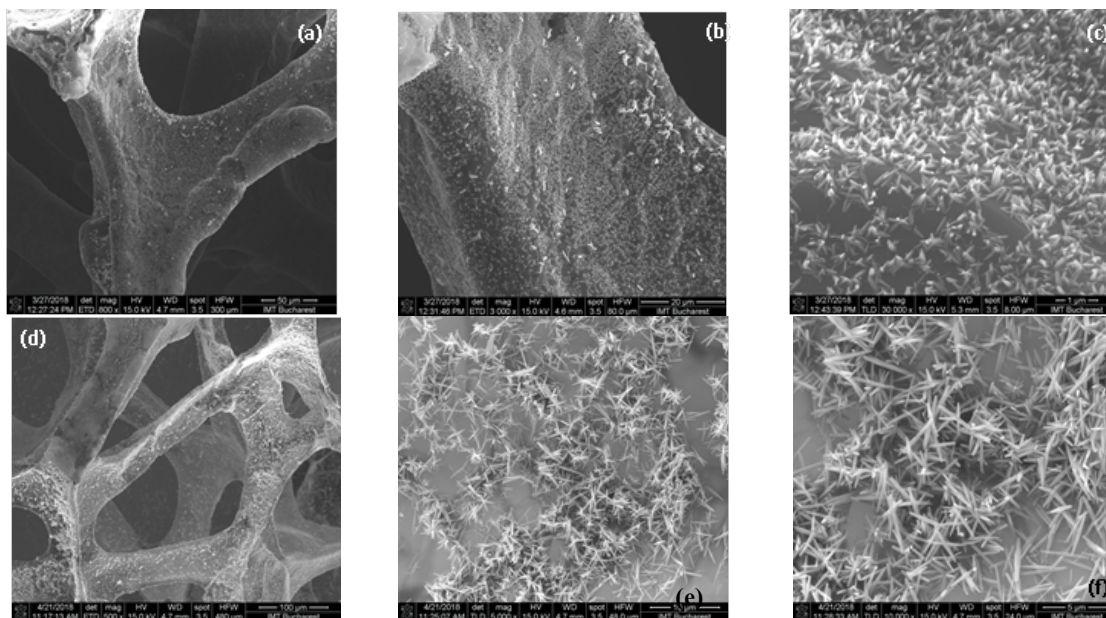


Fig. 9. Imagini SEM ale nanofirelor de oxid de zinc depuse pe grafenă 3D prin metoda hidrotermală cu însămânțare: (a-c) timp de creștere 1h și (d-f) timp de creștere 2h.

3. Caracterizarea optică și electrică a structurii de grafena 3D funcționalizată cu ZnO (Activitatea II.1 – ICPE-CA, IMT)

3.1. Caracterizarea prin spectroscopie în ultraviolet și vizibil (UV-Vis)

3.1.1. Caracterizarea prin spectroscopie UV-Vis a structurilor funcționalizate prin metoda hidrotermală (ICPE-CA)

Structurile de grafenă 3D și structurile hibride de ZnO/grafenă 3D au fost caracterizate din punct de vedere optic prin spectroscopie UV-Vis.

În figura de mai jos s-au suprapus spectrele de absorbție pentru a determina influența ZnO asupra absorbției totale a structurilor hibride ZnO/grafene 3D comparativ cu structurile de grafene 3D. Absorbanta structurilor hibride cu ZnO este mai mare cu aproximativ 0,200 u.a. decât cea a grafenelor 3D în domeniul 300-400 nm, ceea ce reprezintă aproximativ 29% din valoarea absorbanței grafenelor 3D.

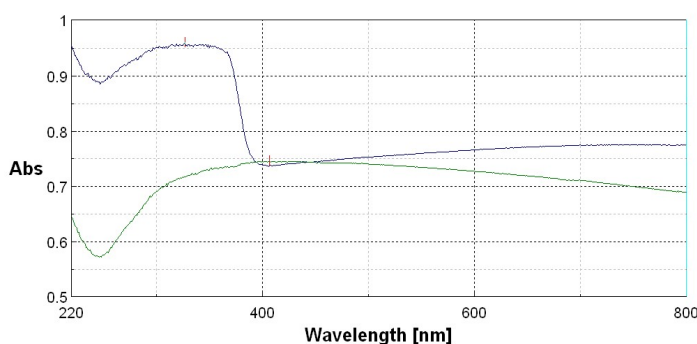


Fig. 10. Spectrele de absorbție comparative ale structurilor de grafene 3D (verde) și structurilor hibride ZnO/grafene 3D (albastru)

3.1.2. Caracterizarea prin spectroscopie UV-Vis a structurilor funcționalizate prin tehnica ALD (IMT)

Fig. 11 prezintă coeficientul de absorbție pentru oxidul de zinc depus atât pe grafena „self-sustained” ($\text{ZnO}/\text{GF}/\text{FTO}$) sau pe suport de nichel ($\text{ZnO}^{[500]}/\text{GF-Ni}$), cât și pe sticlă ($\text{ZnO}^{[500]}/\text{sticlă}$). Energiile benzilor interzise determinate din spectrele de absorbție sunt de $\sim 3,28$ eV atunci când oxidul de zinc este depus pe substratul de sticlă, dar aceasta scade la $\sim 3,15$ eV în cazul grafenei pe suport de nichel ($\text{ZnO}^{[500]}/\text{GF-Ni}$). În ceea ce privește oxidul de zinc obținut prin metoda hidrotermală cu însămânțare, energia benzii interzise se apropie de aceea a oxidului de zinc depus pe sticlă, valoare sa fiind de $\sim 3,3$ eV (fig. 11, $\text{ZnO}/\text{GF}/\text{FTO}$).

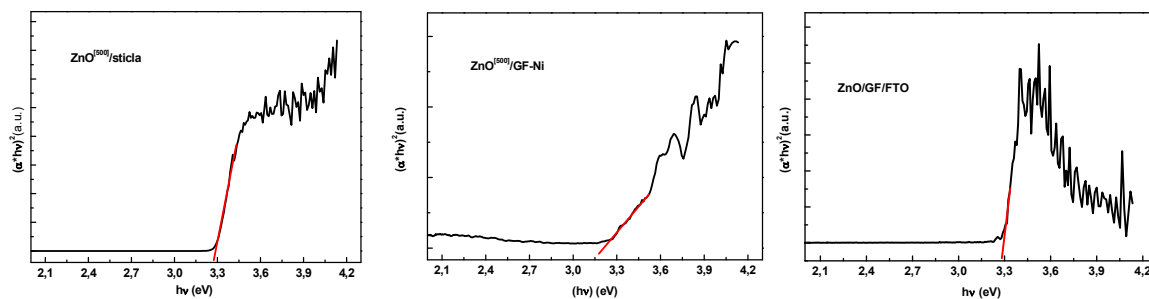


Fig. 11. Reprezentări grafice ale ecuației Tauc – indicând variația benzii interzise pentru filmele de oxid de zinc depuse pe sticlă ($\text{ZnO}^{[500]}/\text{sticlă}$) și grafena 3D ($\text{ZnO}^{[500]}/\text{GF-Ni}$ sau $\text{ZnO}/\text{GF}/\text{FTO}$)

3.2. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu (FTIR) (ICPE-CA, IMT)

3.2.1. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu (FTIR) a ZnO/grafenă 3D obținute hidrotermal

Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrometru Jasco 4200 în următoarele condiții: domeniul spectral $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, rezoluția 4 cm^{-1} și numărul de scanări/spectru 150 acumulări.

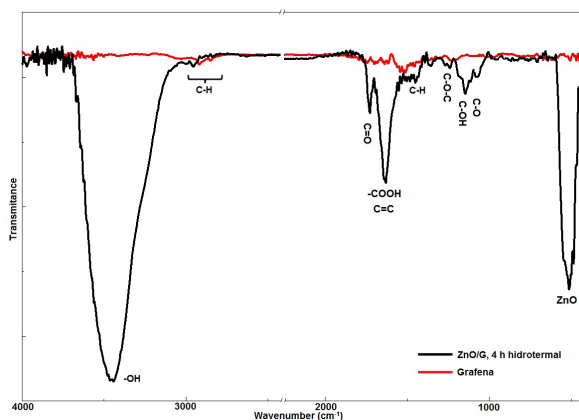


Fig. 12. Spectrele FTIR obținute pe: structura de grafenă 3D (roșu), respectiv structura hibridă ZnO/grafenă 3D obținută prin metoda hidrotermală (negru)

Spectrul înregistrat pe grafena 3D indică prezența grupărilor funcționale caracteristice vibrațiilor simetrice și asimetrice de întindere a legăturii C-H (2918 și 2849 cm^{-1}) și vibrația de întindere a legăturii duble C=C din inelul benzenic (~ 1630 cm^{-1}). Depunerea hidrotermală a ZnO pe suprafața grafenei conduce la apariția unor noi benzi în spectrul FTIR al hibridului ZnO/grafenă, benzi corespunzătoare întinderii asimetrice C-O-C (~ 1240 cm^{-1}), C-O (~ 1078 cm^{-1}), C-OH (1145 cm^{-1}), -COOH (carboxil ~ 1650 cm^{-1}), C=O (carbonil ~ 1733 cm^{-1}), întindere OH (~ 3400 cm^{-1}) ce indică formarea pe suprafața grafenei a unor grupări de tip alcooxi, carbonil, carboxil și hidroxil [5]. Apariția unei benzi largi între 450 - 580 cm^{-1} , precum și apariția unei benzi de intensitate mică la cca. 648 cm^{-1} datorată formării unei legături ZnO-carbon, sugerează formarea structurilor de ZnO pe suprafața grafenei [6].

3.2.2. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu (FTIR) a ZnO/grafenă 3D obținute prin ALD

Caracterizările prin spectroscopie în IR au fost realizate pe un spectrometru Jasco, FTIR – 4200. Spectrele au fost înregistrate în domeniul 400 - 4000 cm^{-1} , cu o rezoluție de 4 cm^{-1} și 50 de scanări pentru fiecare spectru.

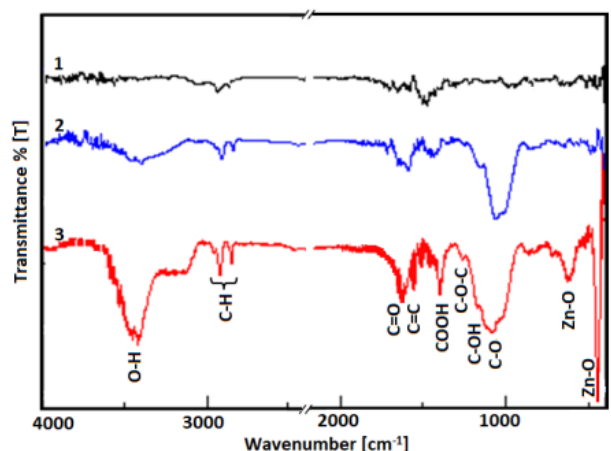


Fig. 13. Spectre FT-IR (1) GF „self-sustained”; (2) GF după tratament UV-ozon; (3) hibrid ZnO^[200]/GF

3.3. Caracterizarea electrică a structurilor de grafenă 3D

3.3.1. Determinarea conductivității electrice prin metoda celor 4 sonde (ICPE-CA)

Principiul de măsurare - Metoda celor două voltmetre

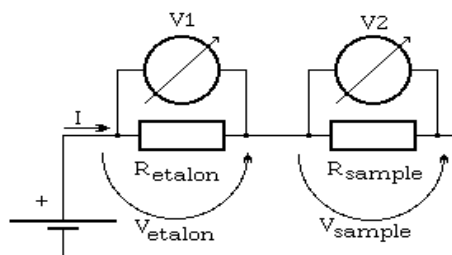


Fig. 14. Schema de principiu a metodei de măsură

Pentru realizarea măsurătorii au fost tăiate probe paralelipipedice. Acestea au fost conectate prin fire conductoare foarte subțiri care au fost lipite pe probe.



Fig. 15. Modul de montare a probei în vederea măsurării rezistivității electrice

Măsurarea rezistivității electrice a structurii de grafene 3D

Valoarea rezistivității electrice a probei este de:

$$\rho_{\text{Sample real value}} = 5,6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}.$$

Această valoare este în concordanță cu rezistivitatea grafitului bulk care are valori de $4 \div 6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$, luând în considerare faptul că structura probei obținute poate suferi fracturi locale sau discontinuități.

Măsurarea rezistivității electrice a structurii hibride ZnO/grafene 3D

$$\rho_{\text{Sample real value}} = 1,247 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$$

Se constată astfel o scădere cu mai mult de un ordin de mărime a conductivității hibridului ZnO/grafenă 3D față de grafena 3D de sine stătătoare datorită ZnO care nu este în această formă foarte conductiv.

3.3.2. Determinarea conductivității electrice prin metoda Van der Pauw (IMT)

Conductivitatea electrică a fost evaluată prin metoda în patru puncte Van der Pauw, corelată cu modele teoretice pentru determinarea conductivităților electrice în materialele poroase (ex. spumă).

Conductivitatea electrică a monoliților de GF înainte și după depunerea de ZnO prin ALD (200 cicluri), determinată pentru o sursă de curent de 5 mA a fost de $\sim 30,8 \text{ S/cm}$ pentru GF și $35,4 \text{ S/cm}$ pentru $\text{ZnO}^{[200]}/\text{GF}$. Micile diferențe de conductivitate confirmă o interacție bună între cele două straturi (grafena și ZnO) și atestă un bun contact electric între acestea.

Numeroase modele matematice estimează conductivitatea electrică ținând cont de porozitatea materialului studiat. Un astfel de model a fost raportat de Liu [7] și folosește ecuația: $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{bulk}} \cdot (1 - \Theta^s)^t$, unde Θ este porozitatea, iar s și t doi parametri de modelare.

Considerând o porozitate de 98% a spumei de nichel, conductivitatea calculată aplicând modelul de mai sus a fost de $8,26 \times 10^2 \text{ S/cm}$. Folosind aceste modele și conductivitatea rețelei de grafenă măsurată ($30,8 \text{ S/cm}$), am calculat conductivitatea laterală de „bulk” pentru grafenă, care este de $4,7 \times 10^3 \text{ S/cm}$ și este comparabilă cu aceea a HOPG-ului. Folosind aceleași modele, conductivitatea de bulk și aceea determinată pentru ZnO/GF s-a estimat o porozitate de 97,7%.

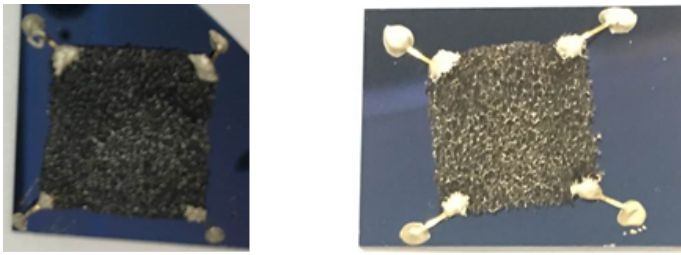


Fig. 16. Imagini fotografice ale eșantioanelor folosite în măsurătorile electrice (a) GF; (b) $Zn^{[200]}/GF$

4. Realizarea celulelor solare DSSC prin integrarea structurii de grafenă 3D (Activitatea II.2 – IMT, ICPE-CA)

Pentru realizarea dispozitivului fotovoltaic standard, prezentat schematic în fig. 17, s-a folosit un fotoelectrod de TiO_2 impregnat cu materialul fotosensibil, un contraelectrod de platină și electrolit lichid ce conține sistemul redox iodură/tri-iodură. Realizarea celulelor experimentale se face prin înlocuirea electrodului de platină cu scheletul de grafenă „self-sustained” (GF) obținut prin corodarea suportului de nichel (fig. 18).

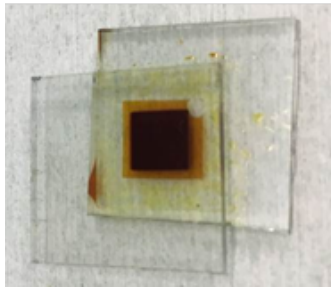


Fig. 17. Celula solară DSSC standard: imagine fotografică

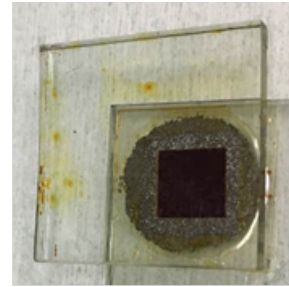


Fig. 18. Celula solară DSSC – contraelectrod de grafenă 3D: imagine fotografică

5. Demonstrarea funcționalității celulelor DSSC realizate (Activitatea II.3 – IMT, ICPE-CA)

Caracteristicile curent-tensiune pentru dispozitivele fotovoltaice DSSC în care grafena 3D are rol de catod sunt prezentate în fig. 19 și au fost obținute în condiții standard de iluminare.

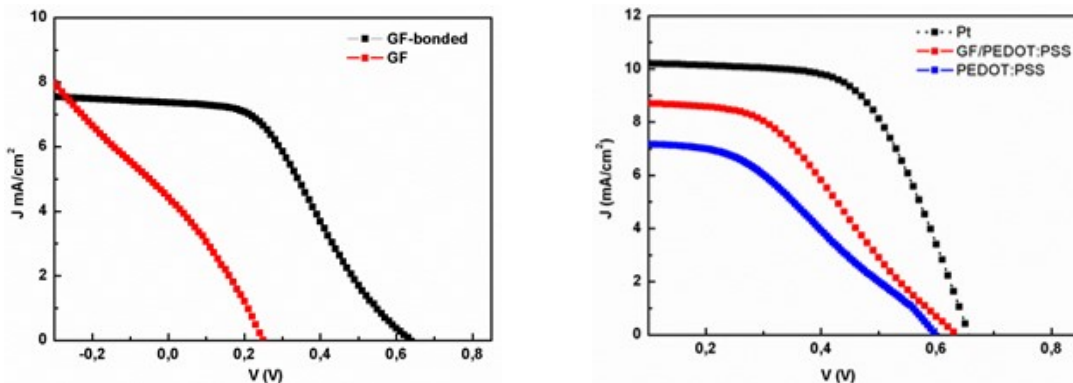


Fig. 19. Variația densității de curent cu tensiunea aplicată pentru dispozitivele DSSC având CE de Pt sau grafenă 3D: (a) grafenă 3D transferată (linia roșie) și atașată prin acetat de celuloză (linia neagră); (b) grafenă 3D atașată prin PEDOT:PSS (linia roșie), CE de platină (linia neagră) și CE de PEDOT:PSS (linia albastră), sensibilizate cu un complex de Ru (N719) și iluminate cu 100 mW/cm^2

Tabelul 1. Parametrii de performanță pentru celulele testate

	GF	GF-bonded	GF/PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	Pt
V _{oc} (mV)	250	640	630	600	660
J _{sc} (mA/cm ²)	8	7,36	8,81	7,25	10,27
FF	0,29	0,37	0,45	0,42	0,62
η %	0,58	1,74	2,5	1,83	4,2

6. Diseminarea rezultatelor (Activitatea II.4 – ICPE-CA, IMT)

Rezultatele cercetărilor au fost diseminate prin publicarea a două lucrări și participarea la o conferință internațională:

- în perioada 24-30 aprilie 2018 la Oludeniz, Turcia la conferința **“8th APMAS2018 International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress and Exhibition”** cu lucrarea **„Template-Assisted CVD Growth of 3D Graphene Foam as Electrode Material in Solar Cells”**, autori L.M. Veca, C. Banciu, F. Năstase, R. Popa, M. Popescu;

- a fost publicat articolul **„Synthesis of macroporous ZnO-graphene hybrid monoliths with potential for functional electrodes”**, autori L.M. Veca, F. Năstase, C. Banciu, M. Popescu, C. Romanițan, M. Lungilescu, R. Popa în **Diamond and Related Materials**, 87 (2018) p. 70-77.

- a fost recenzată și a fost acceptată pentru publicare, conform Adeverinței Revistei de Chimie nr. 54/10.05.2018, lucrarea **“Hydrothermal Synthesis and Characterization of Hybrid ZnO/3D Graphene Structures”**, autori E. Chițanu, C. Banciu*, G. Sbârcea, V. Marinescu, A. Băra, P. Barbu (Prioteasa) în **Revista de Chimie**, numărul 12 din anul 2018.

7. Concluzii

- A fost realizată funcționalizarea structurii de grafena 3D cu oxid de zinc pentru realizarea fotoanodului, atât prin metoda hidrotermală, cât și prin metoda ALD;
- Structurile oxid de zinc/grafene 3D obținute au fost caracterizate din punct de vedere optic și electric;
- Au fost realizate mai multe modele experimentale de celule solare DSSC prin integrarea structurii de grafene 3D obținute în cadrul cercetărilor proiectului;
- Celule DSSC realizate au fost testate pentru demonstrarea funcționalității acestora;
- Pentru modelul experimental de celulă fotovoltaică de tip DSSC cu contraelectrodul din grafenă 3D atașat de FTO cu polimer organic conductiv (PEDOT:PSS) s-a obținut o **eficiență de 2,5%**;
- S-a realizat diseminarea rezultatelor prin publicarea a două lucrări și participarea la o conferință internațională.

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] B. Tang, G. Hu, H. Gao, Z. Shi, Three-dimensional graphene network assisted high performance dye sensitized solar cells, *Journal of Power sources*, 2013, 234, 60-68.
- [3] Jung-Soo Lee, Hyo-Jin Ahn, Jong-Chul Yoon and Ji-Hyun Jang, Three-dimensional nano-foam of few-layer graphene grown by CVD for DSSC, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 7938–7943
- [4] H. Wang, Y. Hu, Graphene as a counter electrode material for dye-sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 8182
- [5] P. Kumar, S. Som, M.K. Pandey, S. Das, A. Chanda, J. Singh, Investigations on optical properties of ZnO decorated graphene oxide (ZnO@GO) and reduced graphene oxide (ZnO@r-GO), *J. Alloys Compd.*, 2018, 744, 64-74
- [6] Zhong, L., Yun, K. Graphene oxide-modified ZnO particles: synthesis, characterization, and bacterial properties, *Int. J. Nanomed.*, 2015, 10, 79-92
- [7] P.S. Liu, T.F. Li, C. Fu, Relationship between electrical resistivity and porosity for porous metals, *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, 268(1-2), 208-215