

## BARWNIKOWE OGNIWA SŁONECZNE Z PRZECIWELEKTRODĄ GRAFENOWĄ

M. Klein<sup>1,2</sup>, K. Siuzdak<sup>1</sup>, A. Cenia<sup>1</sup>

1) Ośrodek Techniki Plazmowej i Laserowej, Instytut Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk, Polska  
2) Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Politechnika Gdańska, Gdańsk, Polska

### STRESZCZENIE

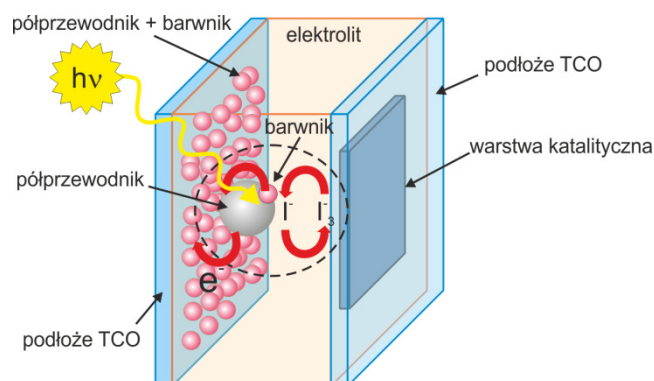
W niniejszej pracy przedstawiono technologię barwnikowych ogniw słonecznych wykorzystujących jako przeciwelektrodę (katodę) warstwę nanopłatków grafenowych wytworzoną metodą pokrywania natryskowego. Mimo gorszych wartości parametrów ogniwa z warstwą węglową w porównaniu do ogniwa z warstwą Pt, konkurencyjna cena grafenu w stosunku do platyny oraz możliwość poprawy wydajności ogniwa poprzez kontrolę parametrów wytwarzania warstw otwiera szerokie perspektywy dla zastąpienia metalu szlachetnego – materiałem węglowym.

### WSTĘP

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne (DSSC, dye-sensitized solar cells) są jedną z najbardziej obiecujących technologii ogniw słonecznych trzeciej generacji. Znacząca wydajność fotokonwersji osiągająca wartość 13% otwiera drogę do ich bliskiej komercjalizacji [Mathew S., 2014]. W swoim standardowym układzie ogniwo barwnikowe składa się z [Hagfeldt A., 2010]:

- fotoanody, którą stanowi mezoporowata warstwa półprzewodnika o szerokiej przerwie energetycznej (najczęściej TiO<sub>2</sub> lub ZnO) z zaadsorbowanym na powierzchni barwnikiem, osadzona na szklanym, przezroczystym podłożu przewodzącym (TCO, transparent conductive oxide glass substrate), zazwyczaj tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO, fluorine-doped tin oxide);
- katody zwykle będącej warstwą materiału katalitycznego osadzonego na podłożu TCO;
- elektrolitu zawierającego parę redoksową jodek/trójjodek rozpuszczoną w niewodnym rozpuszczalniku (rys. 1).

Obecnie trwają intensywne prace nad rozwojem nowych materiałów stanowiących poszczególne elementy ogniwa, w tym elektrody półprzewodnikowe, barwniki, elektrolity i materiały katalityczne. Wszystko po to, aby uzyskać dalszą poprawę wydajności DSSC oraz umożliwić ich masową produkcję.



Rys. 1. Schemat budowy barwnikowego ogniwa słonecznego

Przeciwelektroda w ogniwach barwnikowych odpowiedzialna jest za proces przeniesienia elektronu z obwodu zewnętrznego ogniwa do mediatora w elektrolicie. W wyniku tego procesu zachodzi redukcja jonu trójjodeku. Jednym z najlepszych materiałów, zapewniających wydajny proces redukcji zachodzący na przeciwelektrodzie, jest platyna (Pt). W przypadku masowej produkcji modułów DSSC należy zminimalizować, a nawet całkowicie wyeliminować udział Pt. Ograniczenie to podyktowane jest jej wysokim kosztem oraz niską dostępnością. Najnowsze badania pokazują, że rozwój oraz efektywne wykorzystanie nanomateriałów potencjalnie może prowadzić do stworzenia tanich oraz bardzo wydajnych ogniw słonecznych. W związku z tym jako obiecujące materiały katalityczne, które mogą być stosowane w ogniwach barwnikowych zaproponowano różne materiały węglowe, takie jak: węgiel aktywowany [Imoto K., 2003], grafit [Acharya K.P., 2010], nanorurki węglowe czy grafen.

Spośród materiałów węglowych duże możliwości rozwoju współczesnej elektroniki dają nanorurki węglowe (CNT, carbon nanotubes) oraz nanopłatki grafenu (GNP, graphene nanoplatelets). Materiały te charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizycznymi, takimi jak: wysoką przewodnością elektryczną, dobrą stabilnością chemiczną i termiczną oraz wytrzymałością mechaniczną. Dzięki znaczącemu postępowi prac badawczych nad sposobem wytwarzania oraz oczyszczania tych nanomateriałów,

są one dostępne komercyjnie w relatywnie niskiej cenie. Tak więc, zarówno nanorurki węglowe jak i grafen są obiecującymi materiałami katalitycznymi, które mogą być stosowane jako substytut platyny w ogniwach barwnikowych.

W niniejszej pracy proponujemy wykorzystanie nanopłatków grafenu jako materiału katalitycznego w reakcji redoksowej jodek/trójjodek. Cienkie warstwy grafenowe, o grubości 0,5  $\mu\text{m}$  zostały osadzone na podłożu TCO techniką pokrywania natryskowego (spray coating technique). Technika ta z powodzeniem może być stosowana w wielkopowierzchniowej, komercyjnej produkcji modułów DSSC. Otrzymane warstwy zostały poddane obróbce termicznej w różnych temperaturach: 120°C, 200°C, 250°C i 300°C, a następnie scharakteryzowane za pomocą spektroskopii Ramana. Morfologia warstw została zbadana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Następnie elektrody te wraz z elektrodami TiO<sub>2</sub> z zaadsorbowanym barwnikiem rutenowym N3 oraz elektrolitem zawierającym parę redoksową I-/I<sup>3+</sup> posłużyły do zbudowania ogniwa. Gotowe ogniwa zostały scharakteryzowane poprzez wyznaczenie charakterystyk prądowo napięciowych w warunkach oświetlenia promieniowaniem o natężeniu 100 mW/cm<sup>2</sup> i rozkładzie spektralnym AM 1.5. Przeanalizowano także wpływ obróbki termicznej na wydajność fotokonwersji.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### Przygotowanie elektrody węglowej

Przeciwelektrody zostały przygotowane za pomocą techniki pokrywania natryskowego oraz tuszu zawierającego nanopłatki grafenu (Cheaptubes Inc.). Warstwy węglowe zostały osadzone na szklanym podłożu FTO (7 ohm/sq, Sigma Aldrich). Tusz do pokrywania natryskowego zawierał: nanopłatki grafenu jako wypełniacz (0,38% wag.), octan butylowo-diglikolowy (BCA, Sigma Aldrich, 99.62 wt%) jako rozpuszczalnik, polimetakrylan metylu i MALIALIM AKM0531 (NOF America Corporation, 0.003 wt%) jako dyspergator. W celu uzyskania jednorodnego roztworu mieszanina od razu po przygotowaniu została poddana działaniu ultradźwięków przez 15 min.

Warstwy zostały naniesione techniką pokrywania natryskowego w warunkach laboratoryjnych – szczegółowy opis procesu nanoszenia warstwy został opisany w pracy [Wroblewski G., 2014]. Urządzenie służące do natryskiwania tuszu zasilane było powietrzem pod ciśnieniem 0,3 MPa. Odległość między dyszą a podłożem wynosiła 150 mm. Proces suszenia przebiegał w suszarce komorowej w 120°C przez 1 min. po każdej nałożonej warstwie. Dla każdej z próbek warstwa była nakładana pięciokrotnie, w tych samych warunkach. Ostatecznie otrzymane przeciwelektrody poddawane były obróbce termicznej w różnych temperaturach: 120°C, 200°C, 250°C i 300°C, przez 15 min.

Średnia grubość warstw GNP wynosiła 0,5  $\mu\text{m}$  (mierzona profilometrem kontaktowym VEECO DekTak 150). Grubość warstwy Pt (mierzona profilometrem Alfa Tencor) była cieńsza niż GNP i wynosiła 120 nm.

Widma Ramana zarejestrowano za pomocą spektrometru mikro-ramanowskiego sprzężonego z mikroskopem konfokalnym (InVia, Renishaw), przy wzbudzeniu promieniowaniem laserowym o długości fali 514 nm.

Obrazy SEM warstwy węglowej otrzymano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego AURIGA CrossBeam Workstation.

### Ogniwo fotowoltaiczne

Wykorzystywane odczynniki chemiczne posiadały czystość analityczną i zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania. Elektrody tytanowe zostały przygotowane według standardowej procedury opisanej np. w pracy [Opara Krasovec U., 2009]. Najpierw 3,0 cm<sup>3</sup> tetraizopropoksytytanu (Aldrich) dodano do 13,5 cm<sup>3</sup> glikolu etylenowego (Chempur), jednocześnie mieszając przy użyciu mieszadła magnetycznego w temperaturze 60°C, po czym dodano 12,6 g monohydratu kwasu cytrynowego (POCH). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano, mieszając, do 90°C, aż stała się czysta i klarowna. Przygotowany roztwór zmieszano z 5,6 g TiO<sub>2</sub> (P25 Degussa) poprzez ucieranie w moździerzu przez 1 godz. Otrzymana pasta tytanowa została naniesiona na szklane podłoże FTO techniką doctor blade (techniką listwy zbierającej) i następnie poddana procesowi kalcynacji w temperaturze 450°C przez 1 godz. Dla wszystkich elektrod grubość warstwy TiO<sub>2</sub> wynosiła 6  $\mu\text{m}$ . Wszystkie elementy ogniwa zostały przygotowane dokładnie tak samo, jak to opisano w pracy [7]. W celu przygotowania fotoanody elektrody tytanowe zostały zanurzone w 1×10<sup>-4</sup> M roztworze barwnika N3 (Solaronix) w bezwodnym etanolu, w temperaturze 25°C przez 24 godz. Po procesie adsorpcji barwnika elektrody zostały opłukane w bezwodnym etanolu i wysuszone w strumieniu ciepłego powietrza. Jako przeciwelektrody wykorzystano przygotowane elektrody GNP oraz elektrodę FTO z warstwą Pt naniesioną metodą konwencjonalną [Zalas M., 2012] jako odniesienie. Fotoanoda i przeciwelektroda zostały złączone razem przy użyciu termozgrzewalnej folii jonomerowej (Solaronix) o grubości 25  $\mu\text{m}$ , która pełniła funkcję uszczelniającą oraz dystansu pomiędzy elektrodami. Elektrolit stanowił roztwór: 6×10<sup>-1</sup> M jodu 1-propylo-3-metylo-imidazolu (Aldrich), 3×10<sup>-2</sup> M jodu (POCH), 10<sup>-1</sup> M tiocyjanianu guanidyny (Fluka) i 5×10<sup>-1</sup> M 4-tert-butylopirydyny (Aldrich) w acetonitrylu (Merck). Aktywna powierzchnia ogniwa wynosiła 0,125 cm<sup>2</sup>.

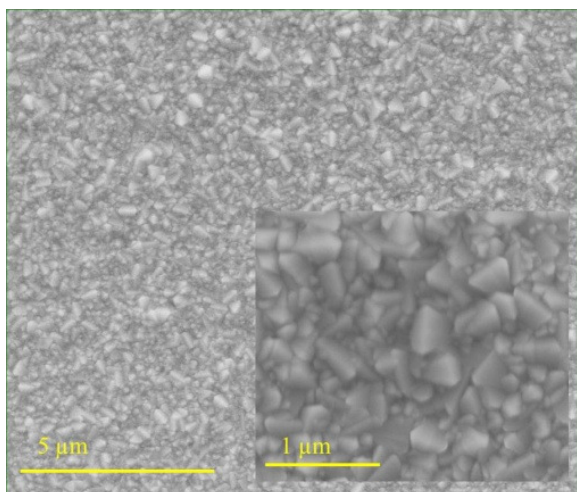
Charakterystyka prądowo-napięciowa została zarejestrowana przy użyciu źródła prądowo napięciowego Source Meter 2400 (Keithley). Źródło światła (100 mW/cm<sup>2</sup>) stanowiła lampa ksenonowa XBO 150 W (Optel) wyposażona w filtr AM 1.5.

Natężenie promieniowania było kalibrowane za pomocą miernika światła (Ophir).

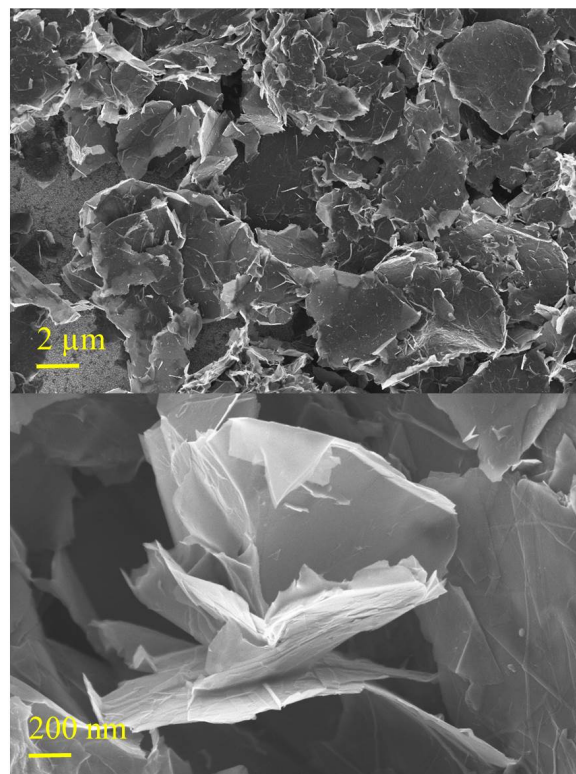
## WYNIKI

### Mikroskopia elektronowa

Rysunek 2 i 3 przedstawiono obraz uzyskany za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego odpowiednio dla warstwy platyny oraz warstwy wytworzonej z płatków grafenowych metodą pokrywania natryskowego. Zgodnie z obrazem 2, warstwa platyny szczelnie pokrywa podłoże FTO, a jej morfologia odwzorowuje morfologię FTO (charakterystyczna nanostruktura w kształcie zniekształconych piramid). W przypadku warstw węglowych pokazanych na rys. 3, nie obserwuje się odwzorowania morfologii podłoża, tylko nanostrukturę warstwową charakterystyczną dla materiałów grafenowych. Płatki grafenu są rozdzielone i przypadkowo rozmieszczone względem siebie, co tworzy wysoce nieuporządkowaną nanostrukturę przestrzenną. Dzięki temu, warstwy grafenowe mogą posiadać o wiele większą powierzchnię właściwą niż tradycyjna elektroda Pt, co umożliwia większą powierzchnię dla wymiany ładunku między elektroda a elektrolitem. Ponieważ rozmiary jonu biorącego udział w reakcji na elektrodzie: I<sup>3-</sup> w acetonitrylu to  $3 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$  (szerokość  $\times$  długość), mogą one dyfundować przez wolne przestrzenie między płatkami grafenu do miejsc aktywnych i zostać tam zredukowane [Sakane H., 2001]



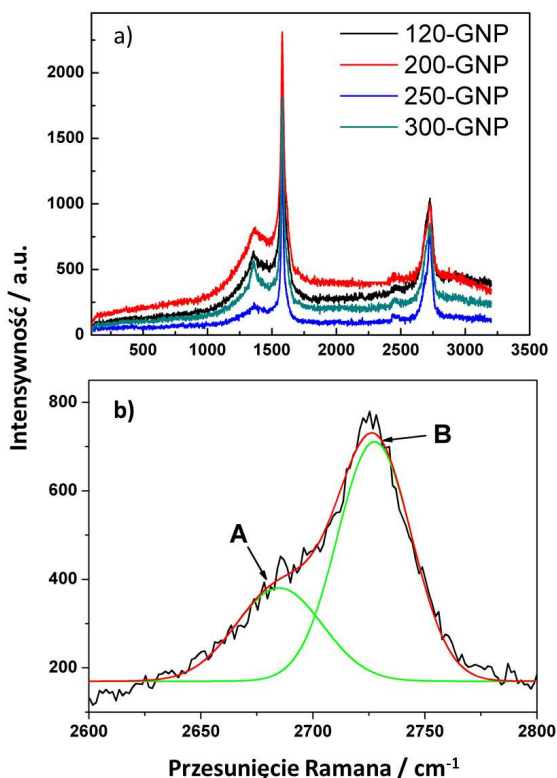
Rys.2 Zdjęcie SEM warstwy Platyny na podłożu FTO.



Rys.3 Obraz SEM warstwy węglowej wytworzonej z nanopłatków grafenowych.

### Spektroskopia Ramana

Na rys. 4 przedstawiono widma Ramana zarejestrowane dla warstw węglowych wytworzonych z płatków grafenowych poddanych obróbce termicznej w różnych temperaturach: 120, 200, 250, 300°C. Przy 1359  $\text{cm}^{-1}$  zlokalizowane jest pasmo D, a przy 1583  $\text{cm}^{-1}$  znajduje się pasmo G dla grafenu. Sygnał obserwowany przy 2717  $\text{cm}^{-1}$  przypisuje się modowi G' [Das A., 2012]. Ponadto, można zauważyć dodatkowe pasmo przy ok. 1680  $\text{cm}^{-1}$ . To pasmo G' jest charakterystyczne dla krawędzi nanostruktur grafenowych. Niewielkie pasmo przy 2450  $\text{cm}^{-1}$  opisuje się jako G\*. Pochodzi ono od modów: fononu akustycznego drgań podłużnych w płaszczyźnie oraz fononu optycznego drgań poprzecznych do płaszczyzny. Iloraz intensywności pasm D/G jest niewielki (0.142 dla 250-GNP), co oznacza że warstwy posiadają niewiele defektów strukturalnych. Pasma G' ma niższą intensywność niż pasmo G i może zostać rozłożone na dwa mniejsze pasma z maksimami zlokalizowanymi przy 2684  $\text{cm}^{-1}$  oraz 2727  $\text{cm}^{-1}$ . Te obie cechy wskazują, że płatki grafenowe składają się z wielu warstw węglowych.

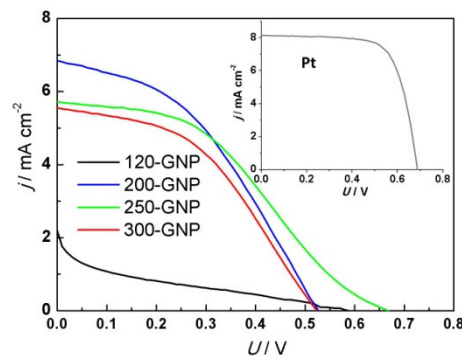


Rys. 4 a) Widma Ramana zarejestrowane dla warstw grafenowych kalcynowanych w różnych temperaturach,  
b) Dekonwolucja pasma położonego przy 2725 cm<sup>-1</sup> dla warstwy 250-GNP.

### Charakterystyka I-V

Krzywe prądowo-napięciowe dla barwnikowych ogniw fotowoltaicznych z przeciwelektrodą wykonaną z nanopłatków grafenowych, po termicznym jej utwardzeniu w temperaturze 120, 200, 250 i 300°C oraz jako odniesienie z elektroda Pt przedstawiono na rys 5. Na podstawie zarejestrowanych krzywych wyznaczono parametry ogniwa, tj. gęstość prądu zwarcia ( $J_{sc}$ ), napięcie obwodu otwartego ( $V_{oc}$ ), współczynnik wypełnienia (FF) oraz wydajność fotokonwersji (PCE) a wyniki zebrano w tabeli 1. Ogniwa DSSC charakteryzują się wartością  $V_{oc}$  w zakresie 0.58 - 0.67 V i gęstością prądu zwarcia ok. 6 mA cm<sup>-2</sup>, co jest typowe dla ogniw z przeciwelektrodą węglową. Jednakże niski współczynnik wypełnienia nie pozwala na osiągnięcie wysokiej wartości PCE. Niemniej jednak obserwuje się znaczący wpływ obróbki termicznej warstwy na poszczególne parametry ogniwa. Pośród wszystkich testowanych urządzeń, najmniejsza wydajność posiada ogniwo poddane kalcynacji jedynie w 120°C. Taki rezultat wynika z pozostałości w warstwie węglowej polimeru, który stanowił składnik tuszu a zbyt niska temperatura kalcynacji warstwy nie skutkowało jego całkowitym wypaleniem. Gdy temperatura obróbki termicznej wzrasta, wydajność ogniwa również rośnie, osiągając swoje maksimum dla temperatury kalcynacji warstwy

węglowej 250°C – PCE = 1.39%. Dalszy wzrost temperatury obróbki termicznej prowadzi do pogorszenia się parametrów ogniwa DSSC. Może to być spowodowane defektami w materiale węglowym powstającymi w wysokiej temperaturze. Jednakże, ogniwo DSSC z przeciwelektrodą wykonaną z nanopłatków grafenowych posiada wyższą wydajność niż urządzenie opisane przez Bajpai i współpr. (PCE = 1.01%) [Bajpai R., 2011].



Rys. 5. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniw DSSC z grafenową i platynową przeciwelektrodą.

Tabela 1. Parametry pracy ogniw DSSC z warstwą grafenową oraz Pt jako odniesienie.

warstwa	$V_{oc}$ /V	$J_{sc}$ /mAcm <sup>-2</sup>	FF	PCE /%
120-GNP	0,59	2,19	0,15	0,19
200-GNP	0,53	6,84	0,41	1,48
250-GNP	0,67	5,72	0,39	1,49
300-GNP	0,52	5,56	0,45	1,29
Pt	0,65	5,14	0,64	2,15

### PODSUMOWANIE

W pracy zaproponowano wykorzystanie nanopłatków grafenowych do wytwarzania warstw elektrodowych metodą pokrywania natryskowego. Fotoelektrody zostały wytworzone z pasty TiO<sub>2</sub> P-25 techniką listwy zbierającej, a komercyjnie dostępny barwnik N3 wykorzystano jako substancję fotoczułą warstwę anodową. Ogniwo barwnikowe z przeciwelektrodą GNP poddanej obróbce termicznej w temperaturze 250°C osiągnęło najwyższą sprawność (PCE=1,49%) spośród urządzeń z elektrodami grafenowymi. W pracy pokazano, że wykorzystanie techniki pokrywania natryskowego pozwala na otrzymanie cienkich, półprzezroczystych warstw na podłożu i ich zastosowanie jako przeciwelektrody. Proces otrzymywania warstwy wykonano w standardowych warunkach laboratoryjnych bez konieczności pracy w pomieszczeniu o wysokiej czystości (tzw. clean-room), co umożliwi zastosowanie tej metody na skale produkcyjną. Mimo gorszych parametrów ogniwa z warstwą węglową w porównaniu do ogniwa z warstwą Pt, konkurencyjna cena grafenu w stosunku do platyny oraz możliwość poprawy wydajności ogniwa poprzez kontrolę



parametrów wytwarzania warstw (np. temperatura kalcynacji) otwiera szerokie perspektywy dla zastąpienia metalu szlachetnego – materiałem węglowym.

#### Podziękowanie

Autorzy dziękują mgr inż. G. Wróblewskiemu (Politechnika Warszawska, Wydział Mechatroniki) za wytworzenie warstw grafenowych.

#### LITERATURA

- Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B.F.E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., 2014, *Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers*, Nature Chem., vol. 6, pp. 242-247
- Hagfeldt A., Boschloo G., Su L., Kloo L., Pettersson H., 2010, *Dye-Sensitized Solar Cells*, Chem. Rev., vol. 110, pp. 6595
- Imoto K., Takahashi K., Yamaguchi T., Komura T., Nakamura J., Murata K., 2003, *High-performance carbon counter electrode for dye sensitized solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 79, pp. 449-458
- Acharya K.P., Khatri H., Marsillac S., Ullrich B., Anzenbacher P., Zamkov M., 2010, *Pulsed laser deposition of graphite counter electrodes for dye-sensitized solar cells*, Appl. Phys. Lett. 97, pp. 201108-3
- Wroblewski G., Sloma M., Janczak D., Mlozniak, Jakubowska M., 2014, *Influence of Carbon Nanoparticles Morphology on Physical Properties of Polymer Composites*, Acta Phys. Polon. A 125, pp.861-863
- Opara Krasovec U., Berginc M., Hocevar M., Topic M., 2009, *Unique TiO<sub>2</sub> paste for high efficiency dye-sensitized solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, pp.379-381
- Zalas M., Klein M., 2012, *The Influence of Titania Electrode Modification with Lanthanide Ions Containing Thin Layer on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*, Int. J Photoenergy, Article ID 927407
- Sakane H., Mitsui T., Tanida H., Watanabe I., 2001, *XAFS analysis of triiodide ion in solutions*, J. Synchrotron Radiat. 8, 674-676
- Das A., Kasaliwal G.R., Jurk R., Boldt R., Fisher D., Werner Stockelhuber K., Heinrich G., 2012, *Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: a comparative study*, Comp. Sci Tech 72, 1961-1967
- Bajpai R., Roy S., Kumar R., Bajpai P., Kulshrestha N., Rafiee J., Kortkar N., Misra D.S., 2011, *Graphene supported Platinum nanoparticle counter-electrode for enhanced performance of dye-sensitized solar cells*, ACS Appl. Mater. Interf. 3, 3884-3889