

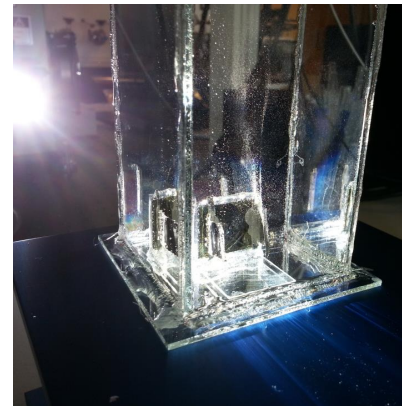
# Lågdimensionella material för generering av solbränsle

**Tomas Edvinsson**

*Avdelningen för Fasta tillståndets fysik*

*Institutionen för teknikvetenskaper, Ångströmlaboratoriet*

*Uppsala universitet*



# Acknowledgement

## CIGS, Watersplitting

**Marika Edoff (Uppsala university, UU)**

Jesper Jacobsson (UU)

Lars Stolt (Solibro AB)

**Zhen Qiu (UU)**

**Ilknur Bayrak Pehlivan (UU)**

## Molecular and Perovskite solar cells

Gerrit Boschloo (UU)

Erik Johansson (UU)

Håkan Rensmo (UU)

Licheng Sun (KTH)

Sang-II Seok (UNIST)

Anders Hagfeldt (EPFL)

Meysam Pazoki (UU)

Zhen Qiu (UU)

## Low dimensional semiconductors and catalysis

Jesper Jacobsson (UU)

Håkan Rensmo (UU)

Jacinto Sa (UU)

**Zhen Qiu (UU)**

**Ilknur Bayrak Pehlivan (UU)**

Carlos Triana (UU)

Taha Ahmed (UU)

Jakob Thyr (UU)

## DFT, Reactive force fields

Kersti Hermansson (UU)

Jolla Kullgren (UU)

Sudip Chakraborty (UU)

Meysam Pazoki (UU)

## The Dirac equation and finite difference methods

Ken Mattsson (UU)

Martin Almquist (UU)

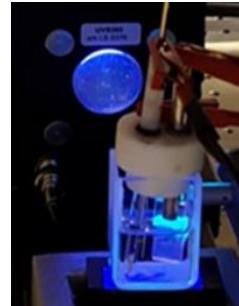
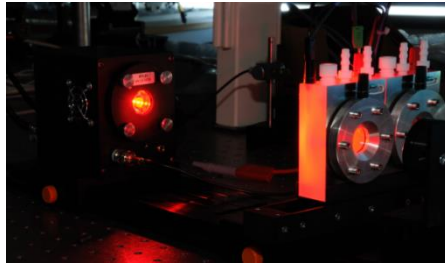
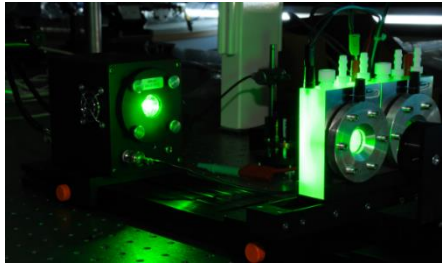
## Financial support



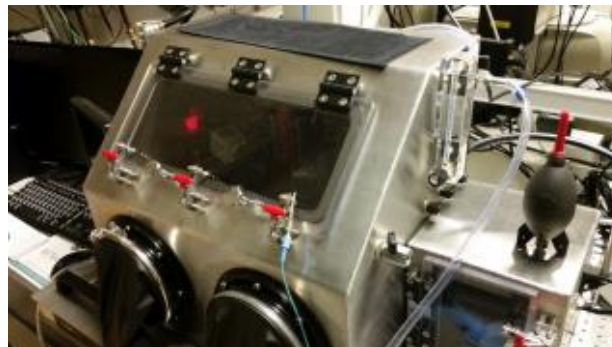
# Forskningsverktyg, metoder

**Standardtekniker:** XRD, SEM, TEM, XPS, EXAFS, elektrokemi

- *Elektro-spray, sputtering, våtkemi, avancerad gasdeponering*
- *Opto-impedans och tidsupplöst spektroskopi (Laddningslivstid och transportegenskaper)*
- *Dynamisk ljusspridning, elektroforetisk ljusspridning (Tillväxt, Zeta-potential)*



- *Spektroskopisk ellipsometer, Hall-mätningar.*
- *Skannande Kelvin-probe med ljuskälla (Utträdesenergi och ytfotospänning)*
- *AFM-kopplad Raman (Raman spektroskopi,  $\mu$ -PL mappning, SNOM)*



## Teoretiska verktyg:

- Lokalt kluster (26 processorer)
- Swedish National Infrastructure of Computing (SNIC)  
(200-300 000 CPU timmar/mån)

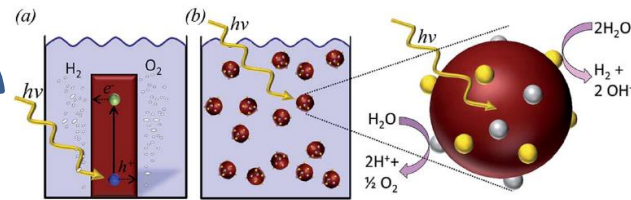
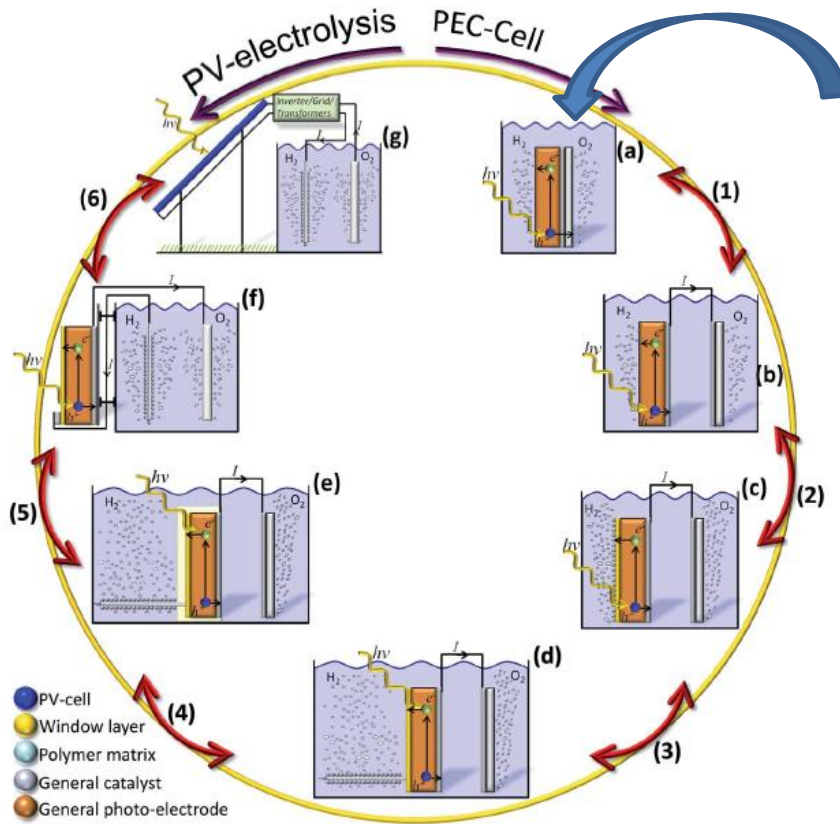


## Teoretiska metoder:

- Kraftfältsmetoder
- Densitetsbaserad QM (DFT)
- Vågbaserad QM (MP2, CCSD)
- Papper och penna



# Introduktion: Från fotoelektrokemiska celler till PV-elektrolys



Jacobsson, T. J.; Fjällström, V.; Edoff, M.; Edvinsson, T., *Energy & Environmental Science*, **2014**, 2014, 7, 2056

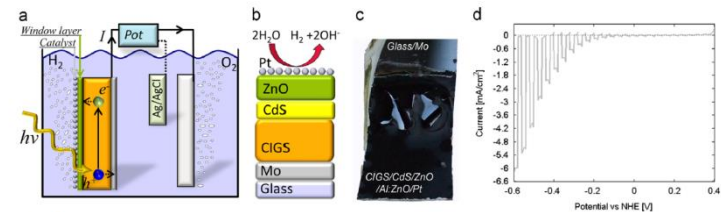
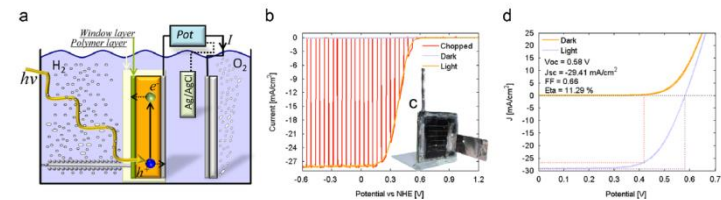


Fig. 4. (a) Experimental configuration for a CIGS with a solid state pn-junction consisting of CdS and ZnO and with platinum nanoparticles as a catalyst. A type (c) configuration. (b) Principal configuration of the electrode. (c) Photo illustrating the macroscopic degradation of the films under operation. (d) Photocurrent as a function of potential under chopped illumination corresponding to AM 1.5 G CIGS/CdS/ZnO/Pt.



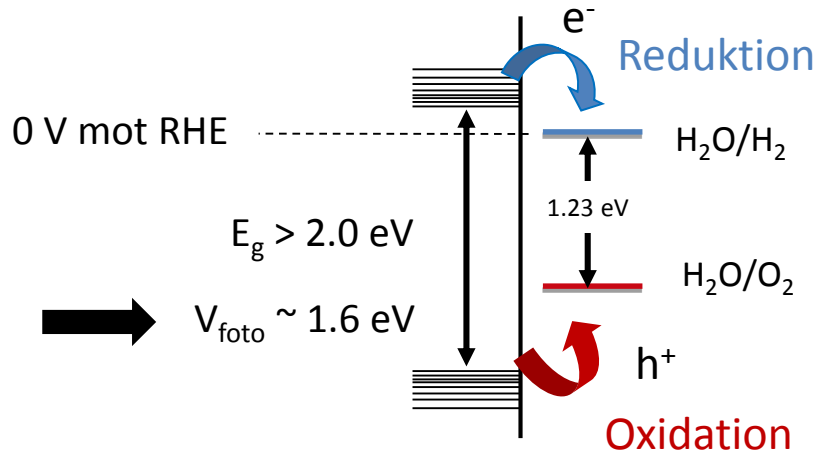
Jacobsson, V. Fjällström, M. Sahlberg, M. Edoff and T. Edvinsson *Energy & Environmental Science*, **2013**, 6, 3676–3683



Jacobsson, T. J.; Fjällström, V.; Edoff, M.; Edvinsson, T., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2015**, 134, 185–193



# Solbränsle (H<sub>2</sub>) från vatten och materialkrav



## • Materialkrav

- Bandgap över 2.0 eV  
(förlust till  $V_{\text{foto}}$  och till drivkraft)
- Lämplig energi för bandkanter
- Hög foton-till-elektron omvandling  
(Light harvesting efficiency, LHE)
- Goda transportegenskaper
- Stabila
- Icke-giftiga
- Billiga

$$E_{g \text{ min}} = 1.23 + \eta_{\text{sep}} + \eta_{\text{trans}} + \eta_{\text{cat}}$$

$$\eta_{\text{cat}} = \eta_{\text{HER}} + \eta_{\text{OER}}$$



# Reaktion + kostnaden i fri energy för laddningsseparation: 1.23 eV + kostnad i fri energi

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot ff}{P_{light}}$$

$$V_{oc} = E_g - \eta_{sep} = E_g - k_B T \ln \left[ \frac{8\pi (k_B T)^2 n^2 E_g}{c^2 h^3} \frac{\alpha L \Phi_{rec}}{j_{gen}} \right]$$

Kostanden är **intimt relaterad till materialegenskaperna** där  $E_g$  är bandgapet,  $n$  är refraktionsindex,  $j_{gen}$  är fotonabsorptionen i AM1.5 spektrumet,  $\Phi_{rec}$  är kvoten mellan icke-radiativa och radiativa rekombinationshastigheterna,  $\alpha$  är absorptionkoefficienten och  $L$  är diffusionslängden av minoritetsbäraren och ersätts med materialtjockleken ( $d$ ) om  $d < L$ .

W.Shockley, H.J. Queisser,  
*J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 510–519.

Jacobsson, T. J.; Fjällström, V.; Edoff, M.; Edvinsson, T.,  
*Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2015**, 138, 85-95

Typiska experimentella värden för  $\eta_{sep}$  i state-of-the-art material i solceller:

**0.3 eV i GaAs**

**0.36 eV i kisel (0.61 in amorft kisel)**

**0.4 eV i MA-blyjodid perovskiter ( $V_{oc}=1.15$  V,  $E_g=1.55$  eV)**

**0.4 eV i InP**

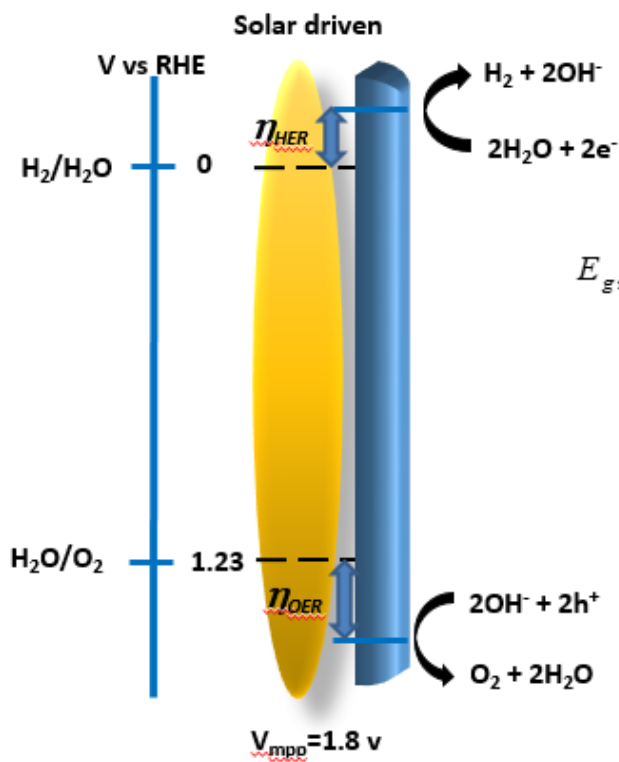
**0.41 eV i CIGS ( $V_{oc}=0.76$  V,  $E_g=1.17$  eV)**

**0.6 eV i CdTe (0.4 i enkristaller)**

**> 0.6 eV i organiska solceller**



# Parallellt arbete för att öka fotospänningen och sänka överpotentialen för reaktionen med förbättrade katalysatorer



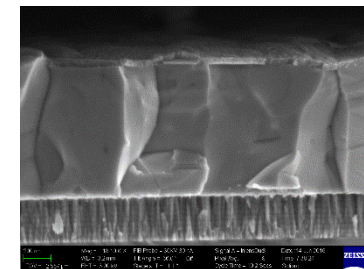
Hybrid perovskites

CIGS

$$E_{g \min} = 1.23 + \eta_{sep} + \eta_{trans} + \eta_{cat}$$

Catalysts

$$\eta_{cat} = \eta_{HER} + \eta_{OER}$$



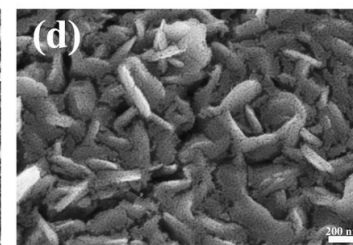
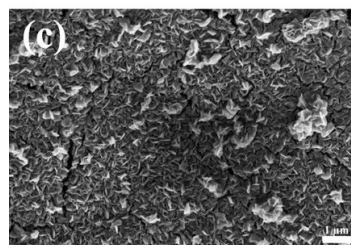
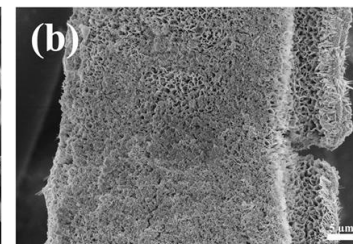
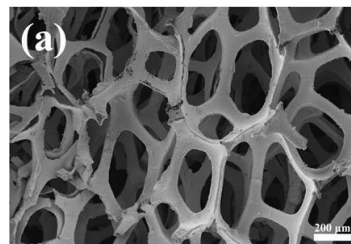
Hybridperovskiter

*Energy & Environmental Science*, **2016**, 9, 3770

*ACS Nano*, **2017**, 11, 2823

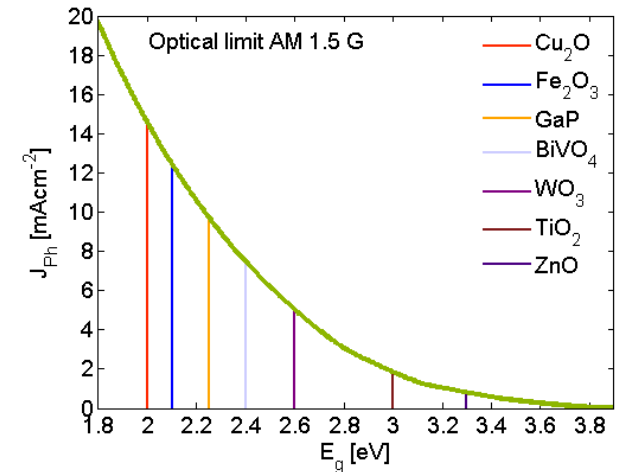
*Nano Energy*, **2017**, 38, 537

*Nano Energy*, **2017**, accepted

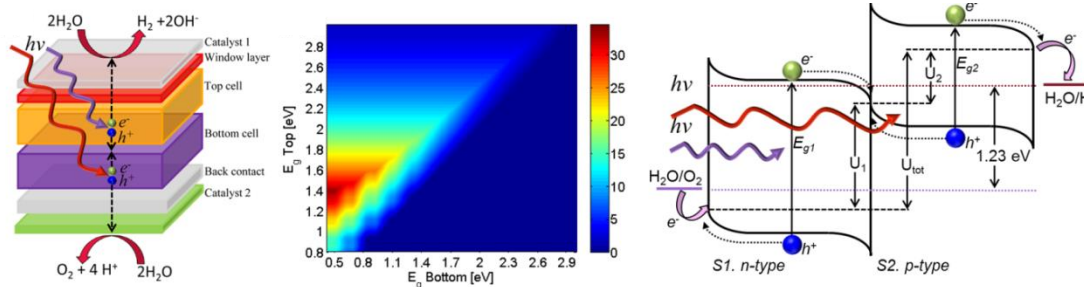


# The Solar Spectrum Mismatch (SSM) problem

- Ett grundläggande problem med vattensplittring med material som har endast ett bandgap är felmatchningen mellan de termodynamiska och kinetiska kraven för reaktionen och fördelningen av solspektrumet som sträcker sig in i IR området.
- Detta kan benämnas “The solar spectrum mismatch (SSM) problem”
- Standardlösningen till detta är att konstruera tandem-enheter (eller motsvarande Z-schema i en suspension) eller utföra fotonuppkonvertering.



## Tandem-enhet

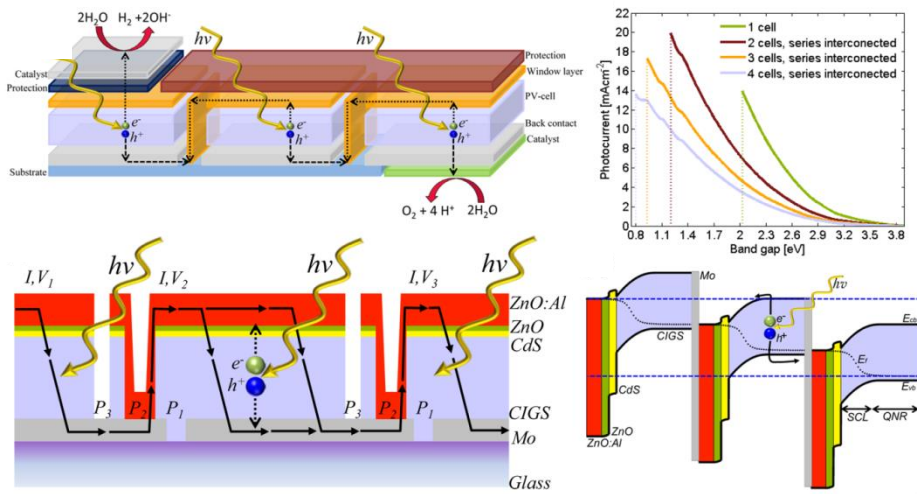




# Ett enkelt och effektivt alternativ till tandem, Z-schema eller fotonuppkonvertering

## Seriekopplade enheter

Ett alternativt sätt att absorbera fler fotoner i solspektrumet och omvandla dem till laddningsbärare med högre kemisk potential är att ansluta flera absorberande enheter i serie, sida vid sida.



$$J_{ph} = \frac{1}{n} \int_0^{hc/E_g} E(\lambda)EQE(\lambda)d\lambda$$

$$V_{photo} = n(V_{photo,single})$$

Fotoströmdensiteten minskar med en faktor som är lika med antalet anslutna celler, men spänningsskillnaden mellan katoden och anoden ökar med samma faktor och således ändras inte verkningsgraden ( $P = J \cdot V$ ) per area.

Det är en lösning som i stor utsträckning förbises i litteraturen.

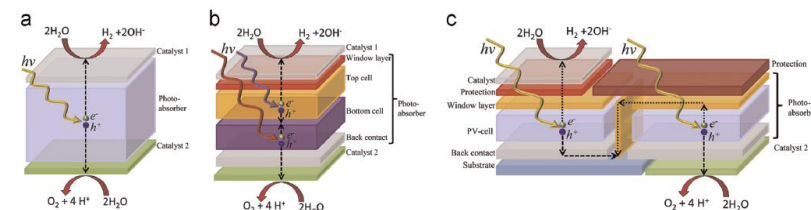
# Tandem jämfört med Serie

**Table 1.** Comparison of the optical limit for different concepts under the assumption  $EQE = 1$ ,  $\eta_{sep} = \eta_{cat} = 0.4$  V and  $\eta_{trans} = 0$  V. Measured results for the full reaction is also given where such have been found.

System	$E_g$ [eV]	$J_{max}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$STH_{max}$ [%]	$J_{real}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$STH_{real}$ [%]
1 cell SrTiO <sub>3</sub>	3.4	0.60	0.74	>0.06	>0.07 [ref7]
1 cell TiO <sub>2</sub>	3.0	1.85	2.28	-	-
1 cell WO <sub>3</sub>	2.6	5.05	6.21	-	-
1 cell Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	12.5	15.4	-	-
<b>1 cell ideal</b>	2.0	14.5	17.8	-	-
2 cells CdTe	2.9 (2·1.44)	15.6	19.2	-	-
<b>2 cells ideal</b>	2.4 (2·1.2)	20.0	24.6	-	-
3 cells CIGS	3.6 (3·1.2)	13.3	16.4	8.5	10.5 [ref 2]
3 cells Si	3.3 (3·1.1)	14.7	18.1	-	-
<b>3 cells ideal</b>	2.8 (3·0.94)	17.3	21.2	-	-
<b>4 cells ideal</b>	3.2 (4·0.80)	13.6	16.7	-	-
Tandem Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /DSC	4.5 (2.6+1.9)	4.98	6.13	2.5	3.1 [ref 8]
Tandem GaInP2/GaAs	3.25 (1.83+1.42)	13.3	16.4	11	13.5 [ref 9]
<b>Tandem ideal 2 cells</b>	2.48 (1.59+0.90)	26.0	32.0	-	-
Tandem BiVO <sub>4</sub> /2-jn a-Si	3.5 (2.4+1.1)	7.47	9.19	4.0	4.9 [ref 10]
Tandem 3-jn a-Si				6.4	7.8 [ref 11]

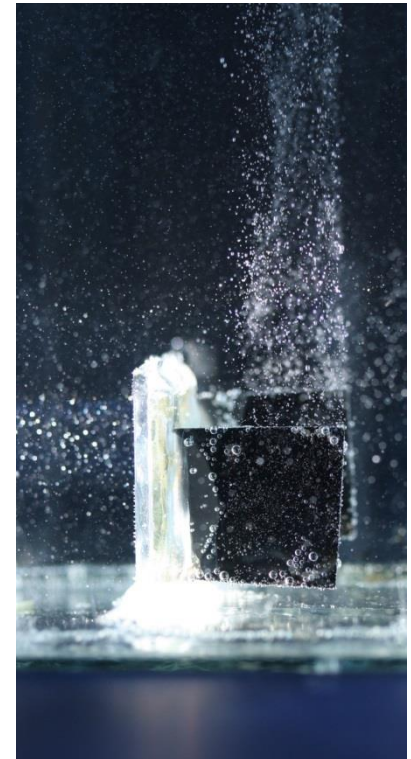
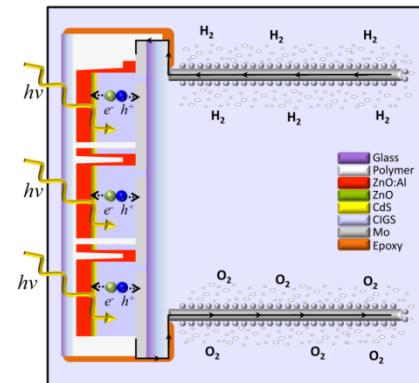
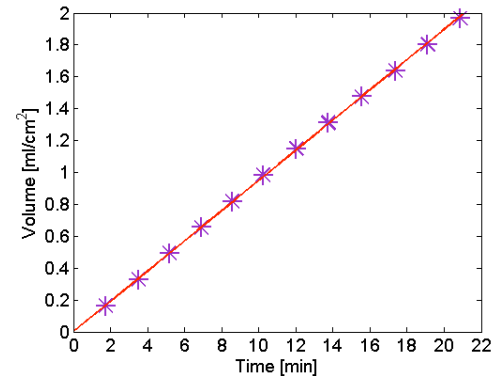
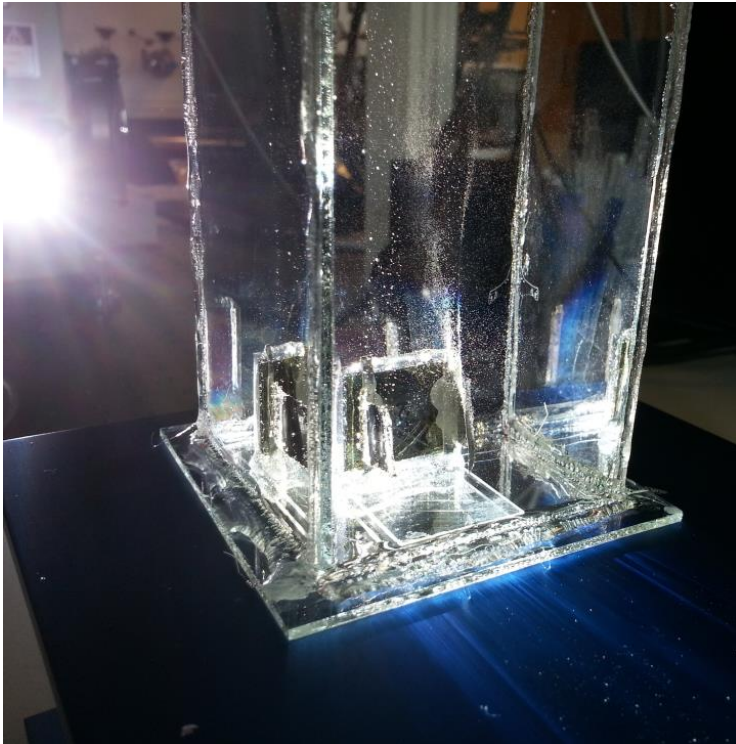
Den optiska gränsen för STH-effektiviteten för en 2-cells seriekopplad vattensplittringsenhet är 24.6% jämfört med 32.0% för den optimala 2-cell-tandemenheten vid 1 sol (AM1.5G, 1000 Wm<sup>-2</sup>).

Jacobsson, T. J.; Fjällström, V.; Edoff, M.; Edvinsson, T., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2015**, 138, 85-95



# En monolitisk PV/PEC enhet

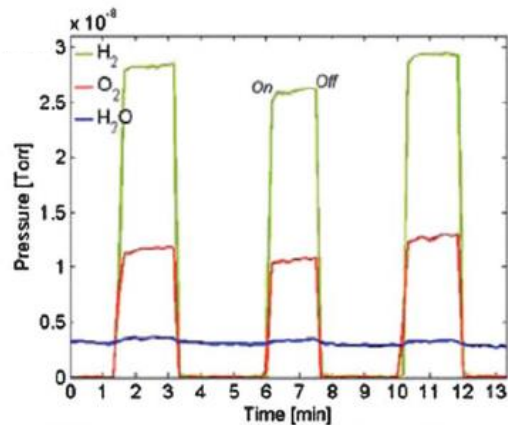
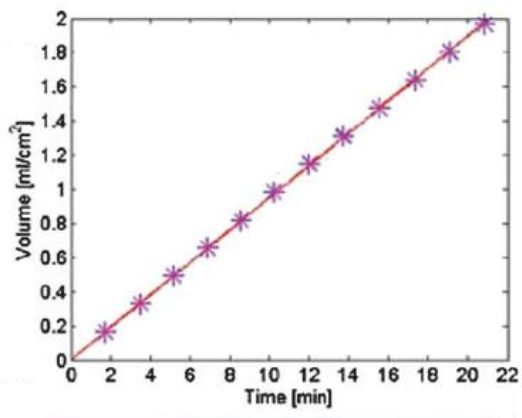
Material för en 3-cell serialkopplad CIGS enhet syntetiserades och medgav användandet av **fotoner upp till 1200nm** och en total sol-till-väte (STH) verkningsgrad bortom 10%.



T. J. Jacobsson, V. Fjällström, M. Sahlberg, M. Edoff and **T. Edvinsson**  
Energy Environ. Sci., **2013**, 6, 3676–3683



# Hela reaktionen: Gasetektering, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> kvot

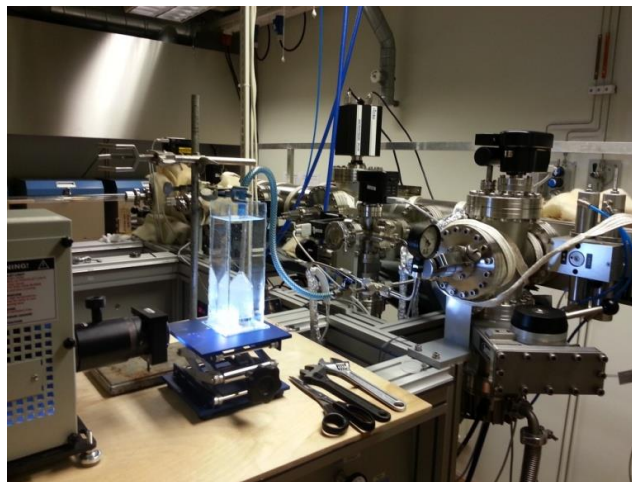


Energy Environ. Sci., **2013**, 6, 3676–3683

H<sub>2</sub>



O<sub>2</sub>



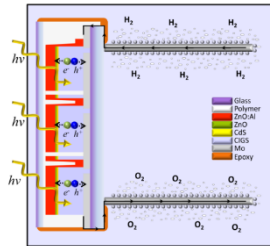


# CIGS, Si och hybridperovskiter för soldriven vattensplittring

10% STH

3-CIGS

precious catalysts

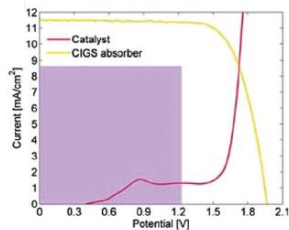


10% STH

4-Si

nonprecious catalysts

(NiBi anode and NiMoZn cathode)



10-10.5%  
Solar-to-hydrogen

Cox, Lee, Nocera, Buonassisi,  
PNAS, **2014**, 111, 14057-14061

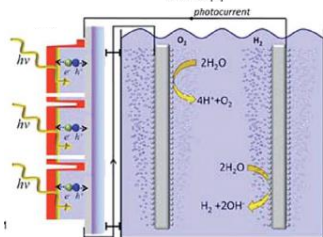
12.3% STH

2-cell perovskite

nonprecious catalysts

(NiFe LDH as anode and Ni(OH)<sub>2</sub>)

Luo, Im, Mayer, Schreier, Nazeeruddin,  
Park, Tilley, Fan, Grätzel,  
Science, **2014**, 345, 1593-1594

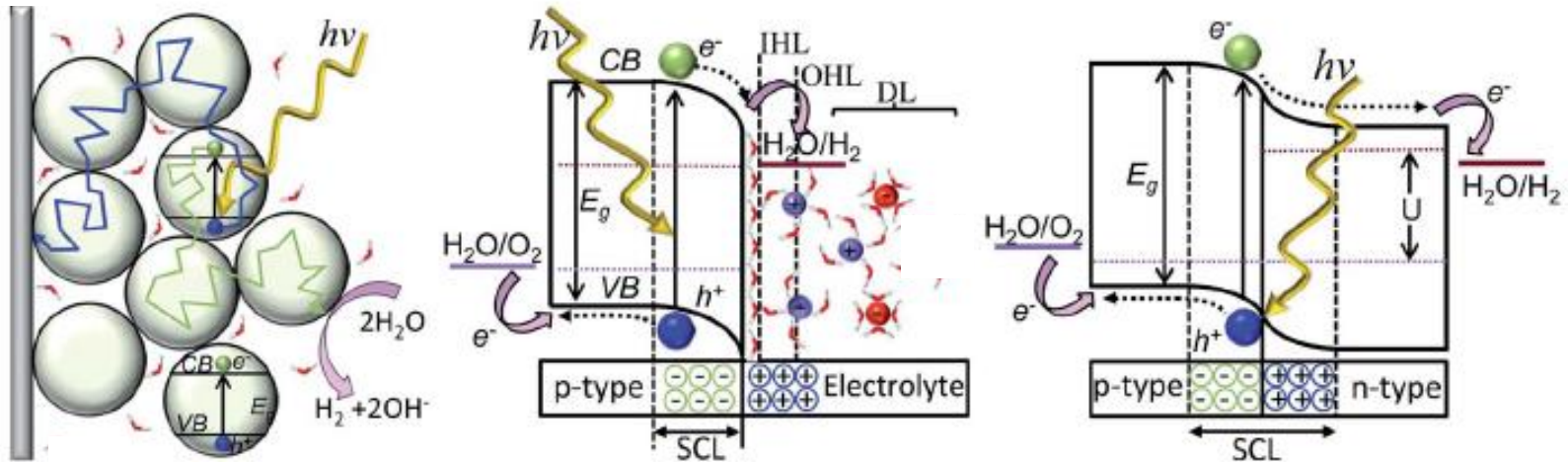


Jacobsson, Fjällström, Sahlberg,  
Edoff, Edvinsson,  
Energy Environ. Sci., **2013**, 6, 3676





# De dominerande mekanismerna för laddningsseparation beror på dimensionerna och lokala fälten



No fields  
Diffusion dominates

Local fields  
Diffusion + migration

Macroscopic fields  
Migration dominates

Jacobsson, Fjällström, Edoff, and **Edvinsson**  
*Energy & Environmental Science.*, **2014**, 7,  
2056-2070

Jacobsson, T. J.; Fjällström, V.; Edoff, M.; **Edvinsson, T.**,  
*Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2015**, 134, 185–193



# Utveckling av lågdimensionella Ni- and Co-baserade nanokatalysatorer

Fastän tekno-ekonomisk analys har visat att kostnaden för erforderlig mängd Pt och IrO<sub>2</sub> är mycket låg jämfört med kostnad för PV-material och underhåll i soldriven väteproduktion (Energy Environ. Sci., 2014, 7, 3828), kan en storskalig användning på TW-nivå kräva **icke-ädelmetaller** som katalysatorer.

6	7	8	9	10	11	12
24	25	26	27	28	29	30
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
42	43	44	45	46	47	48
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
74	75	76	77	78	79	80
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
106	107	108	109	110	111	112
Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn

Ändring av den elektroniska konfigurationen.

Elektronisk konfiguration för Pt



Work function: 5.12 – 5.93 eV

Elektronisk konfiguration för Ni



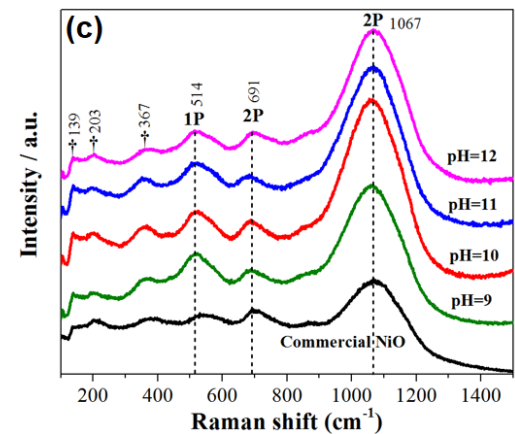
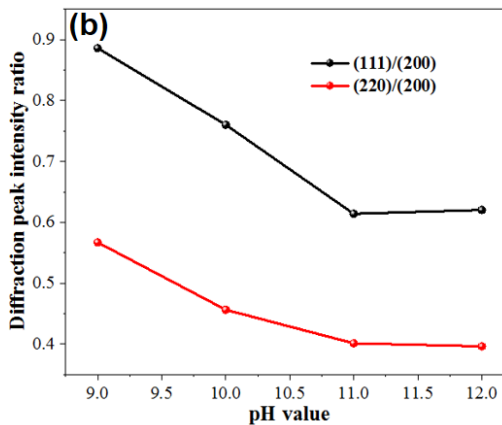
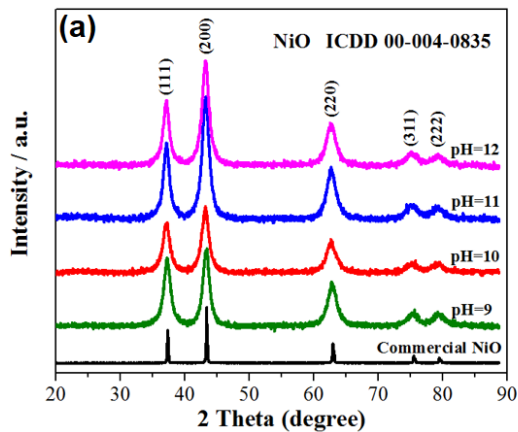
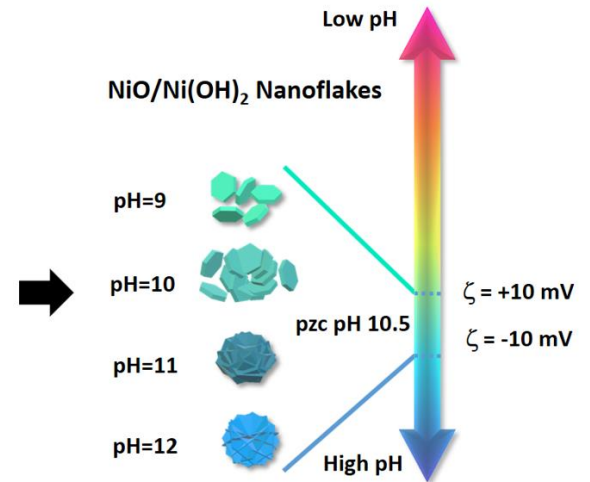
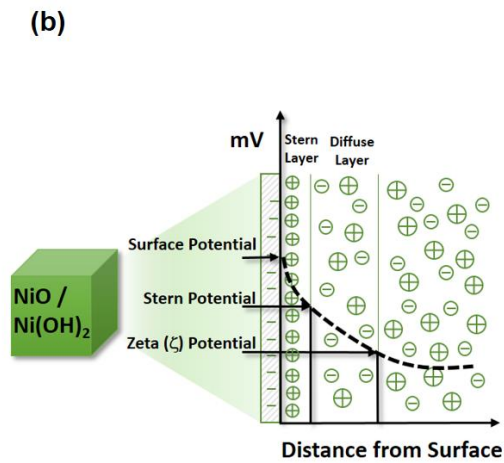
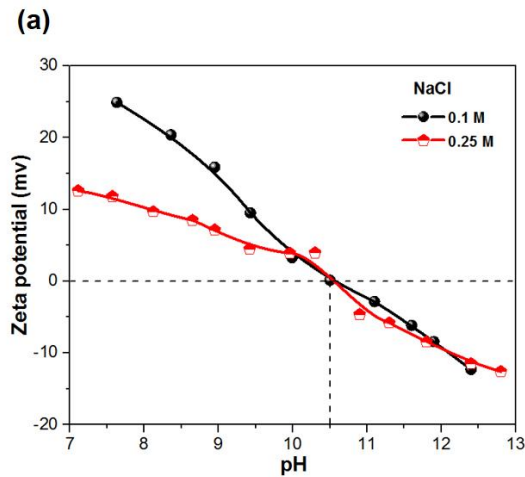
Work function: 5.04 – 5.35eV

Work function NiO: 5.2 – 5.6eV

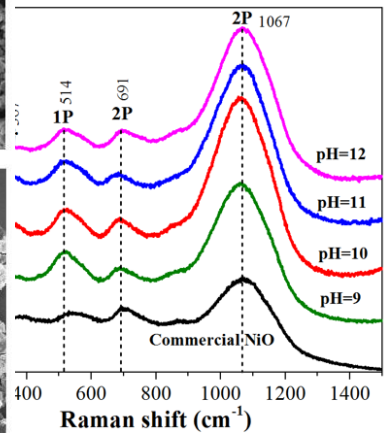
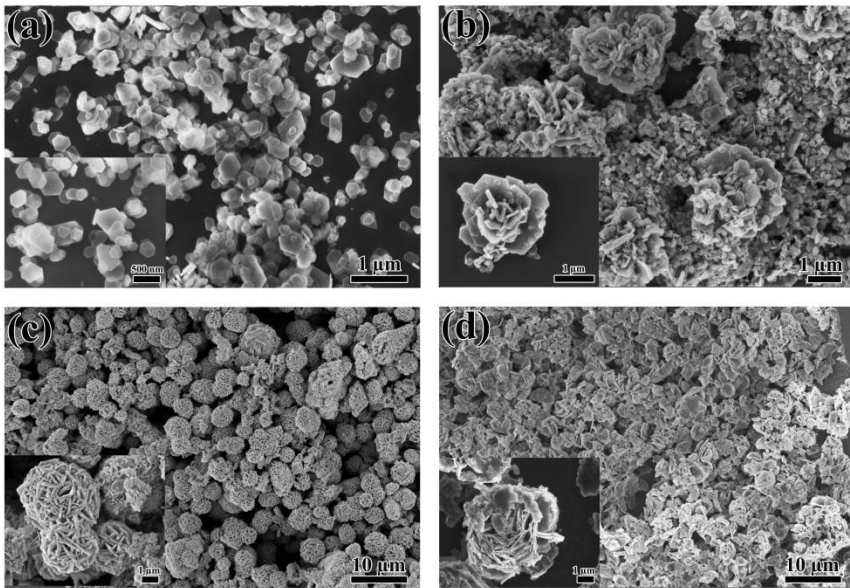
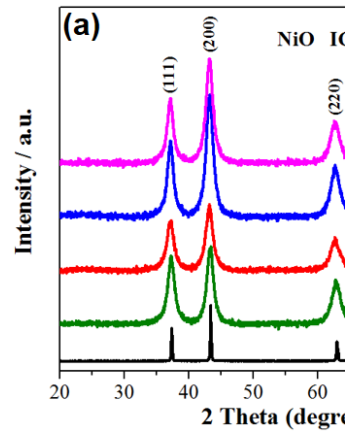
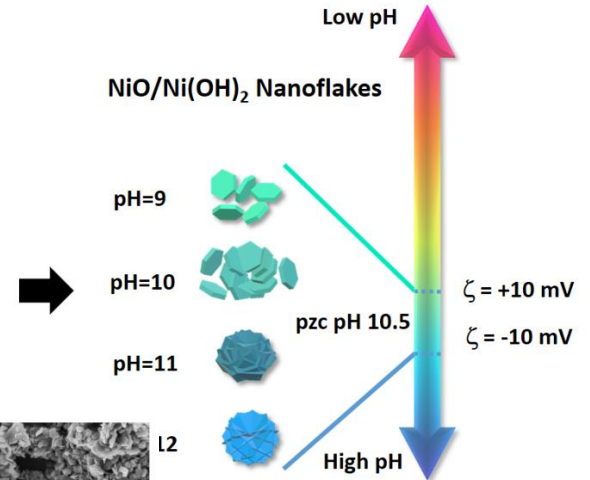
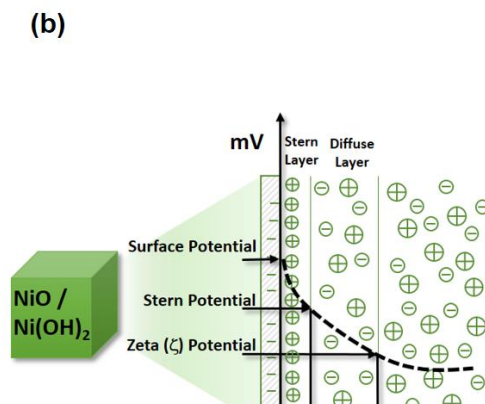
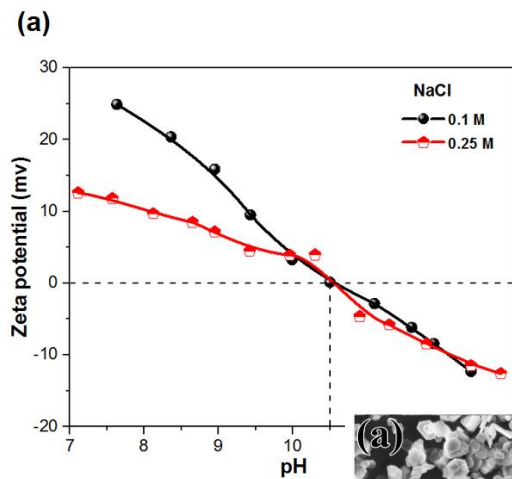
(Hydroxilerings-beroende, upp till 6.7 eV för NiO i full oxidativ omgivning)



# Kontroll av kristalltillväxt och ytladdningseffekter i självaggregerande nanoflak av nickeloxid

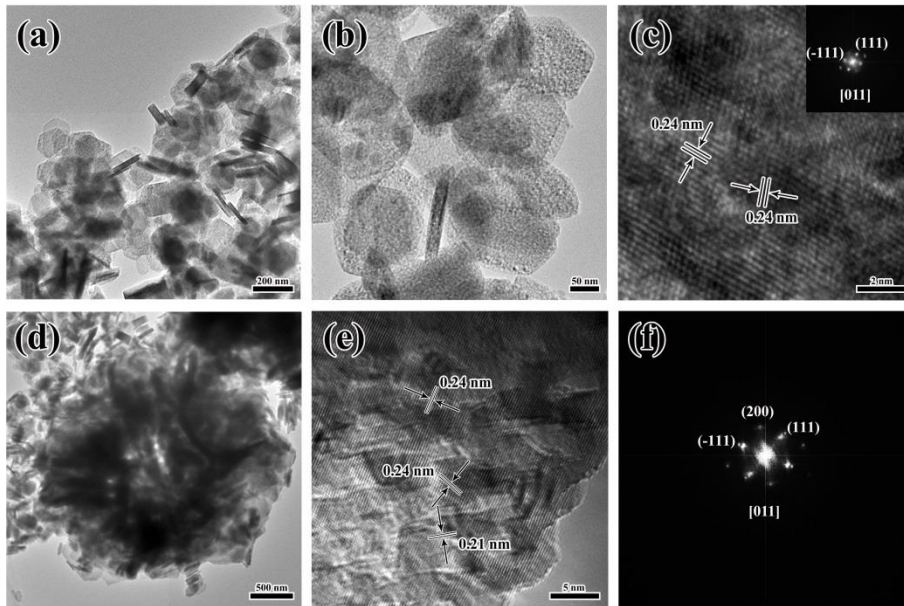


# Kontroll av kristalltillväxt och ytladdningseffekter i självaggregerande nanoflak av nickeloxid

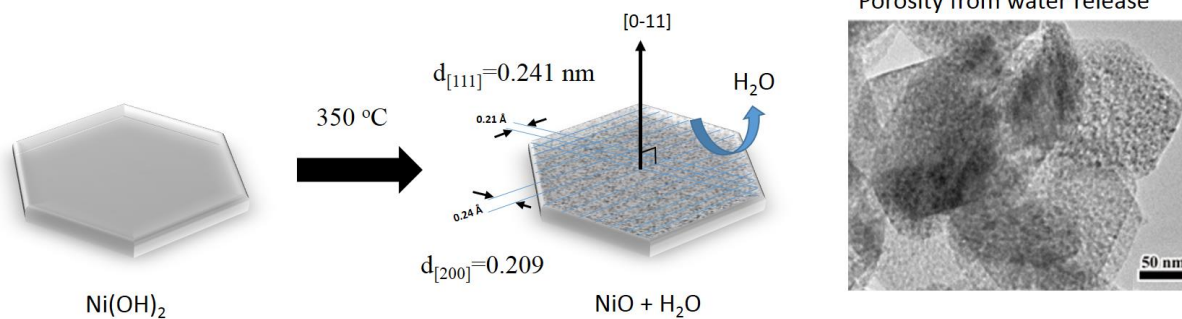




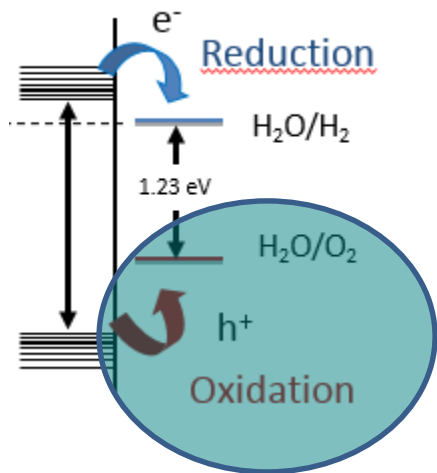
# Kalcinering och vattenfrisättning ger porösa nanoflak av NiO



Protonutbyte



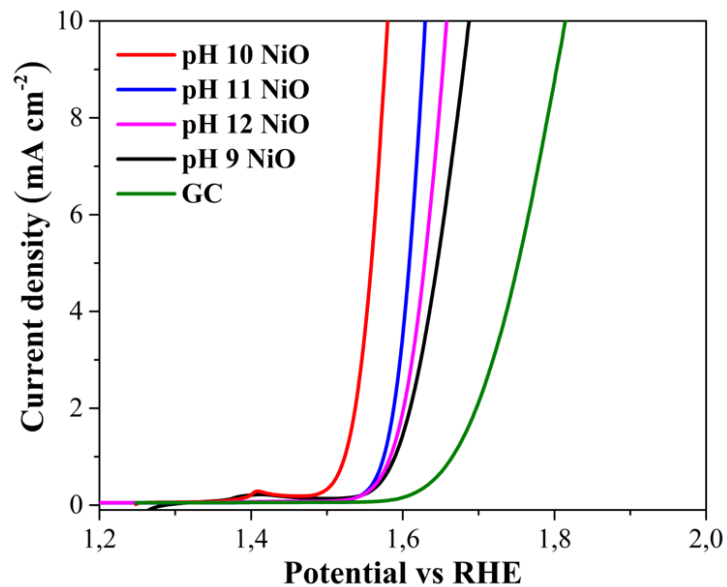




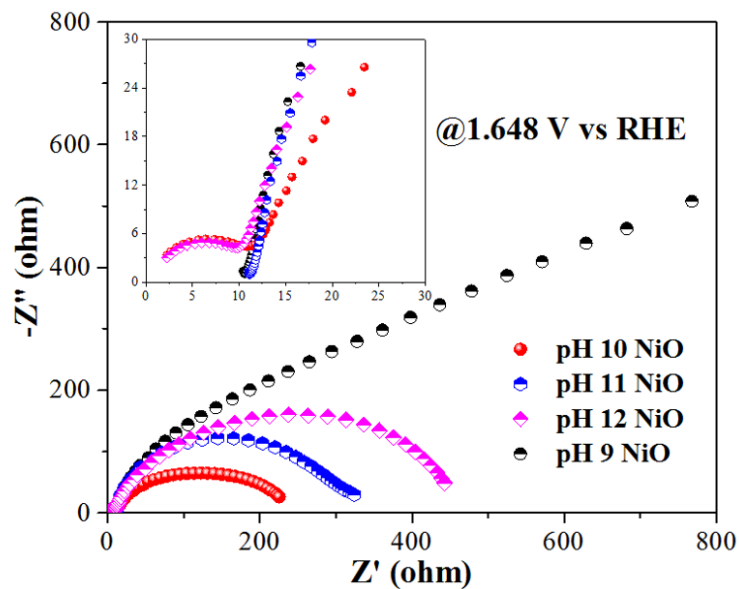
OER katalysator,  $\eta_{OER} = 0.29 \text{ V @ } 1 \text{ mA/cm}^{-2}$ ,  $0.35 \text{ V @ } 10 \text{ mA/cm}^{-2}$

( $\eta_{OER} = 0.35 \text{ V @ } 10 \text{ mA/cm}^{-2}$  för  $RuO_2$  och  $0.38 \text{ V}$  för  $IrO_2$  under samma villkor)

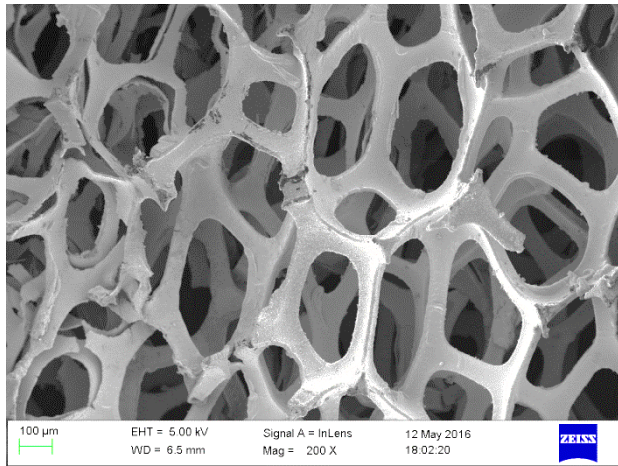
(a)



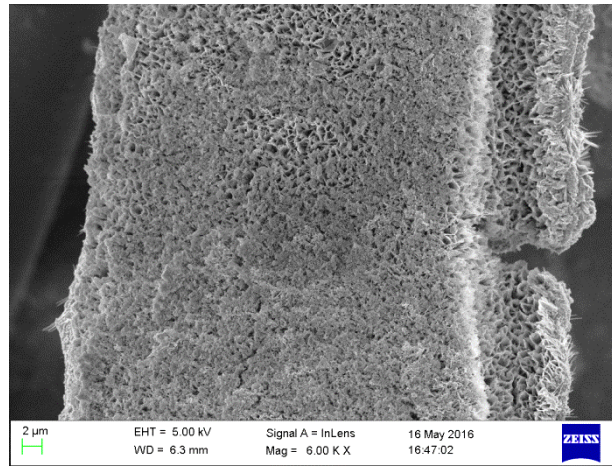
(b)



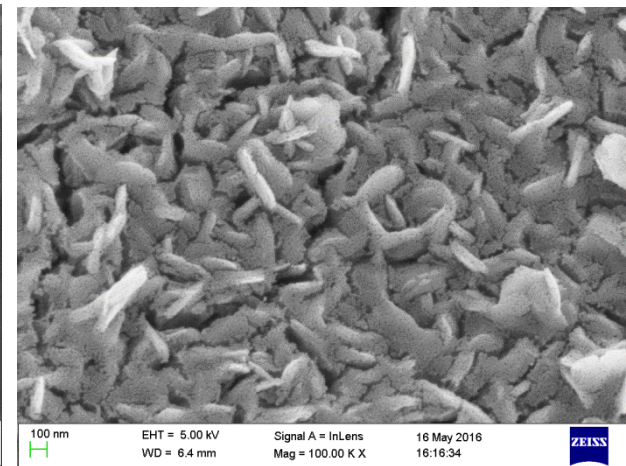
# NiO nanoflak/Ni-skum



100 μm

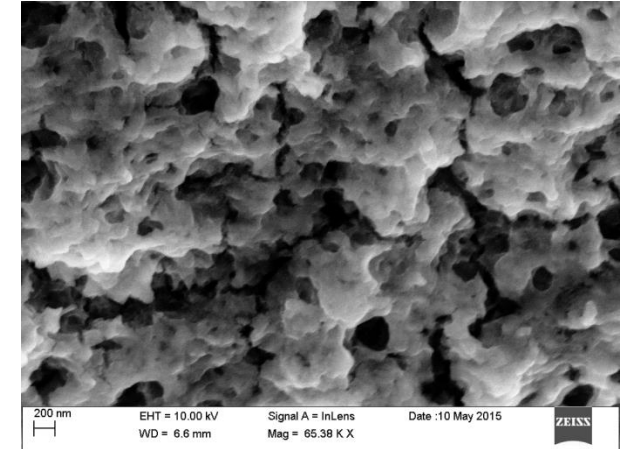
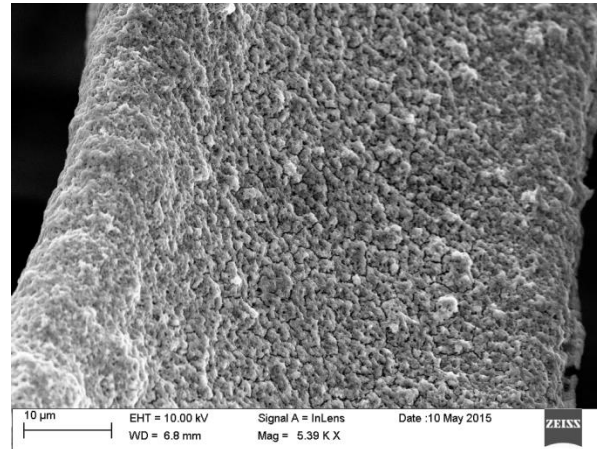
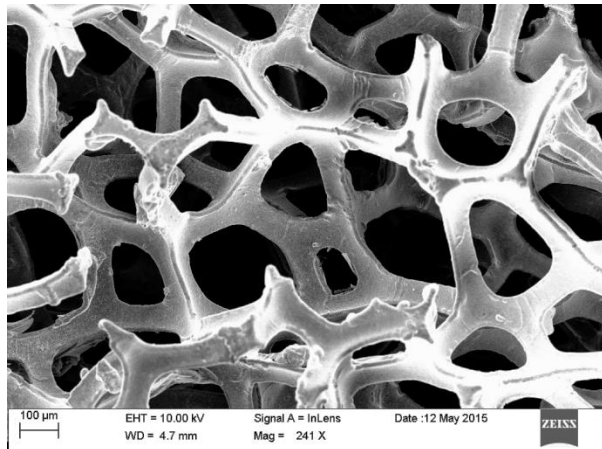
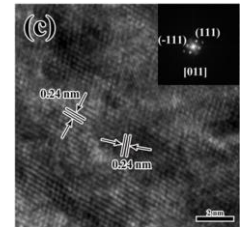


1 μm



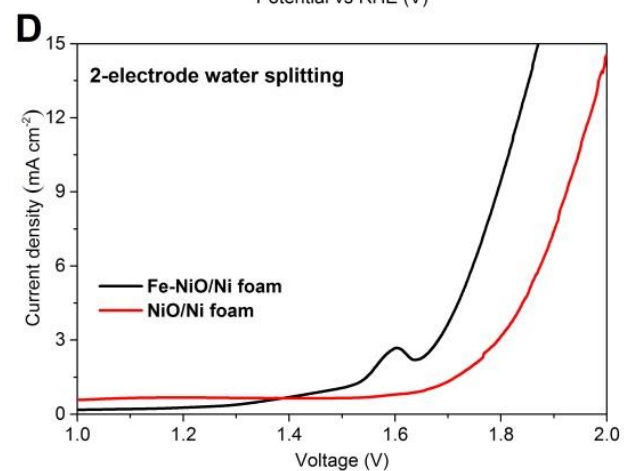
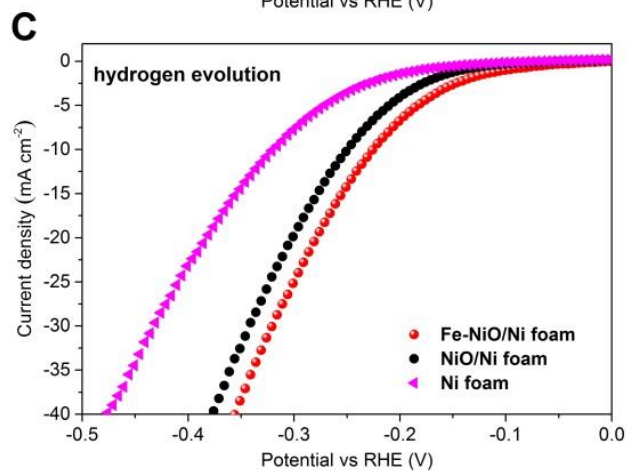
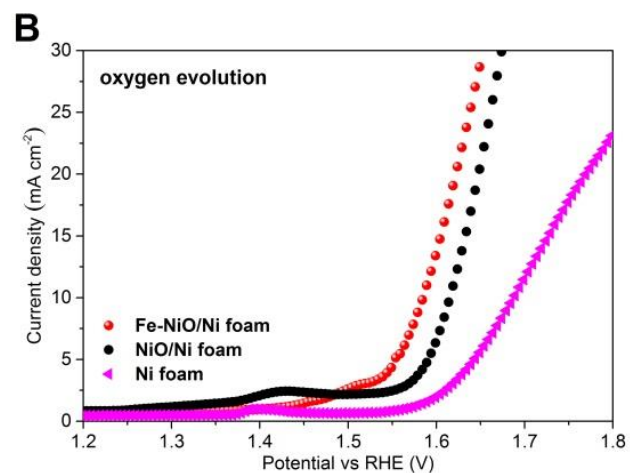
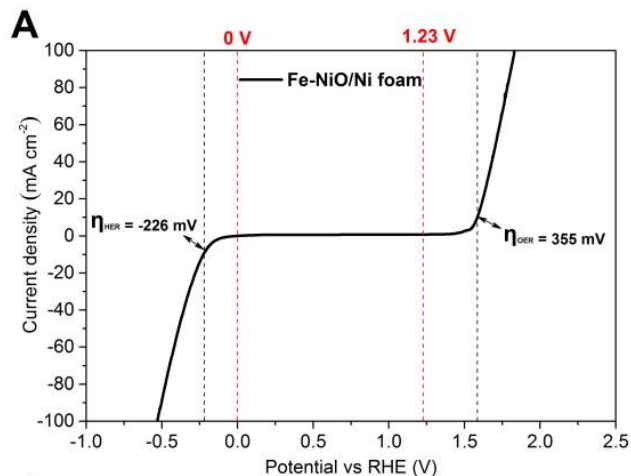
100 nm

< 1 nm



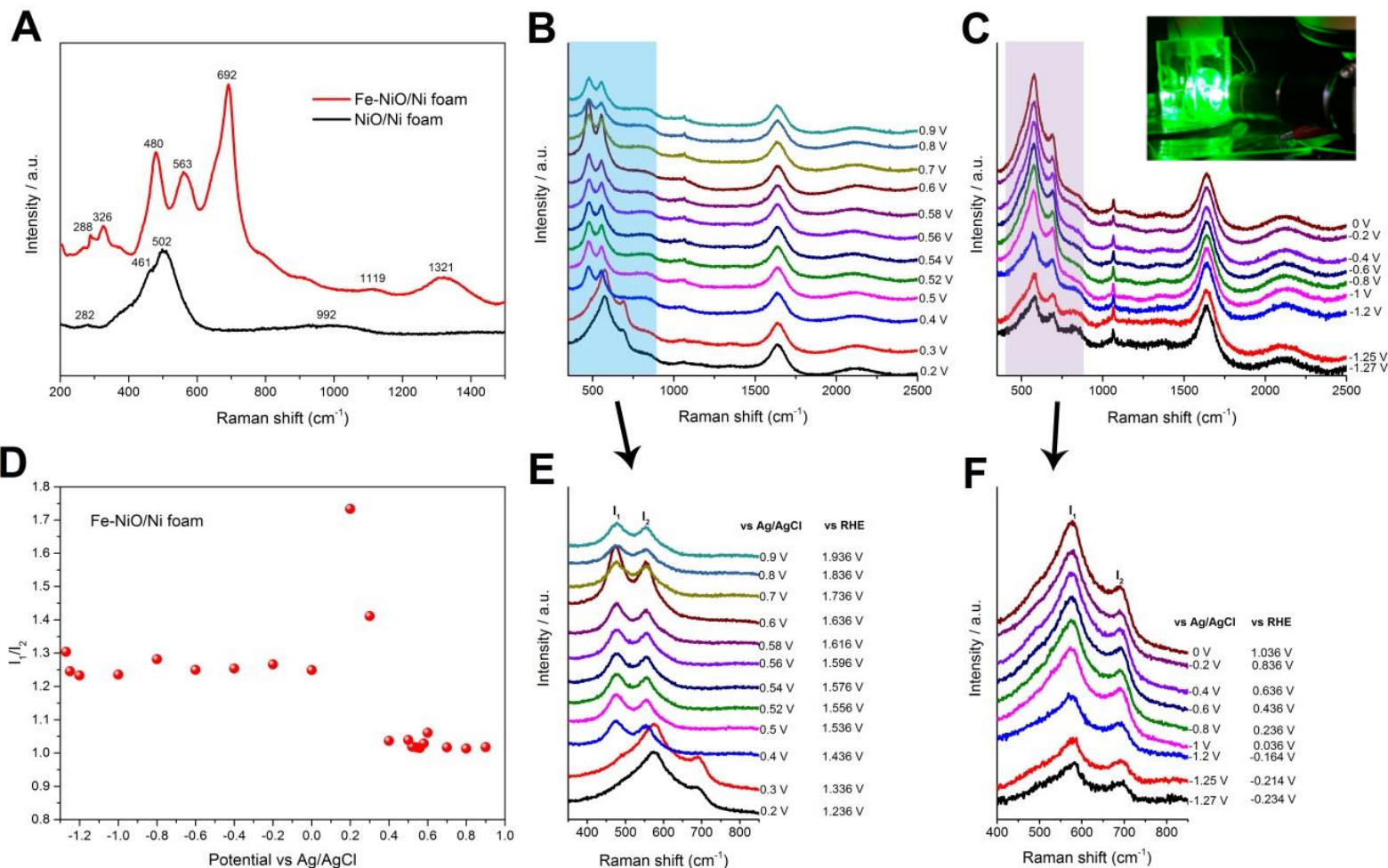
# Fe-NiO nanoflak/Ni-skum

# Järn-dopad nickeloxid som en bi-funktionell katalysator

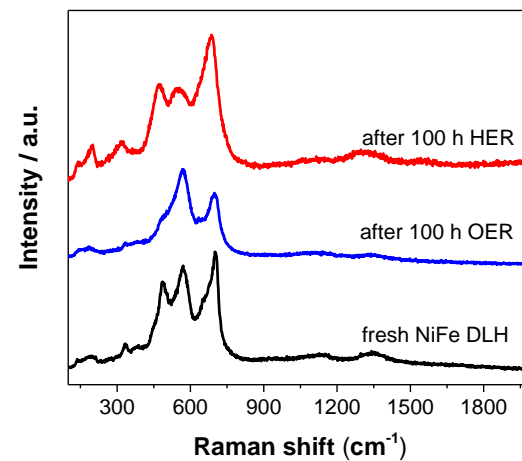
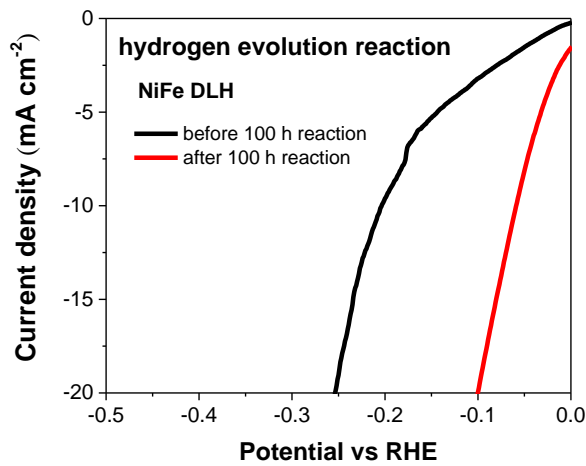
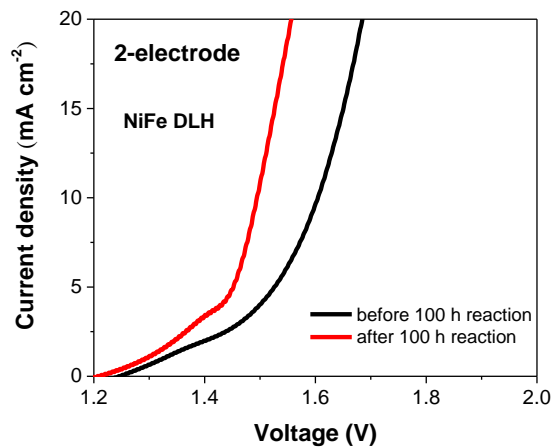
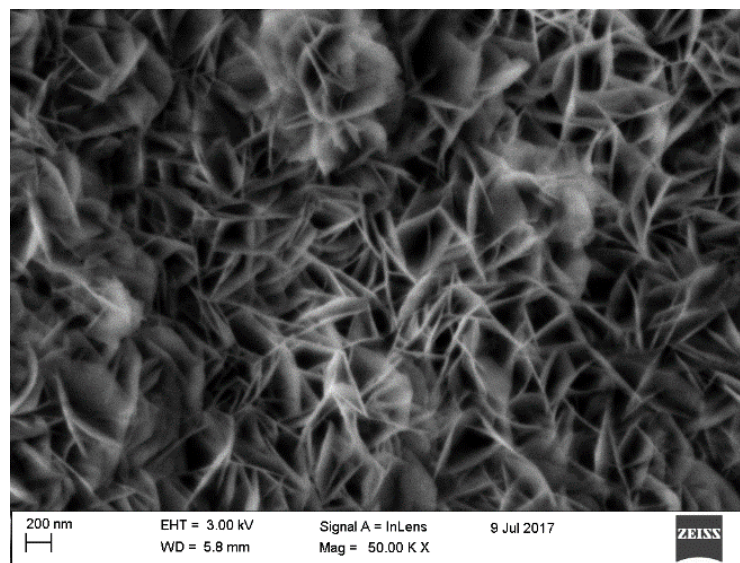
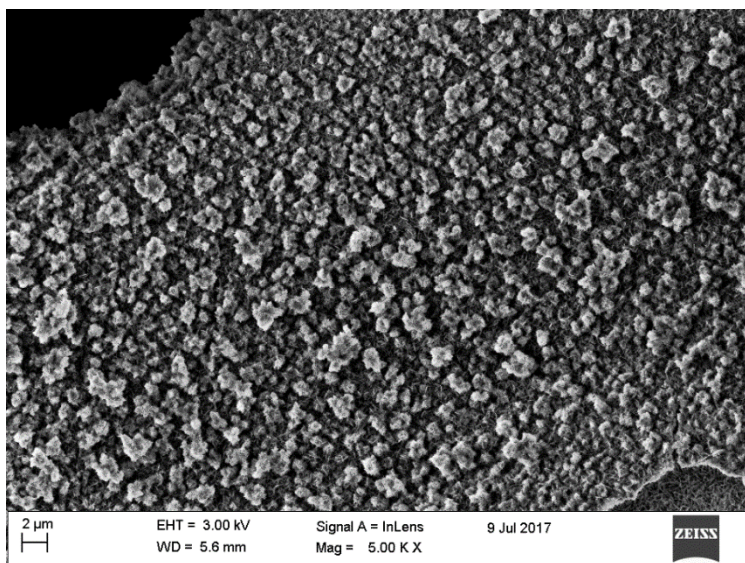




# Ramanspektroskopi in-operando på ytan av katalysatorn under både vätgas- och syrgas-genereringen

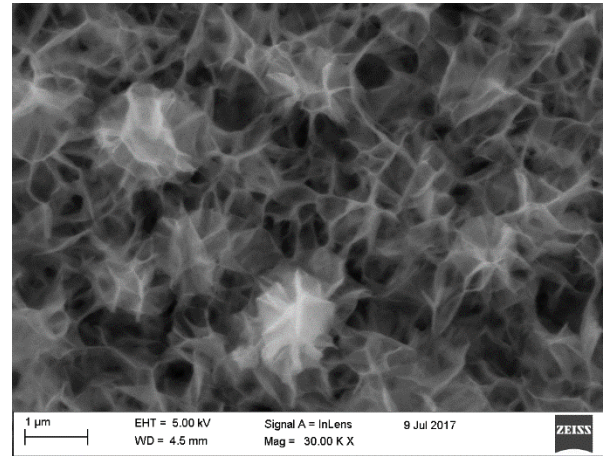
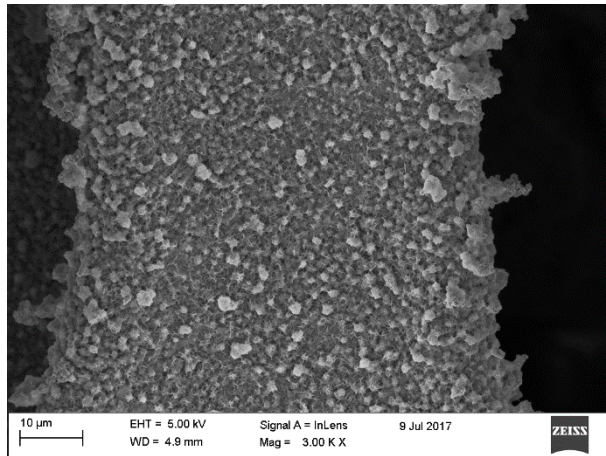


# Utveckling av 3D FeNi dubbel-lager hydroxider

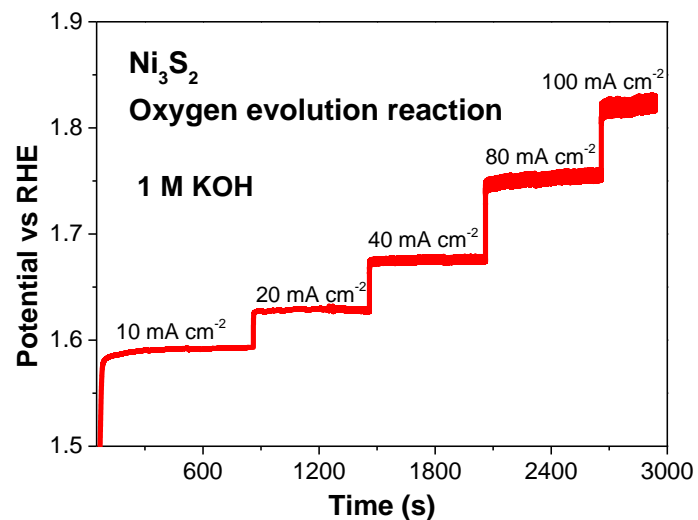
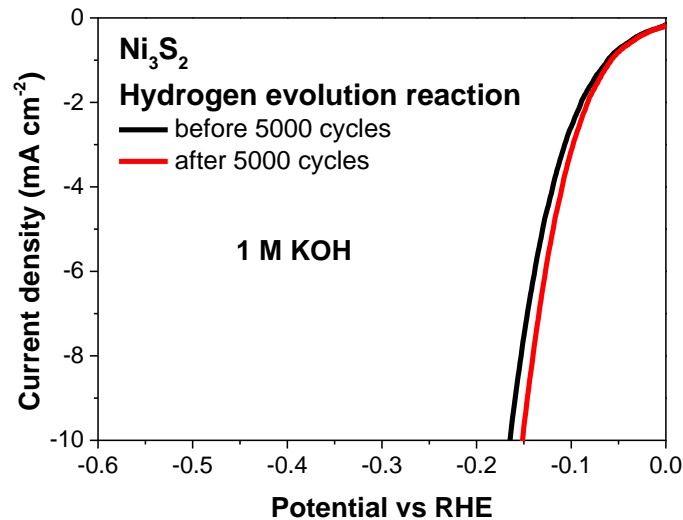




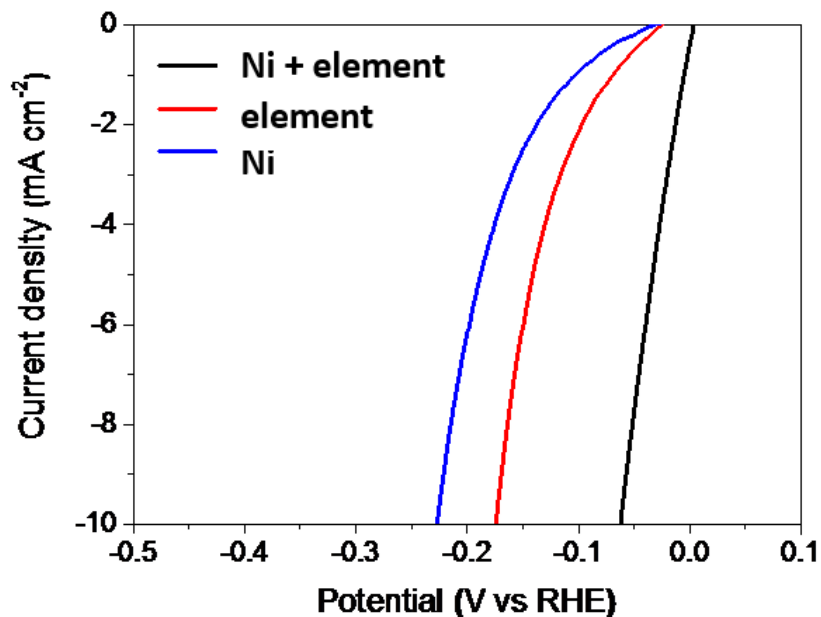
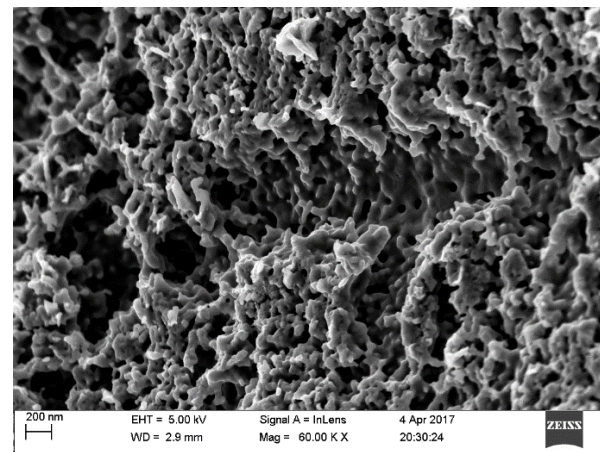
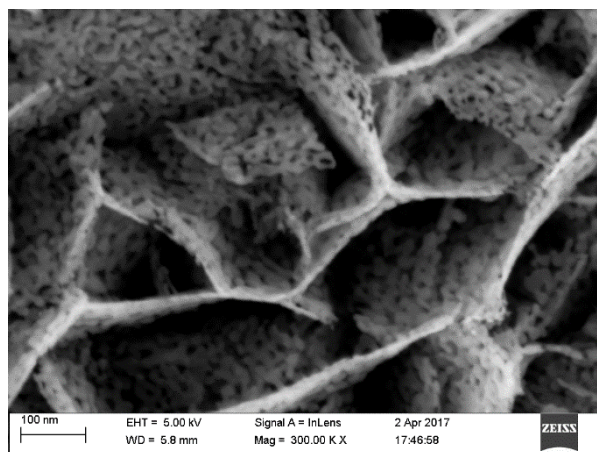
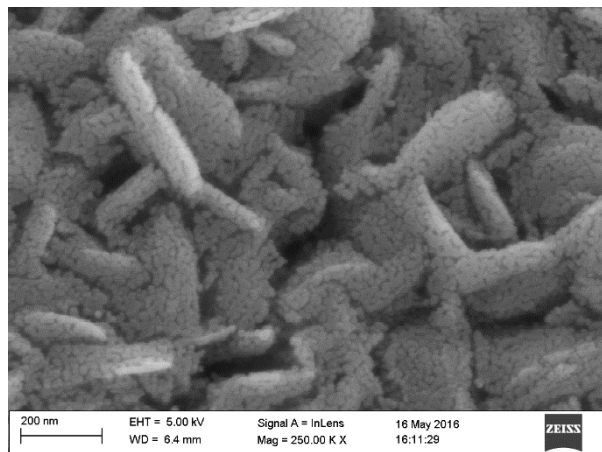
# Ultratunna nickelsulfider ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ )



$\text{Ni}_3\text{S}_2$



# Högeffektiv vätgaskatalysator med 3D amorf nickel, elektroniskt anpassad med andra element.

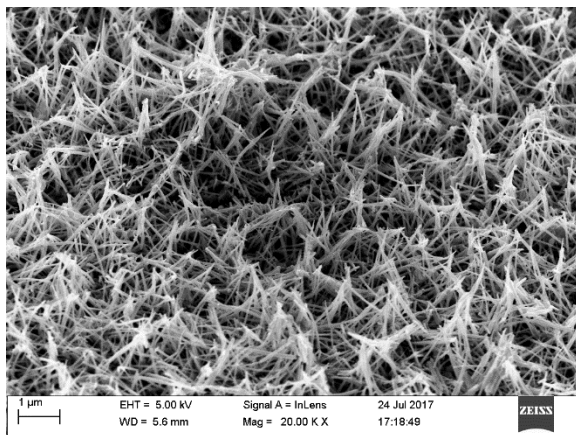


Icke-ädel HER katalysator

$$\eta_{\text{HER}} = 60 \text{ mV @ } 10 \text{ mA/cm}^{-2}$$

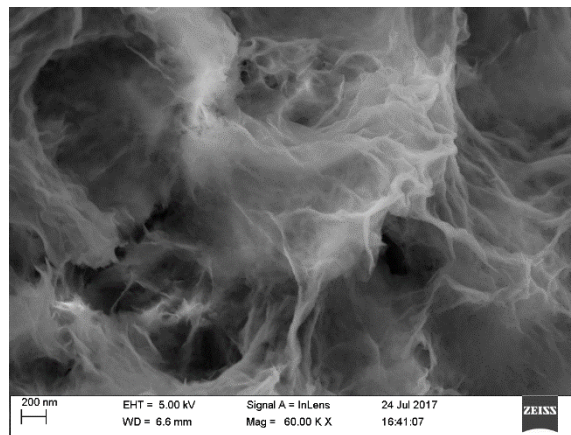
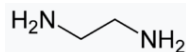
Extremt låg överpotential,  
mycket lovande katalysator!

# Ultratunna nanoflak av nickel-colbalt-selenid för katalys av vätgasreaktionen

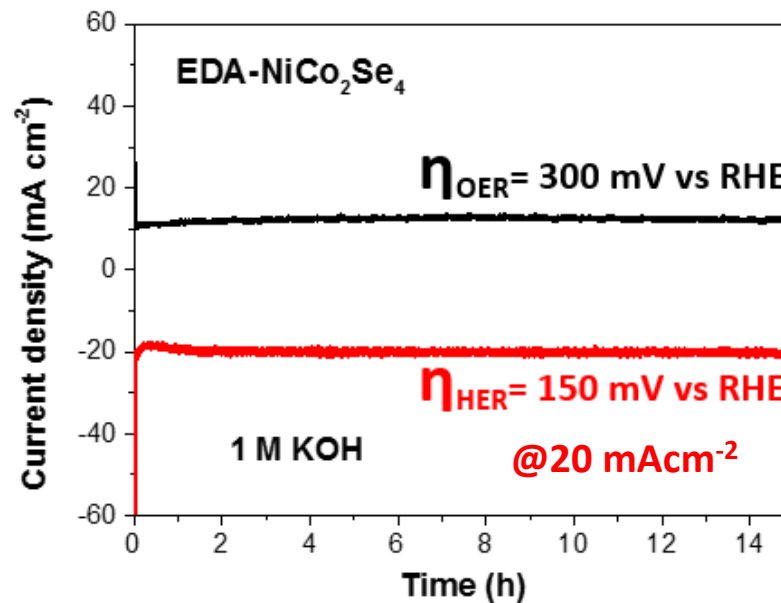
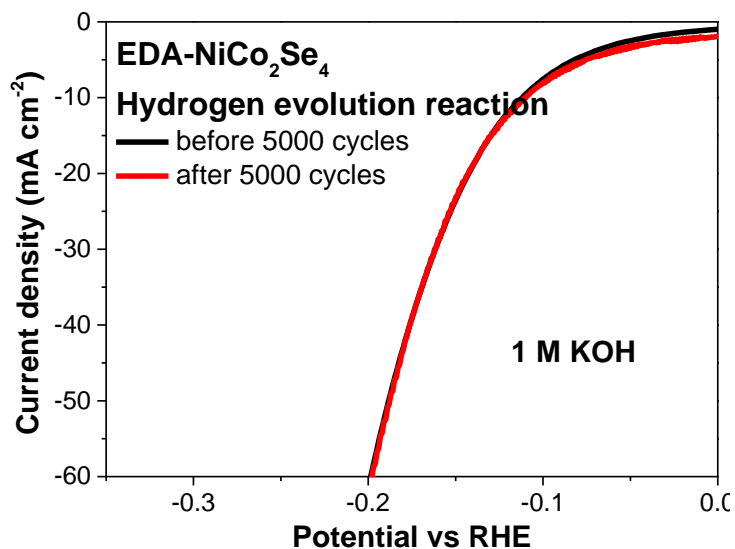


NiCo<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

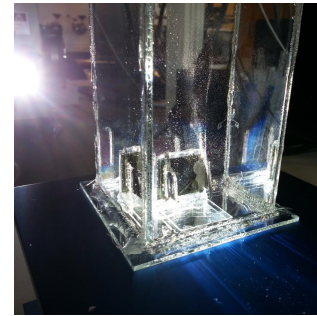
Add EDA  
→



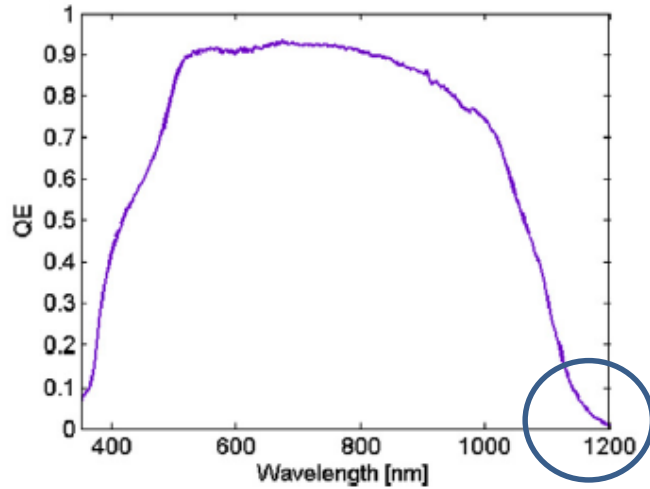
EDA-NiCo<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>



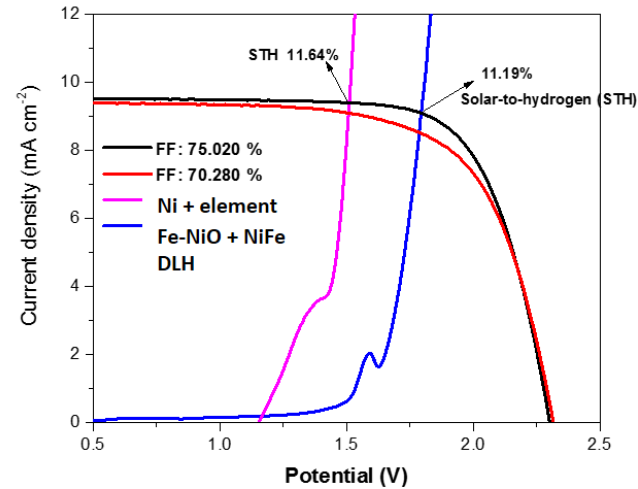
# Total verkningsgrad: Sol-till-väte (STH)



CIGS (Modifierad CIGS från Edoffs grupp, UU)

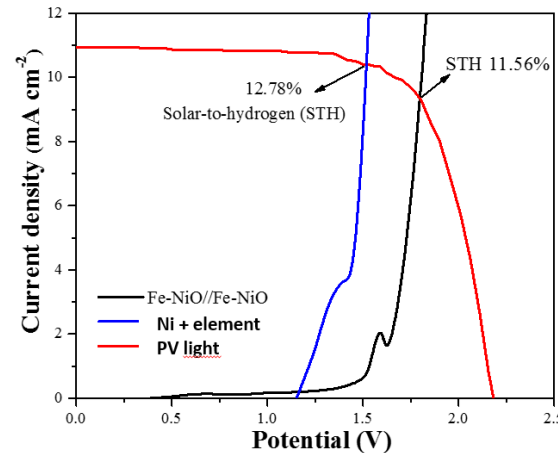
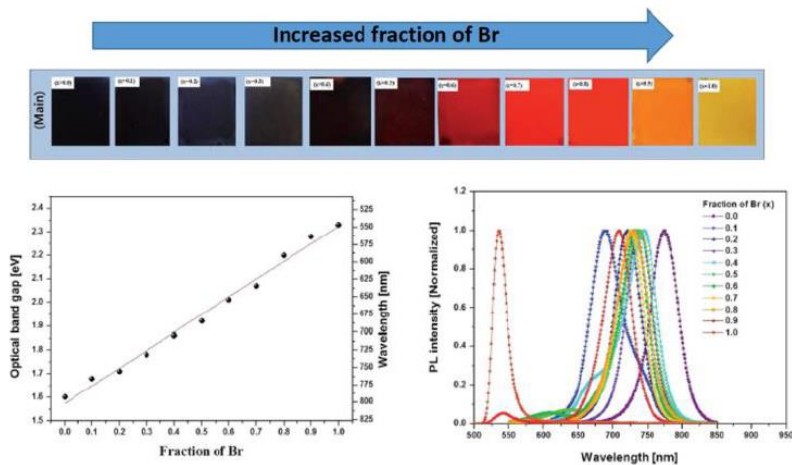


Utnyttjande av fotoner upp till 1200 nm



STH = 11.6 %

Hybrid-perovskiter (Modifierade perovskitmaterial från Boschloos och Hagfeldts grupp)



STH = 12.8 %



# PECSYS Horizon 2020 project (2017-2020)



Edvinssons och Marika Edoffs grupp är en svensk nod i ett beviljat EU-projekt, PECSYS H2020, koordinerat av Helmholtz Center, Berlin, Tyskland.

“The PECSYS project seeks to demonstrate a system for the solar driven electrochemical hydrogen generation with an area  $>10 \text{ m}^2$  and a solar-to-hydrogen efficiency of  $>6\%$  that is stable for six month and showing a degradation below  $<10\%$ .”

[www.pecsys-horizon2020.eu](http://www.pecsys-horizon2020.eu)

## Projekt mål Uppsala universitet:

- 12% sol-till-väte verkningsgrad för lab-prototyper och stabilitet över 1000 h för ädelmetalfria katalysatorer
- 8% verkningsgrad för system  $>10 \text{ m}^2$



FUEL CELLS AND HYDROGEN  
JOINT UNDERTAKING





# Tack till Energimyndigheten och övriga för att ni var här och lyssnade!

För ytterligare kontakt eller frågor:

[Tomas.edvinsson@angstrom.uu.se](mailto:Tomas.edvinsson@angstrom.uu.se)

