

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΙΤΑΝΙΑΣ/ΑΠΟΡΡΟΦΗΤΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΝΗΣ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΕΣ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΕΣ ΗΛΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ

Κ. Ε. Γκίνη^{1,2}, Ν. Μπαλής¹, Α. Βερούκιος¹, Μ. Αντωνιάδου¹, Μ. Παπαδάκης³, Α. Γ. Κόντος¹, Α. Γ. Κουτσολέλος³, Μ. Βασιλοπούλου¹, Π. Φαλάρας^{1*}

¹Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», 15341, Αγία Παρασκευή, Αθήνα, Ελλάδα

²Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Ελλάδα

³Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 71003, Κρήτη, Ελλάδα

(* p.falaras@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

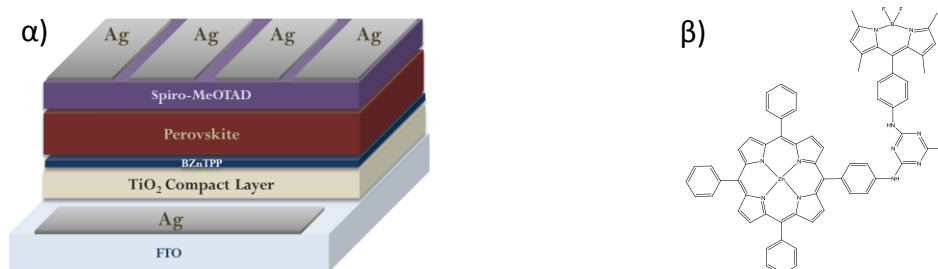
Οι φωτοβολταϊκές διατάξεις που κατασκευάζονται με περοβσκίτες οργανομεταλλικών αλογονιδίων αν και έχουν φτάσει σε υψηλή απόδοση μετατροπής ισχύος εξακολουθούν να υστερούν σε σχέση με τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές απόδοσης ενώ, παράλληλα, παρουσιάζουν χαμηλή μακροπρόθεσμη σταθερότητα σε συνθήκες περιβάλλοντος παρουσία υγρασίας και οξυγόνου. Σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά της κυψελίδας παίζει η φύση, η δομή και η μορφολογία του κάθε στρώματος αλλά και η λειτουργικότητα των αντίστοιχων διεπιφανειών. Σε αυτή την εργασία επικεντρωνόμαστε στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων των περοβσκιτικών κυψελίδων και εισάγουμε μια μεταλλοπορφυρίνη ψευδαργύρου (BZnTPP) ως έναν πολυλειτουργικό διαμεσολαβητή μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η χρωστική αυτή, όταν εισάγεται μεταξύ του στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταλλικού οξειδίου (TiO₂) και του φωτοενεργού υλικού (CH₃NH₃PbI₃), επιταχύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς την επαφή συλλογής ηλεκτρονίων, βελτιώνοντας έτσι το φωτόρευμα της διάταξης. Ταυτοχρόνως, ενισχύει την υδροφοβικότητα της επιφάνειας του μεταλλικού οξειδίου και επηρεάζει θετικά την μορφολογία του περοβσκίτη ενώ παράλληλα λειτουργεί ως προστατευτικό φράγμα έναντι της υγρασίας. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν αύξηση της απόδοσης περισσότερο από 10% και διατήρηση πάνω από το 85% της αρχικής τους απόδοσης μετά την έκθεσή τους σε περιβαλλοντικές συνθήκες για πάνω από 600 ώρες.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υβριδικά οργανικά-ανόργανα περοβσκιτικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλιακές κυψελίδες λόγω των εξαιρετικών τους οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων και της πανχρωματικής τους απόκρισης ως απορροφητές φωτός [1]. Η απόδοση των περοβσκιτικών ηλιακών κυψελίδων (Perovskite Solar Cells – PSCs) έχει αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια [2], ξεπερνώντας με όρους απόδοσης τις άλλες τεχνολογίες φωτοβολταϊκών (Φ/Β) 3ης γενιάς. Τα PSCs, τα οποία προήλθαν σαν μετεξέλιξη των φωτοευαισθητοποιημένων μέσω χρωστική ηλιακών κυψελίδων (Dye Sensitized Solar Cells – DSSCs [3]) στερεού τύπου, με αντικατάσταση του χημειοροφημένου μόριου χρωστικής με έναν περοβσκιτικό κρύσταλλο, έχουν απόδοση μετατροπής ισχύος (Power Conversion Efficiency – PCE) που ξεπερνά σήμερα το 24% [4], παρουσιάζοντας παράλληλα βελτιωμένη σταθερότητα.

Οι ερευνητικές παρεμβάσεις, που αποσκοπούν στην περαιτέρω εξέλιξη των συγκεκριμένων Φ/Β διατάξεων, έχουν κοινή συνισταμένη την ενσωμάτωση καινοτόμων υλικών στα διάφορα επιμέρους στρώματα που τις αποτελούν. Τα υλικά πρέπει μεταξύ άλλων να μας παρέχουν μεγάλη ευελιξία ως προς την προσαρμογή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, ώστε η αξιοποίησή τους να συμβάλλει, τόσο στη βελτίωση της φωτοβολταϊκής τους συμπεριφοράς όσο και στη μείωση του κόστους κατασκευής τους. Στην κατεύθυνση αντιμετώπισης ζητημάτων σταθερότητας, περαιτέρω βελτίωσης και μείωσης κόστους, έχουν αναπτυχθεί αρκετές στρατηγικές, μεταξύ των οποίων και η τροποποίηση των διεπιφανειών του περοβσκίτη, με σειρά υλικών, οργανικών και

ανόργανων, ημιαγωγών, μετάλλων κλπ.[5]. Μια πολύ ενδιαφέρουσα προσέγγιση που εισήγαγε πρόσφατα η ομάδα μας περιλαμβάνει την ευαισθητοποίηση του συμπαγούς στρώματος μεταφοράς ηλεκτρονίων (TiO_2) με τη χρήση οργανικών χρωστικών (Dye Sensitization), τεχνική που οδήγησε σε πιο αποδοτικές και σταθερές περοβσκιτικές διατάξεις [6].



Σχήμα 1. α) Απεικόνιση επίπεδης αρχιτεκτονικής μιας τροποποιημένης με την πορφυρίνη περοβσκιτικής κυψελίδας και β) η μοριακή δομή της πορφυρίνης BZnTPP.

Σε αυτή την εργασία διευρύνουμε την παραπάνω προσέγγιση, χρησιμοποιώντας σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων [7]. Συγκεκριμένα, έχοντας ως κίνητρο την επιτυχημένη εφαρμογή των donor-π bridge-acceptor (D-π-A) χρωστικών στα DSSCs για αύξηση του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων στο στρώμα TiO_2 [8], χρησιμοποιήσαμε μια πορφυρίνη ψευδαργύρου (ZnTPP-CC-BDP) ως αποδέκτη ηλεκτρονίων, για να επικαλύψουμε το συμπαγές στρώμα της τιτανίας σε περοβσκιτικές ηλιακές κυψελίδες επίπεδης δομής. Η επίπεδη περοβσκιτική κυψελίδα έχει πολυστρωματική δομή (Σχήμα 1α) και αποτελείται από τρία βασικά μέρη, το συμπαγές στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Transport Layer - ETL), τον περοβσκίτη-απορροφητή φωτός και το στρώμα μεταφοράς οπών (Hole Transport Layer - HTL). Η εισαγωγή του λεπτού στρώματος πορφυρίνης μεταξύ του συμπαγούς στρώματος και του περοβσκίτη/απορροφητή ηλιακού φωτός ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) μειώνει τις ατέλειες της διεπιφάνειας, βελτιώνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς το TiO_2 και ευνοεί την ανάπτυξη των κρυστάλλων του περοβσκίτη. Η πορφυρίνη ψευδάργυρου (zinc tetraphenylporphyrin-CC-boron-dipyrromethene) αποτελείται από μια ομάδα βορίου-διπυρομεθενίου (BODIPY-BDP) (Σχήμα 1β), η οποία είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων και βελτιώνει σημαντικά την μεταφορά τους [9].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΣΥΜΠΑΓΟΥΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Το συμπαγές υπόστρωμα που χρησιμοποιείται ως μεταφορέας ηλεκτρονίων είναι ένα ελαφρώς όξινο (35μl HCl 2M) διάλυμα Ti – isopropoxide (IV) (350μl) σε καθαρή αιθανόλη (5ml). Το διάλυμα φιλτράρεται πριν κάθε χρήση και εναποτίθεται σε διάφανα αγωγίμα γυαλιά με επίστρωση οξειδίου του κασσιτέρου ενισχυμένο με φθόριο (FTO) αντίστασης $7\Omega/\text{sq}$ με τη μέθοδο περιστρεφόμενης εναπόθεσης (spin-coating) με ταχύτητα 2000rpm για 60s. Πριν την εναπόθεση τα γυαλιά έχουν καθαριστεί με υδατικό διάλυμα Helmanex, καθαρή ισοπροπανόλη και ακετόνη, στους υπέρηχους για 15min για τον κάθε διαλύτη και έχουν υποστεί κατεργασία με UV-Ozone για 15min. Στη συνέχεια τα υμένια στεγνώνουν στους 150°C για 10min και ακολουθεί ανόπτηση στους 500°C για 45min με ρυθμό $5^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$. Στη συνέχεια, έγινε εναπόθεση λεπτού στρώματος πορφυρίνης BZnTPP, διαλυμένης σε μεθανόλη και συγκέντρωσης 2.0mg mL^{-1} , πάνω στο TiO_2 με τη μέθοδο περιστροφικής εναπόθεσης σε ταχύτητα 2000rpm για 40s, χωρίς περαιτέρω ανόπτηση.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

Το διάλυμα του περοβσκίτη $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ σε άνυδρο N,N -dimethylformamide περιέχει 40wt% ιωδιούχο μεθυλαμμώνιο (MAI) και άνυδρο οξικό μόλυβδο ($\text{PbAc}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) σε μοριακή αναλογία 3:1. Στο διάλυμα προστέθηκε επίσης μια μικροποσότητα υποφωσφορικού οξέος (HPA, 50% w/w, υδατικό διάλυμα), ώστε η μοριακή αναλογία $\text{HPA}:\text{PbAc}_2$ να είναι 1:4. Το διάλυμα εναποτέθηκε με τη μέθοδο περιστροφικής εναπόθεσης με ταχύτητα 2000rpm για 45s. Τα υμένια έμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 10min και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενη πλάκα στους 100°C για 5min.

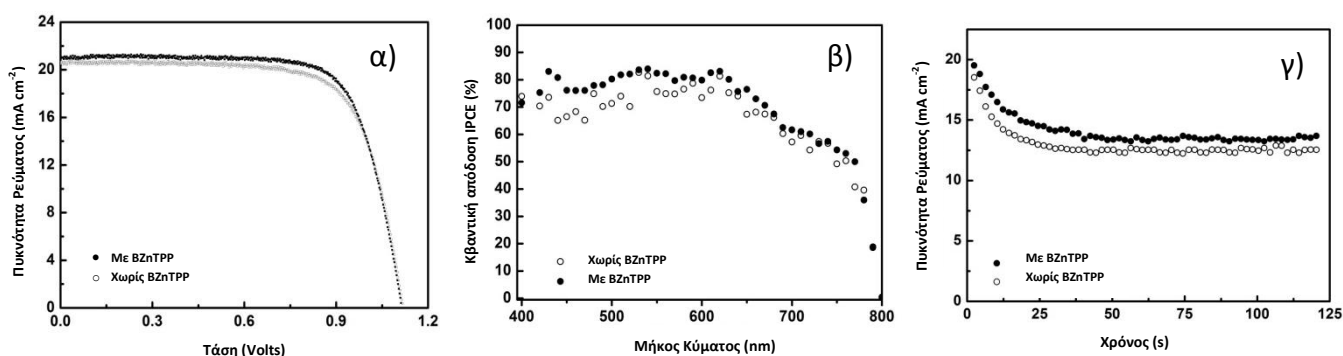
Το υλικό που χρησιμοποιείται ως μεταφορέας οπών στη συγκεκριμένη διάταξη είναι διάλυμα 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD) 7wt% σε χλωροβενζόλιο και στο οποίο περιέχονται προσμίξεις lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide salt (LiTFSI) σε ακετονιτρίλιο, 4-tert-butylpyridine (TBP) και tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine)cobalt (III) tri[bis(trifluoromethane)sulfonimide (FK209). Το τελικό διάλυμα εναποτέθηκε πάνω στο στρώμα του περοβσκίτη με τη μέθοδο περιστροφικής εναπόθεσης με ταχύτητα 4000rpm για 10s. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας υψηλής καθαρότητας (Ar-filled glovebox). Η περοβσκιτική ηλιακή κυψελίδα ολοκληρώθηκε με την εναπόθεση ηλεκτροδίων αργύρου 100nm, ως καθόδου, με τη μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης υπό κενό (10^{-6} Torr) και με ρυθμό $\sim 1\text{\AA s}^{-1}$.

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-τάσης (J-V) ελήφθησαν ακτινοβολώντας τις ηλιακές περοβσκιτικές κυψελίδες με έναν προσομοιωτή ηλιακού φωτός μοντέλου 16S-300 (AM 1.5G, 1000 W/m^2). Οι καμπύλες καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας έναν ποτενσιοστάτη Autolab PG-STAT-30 και με ρυθμό σάρωσης 150mVs^{-1} . Η ενεργός επιφάνεια των κυψελίδων ήταν 0.12cm^2 . Στο σχήμα 2α) όπου παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J-V των PSCs με τις καλύτερες επιδόσεις τους πριν και μετά την εφαρμογή της BZnTPP, η πυκνότητα ρεύματος της διάταξης και ο παράγοντας πλήρωσης επηρεάζονται θετικά από την ενσωμάτωση της πορφυρίνης.

Πίνακας 1. Φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά για τα καλύτερα PSCs βασισμένα στον περοβσκίτη MAPbI_3 A. Κελί αναφοράς και B. Με τροποποίηση του TiO_2 με την πορφυρίνη BZnTPP.

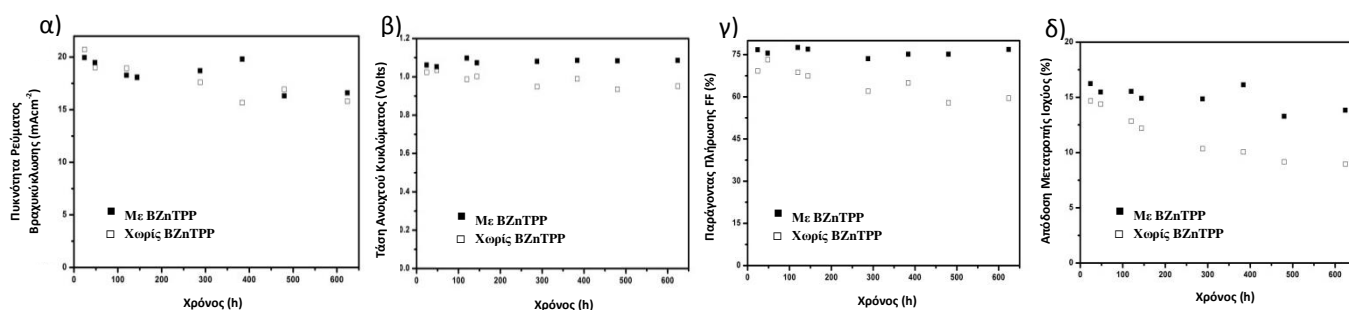
	ETL	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	PCE_{max} (%)
A.	TiO_2	20.62	1.12	0.72	16.63
B.	$\text{TiO}_2/\text{BZnTPP}$	21.11	1.11	0.74	17.34



Σχήμα 2. α) Χαρακτηριστικές καμπύλες J-V του κελιού αναφοράς και του τροποποιημένου με πορφυρίνη με τις μεγαλύτερες αποδόσεις, β) Φάσμα IPCE των ίδιων κελιών και γ) Σταθερότητα πυκνότητα ρεύματος με το χρόνο.

Η ενίσχυση του φωτορεύματος επιβεβαιώνεται και με μετρήσεις Incident Photon to Current Efficiency (IPCE) που διεξήχθησαν με μια διάταξη που αποτελείται από ένα μονοχρωμάτωρα Oriel

και μια λάμπα Oriel Xe που λειτουργεί σε συνδυασμό με οπτικά φίλτρα αποκοπής AM1.5G, AMO και 400nm (υπεριώδη-UV). Οι καμπύλες (Σχήμα 2β) καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ποτενσιοστάτη Autolab PG-STAT-30. Επιπλέον, χρονική καταγραφή του σημείου μέγιστης ισχύος (MPP) των PSCs, με και χωρίς BZnTPP, πραγματοποιήθηκε υπό την τάση που αντιστοιχεί στη μέγιστη ισχύ και ακτινοβολία ενός ήλιου (1sun). Στο σχήμα 2γ) παρουσιάζεται η σταθεροποιημένη J_{sc} για 120s και, όπως φαίνεται, με την εφαρμογή της πορφυρίνης BZnTPP μεταξύ του TiO_2 και του περοβσκήτη επιτυγχάνεται προφανής βελτίωση στο σταθεροποιημένο φωτορεύμα της διάταξης. Τέλος, μελετήθηκε η σταθερότητα των κελιών, με και χωρίς πορφυρίνη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3, τα κελιά αναφοράς παρουσίασαν μείωση σε όλα τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της συσκευής, με αποτέλεσμα την ελάττωση κατά 39% της αρχικής τους απόδοσης μετά από 26 ημέρες. Αντίθετα, τα τροποποιημένα με την πορφυρίνη κελιά διατηρούν το 15% της αρχικής τους απόδοσης μετά από το ίδιο χρονική περίοδο. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα σχεδόν 100% στο V_{oc} και FF τους, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερη μορφολογία του περοβσκήτη και την αυξημένη υδροφοβικότητα του υποστρώματος TiO_2 .

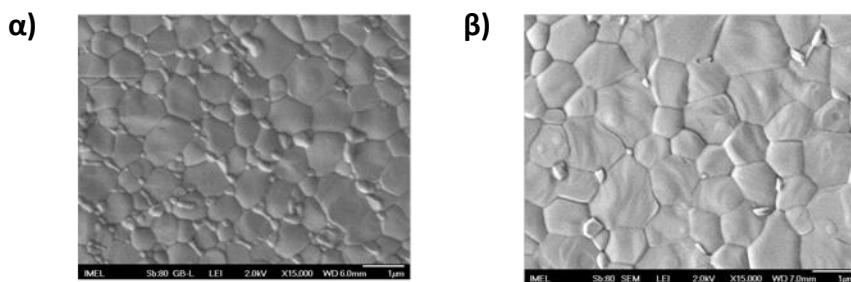


Σχήμα 3. Μελέτη σταθερότητας του κελιού αναφοράς και του αντίστοιχου τροποποιημένου με την πορφυρίνη: χρονική εξέλιξη των α) J_{sc} , β) V_{oc} , γ) FF και δ) PCE των περοβσκήτικων διατάξεων υπό συνθήκες περιβάλλοντος.

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Η κρυσταλλικότητα του περοβσκήτη μελετήθηκε με τη χρήση ενός διαθλασίμετρου ακτίνων-Χ (XRD) Siemens D-500 με Cu ακτινοβολία σε γεωμετρία Bragg-Brentano. Τα φάσματα αναλύθηκαν με χρήση μονοχρωμάτωρα Oriel 77200. Στα κελιά αναφοράς παρατηρήθηκαν ίχνη PbI_2 , το οποίο πιθανόν να ευθύνεται για τη κατώτερη απόδοσή του.

Η μορφολογία των δειγμάτων διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης FESEM (JEOL 7401f). Με προσεκτική εξέταση των ληφθέντων εικόνων (Σχήμα 4α-4β) μπορούμε εύκολα να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση του τροποποιημένου με BZnTPP κελιού αναπτύχθηκαν πιο ομοιόμορφοι και μεγαλύτεροι κρύσταλλοι περοβσκήτη πάνω στο υπόστρωμα οξειδίου μετάλλου.



Σχήμα 4. Εικόνες SEM της επιφάνειας του στρώματος περοβσκήτη που αναπτύχθηκε σε α) TiO_2 και β) $TiO_2/BZnTPP$ υποστρώματα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προσθήκη ενός λεπτού υμενίου χρωστικής πορφυρίνης BZnTPP πάνω στο υμένιο μεταφοράς ηλεκτρονίων TiO₂ οδήγησε την κατασκευή αποτελεσματικών επίπεδων PSC βασισμένων στο MAPbI₃. Η επιλογή αυτής της χρωστικής βασίστηκε στην ισχυρή λειτουργικότητα της δομής δέκτη-π γέφυρα-δέκτη της πορφυρίνης η οποία επιτρέπει τη γρήγορη μεταφορά ηλεκτρονίων προς το ηλεκτρόδιο ανόδου. Κατά συνέπεια, η αποδοτικότητα των συσκευών βελτιώθηκε κυρίως μέσω της βελτίωσης της πυκνότητας ρεύματος βραχυκύκλωση (J_{sc}), γεγονός που αποδίδεται στην επιτάχυνση της μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω των μορίων της χρωστικής ουσίας. Επίσης, η βελτιωμένη μορφολογία του φωτοενεργού στρώματος που αναπτύχθηκε επί του επικαλυμμένου με χρωστική υποστρώματος είναι υπεύθυνη για τη μικρή βελτίωση που παρατηρήθηκε και στον παράγοντα πλήρωσης (FF). Τέλος, ο σχηματισμός μιας υδρόφοβης επιφάνειας πάνω στο μέταλλο οξειδίου εμποδίζει την προσρόφηση περιβαλλοντικών μορίων νερού, παρατείνοντας έτσι τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα της συσκευής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα υποστηρίχτηκε από το ευρωπαϊκό Πρόγραμμα Horizon 2020 Marie Curie Innovative Training Network 764787 “MAESTRO” project και από το Πρόγραμμα Υποτροφιών ΙΚΥ, Ενίσχυση Μεταδιδακτόρων Ερευνητών, Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση, που Συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Ταμείο και το Ελληνικό Δημόσιο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H.S. Jung, N.G. Park. *Small* 11 (2015) 10–25.
- [2] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S.I. Seok, *Science* 348 (2015) 1234–1237.
- [3] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka. *J. Am. Chem Soc.* 131 (2009) 6050–6051.
- [4] National Renewable Energy Laboratory (NREL), <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [5] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.B. Song, H.S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang. *Science* 345 (2014) 542-546.
- [6] N. Balis, A.H. Zaky, D. Perganti, A. Kaltzoglou, L. Sygellou, F. Katsaros, T. Stergiopoulos, A.G. Kontos, P. Falaras. *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6161–6171.
- [7] N. Balis, A. Verykios, A. Soultati, V. Constantoudis, M. Papadakis, F. Kournoutas, C. Drivas, M.C. Skoulikidou, S. Gardelis, M. Fakis, S. Kennou, A.G. Kontos, A.G. Coutsolelos, P. Falaras, M. Vasilopoulou. *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 3216-3229.
- [8] B. Yin, T. Kim, M. Zhou, W. Huang, D. Kim, J. Song. *Org. Lett.* 19 (10) 2017 2654–2657
- [9] G.D. Sharma, P. A. Angaridis, S. Pipou, G. E. Zervaki, V. Nikolaou, R. Misra, A. G. Coutsolelos. *Organic Electronics* 25 (2015) 295–307.