

Zastosowanie elektropolimeryzacji do otrzymywania polimerowych i barwnikowych ogniw fotowoltaicznych

Kamil Wójcik^{1), *}, Agnieszka Iwan¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.239

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej zastosowania elektropolimeryzacji do wytwarzania polimerowych i barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. Omówiono możliwości sterowania morfologią powierzchni syntetyzowanych polimerów oraz wpływ rodzaju warstw składowych na wydajność konstruowanych ogniw fotowoltaicznych. Podano osiągnięte wartości sprawności (*PCE*), współczynnika wypełnienia (*FF*), napięcia otwartego obwodu (U_{oc}) i gęstości prądu zwarcia (J_{sc}) ogniw otrzymywanych z zastosowaniem różnych technik elektropolimeryzacji.

Słowa kluczowe: elektropolimeryzacja, ogniwa fotowoltaiczne, organiczne ogniwa słoneczne, elektrochemia.

Electrochemical polymerization of polymers for photovoltaic cell applications

Abstract: The article is a review of the literature on the topic of applies electropolymerization in polymer and dye-sensitized solar cells. The ability to control the surface, composition of polymers and practical application in construction of photovoltaic cells were presented. The efficiency (*PCE*), fill factor (*FF*), open circuit voltage (V_{oc}) and short circuit current density (J_{sc}) achieved were given.

Keywords: polymers, organic solar cells, electrochemistry, electropolymerization.

Woltamperometria cykliczna (CV) to bardzo użyteczna i szeroko wykorzystywana metoda oceny przydatności polimerów do zastosowań w fotowoltaice organicznej. Określenie poziomów HOMO-LUMO polimerów za pomocą woltamperometrii cyklicznej ułatwia konstrukcję ogniw fotowoltaicznych o odpowiednio dobranych poziomach energetycznych, co umożliwia otrzymanie ogniwa o wysokim stopniu konwersji energii światła słonecznego na energię elektryczną. Przykładowe krzywe CV związków organicznych najczęściej stosowanych w warstwie aktywnej polimerowego ogniwa fotowoltaicznego, tj. poli(3-heksylotiofenu) (P3HT) i estru metylowego kwasu [6,6]-fenylo- C_{61} -masłowego (PCBM), wraz z diagramem energetycznym ogniwa o architekturze ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al [skonstruowanego w Instytucie Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu (IEL)] i sprawności *PCE* = 2,9 % przedstawia rys. 1 [ITO – tlenek cynku i indu (Indium-Tin-Oxide); PSS – polistyren sulfonowany; PEDOT – poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen)].

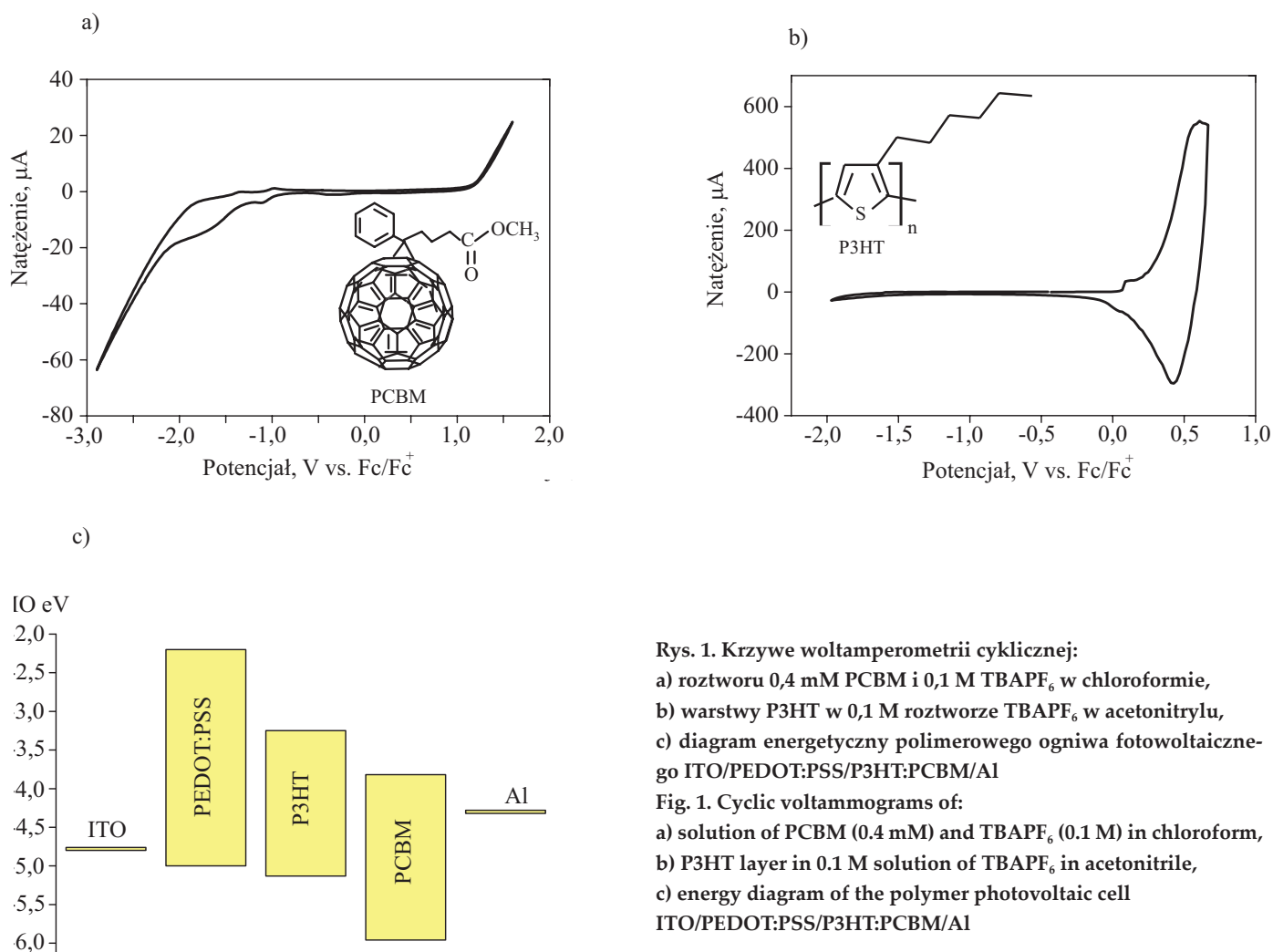
W ciągu ostatnich 10 lat obserwuje się wzrost zainteresowania możliwością wykorzystania metody CV w procesie otrzymywania na drodze syntezy elektro-

chemicznej polimerów do zastosowań fotowoltaicznych. Elektropolimeryzacja jest alternatywą dla syntezy chemicznej polimerów przewodzących. Polega na łączeniu się merów w coraz dłuższe łańcuchy podczas przepływu prądu elektrycznego. Po przekroczeniu granicy rozpuszczalności polimer wytrąca się z roztworu i w postaci błony osadza się na nierównościach powierzchni elektrody. Do opisu elektropolimeryzacji [1] najczęściej wykorzystuje się mechanizm zaproponowany przez Diaza [2], obejmujący trzy etapy: utlenianie na elektrodzie, łączenie merów i deprotonację. Podstawową zaletą elektropolimeryzacji jest synteza polimeru bezpośrednio przy elektrodzie, umożliwiającą ścisłą kontrolę parametrów warstwy polimerowej, takich jak grubość [3] czy morfologia (np. w procesie tworzenia nanostruktur [4–7] lub nanokompozytów [8–12]). Przykładowe krzywe CV nowej azometyny i EDOT, otrzymane podczas elektropolimeryzacji (przeprowadzonej w IEL), przedstawia rys. 2.

Jednym z ważniejszych czynników wpływających na wartości parametrów fotowoltaicznych polimerowego ogniwa słonecznego, tj. na sprawność i współczynnik wypełnienia (*FF*) jest grubość wytworzonych warstw organicznych [warstwa aktywna i warstwa transportująca dziury (HTL)], zależna od wielkości przenoszonego ładunku podczas elektropolimeryzacji. Morfologia powierzchni warstw wytworzonych metodą elektropolimeryzacji może być sterowana za pomocą doboru chemicznego składu roztworu, morfologii elektrody oraz

¹⁾ Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: k.wojcik@iel.wroc.pl



Rys. 1. Krzywe woltamperometrii cyklicznej:
 a) roztworu 0,4 mM PCBM i 0,1 M TBAPF₆ w chloroformie,
 b) warstwy P3HT w 0,1 M roztworze TBAPF₆ w acetonitrylu,
 c) diagram energetyczny polimerowego ogniwa fotowoltaicznego ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al

Fig. 1. Cyclic voltammograms of:
 a) solution of PCBM (0.4 mM) and TBAPF₆ (0.1 M) in chloroform,
 b) P3HT layer in 0.1 M solution of TBAPF₆ in acetonitrile,
 c) energy diagram of the polymer photovoltaic cell ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al

zmiany napięcia w czasie. Kształtowanie powierzchni polimerów otrzymanych tą techniką umożliwia uzyskanie zarówno powierzchni niemal idealnie płaskiej, jak i nieregularnych nanometrycznych włókien i nanoporowatych struktur, a także długich regularnych włókien i nanorurek o mikrometrycznej długości i średnicy rzędu setek nanometrów [4–7, 13]. Zastosowanie elektropolimeryzacji umożliwia także wytworzenie nanokompozytów polimerowych z udziałem nanocząstek tlenków, soli lub nanostruktur węglowych [8–12].

Elektropolimeryzacja jest wykorzystywana zarówno w polimerowych ogniwach fotowoltaicznych (POF), jak i w ogniwach barwnikowych (DSSC).

Fotowoltaika polimerowa zajmuje szczególne miejsce w rozwoju technologii odnawialnych źródeł energii (OZE). W ciągu ostatnich pięciu lat udało się zwiększyć sprawność otrzymywanego ogniwa (PCE) z 5,15 % (2010 r.) do 13 % (2012 r.) [14]. Fotowoltaiczne ogniwa polimerowe stanowią ogniwa trzeciej i czwartej generacji. Wśród ogniw trzeciej generacji należy wyróżnić ogniwa organiczne, zarówno polimerowe, jak i oparte na związkach małowymiarowych, oraz ogniwa barwnikowe. Z kolei ogniwa czwartej generacji obejmują ogniwa organiczne, w tym polimerowe z różnego rodzaju nanoin-

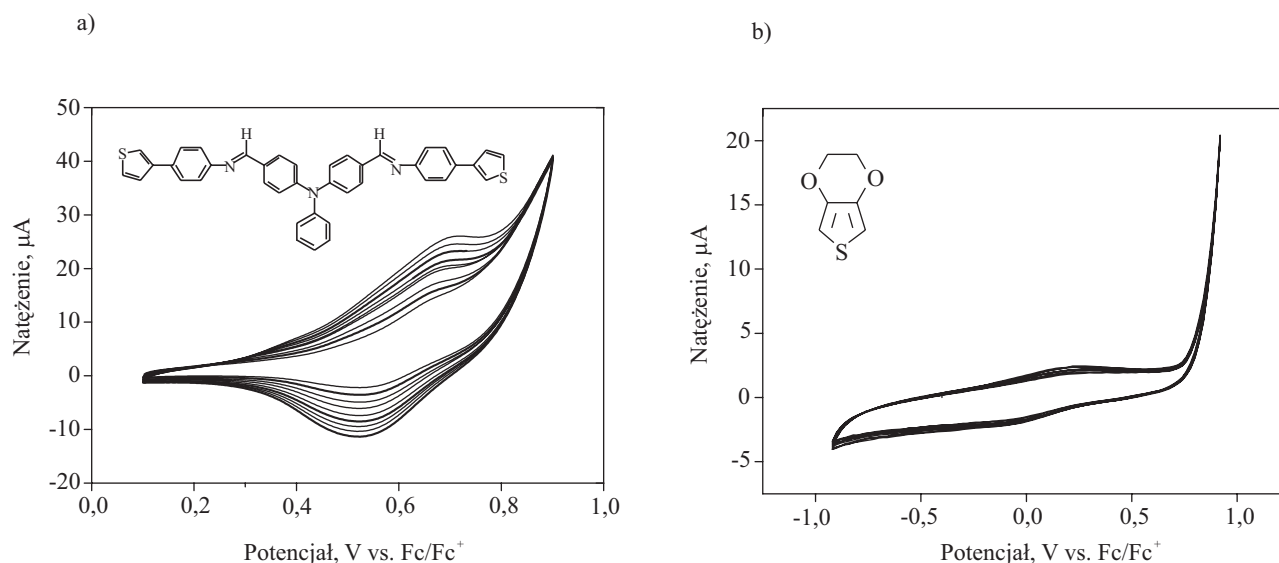
kluzjami, takimi jak: nanoinkluzyje metaliczne (Ag, Au, Pt), modyfikowany chemicznie tlenek grafenu, nanorurki, TiO_x czy ZnO [15, 16].

Prace nad rozwojem fotowoltaiki polimerowej, prowadzone w IEL we Wrocławiu, są ukierunkowane na konstrukcję i charakterystykę fotowoltaicznych objętościowych ogniw polimerowych, zarówno na podłożu sztywnym, jak i elastycznym, zawierających polimery o różnej budowie chemicznej, pochodne fulerenu (PCBM, PC₇₁BM), a także tlenek grafenu, nanorurki, TiO₂, Ag i ciekłe kryształy [17–30].

Szczegóły dotyczące mechanizmu działania i rodzajów organicznych ogniw fotowoltaicznych omówiono w publikacji [16].

POLIMEROWE OGNIWA FOTOWOLTAICZNE (POF)

Badania procesu elektrochemicznego otrzymywania warstw polimerów skupiają się głównie na zmianach środowiska i warunków reakcji, mających na celu zoptymalizowanie parametrów ogniwa fotowoltaicznego, osiągane dzięki możliwości sterowania grubością i morfologią powierzchni polimerowej warstwy oraz ogra-



Rys. 2. Elektropolimeryzacja w roztworze chloroformu: a) 1 mM azometyny i 0,1 M TBAPF₆, b) 40 mM EDOT i 0,1 M TBAPF₆.
 Fig. 2. Electropolymerization in chloroform solution of: a) 1 mM azomethine and 0.1 M TBAPF₆, b) 40 mM EDOT and 0.1 M TBAPF₆.

niczeniu rekombinacji. Polimery powstające w wyniku elektrosyntezy nie wykazują właściwości fotowoltaicznych, dopiero po zredukowaniu można je użyć jako warstwę aktywną ogniwa. Badania fotowoltaiczne prowadzono najczęściej z zastosowaniem natężenia promieniowania 100 mW/cm² i symulatora AM 1.5. Warstwy Al naparowywano techniką próżniową.

Przegląd literatury przedmiotu wykazał, iż w polimerowych ogniwach fotowoltaicznych wykorzystuje się wytwarzane elektrochemicznie warstwy zarówno donorowe, akceptorowe, jak i HTL (*Hole Transport Layer*). Zależność między grubością, a sprawnością ogniwa fotowoltaicznego analizowano w [3], gdzie politiofen (PT) osadzono techniką potencjostatyczną (PS), przy napięciu 2 V (vs. Ag/Ag⁺), na warstwie HTL – poli(3,4-etylenodioksytiofenu) i polistyrenu sulfonowanego (PEDOT:PSS) – naniesionej metodą nanoszenia wirowego (*spin-coating*) przy użyciu powlekaacza obrotowego. PT pełni rolę donora elektronów w ogniwie. W charakterze akceptora zastosowano PCBM posadowiony na warstwie PT metodą nanoszenia wirowego. Roztwór do elektrosyntezy był złożony z acetonitrylu, tiofenu 0,25 mol/dm³ oraz soli TBAPF₆ 0,1 mol/dm³ (ang. *tetrabutylammonium hexafluorophosphate*). Redukcję przeprowadzono w tym samym roztworze przy potencjale 0 V (vs. Ag/Ag⁺) w ciągu 1 s. Tezuka i współpr. [3] zaobserwowali, że sprawność *PCE* ogniwa zwiększa się wraz z grubością warstwy do wartości 20 nm, a po jej przekroczeniu nieznacznie maleje, po czym się stabilizuje. Takie zachowanie autorzy tłumaczą zwieraniem się warstw PEDOT:PSS i PCBM w przypadku, gdy grubość warstwy PT otrzymanej metodą elektropolimeryzacji jest mniejsza niż 20 nm. Zjawisko to dobrze ilustruje krzywa zależności napięcia od grubości warstwy, na której jest widoczny wzrost napięcia od 0,5 V, odpowiadającego grubości

10 nm, do 0,712 V – w odniesieniu do grubości 20 nm, po przekroczeniu tej wartości następuje stabilizacja fotonapięcia. Dalsze zwiększanie grubości warstwy powoduje wzrost oporów elektrycznych, czego efektem jest malejące napięcie prądu. Ogniwo ITO/PEDOT:PSS/PT/PCBM/Al ze zoptymalizowaną grubością warstwy PT (20 nm) wykazywało 1,53 % sprawności.

Macedo i współpr. [31] stosowali technikę elektroosadzania polibitiofenu (PBT) z emulsji bitiofenu i wodnego roztworu kwasu nadchlorowego. PBT nanoszono techniką PS na warstwę PEDOT:PSS (metodą nanoszenia wirowego) przy napięciu 0,6 V (vs. Ag/AgCl), a grubością warstwy sterowano za pomocą przepływającego ładunku. Redukcję przeprowadzono w tej samej emulsji, przy potencjale 0 V (vs. Ag/AgCl). Ogniwo ITO/PEDOT:PSS/PBT/C60/Al wykazywało sprawność 0,3 %. Z kolei w przypadku, gdy jako warstwę aktywną ogniwa użyto mieszaninę polimeru F8T2 [ang. *poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)*] i PCBM (1:3), naniesioną na warstwę PBT o grubości 11 nm metodą nanoszenia wirowego, to sprawność ogniwa ITO/PEDOT:PSS/PBT/F8T2:PCBM/Ca/Al wynosiła 2,9 %. Porównano sprawność *PCE* ze sprawnością ogniwa referencyjnego niezawierającego warstwy PBT (*PCE* = 1,3 %) i stwierdzono, że dodatkowa warstwa PBT wytworzona metodą elektrochemiczną zwiększyła sprawność ogniwa fotowoltaicznego ponad dwukrotnie.

Prowadzono również próby kontrolowanego osadzania elektrochemicznego warstwy fullerenu na powierzchni warstwy aktywnej. Nasybulin i współpr. [32] zredukowali C60O (ang. *epoxy fullerene*) na powierzchni polimeru PBT. Ogniwo składało się z naniesionych elektrochemicznie warstw polimerów PEDOT i PBT. PEDOT otrzymano z roztworu monomeru w mieszaninie toluenu i acetonitrylu (w stosunku 1:4) z solą TBAP (ang. *tetrabutylammonium perchlorate*). Syntezę przeprowadzono techniką

CV w przedziale 0–1,1 V (vs. Ag/Ag⁺). PBT osadzano na warstwie PEDOT z monomeru w cieczy jonowej BFEE (ang. *boron trifluoride diethyl etherate*), również techniką CV, w zakresie 0–1,2 V (vs. Ag/AgCl). Trzecią warstwą był fulleren osadzony z roztworu C60O w mieszaninie toluenu i acetonitrylu, w stosunku 1:4. Zastosowano technikę CV w zakresie 0–2 V (vs. Ag/Ag⁺). Grubością warstwy sterowano za pomocą liczby cykli. Otrzymane POF nie wykazywały dużych sprawności, największe jej wartości osiągnęło ogniwo ITO/PEDOT/PBT/C60/Al. Po 15 cyklach nanoszenia każdej warstwy o grubości PEDOT i PBT równej 50 nm ogniwo wykazało sprawność 0,031 %. Zastosowanie cieczy jonowej BFEE o dużej kwasowości wpłynęło katalizująco na proces elektrosyntezy PBT. Ogniwo porównawcze ITO/PEDOT/PBT/PCBM/Al z warstwą PCBM naniesioną techniką nanoszenia wirowego osiągnęło 0,37 % sprawności. Autorzy [32] tłumaczą tak małe wartości PCE badanego ogniwa skróceniem sprzężenia w łańcuchu polimerowym w wyniku przyłożenia niskiego napięcia podczas osadzania fulereny. Jednak ogniwo porównawcze zamiast C60 zawierało PCBM, co może być przyczyną różnic w sprawności.

W celu zwiększenia sprawności POF prowadzi się również badania nad możliwością wykorzystania w nich nanokompozytów z udziałem nanostruktur węglowych lub nanocząstek nieorganicznych.

Kim i współpr. [33] wykazali możliwość otrzymania kopolimeru 3-oktylotiofenu (3OT) ze zmodyfikowanym fulerem (estru 3-etylo-tiofenowego kwasu [6,6]-fenylo-C₆₁-masłowego). Warstwę kopolimeru nanoszono na 30 nm warstwę PEDOT:PSS w roztworze węglanu propylenu obu monomerów i soli LiClO₄. Użyto techniki PR (ang. *pulse reverse*) z zastosowaniem potencjału -4,5 V (vs. Ag/AgCl) w ciągu 8 s i potencjału 1,63 V w ciągu 2 s. Cykl powtarzano przez 30 min i uzyskano warstwę kopolimeru o grubości 150 nm. Jako warstwę transportującą elektrony wykorzystano BCP (ang. *bathocuproine*) o grubości 5 nm, naniesioną techniką próżniową. Skonstruowane ogniwo ITO/PEDOT:PSS/poli(fuleren:3OT)/C60/BCP/Al wykazało bardzo niewielką sprawność ($PCE = 0,0068\%$), z napięciem obwodu otwartego $V_{oc} = 0,659$ V i gęstością prądu zwarcia $J_{sc} = 52$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Wygrzewanie warstwy nie wpłynęło na poprawę wymienionych parametrów ogniwa fotowoltaicznego.

Podjęmowano próby zastąpienia fulereny w POF wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNT), na które naniesiono elektrochemicznie polianilinę (PANI), przy założeniu uzyskania dużej powierzchni kontaktu MWCNT-PANI [34]. Zdyspergowane w DMF cząstki MWCNT (0,2 mg/dm³) naniesiono na płytkę ITO. PANI nanoszono z wodnego roztworu monomeru i H₂SO₄ techniką PS, z zastosowaniem napięcia 2 V. Przeciwelektrodę ogniwa stanowiła płytka ITO z naniesionym nanokrystalicznym TiO₂. Złożenie ogniwa nastąpiło w wyniku zanurzenia obu elektrod w acetonitrylu na 10 min i ich połączenia w ogniwo ITO/MWCNT/MWCNT-PANI/TiO₂/ITO. Optymalna zawartość MWCNT wynosiła

6 % mas., a sprawność otrzymanego ogniwa – 0,071 %.

Badaniami zmierzającymi do poprawy parametrów POF objęto również ogniwa organiczno-nieorganiczne. Mariani i współpr. [35] metodą elektrochemicznego osadzania nanosili PEDOT na warstwę aktywną nanodrutów GaAs. Przed elektrosyntezą macierz nanodrutów poddano pasywacji w roztworze (NH₄)₂S, zmniejszającą rekombinację i poprawiającą kontakt z warstwą PEDOT. W celu zaizolowania podstawy drutów naniesiono następnie warstwę BCB (ang. *benzocyclobutane*). Na szczyty nanodrutów techniką CV naniesiono PEDOT z roztworu monomeru z różnymi przeciwjonami (ClO₄⁻, BF₄⁻ lub PF₆⁻). Na warstwę PEDOT metodą magnetronową naniesiono warstwę ITO. Największą sprawność $PCE = 4,11\%$ wykazało ogniwo ITO/PEDOT:PF₆⁻/GaAs/Au:Ge/Ni/Au. W przypadku innych przeciwjonów otrzymano mniejszą wartość PCE (ClO₄⁻ – 1,07 %, BF₄⁻ – 2,71 %). Autorzy [35] tłumaczą ten efekt zmianą poziomu HOMO w warstwie PEDOT. Gdy zbliża się on do poziomu HOMO w GaAs, wówczas sprawność ogniwa się zwiększa.

Gao i współpr. [36] badali ogniwa podobne do opisanych w [35], ale w formie nanowłókna organiczno-nieorganicznego. Nanowłókno otrzymywali w szablonie z Al₂O₃ w wyniku elektrochemicznego nanoszenia CdS z roztworu CdCl₂ i siarki w DMSO w temp. 130 °C techniką galwanostatyczną (GS) ze stałą gęstością prądu 2,5 mA/cm². Szablon umieszczali następnie w roztworze pirołu (PPy) i nanosili PPy techniką PS przy napięciu 0,85 V (vs. nasycona elektroda kalomelowa, SCE). Po rozpuszczeniu formy, nanowłókna nanosili na powierzchnię SiO₂. Cienką złotą blaszką podłączali jedno z nanowłókien i z zastosowaniem lampy jodowo-wolframowej o natężeniu promieniowania 6,05 mW/cm² badali parametry ogniwa. Ogniwo Au/PPy/CdS/Au wykazało sprawność 0,16 %.

Morfologią powierzchni polimerów syntezowanych elektrochemicznie można sterować, dobierając odpowiednio warunki procesu i techniki pomiarowe. Ratcliff i współpr. [37] wykazali wpływ na powierzchnię wytworzonej warstwy rodzaju zastosowanej techniki PS i PR. Elektrosyntezę P3HT prowadzono na płycie ITO, zmodyfikowanej monowarstwą kwasu tiofeno-3-ocowego w roztworze monomeru i soli TBAPF₆ w acetonitrylu. Na pierwszym etapie za pomocą techniki PS nałożono cienką warstwę P3HT przy potencjale 1,4 V i 1,35 V (vs. Ag/Ag⁺) przez, odpowiednio, 0,5 s i 10–25 s. Następnie metodą PR przykładano potencjał 0,6 V i 1,5 V (vs. Ag/Ag⁺) impulsu co 1 s przez 10 cykli. Ostatecznie przyłożono napięcie 0; 0,6 lub 1,0 V (vs. Ag/Ag⁺) i naparowano warstwy: fulereny C₆₀ – 40 nm i BCP – 5 nm. Użytkano bardzo chropowatą powierzchnię P3HT. W pracy [37] porównano sprawność ogniwa ITO/P3HT/C60/BCP/Al, przed i po zastosowaniu techniki PR, przy różnych potencjałach redukcji [0; 0,5; 0,6 i 1 V (vs. Ag/Ag⁺)]. Najlepszą sprawnością, równą 1 %, charakteryzowało się ogniwo zredukowane przy potencjale 0,6 V, z zastosowaniem techniki PR. Ogniwo wytworzone przy użyciu

tylko techniki PS i zredukowane przy potencjale 0,5 V wykazało sprawność 0,79 %. Zastosowanie techniki PR wpływa więc korzystnie na wartość PCE ogniwa.

Zmianę morfologii warstwy PT w zależności od zastosowanej metody CV lub PS opisano w [38]. Syntezy prowadzono w roztworze monomeru i soli TBAPF₆ w acetonitrylu, na płycie ITO pokrytej PEDOT:PSS. Jako pierwszą otrzymano 10 nm warstwę polimeru techniką PS przy potencjale 1,6 V (vs. Ag/AgCl) w ciągu 20 s. Syntezę CV prowadzono w zakresie 0–1,7 V (vs. Ag/AgCl) z prędkością 167 mV/s przez 3 cykle, uzyskano warstwę o grubości 10 nm. Oba polimery zredukowano przy potencjale -0,3 V (vs. Ag/AgCl) w ciągu 10 s. Nastąpiła zmiana koloru niebieskiego na czerwony (efekt elektrochromowy). Warstwę aktywną stanowiła mieszanina P3HT:PCBM (1:1) o grubości 80 nm. Ogniwo ITO/PEDOT:PSS/PT/P3HT:PCBM/Al z warstwą PT wytworzoną techniką PS osiągnęło sprawność 2,73 %. Ogniwo z warstwą PT wytworzoną techniką CV wykazało wartość PCE = 3 %. Zdjęcia SEM potwierdziły znacznie większą chropowatość powierzchni PT wytworzonej z zastosowaniem techniki CV.

Morfologia powierzchni wytworzonej warstwy zależy również od czasu elektrosyntezy. Tan i współpr. [39] otrzymali PANI na powierzchni płytki ITO techniką PS przy potencjale 0,7 V w ciągu 15–120 s z roztworu HClO₄

i monomeru. PANI zastosowano jako warstwę HTL w ogniwie objętościowym z warstwą aktywną MDMO-PPV [ang. poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-vinylene)] i PCBM w stosunku 1:4. Na powierzchnię warstwy aktywnej naniesiono warstwę buforową (20 nm) ZnO z metanolu. W przypadku, gdy czas syntezy PANI wynosił 60 s uzyskano najlepiej rozwiniętą powierzchnię polimeru, a ogniwo wykazywało sprawność 0,615 %, natomiast ogniwo z naniesioną metodą nanoszenia wirowego warstwą PEDOT:PSS jako HTL miało sprawność równą 0,669 %.

Liu i współpr. [40] badali ogniwo ITO/PEDOT/SiNW:G-PEDOT:PSS/ α -Si/ZnO/Al z warstwą PEDOT otrzymaną metodą elektrochemiczną. Warstwa PEDOT:PSS mogła zawierać dodatkowo glicerynę. Kolejne warstwy o grubości 20 nm nakładano metodą magnetronową (Si, ZnO oraz Al). Ogniwo zawierające glicerynę w warstwie PEDOT:PSS wykazywało sprawność 4,68 %, natomiast ogniwo bez gliceryny – 0,08 %.

Xiao i współpr. [41] badali ogniwa zawierające perowskit CH₃NH₃PbI₃ naniesiony na powierzchnię płytki FTO pokrytą nanokrystalicznym TiO₂. Drugą elektrodę stanowiła PANI osadzona elektrochemicznie na płycie FTO (tlenek cyny domieszkowany fluorem) dwustopniowo techniką CV w zakresie -0,1–1,2 V (vs. Ag/AgCl) w ciągu 1 cyklu, a następnie -0,1–0,7 V (vs. Ag/AgCl)

T a b e l a 1. Ogniwa POF z warstwą organiczną otrzymaną elektrochemicznie

T a b l e 1. Polymer photovoltaic cells with organic layer obtained by the electrochemical method

Rodzaj ogniwa POF	V_{oc} V	J_{sc} mA/cm ²	FF [-]	PCE %	Warstwa otrzymana w wyniku elektrosyntezy	Technika	Ref.
ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/PT(20 nm)/PCBM(40 nm)/Al(150 nm)	0,712	3,510	0,614	1,530	PT	PS	[3]
ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/PBT(24 nm)/C60(30 nm)/Al(100 nm)	0,390	1,600	0,570	0,300	PBT	PS	[31]
ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/PBT(11 m)/F8T2:PCBM(71 nm)/Ca(30 nm)/Al(80 nm)	0,690	9,630	0,430	2,900	PBT	PS	[31]
ITO/PEDOT:ClO ₄ (50 nm)/PBT(50 nm)/C60/Al(60 nm)	0,470	0,170	0,300	0,0310	PEDOT:ClO ₄ , PBT i C60	CV	[32]
ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/poli(fuleren/3OT)(150 nm)/BCP(5 nm)/Al(100 nm)	0,659	0,052	--	0,0068	poli(fuleren/3OT)	PR	[33]
ITO/MWNT/MWCNT-PANI/TiO ₂ /ITO/Al	0,380	0,640	--	0,071	PANI	PS	[34]
ITO(18 nm)/PEDOT:PF ₆ (55 nm)/GaAs(1,2 μ m)/Au:Ge(200 nm)/Ni(40 nm)/Au(100 nm)	0,630	13,600	0,585	4,110	PEDOT:PF ₆	CV	[35]
Au/(Ppy:ClO ₄ /CdS)(7 μ m)/Au	0,094	0,043	0,265	0,016	PPy	PS	[36]
ITO/P3HT(150--300 nm)/C60(40 nm)/BCP(5 nm)/Al(100 nm)	0,500	3,000	0,650	1,000	P3HT	PS i PR	[37]
ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/PT/P3HT:PCBM/Al	0,614	9,000	0,538	3,000	PT	PS lub CV	[38]
ITO/PANI:ClO ₄ /MDMO-PPV:PCBM(120 nm)/ZnO(20 nm)/Al(100 nm)	0,517	3,254	--	0,648	PANI:ClO ₄	PS	[39]
ITO/PEDOT:PSS/SiNW:G-PEDOT:PSS/ α -Si(20 nm)/ZnO(20 nm)/Al(20 nm)	0,470	22,890	0,435	4,680	PEDOT:PSS	--	[40]
FTO/PANI:SO ₄ (1,8 μ m)/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ :Li/TiO ₂ (1,8 μ m)/FTO	0,780	14,480	0,650	7,340	PANI:SO ₄	CV	[41]

PS – technika potencjostaticzna, PR – technika pulse reverse, CA – technika cyklicznej voltamperometrii.
PS – potentiostatic technique, PR – pulse reverse technique, CA – cyclic voltammetry technique.

przez 10 cykli w roztworze monomeru i kwasu siarkowego. Między połączone elektrody wprowadzano roztwór LiTFSI [ang. *bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt*], LiI i TBP (ang. *tri-n-butylphosphine*) w mieszaninie chlorobenzenu i acetonitrylu (1:0,1 v/v). Sprawność ogniwa FTO/PANI/CH₃NH₃PbI₃:Li/TiO₂/FTO po wysuszeniu w temp. 60 °C w ciągu 4 h wynosiła 7,34 %. Otrzymaną wartość PCE porównano ze sprawnością ogniwa FTO/TiO₂/PANI/FTO (PCE = 2,06 %) i FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/PANI/FTO (PCE = 5,13 %).

Charakterystyczne parametry polimerowych ogniw fotowoltaicznych z warstwą organiczną nanoszoną elektrochemicznie przedstawia tabela 1.

OGNIWA BARWNIKOWE (DSSC)

Polimery przewodzące są stosowane w ogniwach barwnikowych jako materiał zastępujący platynę. Wykazują większe opory elektryczne, ale można rozwijać ich powierzchnie, dzięki czemu udaje się uzyskać ogniwa o podobnej sprawności jak sprawność ogniw z udziałem platyny. Można wyróżnić dwa zasadnicze kierunki badań dotyczących ogniw barwnikowych: badania nad zastosowaniem w ogniwach różnych przeciwjonów oraz nad możliwością tworzenia nanokompozytów. Warstwy aktywne DSSC najczęściej zawierają TiO₂ i dostępny w handlu barwnik N719 (ang. *cis-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)*).

Li i współpr. [42] wykazali zależność sprawności ogniw barwnikowych od rodzaju przeciwjonu (nieorganicznego lub organicznego) zastosowanego w PANI. Syntezę prowadzono w roztworze wodnym monomeru i kwasu H₂SO₄, HBF₄, HClO₄, HCl lub *p*-toluenosulfonowego (TsO). Zastosowano technikę galwanostatyczną (GS) przy stałej gęstości prądu 10 mA/cm² w ciągu 0–60 s. Grubość warstwy polimeru wynosiła 5–20 μm, w zależności od przepływającego ładunku. Morfologia warstwy znacznie się zmieniała w wyniku zastosowania przeciwjonów: w przypadku użycia TsO były to regularne cząstki, w przypadku BF₄⁻ struktury włókniste, a w przypadku pozostałych przeciwjonów otrzymano strukturę porowatą. Największą porowatość wykazał polimer domieszkowany przeciwjonem SO₄²⁻, a elektroda pokryta tym polimerem osiągała największe napięcie prądu przy potencjale odpowiadającym redukcji jodu. Ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PANI-SO₄ (10–20 μm, 400 mC)/FTO wykazywało sprawność PCE = 6,5 %, natomiast analogiczne ogniwo z platynową elektrodą PCE = 6 %.

Yuan i współpr. [43] metodą elektrosyntezy otrzymywali PEDOT z przeciwjonami POM (ang. *polyoxometalate*). Użyto roztworu monomeru w wodzie z K₈(SiW₁₁O₃₉) i KCl, o pH równym 4,5. Elektrode FTO pokrywano polimerem techniką CV w zakresie -1,5 V, a w przypadku braku POM 0–1,5 V z prędkością 100 mV/s przez 2–50 cykli. Wybrane elektrody FTO przed elektrosyntezą zanurzano w toluenowym roztworze APS (ang. *3-aminopropyltriethoxysilane*)

na 8 h, a następnie w roztworze HCl, aby otrzymać monowarstwę prekursora. Ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/SiW₁₁O₃₉-PEDOT/FTO po 5 cyklach osadzania uzyskało najlepszą sprawność PCE = 5,42 %. Ogniwa bez udziału POM, o architekturze FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PEDOT/FTO, wykazywały sprawność PCE = 4,6 %, również po 5 cyklach osadzania. Zastosowanie prekursora APS w ogniwie FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/SiW₁₁O₃₉-PEDOT/APS/FTO wpłynęło na zwiększenie sprawności (PCE = 5,93 %). Wartość PCE ogniwa z elektrodą platynową wynosiła 5,94 %.

Przeciwjony organiczne w postaci cieczy jonowych z kationami o różnej długości łańcucha alkilowego zastosował Li i współpr. [44]. Elektrosyntezę prowadzono w roztworach LiClO₄ i cieczy jonowych w acetonitrylu, techniką GS przy gęstości prądu 4 mA/cm², aż do przepłynięcia 40 mC/cm² ładunku. Badano wpływ zarówno kationu, jak i anionu cieczy jonowej na parametry ogniwa. Otrzymano masę polimerową o różnej porowatości, a stopień porowatości zwiększał się wraz z długością łańcucha alkilowego. Zaobserwowano ponadto poprawę sprawności w wyniku wzrostu przewodności, zależnej od rodzaju anionu cieczy jonowej wg następującego szeregu: TFSI⁻ > PF₆⁻ > SO₃CF₃⁻ > BF₄⁻. Ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PEDOT:HMITFSI/ITO, gdzie HMITFSI [*1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonil)imide*] wykazało sprawność PCE = 8,87 %.

Makris i współpr. [45] metodą elektrosyntezy PPy otrzymywali katodę w ogniwie barwnikowym z elektrolitem żelowym. Polimeryzację prowadzono w roztworze monomeru i soli Na₂SO₄ o pH = 1. Technikę PS stosowano przy stałym potencjale 0,5 V (vs. Ag/AgCl) przez 10–30 s. Ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PPy/FTO wykazało największą sprawność (PCE = 4,6 %) po 20 s elektropolimeryzacji. Dla porównania ogniwo barwnikowe z katodą platynową wykazywało PCE = 6,7 %.

Harris i współpr. [46] przeprowadzili elektrosyntezę 2,2',5',2''-tetratiofenu (TT) i soli TBAP w roztworze acetonitrylu na płycie ITO. Zastosowano technikę GS przy stałej gęstości prądu 0,5 mA/cm². Programowaną grubość otrzymywano, dobierając wielkości przepływającego ładunku w przedziale 5–400 mC/cm². Polimer zredukowano przy napięciu -0,5 V (vs. Ag/Ag⁺). Ogniwo ITO/PTT/(I₃⁻/3I⁻)/Pt/ITO wykazywało sprawność 0,063 % (wielkość ładunku 250 mC/cm²).

Xiao i współpr. [47] przedstawili koncepcję elastycznego (na elastycznym podłożu polimerowym) ogniwa barwnikowego z katodą w formie siatki tytanowej, pokrytej elektrochemicznie warstwą PEDOT, i anodą z folii tytanowej pokrytej nanocząstkami TiO₂. Dzięki takiemu rozwiązaniu promieniowanie mogło padać od strony katody. Do elektrosyntezy katody użyto monomeru EDOT, soli SDS (ang. *sodium dodecyl sulfate*) i LiClO₄ oraz elektrody tytanowej w formie siatki. Zastosowano technikę CV w zakresie 0,2–1,1 V (vs. Ag/AgCl), z prędkością 50–100 mV/s przez 50–100 cykli, z potencjałem inicjacji 0–0,4 V (vs. Ag/AgCl). Najlepsze parametry fotowoltaiczne ogniwa PP/Ti(siatka)/PEDOT/(I₃⁻/3I⁻)/N719/TiO₂/

Ti(blaszka)/PP otrzymano w następujących warunkach reakcji: potencjał inicjacji 0,2 V (vs. Ag/AgCl), prędkość skanowania 50 mV/s, 100 cykli. Osiągnięto sprawność ogniwa $PCE = 6,33\%$. Dla porównania ogniwo barwnikowe z siatką pokrytą platyną wykazywało sprawność $PCE = 6,13\%$.

Nanokompozyty polimerowe z udziałem nanocząstek organicznych i nieorganicznych wytwarza się w ogniwach barwnikowych w celu poprawy przewodności i katalizy redukcji jodu. Kompozyt PEDOT:PSS i grafenu otrzymali Yue i współpracownicy [48]. Elektrosyntezę prowadzono na płycie FTO w roztworze EDOT, PSS oraz soli LiClO_4 i PEG-600 (ang. *polyethyleneglycol*) w bezwodnym etanolu. Do roztworu dodano płatki grafenowe w ilości 0,01–0,15 % mas. Zastosowano technikę GS przy stałej gęstości prądu 10 mA/cm². Dodatek grafenu do elektrolitu spowodował znaczne zwiększenie powierzchni właściwej PEDOT:PSS, a korzystniejsze parametry ogniwa FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PEDOT:PSS:Grafen/FTO uzyskano w przypadku, gdy zawartość grafenu wynosiła 0,05 % mas., wówczas $PCE = 7,86\%$. Analogiczne ogniwo z udziałem platyny wykazywało sprawność $PCE = 7,31\%$. Zarówno zwiększenie, jak i zmniejszenie zawartości grafenu w PEDOT:PSS powodował spadek sprawności ogniwa barwnikowego.

Elektrosyntezę warstwy PEDOT na handlowo dostępnych nanocząstkach TiC (50 nm) przedstawiono w [49]. Nanocząstki TiC i TiO₂ w stosunku masowym 9:1, w formie zawiesiny nanoszono techniką listwy zbierającej (ang. *doctor blade*) na płytkę FTO oraz wygrzewano w temp. 450–550 °C w atmosferze argonu. PEDOT nanoszono z roztworu monomeru z solą LiTFSI [ang. *lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*] w acetonitrylu. Zastosowano technikę PS przy stałym napięciu 1,1 V (vs. Ag/Ag⁺) przez 10 s. Ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PEDOT/TiC/FTO wykazało sprawność $PCE = 7,5\%$ po wygrzewaniu w temp. 500 °C. Ogniwo z udziałem platyny wykazało sprawność $PCE = 7,67\%$, a ogniwo bez TiC – $PCE = 7,16\%$. Zarówno wzrost, jak i spadek temperatury wygrzewania spowodował spadek sprawności ogniwa DSSC.

Wang i współpracownicy [50] otrzymali nanokompozyt polipirolu (PPy) i wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) techniką CV lub PR. Nanorurki nanoszono na płytkę FTO metodą elektroforezy przy napięciu 50 V (vs. *open potential*) przez 50 s. Otrzymano 0,5 μm warstwę. PPy nanoszono z roztworu wodnego monomeru, soli LiClO_4 i kwasu szczawiowego. Zastosowano technikę CV w zakresie -0,2–1,2 V (vs. Ag/AgCl) przy prędkości 50 mV/s przez 10 cykli. Dla porównania zastosowano technikę PR z potencjałem 0,7 V przez 0,5 s i -0,3 V przez 1 s, powtarzając cykl przez 450 s. Na zdjęciach FESEM zaobserwowano znaczne różnice w morfologii powierzchni, w przypadku techniki CV uzyskano nanorurki całkowicie „zarośnięte” polimerem, z kolei wykorzystanie techniki PR doprowadziło do pokrycia nanorurek cienką warstwą PPy, z zachowaniem dużej porowatości powierzchni. Ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/

3I⁻)/PPy/MWCNT/FTO z warstwą otrzymaną techniką PR wykazywało sprawność $PCE = 6,21\%$, natomiast ogniwo z warstwą wytworzoną techniką CV – 5,15 %. Dla porównania ogniwo z platyną osiągnięto sprawność 6,66 %. W tym przypadku zastosowanie techniki PR dało lepsze efekty niż technika CV.

Xiao i współpracownicy [51] wytworzyli złożoną nanokompozytową katodę z nanocząstki CoS, nanorurek MWCNT i PANI. W pierwszej kolejności zmodyfikowane nanorurki z grupami karboksylowymi (otrzymanymi w reakcji z kwasami) zdyspergowano w wodnym roztworze glukozy. Do zawiesiny dodano sól CoCl_2 i tiomocznik, następnie wygrzewano roztwór w autoklawie w temp. 110 °C przez 4 h oraz w 240 °C w ciągu 12 h. Po przefiltrowaniu uzyskano osad nanorurek pokrytych nanocząstkami. Nanokompozyt MWCNTCoS_{1,097} zdyspergowano w mieszaninie acetonu z etanolem (1:1) i kroplę zawiesiny naniesiono na płytkę FTO. Następnie do monomeru aniliny (ANI) dodano 0,5 % mas. MWCNTCoS_{1,097} i prowadzono reakcję w temp. 220 °C przez 4 h. Otrzymano zmodyfikowany monomer ANI/MWCNTCoS_{1,097}, który następnie poddano elektropolimeryzacji w roztworze HCl, na wcześniej przygotowanej płycie FTO/MWCNTCoS_{1,097}. Zastosowano technikę PR przy potencjale 1,3 V (vs. Ag/AgCl) przez 1 s i 0,2 V (vs. Ag/AgCl) przez 0,5 s przez 150 s. Dla porównania w takich samych warunkach wytworzono ogniwo z naniesioną warstwą PANI. FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PANI/MWCNTCoS_{1,097}/FTO uzyskało sprawność 7,02 %, ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PANI/FTO wykazywało sprawność 6,06 %, a ogniwo z udziałem platyny – 7,16 %.

Podobny nanokompozyt otrzymał Chiang i współpracownicy [52], wykorzystując zmodyfikowany monomer aniliny. Reakcję ANI z różną ilością MWCNT (0,05–0,5 % mas.) prowadzono przez 4 h. Tak przygotowany monomer poddano elektropolimeryzacji w roztworze HCl na płycie FTO. Ogniwo FTO/TiO₂/N719/(I₃⁻/3I⁻)/PANI/MWCNT/FTO, o zawartości 0,25 % mas. MWCNT, wykazało największą sprawność 7,67 %. Dla porównania ogniwo bez MWCNT uzyskało $PCE = 6,09\%$. Zarówno zwiększenie, jak i zmniejszenie zawartości MWCNT wpłynęło na pogorszenie sprawności ogniwa barwnikowego.

Charakterystyczne parametry ogniw barwnikowych z warstwą organiczną nanoszoną elektrochemicznie przedstawiono w tabeli 2.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeglądu literatury dotyczącej zastosowania elektropolimeryzacji w konstrukcji polimerowych i barwnikowych ogniw fotowoltaicznych stwierdzono:

– Sprawności POF z warstwą organiczną otrzymaną metodą elektropolimeryzacji są mniejsze niż ogniw fotowoltaicznych zbudowanych z polimerów wytworzonych metodą chemiczną. Największą wartością $PCE = 4,68\%$ wykazywało ogniwo ITO/PEDOT/SiNW:G-PEDOT:PSS/

Tabela 2. Ogniwa DSSC z warstwą organiczną otrzymaną elektrochemicznie
Table 2. DSSCs cells with organic layer obtained by the electrochemical method

Rodzaj ogniwa DSSC	V_{oc} V	J_{sc} mA/ cm ²	FF [-]	PCE %	Warstwa otrzy- mana w wyniku elektrosyntezy	Technika	Ref.
FTO/TiO ₂ (10 μm)/N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/PANI:SO ₄ (10–20 μm)/FTO	0,810	10,700	0,640	5,600	PANI:SO ₄	GS	[42]
FTO/TiO ₂ (10–12 μm)/N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/APS-PEDOT-SiW ₁₁ O ₃₉ (1,3 μm)/FTO	0,645	16,980	0,540	5,930	PEDOT:SiW ₁₁ O ₃₉	CV	[43]
FTO/TiO ₂ (15 μm)/N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/PEDOT:HMITFSI/ITO	0,722	17,740	0,690	8,870	PEDOT:HMITFSI	GS	[44]
FTO/TiO ₂ (6 μm)/N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/PPy:SO ₄ (750 nm)/FTO	0,640	15,900	0,450	4,600	PPy:SO ₄	PS	[45]
ITO/PTT(325 nm)/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/Pt(10 Å)/ITO	0,123	1,228	0,335	0,063	PTT	GS	[46]
EPP/Ti(siatka)/PEDOT:ClO ₄ /(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/N719/TiO ₂ /Ti/EPP	0,718	7,060	0,687	6,330	PEDOT:ClO ₄	CV	[47]
FTO/TiO ₂ (8–10 μm)/N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/Grafen:PEDOT:PSS/FTO	0,770	15,700	0,650	7,860	Grafen:PEDOT: PSS	GS	[48]
FTO/TiO ₂ (6 μm)/N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/(PEDOT:TFSI/TiC)(2,5 μm)/FTO	0,783	13,360	0,720	7,500	PEDOT:TFSI	PS	[49]
FTO/TiO ₂ (16 μm)/N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/(PPy:ClO ₄ /MWCNT)(0,5 μm)/ FTO	0,730	13,920	0,610	6,210	PPy:ClO ₄	CV, PR	[50]
FTO/TiO ₂ /N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/PANI:Cl/MWCNT:CoS/FTO	0,770	14,110	0,640	7,020	PANI:Cl	PR	[51]
FTO/TiO ₂ /N719/(I ₃ ⁻ /3I ⁻)/PANI:Cl:MWCNT/ITO	0,730	17,050	0,620	7,670	PANI:Cl:MWCNT	–	[52]

PS – technika potencjostaticzna, PR – technika *pulse reverse*, CA – technika cyklicznej woltamperometrii, GS – technika galwanostaticzna, EPP – elastyczne podłoże polimerowe.

PS – potentiostatic technique, PR – pulse reverse technique, CA – cyclic voltammetry technique, GS – galvanostatic technique, EPP – flexible polymer substrate.

α-Si/ZnO/Al z warstwą PEDOT uzyskaną metodą elektrochemiczną [40].

– Sprawność POF z udziałem perowskitów oraz warstwą PANI otrzymaną elektrochemicznie wynosiła 7,34 %, na wartość PCE w tym przypadku wpłynęła obecność perowskitów [41].

– Ogniwa barwnikowe z katodami polimerowymi wytworzonymi metodą elektrochemiczną osiągają większe wartości PCE w porównaniu ze sprawnością ogniów z katodą platynową. Największą wartość PCE = 8,87 % wykazywało ogniwo FTO/TiO₂/N719/PEDOT:HMITFSI/ITO z warstwą PEDOT:HMITFSI otrzymaną metodą elektrochemiczną [44].

– Sprawność ogniów fotowoltaicznych wytwarzanych z zastosowaniem elektrosyntezy zależy zarówno od warunków reakcji, jak i wykorzystanej techniki.

Autorzy składają podziękowania dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) za wsparcie finansowe projektu pt.: „Nowe polimerowe ogniwa fotowoltaiczne: Badanie wpływu budowy polimeru, architektury ogniwa oraz rodzaju domieszki na sprawność polimerowych ogniów słonecznych opartych na poliazometinach i politiofenach” otrzymane w ramach I konkursu NCBiR „Program Badań Stosowanych” (nr PBS1/A5/27/2012).

LITERATURA

- [1] Łapkowski M., Golba S., Żak J. i in.: *Polimery* **2009**, 54, 255.
- [2] Genies E., Bidan G., Diaz A.: *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, 149,
- [3] Tezuka Y., Yamamoto T., Kamikado Y., Tanaka H.: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, 105, 167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.022>
- [4] Atobe M., Yoshidab N., Sakamoto K. i in.: *Electrochimica Acta* **2013**, 87, 409. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.032>
- [5] DiCarmine P.M., Fokina A., Seferos D.S.: *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 3787. <http://dx.doi.org/10.1021/cm201757f>
- [6] Hajian A., Rafati A.A., Afraz A., Najafi M.: *Journal of the Electrochemical Society* **2014**, 161, B196. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0881409jes>
- [7] Nam D., Kim M., Lim S. i in.: *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 8061. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA11227F>
- [8] Wang W., Lei W., Yao T. i in.: *Electrochimica Acta* **2013**, 108, 118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.012>
- [9] Lagoutte S., Aubert P., Pinault M. i in.: *Electrochimica Acta* **2014**, 130, 754. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.097>
- [10] Shallcross R.C., D’Ambruoso G.D., Pyun J., Armstrong N.R.: *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 2622. <http://dx.doi.org/10.1021/ja907782f>
- [11] Wei H., Yan X., Li Y. i in.: *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 16 286. <http://dx.doi.org/10.1021/jp304127z>
- [12] Cho Sh.H., Park S.: *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 25 656. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0656781>
- [13] Mazur M., Krysiński P.: *Current Topics in Electrochem-*

- istry **2007**, 12, 15.
- [14] Green M.A., Emery K., Hishikawa Y. i in.: *Progress in Photovoltaics* **2013**, 21, 827.
<http://dx.doi.org/10.1002/pip.2404>
- [15] Jayawardena K.D.G.I., Rozanski L.J., Mills Ch.A. i in.: *Nanoscale* **2013**, 5, 8411.
<http://dx.doi.org/10.1039/C3NR02733C>
- [16] Palewicz M., Iwan A.: *Polimery* **2011**, 56, 99.
- [17] Palewicz M., Iwan A.: *Current Physical Chemistry* **2011**, 1, 27.
- [18] Iwan A., Chuchmała A.: *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 1805.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.08.001>
- [19] Iwan A., Palewicz M., Chuchmała A. i in.: *Synthetic Metals* **2012**, 162, 143.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.11.024>
- [20] Iwan A., Palewicz M., Ozimek M. i in.: *Organic Electronics* **2012**, 13, 2525.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.07.029>
- [21] Chuchmała A., Palewicz M., Sikora A., Iwan A.: *Synthetic Metals* **2013**, 169, 33.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.03.006>
- [22] Iwan A., Boharewicz B., Tazbir I. i in.: *Synthetic Metals* **2014**, 189, 183.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.01.016>
- [23] Iwan A., Boharewicz B., Tazbir I., Filapek M.: *Electrochimica Acta* **2015**, 159, 81.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.215>
- [24] Iwan A., Boharewicz B., Tazbir I. i in.: *International Journal of Photoenergy* **2015**, 2015, 764938.
<http://dx.doi.org/10.1155/2015/764938>
- [25] Iwan A., Boharewicz B., Tazbir I. i in.: *Solid-State Electronics* **2015**, 104, 53.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.sse.2014.11.010>
- [26] Iwan A., Boharewicz B., Hreniak A. i in.: *Journal of Modern Optics, Special Issue: Organic Photovoltaics* **2014**, 61, 1767.
<http://dx.doi.org/10.1080/09500340.2014.957742>
- [27] Iwan A., Boharewicz B., Parafiniuk K. i in.: *Synthetic Metals* **2014**, 195, 341.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.07.004>
- [28] Iwan A.: XIII Krajowa Konferencja Elektroniki, mat. konf. rozdz. IX. **2014**, 317.
- [29] Parafiniuk K., Iwan A., Boharewicz B. i in.: *Elektronika* **2014**, 9, 89. <http://dx.doi.org/10.15199/ELE-2014-143>
- [30] Iwan A., Tazbir I., Sibiński M. i in.: *Materials Science in Semiconductor Processing* **2014**, 24, 110.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.018>
- [31] Macedo A.G., Silva D.C., Yamamoto N.A.D. i in.: *Synthetic Metals* **2013**, 170, 63.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.02.019>
- [32] Nasybulin E., Feinstein J., Cox M. i in.: *Polymer* **2011**, 52, 3627. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.020>
- [33] Kim S.Y., Lee K.H., Chin B.D., Yu J.: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 129.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.005>
- [34] Almohsin S., Li Z., Mohammed M. i in.: *Synthetic Metals* **2012**, 162, 931.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.001>
- [35] Mariani G., Wang Y., Wong P. i in.: *Nano Letters* **2012**, 12, 3581. <http://dx.doi.org/10.1021/nl301251q>
- [36] Guo Y., Zhang Y., Liu H. i in.: *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 327.
<http://dx.doi.org/10.1021/jz9002058>
- [37] Ratcliff E.L., Jenkins J.L., Nebesny K., Armstrong N.R.: *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 5796.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm8008122>
- [38] Bom S., Ortel M., Wagner V.: *Physica Status Solidi (a)* **2014**, 211, 1634.
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201431059>
- [39] Tan F., Qu S., Wu J. i in.: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, 95, 440.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.08.028>
- [40] Liu Z., Wang H., Fung M. i in.: *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 17 273.
<http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302718>
- [41] Xiao Y., Han G., Chang Y. i in.: *Journal of Power Sources* **2014**, 1, 267.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.053>
- [42] Li Z., Ye B., Hu X. i in.: *Electrochemistry Communications* **2009**, 11, 1768.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.018>
- [43] Yuan C., Guo S., Wang S. i in.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2013**, 52, 6694.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie302845z>
- [44] Li C., Lee C., Fan M. i in.: *Nano Energy* **2014**, 9, 1.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.020>
- [45] Makris T., Dracopoulos V., Stergiopoulos T., Lianos P.: *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.076>
- [46] Harris C.J., Belcher W.J., Dastoor P.C.: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91, 1127.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.03.018>
- [47] Xiao Y., Wu J., Yue G. i in.: *Electrochimica Acta* **2012**, 85, 432.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.077>
- [48] Yue G., Wu J., Xiao Y. i in.: *Energy* **2013**, 54, 315.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.037>
- [49] He J., Duffy N.W., Pringle J.M., Cheng Y.: *Electrochimica Acta* **2013**, 105, 275.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.005>
- [50] Wang W., Ting P., Luo S., Lin J.: *Electrochimica Acta* **2014**, 137, 721.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.028>
- [51] Xiao Y., Wang W., Chou S., Lin T., Lin J.: *Journal of Power Sources* **2014**, 266, 448.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.037>
- [52] Chiang T., Huang M., Tsai C.: *Polymers Advanced Technologies* **2014**, 25, 989.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.3340>