

Cod proiect: **COFUND-LEAP-RE-NANOSOLARCELL** Contract nr. **293/2022**

**Straturi de conversie fonică pe bază de materiale nanostructurate fotoemise
pentru creșterea randamentului de conversie a celulelor solare fotovoltaice**

Raport de activitate științifică

Etapă 1

01.05.-31.12.2022

(a) Rezumat

Studiile efectuate în prima etapă de desfășurare a proiectului de cercetare au vizat atât obținerea unor polimeri complecși fotoemisiivi cât și a unor nanocompozite polimerice fotoluminescente pe baza de nanostructuri de carbon de tip “Carbon Dots” utilizabili ca medii de conversie fonică pentru creșterea eficienței celulelor solare fotovoltaice, prin valorificarea componentei UV din radiația solară incidentă (cca. 5-8%). Celulele solare convenționale sunt preponderent sensibile în zona spectrală inferioară, fotonii UV prezenți în radiația solară incidentă nefiind valorificați în procesele fotovoltaice. Procesele radiative caracteristice materialelor dezvoltate în cadrul proiectului permit “translarea” fonică specifică intervalului spectral UV-A/B către zona medie-inferioară a spectrului vizibil unde eficiența de conversie a celulelor solare fotovoltaice convenționale este maximă.

Un prim rezultat notabil obținut în cadrul planului experimental aferent acestei etape, a fost dezvoltarea unui nou tip de copolimer – poli(HEMA -co- NHNI) care prezintă multiple avantaje atât din perspectiva aplicațiilor specifice proiectului cât și ca copolimer de uz general pentru aplicații diverse. Copolimerul dezvoltat prezintă o structură chimică favorabilă funcționalizării chimice diverse, inclusiv obținerea de polimeri complecși, transparența optică ridicată și caracteristici specifice inclusiv utilizării în imprimarea 3D, obținerea de pelicule prin pulverizare sau imprimare “ink jet”. Copolimerul a fost studiat în continuare, obținându-se polimeri complecși cu emisie fotoluminescentă intensă în zona roșie și verde a spectrului vizibil, procesabili în filme subțiri cu rol de medii de conversie fonică pentru îmbunătățirea randamentelor de conversie a celulelor solare fotovoltaice.

Un alt rezultat obținut în cadrul etapei a fost prepararea unui nanocompozit fotoluminescent cu emisie intensă în zona albastră a spectrului vizibil, obținut prin introducerea unor nanostructuri de tip “Carbon Dots” într-o matrice de copolimer cicloolefinic. Materialul este de asemenea procesabil în straturi subțiri. Noile materiale obținute au fost investigate morfo-structural și au fost efectuate teste preliminare de depunere în strat subțire, investigațiile pentru optimizarea structurală și morfologică continuând și în etapa viitoare a proiectului de cercetare.

(b) Descriere științifică și tehnică

Etapa 1 (01.05.-31.12.2022)

1. Prepararea polimerilor complecsi

1.1. Prepararea copolimerului poli(HEMA-co-NHNI)

În cadrul etapei au fost efectuate studii privind obținerea unui nou tip de copolimer pe baza de HEMA și NHNI. Această nouă abordare a apărut ca urmare a intenției de a crește numărul de grupuri funcționale capabile de complexare a cationilor trivalenti pentru obținerea unor polimeri complecsi cu proprietăți îmbunătățite. Astfel, prin complexarea cu cationii Eu(III) și Tb(III) crește numărul centrilor fotoemisivi, obținându-se astfel materiale polimerice cu emisie fotoluminescentă intensă. Este de menționat faptul că obținerea unor polimeri complecsi nu este limitată doar la acești cationi, cercetările putând fi extinse și în cazul altor cationi din grupele tranzitoriale, obținându-se noi materiale polimerice cu proprietăți și aplicații potențiale diverse. Copolimerul obținut – poli(HEMA-co-NHNI) prezintă un grad de transparență optică ridicat și caracteristici care permit procesarea atât în monoliți cu diverse configurații geometrice cât și în filme subțiri.

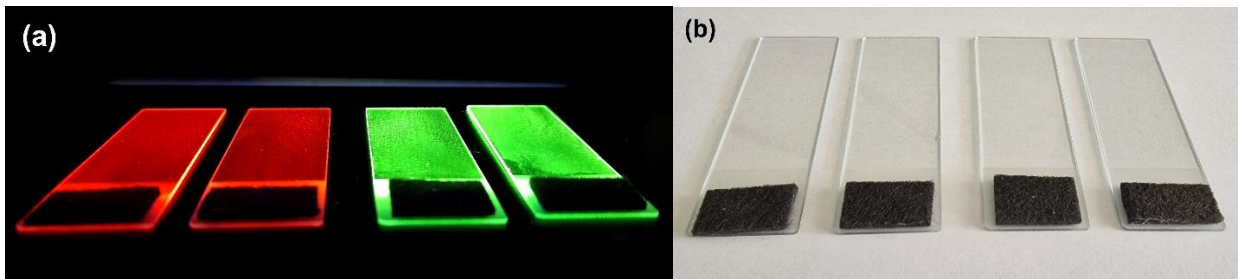
Principala dificultate în studiile inițiale privind obținerea acestui nou copolimer s-a datorat faptului că cei doi monomeri sunt în stări diferite (HEMA în stare lichidă și NHNI în stare solidă - pulbere). Datorită fazelor ulterioare necesare (complexare, reticulare, fotopolimerizare), folosirea unor solvenți nu este oportună, studiile experimentale fiind orientate către depistarea unor modalități de preparare care să evite utilizarea acestora. În acest context, studiile experimentale au permis obținerea copolimerului la un raport molar HEMA/NHNI de 4:1. În continuare este prezentat protocolul experimental utilizat la obținerea copolimerului poli(HEMA-co-NHNI):

Noul copolimer preparat prezintă avantaje multiple comparativ cu poliHEMA în special pentru obținerea polimerilor complecsi, păstrând un grad de transparență optică ridicată și având caracteristici mecanice îmbunătățite. Deși, în această etapă nu au fost efectuate studii privind expunerea prelungită la factorii de mediu (studii prevăzute în etapele următoare de desfășurare a proiectului în colaborare cu partenerii din consorțiul LEAP-RE), este de așteptat datorită structurii chimice, o creștere semnificativă a stabilității caracteristicilor morfologice la expunerea la radiație solară, umiditate etc.

1.2. Prepararea polimerilor complecsi cu fotoluminescență intensă

În cadrul etapei au fost preparați polimeri complecsi cu emisie fotoluminescentă intensă în zona roșie și verde a spectrului vizibil, utilizabile ca medii de conversie fotonică pentru creșterea randamentului celulelor fotovoltaice. Cercetările au avut ca punct de plecare studiile anterioare efectuate de membri ai echipei de cercetare asupra polimerilor complecsi fotoemisivi pe baza de HEMA. Studiile în această etapă au vizat obținerea unor

polimeri complecsi pe baza copolimerului poli(HEMA-co-NHNI). Datorita configuratiei chimice specifice noului copolimer a fost imbunatatita atat emisia fotoluminescenta cat si procesabilitatea polimerilor complecsi in straturi subtiri. In Figura sunt prezentate testele de depunere in strat subtire a polimerilor complecsi preparati pe lame de sticla.



Polimerii complecsi preparati depusi in filme subtiri (a) sub excitare UV

1.3. Prepararea nanostructurilor fotoluminescente “Carbon Dots” si teste experimentale privind introducerea acestora in matrici polimerice

“Carbon Dots” (CDs) sunt o categorie noua de materiale nanostructurate care prezinta o serie de caracteristici remarcabile precum: emisie fotoluminescenta intensa localizata preponderent in zona albastra-verde (410-520 nm) a spectrului vizibil cu randamente cuantice de conversie fotonica care poate atinge valori ridicate (peste 80%), stabilitate fizico-chimica ridicata, biocompatibilitate si metode de preparare facile. Una din caracteristicile particulare ale acestor nanostructuri de carbon este fotoluminescenta cu peak-uri de emisie dependente de lungimea de unda a radiatiei UV de excitare. In general, CDs prezinta emisie fotoluminescenta intr-o gama extinsa de excitare (300-400 nm) cu pastrarea unor randamente cuantice de conversie fotonica (PLQY) suficient de ridicate pentru a prezenta interes din perspectiva implementarilor practice. Configuratia structurala tipica a CDs implica existenta unui miez grafitic compus din atomi de carbon sp^2 cu diverse specii atomice intercalate in retea (ex. azot, oxigen) si diverse grupe functionale ((-CO, NH, COOH, -OH etc) localizate la suprafata miezului grafitic. Atat configuratia cu defecte de structura a miezului grafitic cat si prezenta diverselor grupe functionale atasate de suprafata acestuia au un rol esential in emisia fotoluminescenta a CDs datorita interactiunilor care apar in/intre acestea si a starilor excitate specifice care conduc la relaxari radiative cu emisie fotonica. Mecanismele care stau la baza emisie fotoluminescente ale CDs nu sunt inca pe deplin elucidate, datorita complexitatii structurale ale acestora. Metodele de preparare sunt diverse dar, cele mai facile abordari implica procesarea pirolitica sau hidrotermala a diversilor precursori organici.

In cadrul etapei de cercetare au fost sintetizati CDs cu emisie fotoluminescenta intensa in zona albastra a spectrului vizibil in vederea introducerii acestora in matrici polimerice si obtinerea unor medii de conversie fotonica aplicabile la celulele solare fotovoltaice. CDs obtinute prezinta randamente cuantice de conversie ridicate (>75%),

spectre de emisie cu peak-uri tipice, dependente de lungimea de unda a radiatiei UV de excitare. Domeniul UV de excitare este situat intr-un interval extins de lungimi de unda (320-410 nm) ceea ce ofera avantaje certe din perspectiva aplicatiei vizate. Obtinerea CDs implica procesarea pirolitica partiala in conditii controlate de temperatura si durata a procesului de expunere termica, conform procedurii dezvoltate anterior de membri ai echipei de cercetare

Au fost studiate posibilitatile de introducere a CDs preparate in matrici polimerice pentru obtinerea unor medii de conversie fotonica. Una din dificultatile legate de realizarea practica este legata de tendinta de aglomerare a CDs dispersate in diversi solventi. Aceasta tendinta se datoreaza cel mai probabil grupelor functionale localizate la suprafata miezului grafitic. Astfel, grupele functionale specifice unei entitati individuale CDs interactioneaza cu cele ale entitatilor CDs din vecinatate, conducand in final la o organizare in clustere a acestora. Aglomerarea are un impact negativ asupra proprietatilor de emisie fotoluminescenta conducand la diminuarea acestora. In general, aglomerarea si reducerea emisiei fotoluminescente apare dupa o perioada de 48-72 ore, prin urmare dispersiile de CDs trebuie utilizate cat mai rapid dupa ce au fost preparate.

O alta dificultate semnificativa este legata de solventul utilizat pentru obtinerea dispersiei primare, dupa etapa de expunere termica a precursorului. Daca pentru obtinerea dispersie primare se foloseste apa, atunci pt. redispersia in alti solventi este necesara o etapa intermediara de uscare la vid si obtinerea CDs sub forma de pulbere care apoi este re-dispersata in solventul compatibil cu matricea polimerica in care se intentioneaza imobilizarea CDs. Aceasta solutie tehnica nu conduce la obtinerea unei emisii fotoluminescente intense datorita tendintei de aglomerare amintite anterior. In urma operatiilor suplimentare de uscare la vid si re-dispersie se obtin clustere cu dimensiuni mari care prezinta o emisie fotoluminescenta de intensitate scazuta.

Cercetarile efectuate in aceasta etapa au condus la o noua abordare experimentală care evita aceste dificultati. Utilizand noua procedura, in aceasta etapa au fost preparate nanocompozite cu emisie fotoluminescenta intensa prin introducerea CDs intr-o matrice de PEN. Utilizarea PEN ca matrice polimerica aduce beneficii certe din perspectiva aplicatiei vizate, deoarece acest copolimer prezinta o transparenta foarte ridicata in domeniul vizibil/UV avand de asemenea si o stabilitate fizico-chimica ridicata, oferind astfel o rezistenta sporita la expunerea indelungata la factorii ambientali de mediu. In Figura 7 este prezentat nanocompozitul CDs-PEN obtinut, sub excitare UV (370 nm).



Emisia fotoluminescenta a nanocompozitului CDs-PEN expus UV

2. Investigarea morfo-structurală a materialelor fotoluminescente preparate

2.1. Spectroscopie FT-IR

Investigarea FT-IR a urmărit evidențierea configurației structurale a noului copolimer poli(HEMA-co-NHNI) preparat. Pentru aceasta, au fost înregistrate și spectrele IR specifice celor 2 monomeri (HEMA și NHNI) utilizați la obținerea copolimerului.

2.2. Spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman a fost utilizată ca tehnică de investigare complementară la FT-IR pentru evidențierea grupelor funcționale din structura noului copolimer poli(HEMA-co-NHNI) preparat. Datele furnizate de investigarea Raman sunt în bună concordanță cu cele furnizate de spectroscopia FT-IR indicând prezența principalelor grupe funcționale specifice celor doi monomeri HEMA respectiv NHNI.

2.3. Analiza Termică

Analiza termică TG a fost efectuată pentru copolimerul poli(HEMA-co-NHNI) și polimerul complex poli(Eu-HEMA-co-NHNI) precum și pentru nanocompozitul CDs-PEN, având în principal scopul de a stabili comportamentul termic a noilor materiale preparate în vederea utilizării ca medii de conversie fotonică la celulele solare fotovoltaice.

În cazul poli(HEMA-co-NHNI) și poli(Eu-HEMA-co-NHNI) descompunerea termică decurge în trei trepte, în intervale de temperatură și cu variații de masă foarte asemănătoare, polimerul complex prezentând o variație de masă ușor diminuată, cel mai probabil datorită prezenței în structură a cationilor de lantanidă. Stabilitatea termică este foarte bună până la temperaturi de cca. 130-150°C, încadrându-se fără probleme în intervalul de temperatură specific de funcționare a celulelor solare fotovoltaice.

Nanocompozitul CDs-PEN prezintă o stabilitate termică remarcabilă, fiind înregistrată o singură treaptă de descompunere, acesta rămânând stabil până la temperaturi ridicate (peste 250°C la expunere termică de scurtă durată) care depășesc semnificativ domeniul de funcționare/ expunere ambientală a celulelor solare fotovoltaice.

2.4. Investigare Dimensională

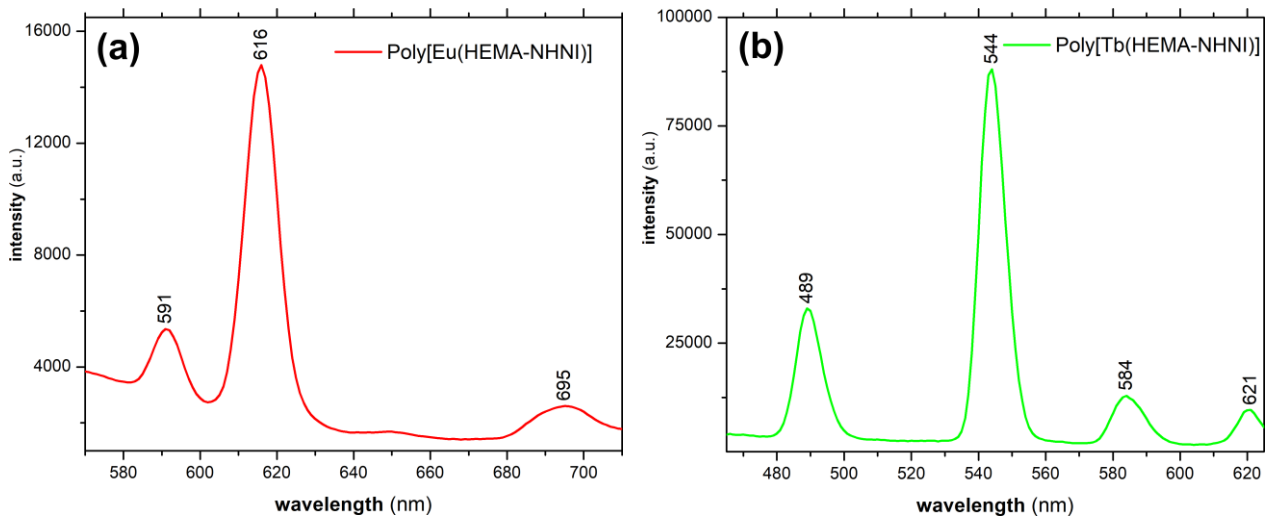
Analiza distribuției dimensionale a CDs fotoluminescente în matricea PEN a avut scopul atât de a testa dimensiunile nanoparticulelor în matricea polimerică cât și metoda inovativă de preparare. Investigarea DLS a fost efectuată în dispersia CDs-PEN/toluen. Dimensiunile CDs se situează în intervalul 10-32 nm, cu 85% dintre nanoparticule situate în intervalul 10-15 nm, ceea ce indică o distribuție dimensională excelentă

2.5. Spectroscopie de Fluorescență

Emisia fotoluminescentă intensă a polimerilor complecși poli(Eu-HEMA-co-NHNI) și poli(Tb-HEMA-co-NHNI) se datorează tranzițiilor radiative care apar în centrul de luminescență constituit de cationii trivalenți Eu(III) și Tb(III) fiind bazat pe un mecanism

“clasic” de transfer energetic dintre ligand si starile excitate specifice acestora. Emisia survenita ca urmare a relaxarilor radiative prezinta peak-uri de emisie caracteristice, de banda ingusta, aparute in orbitalii 4f, fiind posibile doar in cazul in care nivelul energiei transferate dinspre ligand catre centrul de emisie este superior nivelelor de rezonanta caracteristice fiecarui cation de lantanida (pt. Eu^{3+} - ${}^5\text{D}_0$ la 17250 cm^{-1} , Tb^{3+} - ${}^5\text{D}_4$ la 20430 cm^{-1}). In cazul polimerilor complecsi sensitizarea indusa de liganzi si prezenta ciclurilor aromatice ale DVB in matricea polimerica, se obtine un transfer energetic ridicat a energiei UV de excitare catre centrii de luminiscenta constituiti din cationii Eu^{3+} si Tb^{3+} . In Figura 12(a,b) sunt prezentate spectrele de emisie fotoluminescenta ale polimerilor complecsi preparati.

In cazul poli(Eu-HEMA-co-NHNI) cel mai intense peak-uri sunt localizate la 591 si 616 nm datorita tranzitiei de paritate magnetica dipol permisa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, respectiv tranzitiei hipersensibile paritate dipol electric permisa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ care este puternic influentata de gradul de simetrie a vecinatatilor constituite de liganzi. Raportul dintre intensitatile peak-urilor datorate acestor doua tranzitii ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ reprezinta un factor de simetrie specific mediului de coordinatie inconjurator cationului central Eu^{3+} . In cazul polimerului complex preparat, raportul dintre cele doua peak-uri este de cca. 4/1 ceea ce sugereaza un mediu cu grad de simetrie scazuta, cel mai probabil datorat configuratiei structurale specifice lanturilor polimerice. Pentru poli(Tb-HEMA-co-NHNI) cel mai intens peak de emisie este localizat la 544 nm fiind datorat tranzitiei radiative ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ iar peak-ul de intensitate medie localizat la 489 nm apare ca urmare a tranzitiei ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$. Peak-urile mai putin intense localizate la 524 si 621 nm se datoreaza tranzitiilor ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ respectiv ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$.



Spectrele de emisie inregistrate pentru (a) poli(Eu-HEMA-co-NHNI) si
(b) poli(Tb-HEMA-co-NHNI)

Timpii de viata a starilor excitate inregistrate in cazul ambilor polimeri complecsi au valori de cca. $590\ \mu\text{s}$, valoare tipica pentru tranzitiile radiative aparute in compusii fotoluminescenti in care centrii fotoemisivi sunt constituiti din cationi trivalenti ai lantanidelor.

In cazul nanocompozitului CDs-PEN proprietatile fotoemiseive se datoreaza in exclusivitate CDs introduse in matricea polimerica. Mecanismele de luminescenta pot fi grupate in doua categorii principale: O prima abordare sugereaza procesele de confinare cuantica aparuta in structurile nanometrice, cu un mecanism asemanator celui implicat in emisia fluorescenta a nanocristalelor semiconductoare de tip Quantum Dots. O alta abordare sugereaza

mecanisme bazate pe relaxarea radiativa a starilor excitate atinse de diverse specii sau grupe functionale din structura CDs a defectelor localizate in miezul grafitic sau a diverselor grupe terminale atasate la acesta. Starile excitate si relaxarile radiative pot apare in grupele functionale localizate la suprafata sau pot fi datorate ca urmare a interactiunilor survenite intre acestea. In figura alaturata sunt prezentate spectrele de emisie inregistrate in cazul nanocompozitului CDs-PEN inregistrate intr-un interval al lungimilor de unda de excitare de 350-410 nm (pas 10 nm).

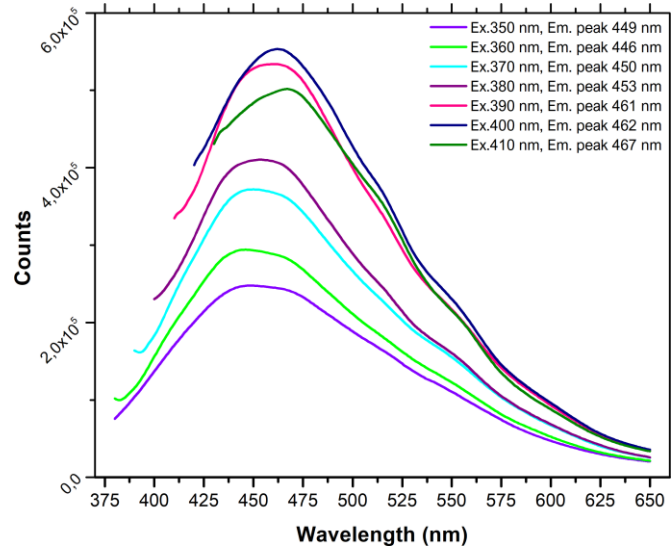


Figura 14. Spectrele de emisie CDs-PEN inregistrate intr-un domeniu de excitare 350-410 nm

Dupa cum se poate observa, peak-urile de emisie sunt dependente de λ excitare, variind in intervalul 449-467 nm si avand o configuratie de banda larga, ambele caracteristici fiind tipice CDs. In Figura 15(a) sunt prezentati parametrii cromatici specifici compozitului preparat, emisia fotoluminescenta fiind situata in zona albastra a spectrului vizibil, cu mici variatii spectrale in functie de λ excitare. Timpii de viata a starilor excitate se situeaza in domeniul nanosecundelor ($\tau = 2-8$ ns), valorile fiind tipice pentru nanostructurile de tip CDs. Valorile inregistrate sustin mecanisme rezultate in urma emisiei fotonice obtinute in urma excitarii si interactiunilor dintre diverse grupe functionale localizate la suprafata miezului grafitic si/sau a defectelor din reseaua grafita. O pondere semnificativa ar putea fi datorata grupelor carbonil care independent sau in interactiune cu alte grupe functionale din vecinatate care in urma excitarii UV pot produce relaxari radiative cu emisie fotonica.

Bibliografie

- [1] C. S. Stan*, A. Coroaba, M. Popa, L. E. Ursu, Highly photoemissive polymer-transition metal complexes based on Poly(2-hydroxy ethyl) methacrylate, *Polymer International*, sept. 2019, <https://doi.org/10.1002/pi.5926>.
- [2] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S. T. Lee, Carbon nanodots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem.*, 22, 46, 24230-24253, 2012.
- [3] Lin Ai, Yisen Yang, Boyang Wang, Junbiao Chang, Zhiyong Tang, Bai Yang, Siyu Lua, Insights into photoluminescence mechanisms of carbon dots: advances and perspectives, *Science Bulletin*, Volume 66, Issue 8, 30 April 2021, Pages 839-856, doi.org/10.1016/j.scib.2020.12.015
- [4] Xiao Wang, Yongqiang Feng, Peipei Dong, Jianfeng Huang, A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application, *Frontiers in Chemistry*, October 2019 | Volume 7 | Article 671. doi.org/10.3389/fchem.2019.00671
- [5] C. S. Stan*, P. Horlescu, L. E. Ursu, M. Popa, C. Albu, Facile preparation of highly luminescent composites by polymer embedding of carbon dots derived from N-hydroxyphthalimide, *Springer- J. of Material Science* 52(1), pp. 185-196, 2017. [doi 10.1007/s10853-016-0320-y](https://doi.org/10.1007/s10853-016-0320-y).
- [6] D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin, Hypersensitivity in electronic-transitions of lanthanide and actinide complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 18(199), 1976.
- [7] Bunzli, J.C.G.; Eliseeva, S.V. *Basics of Lanthanide Photophysics*. Hänninen, P., Härmä, H., Eds.; Series on Fluorescence. Photo-369 physical, Analytical and Biological Aspects, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, **2010**, 7, 1-45.
- [8] Xu Y, Wu M, Liu Y, Feng XZ, Yin XB, He XW, Zhang YK (2013) Nitrogen-doped carbon dots: a facile and general preparation method photoluminescence investigation, and imaging applications. *Chem Eur J* 19:2276–2283
- [9] Deng Y, Chen X, Wang F, Zhang X, Zhao D, Shen D (2014) Environment-dependent photon emission from solid state carbon dots and its mechanism. *Nanoscale* 17:10388–10393