

07.3

## Струйная печать слоев полианилина для перовскитных солнечных элементов

© О.Л. Грибкова, В.А. Кабанова, А.Р. Тамеев, А.А. Некрасов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: oxgribkova@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 мая 2019 г.

В окончательной редакции 13 мая 2019 г.

Принято к публикации 16 мая 2019 г.

Разработаны водорастворимые чернила на основе полианилина для формирования дырочно-транспортных слоев перовскитных солнечных элементов методом струйной печати. На основании исследования оптических свойств и морфологии поверхности слоев комплекса полианилина и полисульфокислоты предложены критерии, определяющие оптимальные условия их печати. Напечатанные слои показали себя перспективными дырочными транспортными слоями для перовскитных солнечных элементов.

**Ключевые слова:** перовскиты, солнечные элементы, полианилин, атомная силовая микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.17.48215.17875

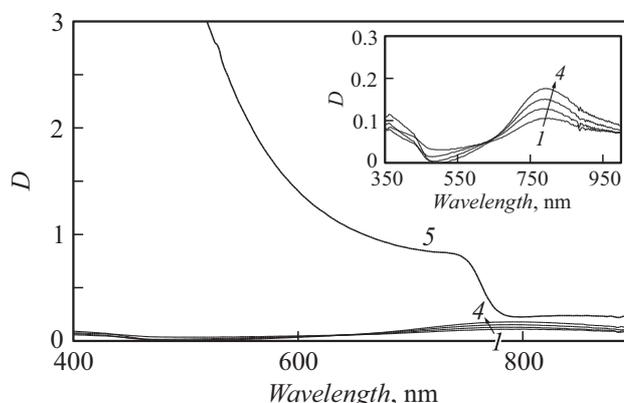
В течение последних лет гибридные органо-неорганические солнечные элементы (СЭ) на основе перовскитов привлекают пристальное внимание в связи с такими достоинствами, как широкий спектр поглощения света, относительно простой способ приготовления слоев и высокий КПД [1], достигающий значения 23% [2].

Большое внимание уделяется как разработке состава используемого перовскита, так и методам нанесения его слоя. Наряду с этим важную роль играет подбор зарядотранспортных слоев в СЭ, в частности разработка новых материалов для дырочных транспортных слоев (ДТС). Перспективными материалами для использования в качестве ДТС в перовскитных СЭ с инвертированной структурой являются такие проводящие полимеры, как поли-3, 4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) и полианилин (ПАНИ). Так, ДТС на основе водорастворимого комплекса поли-3, 4-этилендиокситиофена с полистиролсульфокислотой (ПЭДОТ–ПССК) успешно применяются в разработках перовскитных СЭ [3]. Одним из перспективных и активно развиваемых методов для приготовления СЭ является метод струйной печати слоев ПЭДОТ–ПССК [4].

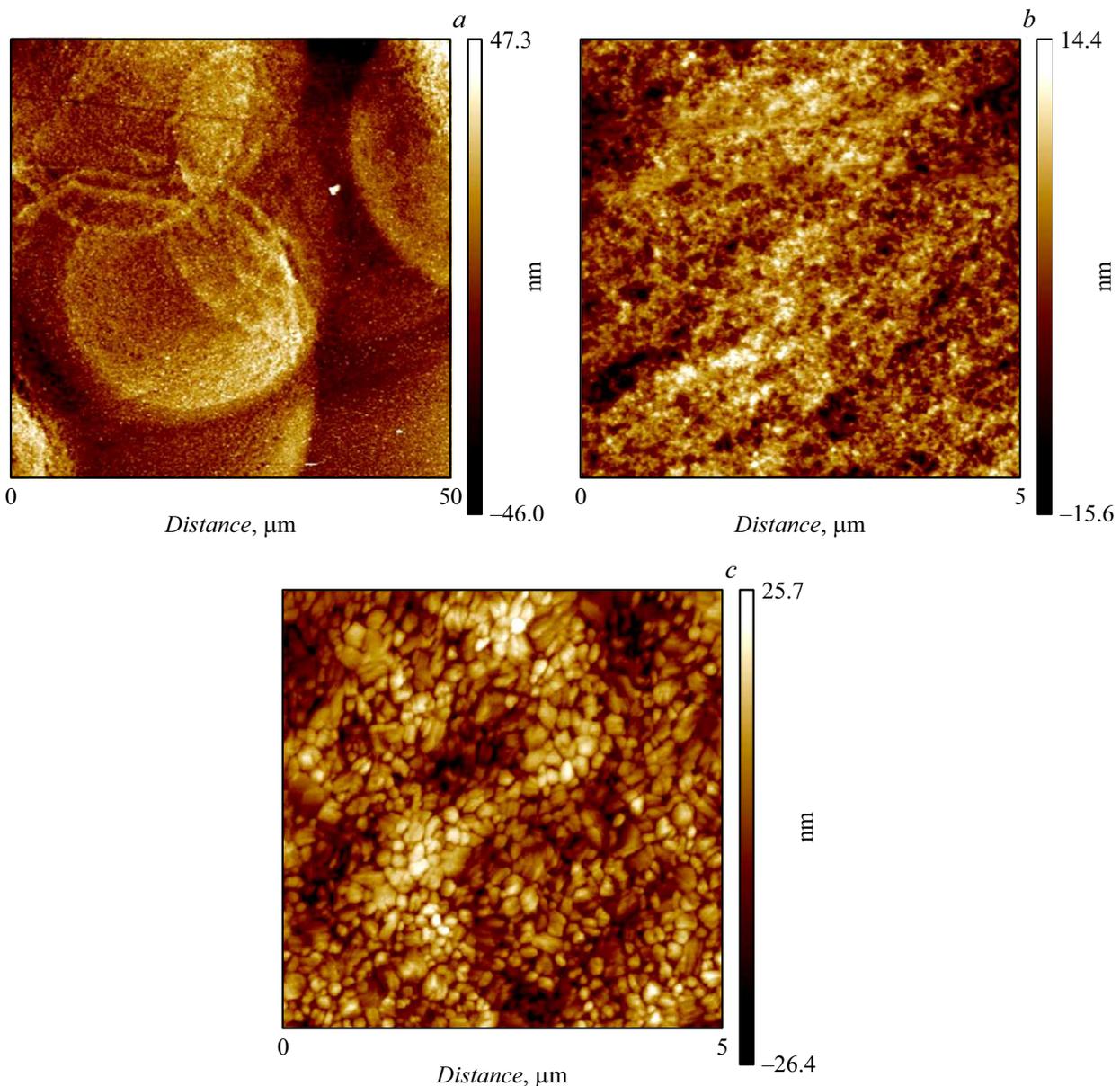
В ряде работ [5–8] показана возможность применения ПАНИ в качестве ДТС в перовскитных СЭ, в том числе и использования водорастворимого комплекса ПАНИ с ПССК [6] и сополимера ПАНИ и ПССК [7]. Однако создание СЭ с ДТС на основе ПАНИ, приготовленного методом струйной печати, ранее не осуществлялось. Нанесение слоев ПАНИ методом струйной печати (inkjet printing) в основном было использовано для создания биологических и химических сенсоров и суперконденсаторов [9–12], причем чернила для печати в этих случаях были на основе органических растворителей.

В то же время проведение химического синтеза ПАНИ в присутствии поли-(2-акриламида-2-метил-1-пропансульфоновой) кислоты (ПАМПСК) позво-

ляет получать его стабильную водную дисперсию (сохранение свойств и состава дисперсии неизменными более двух лет) [13]. В работах [14,15] была показана возможность использования этого комплекса в СЭ с фотоактивным слоем на основе известного композита поли-3-гексилтиофена (РЗНТ) и производного фуллере-на PC71BM. Слои ПАНИ–ПАМПСК были получены как поливом на горизонтальную подложку [14], так и методом струйной печати [15]. Было обнаружено, что снижение содержания ПАМПСК в комплексе (до 1:1.25 и менее) приводит к образованию твердой фазы ПАНИ в растворе [13,15], что исключает использование состава 1:1.25 и менее для струйной печати. Кроме того, увеличение концентрации мономера (более 0.01 М) и ПАМПСК при синтезе приводит к образованию гелеобразных агрегатов комплекса ПАНИ–ПАМПСК, что также не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к растворам для печати. На примере СЭ на основе



**Рис. 1.** Спектры поглощения слоя комплекса ПАНИ–ПАМПСК, полученного методом струйной печати для  $N = 2$  (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), и слоя перовскита, нанесенного на слой ПАНИ–ПАМПСК при  $N = 4$  (5).



**Рис. 2.** АСМ-изображения слоя ПАНИ–ПАМПСК, полученного методом струйной печати при  $N = 4$ , в масштабе  $50 \mu\text{m}$  (a) и  $5 \mu\text{m}$  (b), а также слоя перовскита в масштабе  $5 \mu\text{m}$  (c).

фотоактивной композиции РЗНТ:РС71ВМ [15] было показано, что наиболее высокие характеристики имеют устройства со слоем ПАНИ–ПАМПСК с соотношением анилин:ПАМПСК, равным 1:1.5 mol/g-equivalent сульфокислотных групп.

Целью настоящей работы является определение оптимального режима нанесения методом струйной печати ДТС из водного раствора комплекса ПАНИ–ПАМПСК при создании перовскитного СЭ.

ПАНИ синтезировался методом окислительной полимеризации анилина при комнатной температуре в присутствии ПАМПСК ( $MW \sim 2 \cdot 10^6$ , Sigma-Aldrich) [13,15]. Разработанный для печати водный раствор комплекса ПАНИ–ПАМПСК имел концентрацию

$3.4 \text{ mg/ml}$  и динамическую вязкость  $1.8 \text{ cP}$ . Вязкость раствора определялась на вискозиметре Уббелодде при температуре  $30^\circ\text{C}$  [15]. Печать ПАНИ–ПАМПСК на стеклянную подложку с оптически прозрачным электропроводящим слоем ИТО (ИТО — indium tin oxide), подогретую до  $28\text{--}30^\circ\text{C}$ , производилась с помощью типового струйного принтера Epson Stylus Photo P50 [15]. Число печатных слоев  $N$  в ДТС меняли от 2 до 5.

Напечатанные слои переносили в атмосферу аргона и отжигали в течение 10 min при  $70^\circ\text{C}$  для удаления остатков воды. На слой ПАНИ–ПАМПСК наносился слой перовскита  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  толщиной  $400 \text{ nm}$  согласно методу, описанному ранее в [16,17]. Далее методом термического напыления в вакууме

Характеристики СЭ с ДТС на основе комплекса ПАНИ–ПАМПСК, полученного методом струйной печати

$N$	$\Delta h, \text{nm}$	$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	$V_{oc}, \text{V}$	$FF$	PCE, %
2	$50 \pm 5$	17.08	0.85	0.64	9.25
3	$40 \pm 5$	17.03	0.94	0.61	9.78
4	$30 \pm 5$	18.37	0.94	0.61	10.57
5	$20 \pm 5$	17.72	0.91	0.63	10.20

Примечание.  $\Delta h$  — перепад профиля поверхности слоя ПАНИ–ПАМПСК,  $J_{sc}$  — ток короткого замыкания,  $V_{oc}$  — напряжение открытой цепи,  $FF$  — фактор заполнения, PCE — КПД солнечного элемента.

наносились последовательно электронный транспортный слой фуллерена  $C_{60}$  (Ossila Ltd.), блокирующий слой 2, 9-диметил-4, 7-дифенил-1, 10-фенантролина (Sigma-Aldrich) и электрод Al толщиной 40, 7 и 80 nm соответственно.

Электронные спектры поглощения слоев ПАНИ–ПАМПСК и перовскита в УФ-видимой и ближней ИК-области спектра регистрировались на двулучевом спектрофотометре „Shimadzu UV-3101PC“. Атомная силовая микроскопия (АСМ) поверхности образцов проводилась на Enviroscope АСМ-микроскопе с контроллером Nanoscope V (Bruker). Толщины слоев определялись с помощью стилусного профилометра KLA-Tencor D-100 Profiler. Измерения вольт-амперных характеристик образцов СЭ выполнялись с помощью источника–измерителя Keithley 2400 и имитатора солнечного излучения Oriel 96000 (Newport Corp.) при интенсивности  $P_{in} = 100 \text{ mW/cm}^2$  (условие АМ 1.5) в герметичном боксе с сухой атмосферой аргона.

На рис. 1 показаны спектры поглощения слоев комплекса ПАНИ–ПАМПСК для разного числа  $N$ . Спектры имеют форму, характерную для проводящей формы ПАНИ (эмеральдина), с максимумом на длине волны в области 800 nm (рис. 1, вставка), связанным с поглощением локализованных поляронов [18]. С ростом числа слоев поглощение пленки ПАНИ–ПАМПСК повышается, но в целом этот вклад в поглощение слоя перовскита (рис. 1, кривая 5) пренебрежимо мал. При этом поглощение фотоактивного слоя перовскита охватывает всю видимую область спектра.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности напечатанного слоя ПАНИ–ПАМПСК при  $N = 4$ . Слой сильно неравномерен по толщине. На изображении его поверхности (рис. 2, а) видны высохшие капли со средним диаметром  $30 \mu\text{m}$ , а глубина от впадины до края капли составляет 40–60 nm. Внутри капли (рис. 2, б) ПАНИ–ПАМПСК имеет характерную глобулярную структуру, как и у слоя, нанесенного путем полива из раствора (drop casting) [14].

Измерения поверхности слоев ПАНИ в микромасштабе с помощью профилометра показали (см. таблицу), что перепад профиля поверхности максимален в случае  $N = 2$ . При этом в слое имеются области с толщи-

ной менее 10 nm (вплоть до полного его отсутствия). С увеличением  $N$  перепады профиля поверхности слоев уменьшаются благодаря более равномерному распределению и перекрыванию соседних капель.

На рис. 2, с представлены АСМ-изображения слоя перовскита, нанесенного поверх слоя ПАНИ–ПАМПСК. Видно, что средний поперечный размер кристаллов составляет 200–300 nm, а максимальный достигает 500 nm. Как известно [1], такие размеры микрокристаллов обеспечивают наибольшую эффективность перовскитного СЭ. Важно отметить, что морфология поверхности слоя и размеры кристаллов перовскита не зависят от числа  $N$  при печати слоя ПАНИ.

В таблице представлены фотовольтаические характеристики перовскитных СЭ с ДТС на основе комплекса ПАНИ–ПАМПСК. Для каждого  $N$  приведены усредненные значения характеристик, измеренные на десяти СЭ. Разброс значений составляет не более 2% относительно средней величины. Анализируя данные таблицы, можно видеть, что с увеличением числа  $N$  перепады профиля поверхности слоя уменьшаются, а КПД устройств растет. При этом максимальные значения КПД и тока короткого замыкания наблюдаются для СЭ с ДТС, напечатанным при условии  $N = 4$ , а в случае ДТС, полученного при  $N = 5$ , характеристики СЭ снижаются. Мы полагаем, что в образцах с ДТС, напечатанными при  $N = 2$  и 3, на участках поверхности ИТО непокрытых ДТС эффективность переноса дырок из перовскита и, как следствие, КПД понижены. С другой стороны, снижение перепада профиля ДТС при  $N = 5$  делает эффективную площадь границы раздела ДТС и слоя перовскита меньше, чем в случае образцов ДТС с  $N = 4$ .

Таким образом, показана возможность использования метода струйной печати для нанесения ДТС на основе водного раствора комплекса ПАНИ–ПАМПСК для перовскитного СЭ. Установлено оптимальное число печатных слоев ПАНИ–ПАМПСК в ДТС ( $N = 4$ ), которое обеспечивает наибольшую эффективность СЭ.

## Благодарности

Атомная силовая микроскопия и спектральные измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00409) и Министерства науки и высшего образования РФ (оборудование).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Jung H.S., Park N.-G. // *Small*. 2015. V. 11. P. 10–25.
- [2] Jeon N.J., Na H., Jung E.H., Yang T.Y., Lee Y.G., Kim G., Shin H.W., Seok S.I., Lee J., Seo J. // *Nature Energy*. 2018. V. 3. P. 682–689.
- [3] Wang S., Sakurai T., Wen W., Qi Y. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. V. 5. P. 1800260.
- [4] Singh A., Katiyar M., Garg A. // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 78677–78685.
- [5] Lee K., Yu H., Lee J.W., Oh J., Bae S., Kim S.K., Jang J. // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. P. 6250–6256.
- [6] Lee K., Cho K.H., Ryu J., Yun J., Yu H., Lee J., Na W., Jang J. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 224. P. 600–607.
- [7] Lim K.-G., Ahn S., Kim H., Choi M.-R., Huh D.H., Lee T.-W. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2016. V. 3. P. 1500678.
- [8] Xiao Y., Han G., Chang Y., Zhou H., Li M., Li Y. // *J. Power Sources*. 2014. V. 267. P. 1–8.
- [9] Chiolerio A., Bocchini S., Porro S. // *Adv. Funct. Mater*. 2014. V. 24. P. 3375–3383.
- [10] Kulkarni M.V., Apte S.K., Naik S.D., Ambekar J.D., Kale B.B. // *Sensors Actuators B*. 2013. V. 178. P. 140–143.
- [11] Crowley K., Smyth M.R., Killard A.J., Morrin A. // *Chem. Papers*. 2013. V. 67. P. 771–780.
- [12] Brannelly N.T., Killard A.J. // *Talanta*. 2017. V. 167. P. 296–301.
- [13] Якобсон О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Тверской В.А., Иванов В.Ф., Мельников П.В., Поленов Е.А., Ванников А.В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 6. С. 613–620.
- [14] Jakobson O.D., Gribkova O.L., Tameev A.R., Nekrasov A.A., Saranin D.S., Di Carlo A. // *J. Ind. Eng. Chem*. 2018. V. 65. P. 309–317.
- [15] Грибкова О.Л., Сафьянова Л.В., Тамеев А.Р., Лыпенко Д.А., Тверской В.А., Некрасов А.А. // *Письма в ЖТФ*. 2018. Т. 44. В. 6. С. 34–41.
- [16] Saranin D.S., Mazov V.N., Luchnikov L.O., Lypenko D.A., Gostishev P.A., Muratov D.S., Podgorny D.A., Migunov D.M., Didenko S.I., Orlova M.N., Kuznetsov D.V., Tameev A.R., Di Carlo A. // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. P. 6179–6186.
- [17] Якобсон О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Теруков Е.И. // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. В. 16. С. 3–5.
- [18] Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Vannikov A.V. // *J. Electroanal. Chem*. 2000. V. 482. P. 11–17.