

## **Organiczna warstwa transportująca ładunki dodatnie w polimerowych i perowskitowych ogniwach słonecznych – wybrane aspekty materiałowe i techniczne**

**Streszczenie.** W artykule omówiono wpływ organicznej warstwy transportującej ładunki dodatnie (HTM) na parametry elektrochemiczne i elektryczne polimerowych i perowskitowych ogniw słonecznych. W oparciu o badania własne przeanalizowano wpływ budowy chemicznej polimerów czy związków małowcząsteczkowych stosowanych jako HTM na sprawność ogniw słonecznych trzeciej generacji. Najwyższą sprawność otrzymano dla ogniw perowskitowych na bazie iminy (PCE = 14,4%), zaś najwyższą wartość przewodnictwa dla PEDOT:PSS w roztworze wodnym ( $1,03 \times 10^{-3}$  S/cm).

**Abstract.** The article discusses the influence of the organic hole layer (HTM) on the electrochemical and electrical parameters of polymer and perovskite solar cells. Based on our own research, the influence of the chemical structure of polymers or low molecular weight compounds used as HTM on the efficiency of third generation solar cells was analyzed. The highest efficiency was obtained for imine-based perovskite cells (PCE = 14.4%) and the highest conductivity value for PEDOT:PSS in aqueous solution ( $1.03 \times 10^{-3}$  S/cm). (**Organic hole transporting layer in polymer and perovskite solar cells – selected materials and technical aspects**).

**Słowa kluczowe:** warstwa transportująca ładunki dodatnie, polimerowe i perowskitowe ogniwa słoneczne, przewodnictwo, kamera termowizyjna.

**Keywords:** hole transporting layer, polymer and perovskite solar cells, conductivity, thermographic camera.

### **Wstęp**

Zasada działania ogniw słonecznych na kanwie rozwiązań technicznych XXI wieku jest powszechnie znana i dotyczy konwersji energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Aczkolwiek, zrozumienie istoty istnienia efektu fotowoltaicznego i jego użyteczności publicznej stanowi obecnie przedmiot rozważań wśród wielu grup badawczych [1-3]. Szczególnie nurtujące są kwestie związane z znalezieniem przyczyny wciąż niższej sprawności organicznych ogniw słonecznych w porównaniu z nieorganicznymi ogniwami słonecznymi dla komercyjnych zastosowań. W organicznym ogniwie słonecznym wyróżnia się następujące etapy prowadzące do efektu fotowoltaicznego: (i) absorpcja światła, (ii) powstawanie pary elektron-dziura (ekscytonu), (iii) dyfuzja ekscytonu, (iv) rozdzielanie ładunków, (v) transport ładunków, (vi) gromadzenie ładunków (elektronów na katodzie i dziur na anodzie). Niestety, straty są główną przyczyną braku istnienia wciąż organicznych ogniw słonecznych o wysokiej sprawności (PCE). Są to straty związane między innymi z rekombinacją nośników ładunków i istnieniem barier przy elektrodach, a także odbiciem i transmisją [4].

Podjęciem się trudnego aczkolwiek nie niemożliwego zadania wytworzenia działającego organicznego ogniwa słonecznego, należy zadać sobie na wstępie podstawowe pytanie o treści: *Jakie czynniki w polimerach/związkach małowcząsteczkowych mają wpływ na wartość sprawności organicznych ogniw fotowoltaicznych?* Niewątpliwie wśród wielu czynników należy wymienić [5]:

- (a) w zakresie charakterystyki materiału:
- wartość przerwy energetycznej,
  - wartości poziomów HOMO-LUMO,
  - maksimum i zakres pasma absorpcji,
  - ruchliwość nośników ładunków (dodatnich: dziur i ujemnych: elektronów),
  - wartości masy molowej polimeru,
  - polidispersyjność,
  - regioregularność i konformacje łańcuchów,
  - czystość materiału,
  - stabilność w atmosferze powietrza,
  - stabilność termiczną,

- rozpuszczalność materiału, rodzaj użytego rozpuszczalnika oraz stężenie roztworu.

(b) w zakresie konstrukcji ogniwa słonecznego:

- grubość i jednorodność wytworzonej warstwy organicznej, i jej wpływ na drogę dyfuzji ekscytonu w materiale,
- rodzaj zastosowanej techniki wytwarzania cienkich warstw,
- wielkość możliwej do wytworzenia warstwy,
- wpływ temperatury na morfologię wygrzewanych warstw,
- rodzaj architektury konstruowanego ogniwa słonecznego.

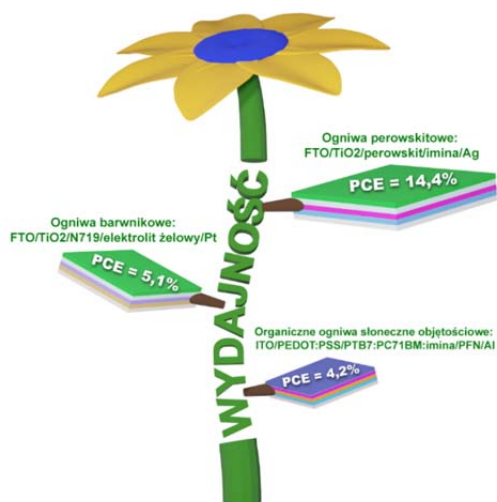
(c) w zakresie ochrony środowiska:

- ilość etapów syntezy materiału,
- rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika i katalizatorów,
- rodzaj produktów ubocznych reakcji,
- recykling całkowity lub częściowy.

Czy modyfikując jedną z warstw w organicznym ogniwie słonecznym otrzymamy wydajne ogniwo? Odpowiedź na tak postawione pytanie nie jest jednoznaczna. Aczkolwiek, należy stwierdzić, iż wśród obecnych trendów obserwowanych w fotowoltaice organicznej konstruowane są:

- organiczne/polimerowe ogniwa słoneczne bazujące głównie na architekturze standardowej, objętościowej (bulk heterojunction, BHJ) typu ITO (anoda)/HTM/warstwa aktywna donorowo-akceptorowa/ETL/Al (katoda), lub odwróconej (inverted) ITO/ZnO/warstwa aktywna/HTM/Al,
- ogniwa perowskitowe standardowe typu n-i-p FTO/ETM/perowskit/HTM/Ag lub odwrócone typu p-i-n FTO/HTM/perowskit/ETM/Ag,
- ogniwa barwnikowe FTO/TiO<sub>2</sub>/barwnik N719/elektrolit/Pt.

W Wojskowym Instytucie Techniki Inżynierskiej we Wrocławiu prowadzone są prace w zakresie wszystkich trzech typów organicznych ogniw słonecznych wraz z firmą ML System Zaczernie [6] oraz partnerem z Korei Południowej [7] jak obrazowo przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Kwiat wydajności PCE dla organicznych ogniw słonecznych analizowanych w WITI

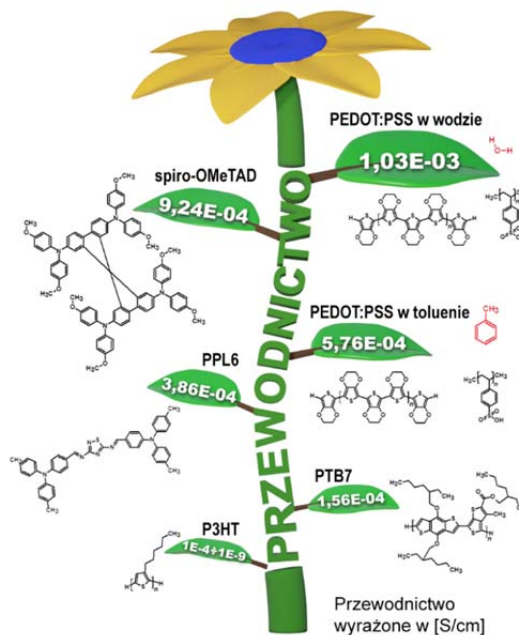
Celem niniejszego artykułu jest analiza wpływu organicznej warstwy transportującej ładunki dodatnie (HTM) na parametry elektrochemiczne i elektryczne materiałów dla polimerowych i perowskitowych ogniw słonecznych. Do analizy wybrano polimery stosowane głównie jako materiały transportujące ładunki dodatnie (dziury) w fotowoltaice organicznej (PEDOT:PSS w roztworze wodnym oraz toluenowym) oraz w fotowoltaice perowskitowej (spiro-OMeTAD, P3HT, PTB7, imina PPL6 otrzymana w WITI). Przy czym należy wspomnieć, iż w fotowoltaice organicznej mówimy o warstwie transportującej dziury (HTL, hole transporting layer), zaś w fotowoltaice perowskitowej przyjęto oznaczenie HTM (hole transporting materials). Ponadto, wiadomym jest, iż polimery P3HT czy PTB7 są szeroko stosowane jako materiał donorowy w warstwie aktywnej polimerowych ogniw słonecznych, zaś spiro-OMeTAD jest stosowane jako elektrolit stały w ogniwach barwnikowych. Warstwa transportująca dziury (HTL) ma za zadanie dopasować poziom Fermiego anody do poziomu HOMO polimeru i ułatwić transport dziur do anody w organicznym ogniwie słonecznym i nazywana jest potocznie „mediatorem”. Z kolei w ogniwach perowskitowych dobór odpowiedniego materiału HTM jest kluczowy, ponieważ selektywnie poprawiają wydajność transportu ładunków dodatnich (dziur), a jednocześnie blokują przepływ ładunków ujemnych (elektronów) do anody i zapobiegają degradacji złącza między metalem i materiałem perowskitowym. Zarówno w organicznych jak i perowskitowych ogniwach słonecznych jako materiał transportujący ładunki dodatnie klasycznie stosuje się PEDOT:PSS w roztworze wodnym ze względu na wartość przewodnictwa i transparentność oraz łatwość przetwarzania. Aczkolwiek, należy mieć świadomość iż PEDOT:PSS w roztworze wodnym wykazuje wady, które determinują zarówno żywotność jak i wydajność ogniw słonecznych. Wady PEDOT:PSS:

- (i) Tworzenia agregatów w wodnym roztworze co jest definiowane jako defekty w ogniwie i wpływa na degradację ogniwa słonecznego.
- (ii) Degradacja powierzchni ITO pod wpływem PEDOT:PSS ze względu na silny charakter kwasowy PSS w PEDOT:PSS.
- (iii) Hydrofilowy charakter PEDOT:PSS wpływa na zaburzenie ciągłości morfologii i elektryczne parametry wytworzonych warstw w ogniwie słonecznym.

Dlatego prowadzone są intensywne prace nad modyfikacją (domieszkowaniem Ag, Au, grafen, nanorurki węglowe) bądź zastąpieniem PEDOT:PSS innymi materiałami [8-10].

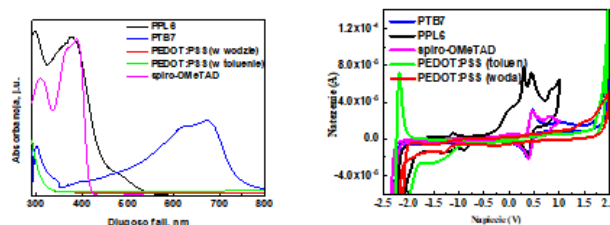
### Omówienie wyników badań

Złożoność nakreślonych powyżej aspektów była powodem skupienia się w niniejszej pracy nad analizą porównawczą właściwości elektrycznych i termicznych oraz elektrochemicznych wybranych materiałów organicznych w odniesieniu do wielkości powierzchni badanej warstwy. Na rysunku 2 przedstawiono wzory chemiczne badanych materiałów wraz z otrzymaną wartością przewodnictwa (kamera termowizyjna VIGOCam V50 (VIGO System S.A, Polska), wielokanałowy potencjostat-galwanostat PGStat Autolab M101 (Metrohm, Holandia)).



Rys. 2. Kwiat przewodnictwa dla materiałów transportujących ładunki dodatnie badanych w WITI

Na podstawie przeprowadzonej analizy porównawczej dla badanych materiałów stwierdzono, iż właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis wykazują wszystkie badane związki oprócz PEDOT:PSS zarówno w roztworze wodnym jak i toluenowym dla których obserwowano absorpcję tylko w zakresie UV. Tylko polimer PTB7 wykazywał absorpcję w zakresie dłuższych długości fal z maksimum przy 700 nm (rys. 3).



Rys. 3. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis i elektrochemiczne badanych materiałów

Właściwości elektrochemiczne badanych materiałów określone metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) przedstawiono zbiorczo w tabeli 1 i na rysunku 3. Najniższą wartość przerwy energetycznej ( $E_g^{CV}$ ) odnotowano dla PEDOT:PSS zaś najwyższą dla spiro-OMeTAD. Z kolei

najniższą i w zasadzie nie zależną od budowy chemicznej zastosowanego związku wartość poziomu HOMO zaobserwowano dla materiałów stosowanych jako HTM w ogniwach perowskitowych (spiro-OMeTAD, PPL6, PTB7).

Tabela 1. Właściwości elektrochemiczne badanych materiałów, gdzie HOMO i LUMO to najwyższy zajęty (Highest Occupied Molecular Orbital) i najniższy niezajęty orbital molekularny (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Nazwa	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Eg <sup>cv</sup> [eV]
PEDOT:PSS w wodzie	-4,84	-3,45	1,39
PEDOT:PSS w toluenie	-4,81	-3,61	1,20
Spiro-OMeTAD	-5,16	-2,34	2,82
PPL6	-5,19	-2,52	2,67
PTB7	-5,20	-3,32	1,88

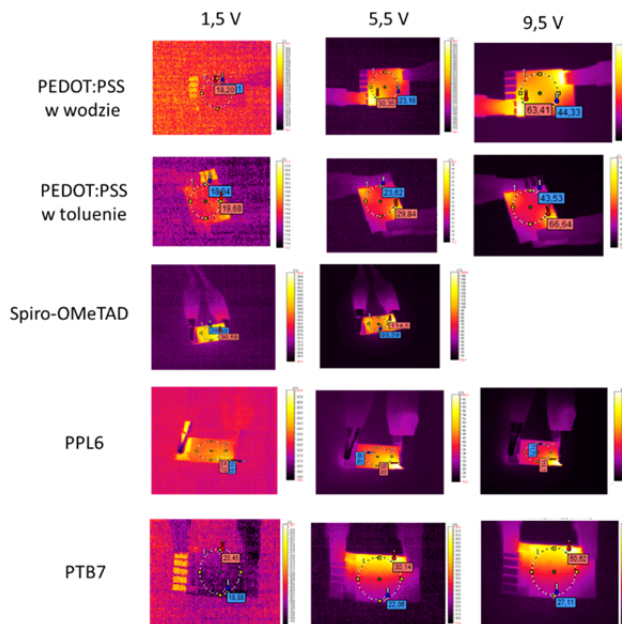
Dodatkowo należy wspomnieć, iż jeżeli różnice w wartościach potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego (HOMO-LUMO) materiałów o charakterze donorowo-akceptorowym (warstwa aktywna) nie są odpowiednie dla konstrukcji architektury ogniwa słonecznego to ekscyton może bezpośrednio przeskoczyć na warstwę w ogniwie z niższą wartością przerwy energetycznej bez rozłożenia na ładunki. Ponadto, między elektrodą, a warstwą aktywną może wytworzyć się tak zwany kontakt blokujący uniemożliwiający zbieranie ładunku na metalu. Dlatego tak istotnym jest dobór odpowiednich materiałów jako mediatorów pomiędzy warstwą aktywną czy perowskitową a elektrodami.

Następnie przeprowadzono analizę porównawczą właściwości prądowo-napięciowych oraz efektu termicznego z zastosowaniem kamery termowizyjnej dla układu o architekturze szkło/ITO/warstwa HTM/Ag/ITO. Warstwy HTM wytworzono metodą nanoszenia wirowego. Parametry elektryczne badanych układów przedstawiono w tabeli 2 oraz zobrazowano na rysunku 4.

Tabela 2. Parametry elektryczne badanych układów określone przy zastosowaniu kamery termowizyjnej.

Nazwa	Kamera termowizyjna			
	$\sigma$ [S/cm]	U [V] w 30 °C i 80 °C	I [A] przy 1,5, 5,5 i 9,5 V	S [cm <sup>2</sup> ]
PEDOT:PSS w wodzie	$1,03 \times 10^{-3}$	2,0 10,0*	0,016 0,071 0,167	0,72
PEDOT:PSS w toluenie	$5,75 \times 10^{-4}$	4,5 10,0*	0,010 0,049 0,094	0,72
Spiro-OMeTAD	$9,24 \times 10^{-4}$	1,5 6,0	0,05 0,2 0,3**	1,8
PPL6	$3,86 \times 10^{-4}$	3,5 9,5	0,027 0,098 0,184	1,8
PTB7	$1,56 \times 10^{-4}$	5,5; 10,0*	0,004 0,027 0,048	0,72

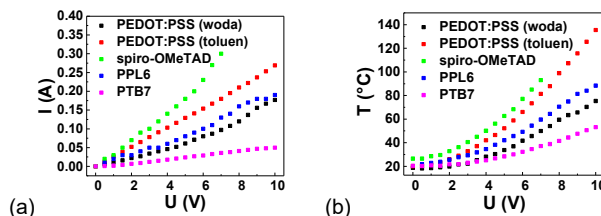
$\sigma$ : przewodnictwo, U: napięcie, I: natężenie, S: powierzchnia próbki,  
\*maksymalna wartość napięcia, dla której uzyskano temperaturę poniżej 80 °C,  
\*\*wartość natężenia uzyskana dla wartości maksymalnej napięcia 7,0 V



Rys. 4. Zobrazowania termiczne dla badanych materiałów przy napięciu 1,5 V, 5,5 V i 9,5 V

Dla wszystkich badanych materiałów wraz ze wzrostem napięcia od 1,5 V do 9,5 V obserwowano wzrost wartości natężenia prądu od 0,004 A (PTB7) do 0,184 A (PPL6). Wyjątek stanowił materiał spiro-OMeTAD dla którego wartość maksymalna napięcia wynosiła 7 V a natężenie 0,3 A. Ponadto wraz ze wzrostem temperatury obserwowano wzrost wartości napięcia i w 80 °C obserwowano wartość napięcia 10 V (tabela 2). Najniższą wartość napięcia w temperaturze 80 °C zaobserwowano dla spiro-OMeTAD (6V).

Na rysunku 5 przedstawiono wykres zależności natężenia prądu i temperatury od przyłożonego napięcia dla badanych materiałów.



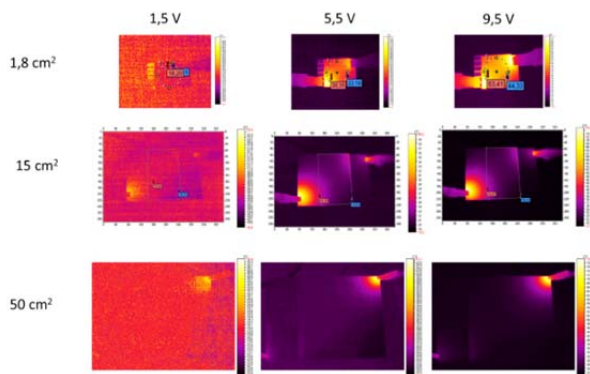
Rys. 5. Wykres zależności natężenia prądu (a) i temperatury (b) od przyłożonego napięcia dla badanych materiałów

W kolejnym etapie prowadzonych badań przeanalizowano parametry elektryczne PEDOT:PSS w wodzie wraz ze zwiększeniem powierzchni badanej od 1,8 cm<sup>2</sup> do 50 cm<sup>2</sup> (tabela 3, rys. 6-7).

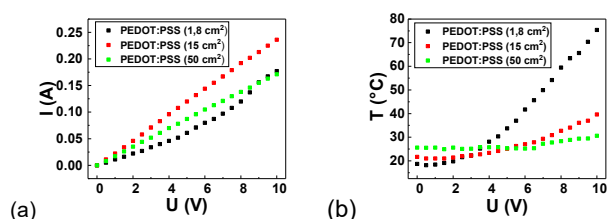
Tabela 3. Parametry elektryczne PEDOT:PSS w wodzie określone przy zastosowaniu kamery termowizyjnej dla próbek o różnej wielkości

Powierzchnia próbki = 1,8 cm <sup>2</sup> , 15 cm <sup>2</sup> i 50 cm <sup>2</sup>		
$\sigma$ [S/cm]	Napięcie* [V]	Natężenie [A] przy 1,5, 5,5 i 9,5 V
$1,03 \times 10^{-3}$	2,0 / 7,0 / 9,5 (30 °C i 80 °C)	0,016/0,032/0,026
$6,37 \times 10^{-5}$	10,0 (70 °C i 40 °C)	0,071/0,132/0,096
$1,37 \times 10^{-5}$	10,0 (31 °C)	0,167/0,225/0,163

$\sigma$ : przewodnictwo, \*maksymalna wartość napięcia, dla której uzyskano temperaturę poniżej 80 °C

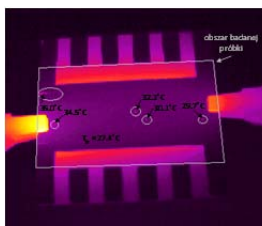


Rys. 6. Zobrazowania termiczne dla PEDOT:PSS w wodzie przy napięciu 1,5 V, 5,5 V i 9,5 V dla powierzchni próbki 1,8 cm<sup>2</sup>, 15 cm<sup>2</sup> i 50 cm<sup>2</sup>.



Rys. 7. Wykres zależności natężenia prądu (a) i temperatury (b) od przyłożonego napięcia dla PEDOT:PSS w wodzie dla różnej badanej powierzchni

Zaobserwowano, iż wraz ze zwiększeniem powierzchni warstwy PEDOT:PSS zmniejsza się znacznie wartość przewodnictwa, co najprawdopodobniej jest spowodowane pojawieniem się większej ilości defektów powierzchniowych (rys. 8).



Rys. 8. Zobrazowanie termiczne z zaznaczonymi defektami powierzchniowymi dla PEDOT:PSS w wodzie przy napięciu 10 V dla powierzchni próbki 50 cm<sup>2</sup>.

Podsumowując, tylko kompleksowa analiza zarówno poszczególnych materiałów, warstw, elektrod jak i wytworzonych ogniw słonecznych pod kątem ich właściwości optycznych, elektrochemicznych, strukturalnych, termicznych i mechanicznych może przyczynić się do podwyższenia stopnia gotowości technologicznej (Technology Readiness Level, TRL) organicznych ogniw słonecznych, czyli przybliżenia do wdrożenia.

Podziękowania dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) za wsparcie finansowe projektu „Wydajne i lekkie układy zasilające złożone z ogniwa słonecznego i baterii litowo-jonowej oraz ogniwa słonecznego i superkondensatora przeznaczone do zastosowań specjalnych” otrzymane w ramach Strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Nowoczesne technologie materiałowe”. (Nr TECHMATSTRATEG1/347431/14/NCBR/2018).

Podziękowania dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) za wsparcie finansowe projektu „Bezołowiowe ogniwa słoneczne perowskitowe o długoterminowej żywotności (V4-Korea/1/2018).

Podziękowania dla firmy ML System za współpracę i konstrukcję barwnikowych ogniw/modułów słonecznych na bazie elektrolitów żelowych.

Podziękowania dla prof. Soo Young Kim za współpracę i konstrukcję ogniw perowskitowych na bazie iminy PPL6.

Podziękowania dla mgr B. Jewłoszewicz za współudział w badaniach obrazowania termicznego.

## LITERATURA

- [1] Li Y., Huang W., Zhao D., Wang L., Jiao Z., Huang Q., Wang P., Sun M. Yuan G., Recent progress in organic solar cells: A review on materials from acceptor to donor, *Molecules* 27 (2022) 1800, <https://doi.org/10.3390/molecules27061800>
- [2] Zhang Y., Wu B., He Y., Deng W., Li J., Li J., Qiao N., Xing Y., Yuan X., Li N., Brabec C. J., Wu H., Lu G., Duan C., Huang F., Cao Y., Layer-by-layer processed binary all-polymer solar cells with efficiency over 16% enabled by finely optimized morphology, *Nano Energy*, 93 (2022) 106858
- [3] Doumon N. Y., Yang L., Rosei F., Ternary organic solar cells: A review of the role of the third element, *Nano Energy*, 94 (2022) 106915
- [4] Godlewski J., Wstęp do elektroniki molekularnej. Politechnika Gdańska, 2007.
- [5] Iwan A., Januszko A., Maleczek S., Mrocza J., Organiczne oraz elastyczne ogniwa fotowoltaiczne - rzeczywistość i perspektywy, *Problemy Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej*, Praca zbiorowa pod redakcją Janusza Mrocza, Komitet Metrologii i Aparatury Naukowej Polskiej Akademii Nauk. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2018
- [6] Bogdanowicz, K.A.; Augustowski, D.; Dziedzic, J.; Kwaśnicki, P.; Malej, W.; Iwan, A. Preparation and characterization of novel polymer-based gel electrolyte for dye-sensitized solar cells based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and poly(acrylonitrile-co-butadiene) or poly(dimethylsiloxane) bis(3-aminopropyl) copolymers, *Materials* 13 (2020) 2721
- [7] Bogdanowicz K.A., Jewłoszewicz B., Iwan A., Dysz K., Przybył W., Januszko A., Marzec M., Cichy K., Świerczek K., Kavan L., Zukulová M., Nadazdy V., Subair R., Majkova E., Micusik M., Omastova M., Derya Özeren M., Kamarás K., Heo D.Y., Kim S.Y., Selected Electrochemical Properties of 4,4'-((1E,1'E)-((1,2,4-thiadiazole-3,5-diyl)bis(azaneylylidene))bis(methaneylylidene))bis(N,N-di-p-tolylniline) towards Perovskite Solar Cells with 14.4% Efficiency, *Materials* 13 (2020) 2440, [doi:10.3390/ma13112440](https://doi.org/10.3390/ma13112440).
- [8] Anrango-Camacho C., Pavón-Ipiales K., Frontana-Urbe B.A., Palma-Cando A., Recent advances in hole-transporting layers for organic solar cells, *Nanomaterials* 12 (2022) 443, <https://doi.org/10.3390/nano1203044>
- [9] Mahajan P., Padha B., Verma S., Gupta V., Datt R., Chun W., Soumitra Satapathi T., Arya S., Review of current progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells, *Journal of Energy Chemistry*, 68 (2022) 330-386
- [10] Jewłoszewicz B., Bogdanowicz K.A., Przybył W., Iwan A., Plebankiewicz I., PEDOT:PSS in Water and Toluene for Organic Devices—Technical Approach, *Polymers* 12 (2020) 565; [doi:10.3390/polym12030565](https://doi.org/10.3390/polym12030565).