

GIPUZKOAKO INGENIARITZA ESKOLA

ESCUELA DE INGENIERÍA DE GIPUZKOA

EIBAR

GRAL: GRAFENOAREN ERABILERA ZELULA FOTOVOLTAIKOETAN

MEMORIA

Gradua: Energia Berriztagarrien Ingeniaritza

Ikasturtea: 2021 - 2022

Egilea: Matias Alkaiaga, Miren

Zuzendaria/k: Ugarte Soraluze, Lorena eta Gonzalez Gurrutxaga, Miren Itziar

LABURPENA

Azken urteotan aurrerapen asko eman dira grafenoaren ikerkuntzan. Esatearren, aurrerapen garrantzitsua eman da grafenoaren eskala handiko erauzketan. Bere karbono sare kristalinoak erresistentzia mekaniko izugarriak, eroankortasun elektriko eta termiko itzelek, iragazgaiztasunak eta beste hainbat propietate ikusgarriek aplikazio askotarako material interesgarri bihurtzen dute. Lan honetan, grafeno puruaz gain honen deribatu desberdinen aplikazioa ere aztertu da. Horrez gain, gaur egun erabiltzen diren erauzketa metodo desberdinak alderatu dira.

2015. urtean 55 herrialdetako ordezkariak batu ziren klima aldaketari aurre egin nahian Pariseko hitzarmena sortzeko. Hitzarmen honen helburua mundu osoko berotegi-efektuko gas emisioen murrizketa ziurtatzea izan zen, klima aldaketari aurre egiteko. Horrezkero, energia berriztagarrietan inbertsio handiak egin dira eta trantsizio energetikoa bultzatu da. Lan hau energiafotovoltaikora mugatzen da, grafenoak bertan izan dezakeen ekarpena aztertuz. Grafenoa hirugarren generazioko zelula fotovoltaikoetan aplikatu da eraginkortasuna hobetu nahian. Lan honetan, hiru zelula fotovoltaiko mota desberdinen nolakotasuna eta grafenoak hauetan bete dezakeen funtzioa azaldu da.

Azkenik, energia fotovoltaikoaren zein grafenoaren gizarte, ekonomia eta ingurumen alorretako inpaktuak aztertu dira. Energia fotovoltaikoak berak berotegi-efektuko gas emisiorik ez duen arren, zelula zein panel fotovoltaikoen produkzioa eta beharrezko materialen erauzketa kontuan hartu behar da inpaktu erreala aztertzeko. Horrez gain, panel fotovoltaikoen balio-bizitza eta ondorengo hondakin kudeaketa aztertu da.

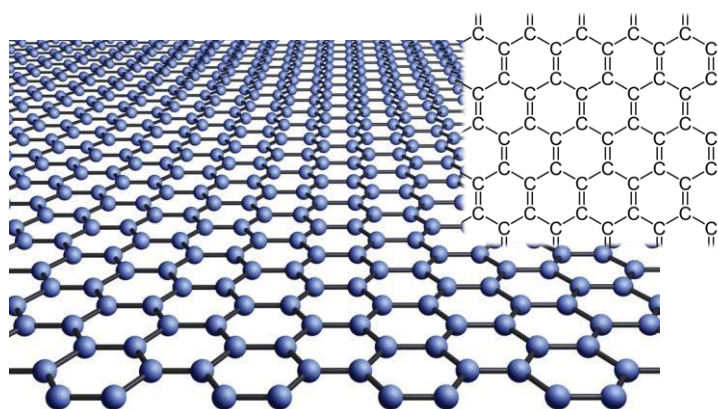
AURKIBIDEA

1. GRAFENOA.....	1
1.1 EGITURA ETA PROPIETATEAK	1
1.2 ERAUZKETA METODOAK.....	3
1.2.1 Top-down metodoak	4
1.2.1.1 Esfoliazio mekanikoa	4
1.2.1.2 Likido egoerako esfoliazioa	7
1.2.1.3 Oxidazio-erredukzio metodoa	10
1.2.2 Bottom-up metodoak	13
1.2.2.1 Lurrun-deposizio kimikoa	13
1.2.2.2 Hazkunde epitaxiala	15
2. GRAFENOAREN APLIKAZIOA ENERGIA BERRIZTAGARRIETAN: EGUZKI ENERGIA FOTOVOLTAIKOA.....	17
2.1 EGUZKI ENERGIA FOTOVOLTAIKOA	17
2.1.1 Zelula fotovoltaikoa eta efektu fotovoltaikoa	17
2.1.2 Parametro fotovoltaikoak	19
2.2 GRAFENOAN OINARRITUTAKO ZELULA FOTOVOLTAIKOAK	20
2.2.1 Bulk heterojunction eguzki zelula organikoa.....	21
2.2.1.1 Grafenoa elektrodotzat	22
2.2.1.2 Grafenoa geruza aktiboan	24
2.2.1.3 Grafenoa elektroli-garraiatzaile geruzatzat (ETL).....	25
2.2.1.4 Grafenoa hutsune-garraiatzaile geruzan (HTL)	25
2.2.2 Perovskita eguzki zelula	26
2.2.2.1 Grafenoa elektrodotzat	27
2.2.2.2 Grafenoa perovskita geruza aktiboan	28
2.2.2.3 Grafenoa elektroli-garraiatzaile geruzatzat (ETL).....	29
2.2.2.4 Grafenoa hutsune-garraiatzaile geruzatzat (HTL).....	30
2.2.3 Koloratzailez sentsibilizatutako eguzki zelula.....	31
2.2.3.1 Grafenoa elektrodotzat	32
2.2.3.2 Grafenoa elektrolito solidotzat	33
3. GOGOETA KRITIKOA.....	35
4. BIBLIOGRAFIA	39

1. GRAFENOA

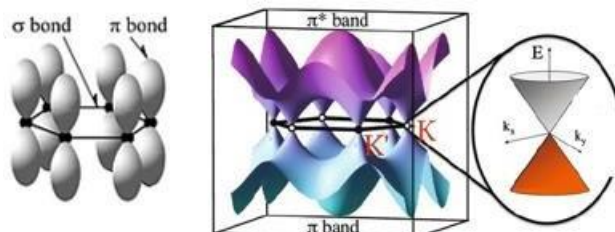
1.1 EGITURA ETA PROPIETATEAK

Grafenoa sare hexagonal lau batean egituratutako karbono atomoz osatutako kristal atomiko bidimentsionala (2D) da (Irudia 1-1). Material hau ezagutzen den lehenengo 2D kristal atomikoa da [1]. Grafenoa inoiz lortutako egiturarik meheena, munduko materialik gogorrena [2], eroale elektriko [3] eta termiko [4] aparta eta bereziki elastikoa da, besteak beste. Ezaugarri ikusgarri hauek direla eta ikertzaile askoren lan lerro bihurtu da azken urteotan.



Irudia 1-1. Grafenoaren egitura kristalinoa [5]-etik eratorria

Grafenoan, karbonoak lau balentzia-elektroi ditu eta beraz, lau lotura kobalente. Horietako hiru σ -lotura dira eta geratzen dena π -lotura da (Irudia 1-2). Sigma lotura karbono atomo bakoitzaren alboan kokatzen diren hiru karbono atomoekin duen lotura da, atomoen arteko distantzia $\sim 0,14$ nm izanik. Pi lotura, aldiz, z ardatzean (planotik kanpo) orientatua dago. 1-2 irudian ikusten den moduan, π -lotura nukleoan zentratutako bi orbital simetrikoetat har daiteke. Atomo bakoitzak π -lotura bat du zeinak ondoren, 1-2 irudian adierazten den bezala, beste atomoenekin batera hibridatuak diren π -banda (balentzia-banda) eta π^* -banda (eroale-banda) osatzen dituen. Banda hauek dira grafenoaren ezaugarri elektroniko ikusgarrien erantzule [6].



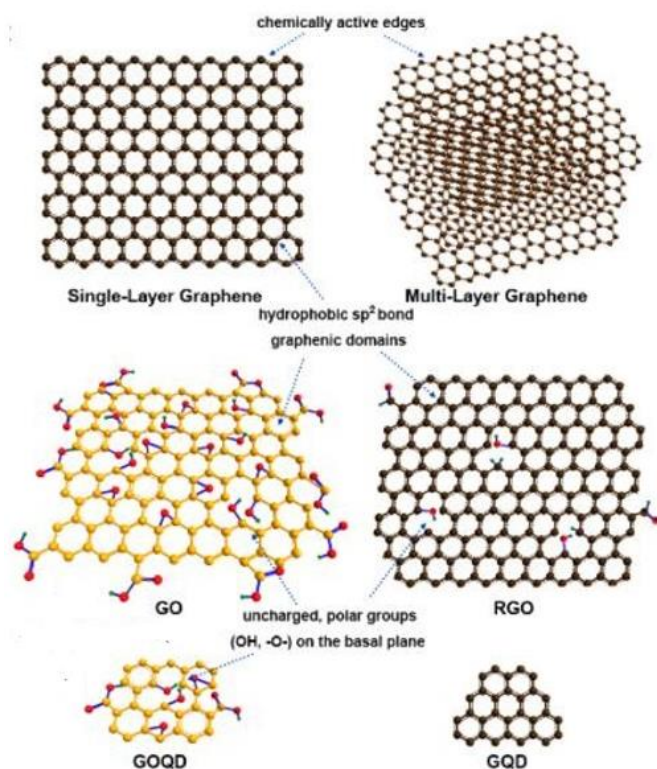
Irudia 1-2. Karbonoaren lotura kobalenteak eta Dirac konoa [5]-etik eratorria

Grafenoa *zero-gap* erdieroalea da balentzia-banda eta eroate-banda Dirac puntuan elkartzen direlako, inongo tarterik utzi gabe [7]. Grafenoan, karga eramaileak atomo lodiera duen geruza bakar batera mugatuta daudenez, elektroiei eta hutsune mugikortasun altua erakutsi du. Giro-tenperaturan $2,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ -ko mugikortasun abiadura du, beste edozein erdieroalean baino altuagoa [8].

Horrez gain, grafenoaren ezaugarri optikoak deigarriak dira. Geruza bakarreko grafenoa bereziki gardena da ($T = 97,7\%$) eremu ikusgaietan, oso islapen txikia ($< 0,1\%$) izanik. Hala ere, geruza kopurua handitu heinean gardentasuna murrizten doa [9]. Gainera, bere C=C lotura sareari esker, grafenoak malgutasun ona eta gas permeazioarekiko erresistentzia altua duela frogatu da.

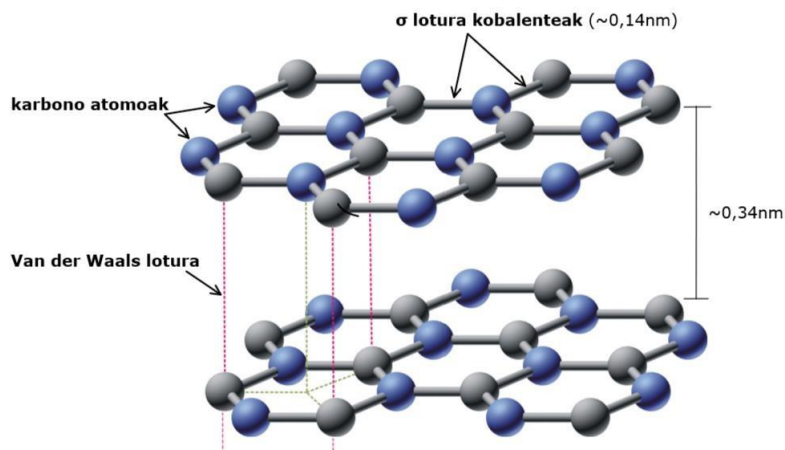
Grafenoaren n-sareak eroankortasun termikoan eta propietate mekanikoetan eragina du. Eroankortasun termikoa (κ) $5 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ baliokoa da, diamantearen eta grafitoarena baino altuagoa. Bestalde, grafenoaren Young modulua $E = 1 \text{ TPa}$ baliokoa arte iristen da [10].

Grafenoaren egitura ezaugarrien arabera, grafenoan oinarritutako materialen sailkapena egin daiteke (Irudia 1-3): geruza bakarreko grafenoa, geruza anitzeko grafenoa (2-10 geruza), grafeno oxidoa (GO), erreduzitutako grafeno oxidoa (rGO), *quantum dots* grafenoa (GQDs) eta *quantum dots* grafeno oxidoa (GOQDs) [11].



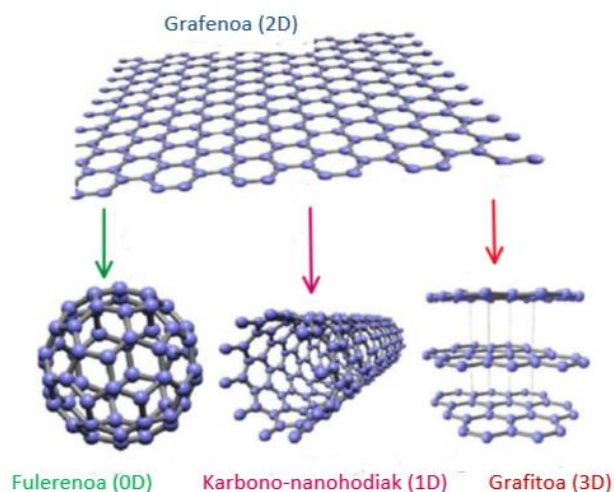
Irudia 1-3. Grafenoa eta bere deribatuen egitura [11]-tik eratorria

Geruza bikoitzeko grafenoak, esaterako, $\sim 0,34 \text{ nm}$ -ko lodiera du, erauzketa metodoaren arabera nanometro batzuetako gorabehera izanik (Irudia 1-4). Geruzak Van der Waals indarrak eta π -banden interakzioak batuta mantentzen dira.



Irudia 1-4. Geruza bikoitzeko grafenoaren egitura [5]-etik eratorria

Bestalde, grafenoaren bloke egituraz abiatuz dimentsio desberdinetako karbono alotropo batzuk lor daitezke (Irudia 1-5). Horietatik materialik handiena grafitoa da, hiru dimentsio (3D) dituena. Esan daiteke grafitoa grafeno geruzak metatuz eraiki daitekeela. Bestalde, grafeno xafla hodi forma emanez tolestuz karbono-nanohodiak lortzen dira, hauek dimentsio bakarrekoak (1D) izanik [12]. Azkenik, zero dimentsioko (0D) fulerenoa aurkitzen da, disolbatu ahal den forma alotropiko bakarra [13].



Irudia 1-5. Karbono elementuaren alotropo batzuk

Aipatu bezala, grafeno deribatu edo konfigurazio desberdinak daude, bakoitzak ezaugarri desberdinak eskainiz.

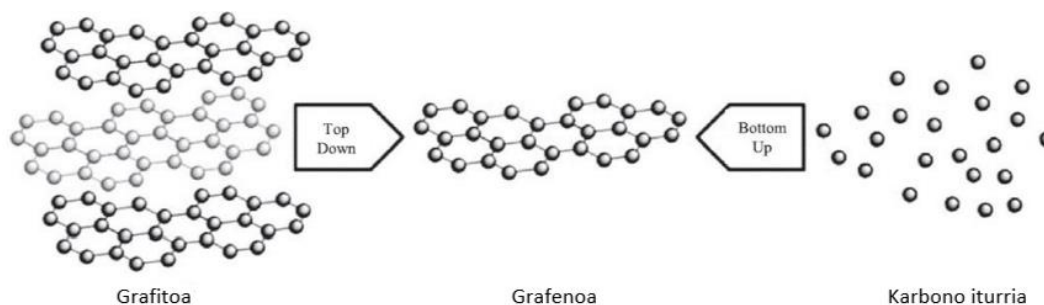
1.2 ERAUZKETA METODOAK

2004 urtean Geim eta Novoselov zientzialariek geruza bakarreko grafenoa *Scotch tape* izeneko esfoliazio mekanikoaz deskubritu zutenetik [14] beste hainbat erauzketa metodo garatu dira. Gaur egun, grafenoaren merkatua honen erauzketan ematen ari diren aurrerapenengatik suspertzen doa, jada dozena bat metodo desberdin garatu direlarik.

Erabiltzen den erauzketa metodoak grafenoaren propietateak definituko ditu eta beraz, dagokion erabilerarako aukera egokiena zein den aztertzea komeni da. Bereziki karga mugikortasun altuko eta akats-dentsitate baxuko grafenoa lortzean dago gakoa [15].

Eskala handian grafenoa erauztean kontutan izan beharreko aldagai garrantzitsuenak grafenoaren kalitatea eta metodoaren kostu zein zailtasuna dira.

Gaur egun, grafenoaren erauzketa bi metodologia talde orokorretan oinarritzen da: *Top-down* eta *Bottom-up*. Metodologia bereizketa hasierako materialen arabera da: *Top-down* metodoek grafitoa erabiltzen duten bitartean *Bottom-up* metodoek hidrokarburoak erabiltzen dituzte gehienbat (Irudia 1-6).



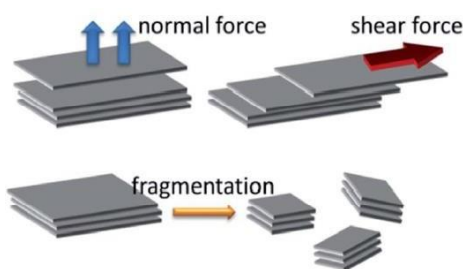
Irudia 1-6. Grafeno erauzketarako top-down eta bottom-up metodoak [16]-tik eratorria

1.2.1 Top-down metodoak

Top-down metodoa, izenak esaten duen bezala, material handiago batetik, grafitotik alegia, grafenoa den material txikiagoa lortzean datza. Horretarako, grafitoaren esfoliazio mekaniko [17], likido egoerako esfoliazio (LPE) [18] edo oxidazio-erredukzio metodoak [19] erabiltzen dira besteak beste.

1.2.1.1 Esfoliazio mekanikoa

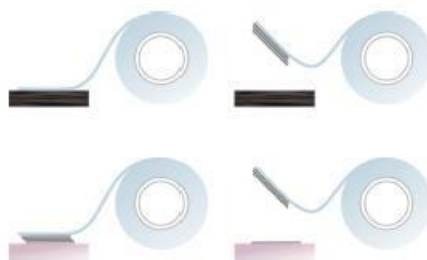
Esfoliazio mekanikoan, solido egoerako esfoliazio izenez ere ezaguna, grafeno geruzak grafito gainazaletik mekanikoki askatzen dira. Esfoliazioan indar normalak zein ebakidura indarrek esku hartzen dute (Irudia 1-7) bide mekaniko desberdinez van der Waals indarrak gainditzeko. Lan honetan hiru esfoliazio bide desberdin aztertuko dira: *Scotch-tape*, bola bidezko fresaketa eta hiru erroilu bidezko fresaketa metodoak.



Irudia 1-7. Grafenoa esfoliatzeko bide mekanikoak eta xaflen zatikatzea [17]-tik eratorria

1.2.1.1.1 Scotch-tape metodoa

Arestian aipatu bezala, 2010 urtean Geim eta Novoselov zientzialariak Nobel saria irabaztera eraman zituen metodo honek [14]. Prozedura sinplea da: grafito lagin batean behin eta berriz zinta itsasgarria jarri eta kenduz grafeno xaflak lortzean datza (Irudia 1-8) [20].

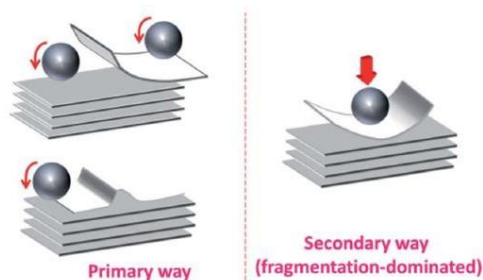


Irudia 1-8. Scotch-tape metodoa [5]-etik eratorria

Metodo honek kalitate altuko geruza bakarreko grafenoa era merkean, azkar eta sinplean lortzea ahalbidetu zuen arren, eskulan askoren beharra suposatzen du eta produkzio errendimendu oso baxua du [21]. Ondorioz, Scotch-tape metodotik beste metodo hobetu batzuk garatu dira.

1.2.1.1.2 Bola bidezko fresaketa metodoa

Grafito soltetik grafeno geruzak mekanikoki lortzeko beste metodo bat bola bidezko fresaketa da. Metodo hau oso erabilia da industrian hauts desberdinak ekoizteko. Planteamendu honetan ere, grafeno xafren esfoliaziorako eta zatiketarako bidedesberdinak daude (Irudia 1-9). Horietatik nagusiena ebakidura indarrak erabiliaz emandako esfoliazioa da. Bide hau oso arrakastatsua da tamaina handiko grafeno-hautsak lortzeko.



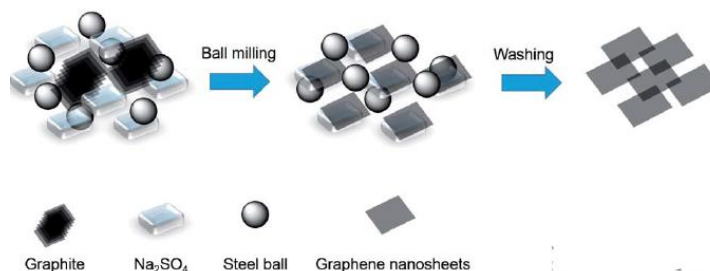
Irudia 1-9. Bola bidezko fresaketa metodoaren mekanismoa [17]-tik eratorria

Bigarren bidea bolarekin inpaktu bertikalak aplikatzean datza. Modu honetan, grafeno-hauts txikiagoak lor daitezke. Hala ere, xafren gainazalean bolak talka egitean grafenoaren egitura kristalinoa suntsitu daiteke [17]. Eszenatoki honetan, xaflaren esfoliazioaren ordez zatiketa ematen da. Hori dela eta, aplikatutako bi indarren arteko oreka egon behar da. Horrela, indar normalak murrizten dira ebakidura-indarrak Van der Waals indarrak gaintzeko bezain handiak izanik.

Azkenaldian, likido egoerako esfoliazioan oinarrituta bola bidezko fresaketa hezea aztertu da. Zhao eta kolaboratzaileek [22] disolbatzaile desberdinak aplikatu zizkioten grafitoari ondoren errota planetario bat erabiliz grafenoa lortzeko asmoz. Metodo hau denbora luzeko (30 h) fresaketan oinarritzen da, zeinetan biraketa-erretilua abiadura baxuan (300 rpm) mantendu behar den ebakidura esfortzua nagusia dela ziurtatzeko. Prozesu hau DMF (dimetilformida), NMP (N-metil-2-pirrolidona), eta TMU (tetrametilurea) bezalako disolbatzaileekin frogatu da. 2010 urtean 30-80 nm bitarteko grafito xafletatik abiatuz geruza bakarretik hiru geruzarainoko grafenoa (0,8-1,8 nm) lortu zuten DMF disolbatzaileaz.

Hala ere, grafitoa lehorrean fresatzen jarraitu da. Grafitoa uretan disolbagarriak diren gatz ez-organikoekin nahastuz grafito geruzen aldaketa lor daiteke. Ondoren, fresaketa

produktuak urez garbituz edo/eta sonikazioaz grafeno-hautsak sor daitezke (Irudia 1-10) [23].

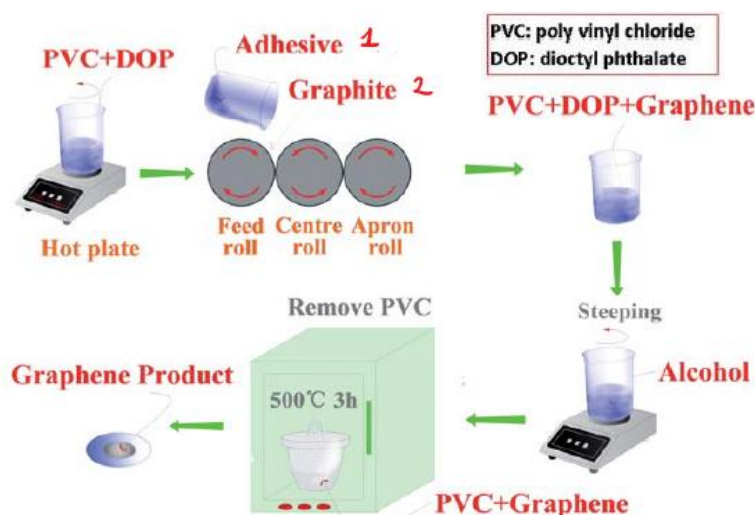


Irudia 1-10. Gatz disolbagarritz lagundutako bola bidezko fresaketaren eskema [23]-tik eratorria

Orokorrean, bola bidezko fresaketa eskala handiko grafenoa ekoizteko gai da. Beste metodo batzuen antzera, etekina eta kalitatea prozesuko parametroekiko proportzionalak dira, hala nola, disolbatzaile mota, hasierako grafitoaren kontzentrazioa, tratamendudenbora, biraketa abiadura eta grafito-bola erlazioa.

1.2.1.1.3 Hiru erroilu bidezko fresaketa metodoa

Scotch-tape metodoan inspiratutako beste metodo bat da erroilu bidezko fresaketa. Saiakuntza batean Chen eta kolaboratzaileek [24] geruza bakarreko eta geruza anitzeko grafenoa lortu zuten metodo honen bitartez. Lehenik PVC (polibinil kloruro) eta DOP (di-n-oktilftalato) materialak 30 minutuz irabiagailu magnetiko baten bidez nahastu ziren 250 °C-tan (Irudia 1-11). Bitartean, 500 nm inguruko grafito naturala lehortu zuten 24 orduz 100 °C-tan. Ondoren, itsasgarria *feed* erroiluaren eta *erdiko* erroiluaren artean jarrizuten. Behin erroiluak mugitzen hasi zirenean, prestatutako grafito naturala gradualki zabaldu zen itsasgarriarekin kontaktu handiena lortzeko, ondoren uniformeki itsasgarrianezfoliatu zedin. Esfoliazioa giro-tenperaturan egin zen 12 orduz. Horren ostean, erroiluko materiala bildu eta alkoiletan busti zen DOP kentzeko. Azkenik, PVC erretxina muflan 500 °C-tan erre zuten 3 orduz grafeno hutsa lortzeko.



Irudia 1-11. Hiru erroilu bidezko fresaketa metodoa [24]-tik eratorria

Prozesu honetan lortu zuten grafenoaren eroankortasuna $7,5 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ izan zen, grafeno oxidoaren esfoliazio kimikoarekin lortzen dena baino hobea. Bestalde, 1,13-1,41 nm arteko lodierako geruza bakarreko eta geruza anitzeko grafenoa lortu zen.

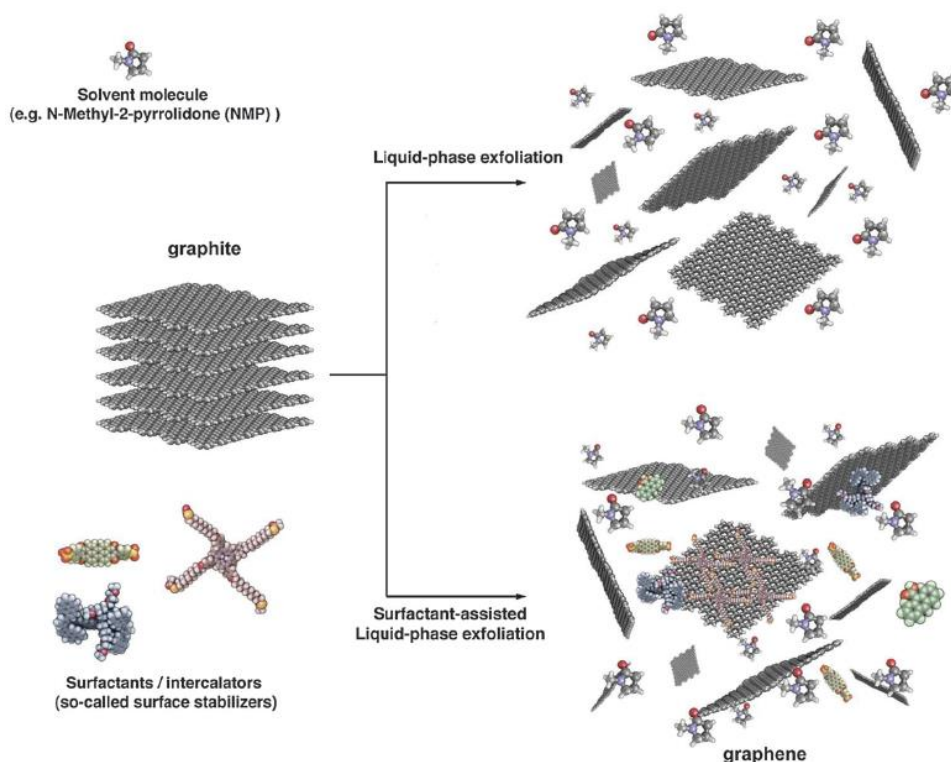
Hiru erroilu bidezko fresaketa metodoak geruza bakarreko eta geruza anitzeko grafenoa maila industrialean fabrikatzea baimentzen du. Nahiz eta hiru erroiluzko makina oso teknika ohikoa izan maila industrialean, batez ere kautxuaren industrian, grafenoa lortzeko beharrezkoa den PVC eta DOP soberakinen bete-beteko eliminazioa ez da erraza. Beraz, grafeno erauzketarako hautagai paregabea den metodo honetan doikuntza batzuk egiteke daude.

1.2.1.2 Likido egoerako esfoliazioa

Likido egoerako esfoliazioan (LPE) bitarteko likido bat erabiltzen da grafito sintetiko zein naturalaren esfoliazioaz geruza bakarreko zein geruza anitzeko grafenoa lortzeko. 2008an Coleman eta kolaboratzaileek [25] idatzi zuten grafitoaren LPE sonikazio prozesuaren lehen txostenetik beste hainbat LPE hurbilketa aztertu dira: mikrofluidizazioa [26], errektore kabitazioa [27], ebakidura handiko nahasketa [28] eta presio handiko homogeneizazioa [29]. Hurbilketa bakoitzak bere abantaila eta desabantailak ditu.

Metodo hauen abantailak batzuk hauek dira: ez dago oxidazio kimikoko urratsik, erraz funtzionatzen dute, ez dute ez tresna sofistikaturik ez eta temperatura alturik behar. Beraz, LPE grafenoaren masa-ekoizpen merkerako aukera bideragarritzat jotzen da. LPE metodoek erdibideko kalitatezko grafenoa ekoizten duten arren, aplikazio zehatzetan akatsek eragindako onuren ondorioz, material baliotsua da oraindik.

LPE metodoez ekoiztiko grafenoaren propietateei eragiten dien beste alderdi bat erabilitako disolbatzailea eta aplikatutako teknika da. Orain arte disolbatzaile organikoak, ura, surfaktante/ur disoluzioak, likido ionikoak eta disolbatzaile aromatikoak aztertu dira grafito xaflak esfoliatzeko (Irudia 1-12) [30]. Irudian adierazita dagoen moduan, surfaktantez lagundutako LPE prozesuek grafeno gainazalean surfaktante soberakinak uzten dituzte. Bestalde, LPE sinpleak grafeno nahiko purua ekoizten du.



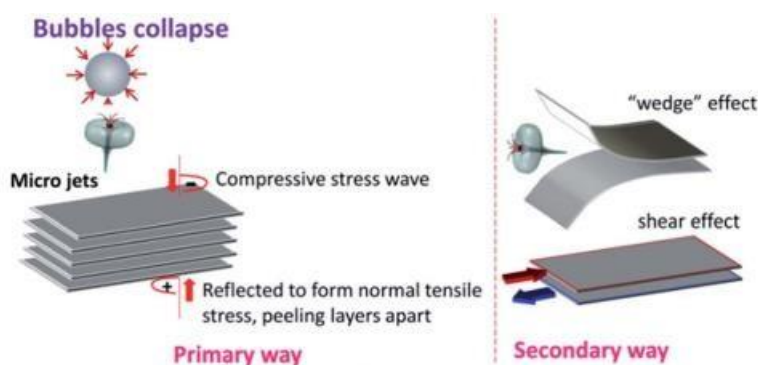
Irudia 1-12. Grafitoaren LPE prozesuaren diagrama surfaktantearekin eta gabe [30]-etik eratorria

Lan honetan, ezagunenak diren sonikazio eta ebakidura handiko nahasketa LPE prozesuak aztertuko dira.

1.2.1.2.1 Sonikazioa

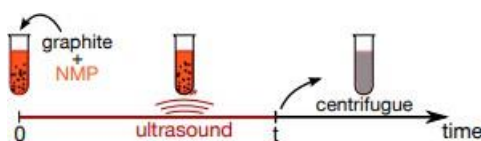
Gehien erabiltzen den LPE hurbilketa sonikazio da, zeinetan likido kabitazioa den esfoliazioaren arduradun [31]. Sonikazioa bi kategoriatan bana daiteke; bainu sonikazioa eta punta sonikazioa. Bi prozedurak banaka zein aldi berean aplikatuak izan dira grafeno xaflak prestatzeko [32]. Sonikazioan zehar aldaketa fisikoak edo kimikoak ematen dira disoluzioan kabitazio-burbuilen eraketaren bidez, zeinak talka-uhin eta mikrotxorro indartsuak sortzen dituen [33]. Kabitazioak muturreko presioak lortzen ditu, temperatura lokal altuak eta hozte/berotze abiadura azkarrak [34].

Sonikazio prozesu nagusian, etengabeko mikrotxorro eta talka-uhinek grafito guztian zehar transmititzen diren konpresio-uhinak sortzen dituzte (Irudia 1-13). Behin konpresio-uhinak grafitotik igarotzean, tentsio-uhinak grafitoko gorputzean zehar bueltan islatu daitezke. Hau honela, hainbat mikro-burbuila lehertzeak trakzio-esfortzu ikaragarria eragiten du, grafitoaren esfoliaziora eramanik.



Irudia 1-13. Sonikazioan parte hartzen duten tentsioak [17]-tik eratorria

Prozesu sekundarioan, alboko tentsio desorekatuak elkartuta dauden bi grafito geruza esfolia ditzake ebakidura-efektuaren bidez. Gainera, mikrotxorroek grafitoa laminatan zati dezakete ziri-efektu baten bidez [17]. Azkenik, zentrifugazioa beharrezkoa da esfoliatu gabe geratu diren grafito partikulak ezabatzeko (Irudia 1-14).



Irudia 1-14. Sonikazio prozesuko pausoak [35]-etik eratorria

Erabilitako bitarteko likidoak grafenoaren dispertsio egonkorra baimendu behar du LPE prozesuan zehar. Disolbatzaile desberdinak aztertu dira prozesu honetan erabiltzeko, besteak beste NMP [36], ortodiklorobentzenoa (ODCB) [37] eta H₂O/PVC [38]. Grafenoaren eta likidoaren arteko gainazal kontaktua minimizatu dezakeen disolbatzailea egokiena da grafenoaren dispertsiorako.

Ikertzaileek sonikazio prozesuko parametro batzuen eragina aztertu dute, sonikazio potentzia, disolbatzailea eta prozesu denbora barne. Jakin da askoz ere grafeno kontzentrazio handiagoa lortzen dela ODCB-arekin NMP-arekin baino eta dispertsioa hobetzen dela sonikazio denbora eta/edo potentzia handituz [39].

Saiakera desberdinen ondoren, ikusi da punta sonikazioan grafito litro gutxi batzuk bakarrik erabil daitezkeela, produkzio maila txikira mugatuz. Aldiz, bainu sonikazioan hamar litro soluzio edo gehiago erabil daiteke. Hala ere, kalitate baxuko, esfoliazio denbora luzeko eta eraginkortasun baxuko prozesua da. Ondorioz, sonikazio bidezko LPE metodoa hobetu beharko litzateke.

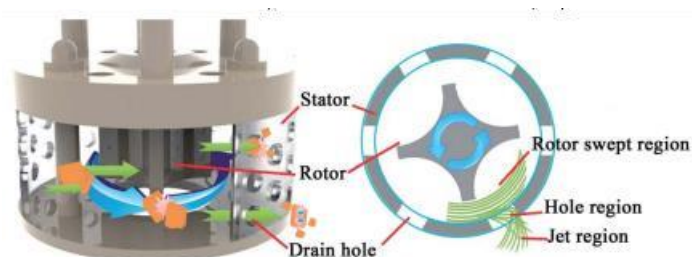
1.2.1.2.2 Ebakidura handiko nahasketa

Sonikazio bidezko esfoliazioaren antzera, ebakidura handiko nahasketa disoluzio likido batean ematen da. Nahasketa makina batez ebakidura indar handiak aplikatzen dira eskala handiko grafitoaren esfoliazioa lortzeko [40]. Makinaren funtzioa nahastezina den materia egoera bat (solido/likido/gas) egoera jarraituan (adibidez likidoa) barreiatzea da ebakidura-indarrak baliatuz. Orokorrean disoluzio/fluido eremu bat ondoko eremuarekiko abiadura ezberdinean mugitzen denean ematen da mozketaketa.

Grafitoaren esfoliazioa errotore-estatore nahasgailuz [41], Taylor-Couette fluxu-erreaktoreaz [42], irabiagailuz [43] edo mikrofluidizatzaileaz [44] egin daiteke. Lan honetan erabilienak diren errotore-estatore nahasgailu eta irabiagailua bidezko esfoliazioak aztertuko dira.

- Errotore-estatore nahasgailua

Grafitoaren LPE-a erraz lor daiteke errotore-estatore nahasgailua erabiliz. Liu eta kolaboratzaileek [41] eskala handiko ebakidura-esfoliazioa aztertu zuten grafeno ekoizpenerako. Errotore-estatore nahasgailu batean nahasketa gunea estatore batez, errotore batez eta errotore-estatore zuloz osatzen da (Irudia 1-15). Errotorearen diametroa erregulagarria da.



Irudia 1-15. Errotore-estatore nahasgailuaren atalak [41]-etik eratorria

Paton eta kolaboratzaileek [40] Silverson L5M nahasgailu modeloa erabili zuten, zeinak ebakidura-tasa handiak lortu zituen errotore-estatore hutsune estuekin ($\sim 100, 115$ eta $135 \mu\text{m}$). Grafeno dispertsiorako surfaktante akuoso disoluzio bat (NaC) eta disolbatzaile organikoa bat (NMP) erabili zituzten. Ikusi zuten grafenoaren ekoizpen-tasa ($PR = V \cdot C \cdot t^{-1}$, non V bolumena den, C kontzentrazioa eta t denbora) disoluzioaren bolumenaren menpekoa zela. Kalkuluen arabera NMP-arentzako ekoizpen tasak $PR_a 1,1V$ erlazioa du eta NaC disoluzioak $PR_a 1,6V$ erlazioa. Ondorioz, grafenoaren ekoizpen eskalagarria lor daiteke surfaktantearen eta likidoaren bolumena handitzean.

Aipatzekoa da ebakidura handiko errotore-estatore nahasgailuan ebakidura-tasa handienak estatorearen zulo inguruan kokatzen direla. Hau da, ondo antolatutako ebakidura-tasa handiko eremuak estatore/errotore gunean kokatzen dira. Ondorioz, eraginkortasun txikiagoko grafito esfoliazioa ematen da.

- Irabiagailua

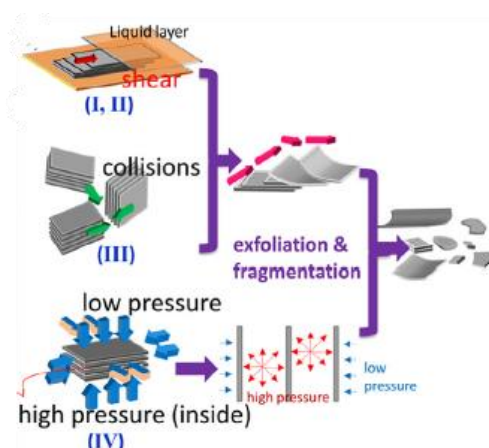
Ebakidura-tasa lokalizatuen arazoa konpontzeko irabiagailu bat erabiltzea proposatu zen [45]. Irabiagailuarekin ebakidura-tasa altuak ematen dira nahasgailuaren eremu osoan.

Sukaldeko irabiagailu batean (Irudia 1-16) palak abiadura azkarrean biratzen badute ebakidura-tasa altuak edukiontzi osoan zehar lortzen dira.



Irudia 1-16. grafeno erauzketa sukaldeko irabiagailuaz [45]-etik eratorria

Irabiagailu bidezko grafitoaren esfoliazio eraginkorraren erantzule diren ekintza fluidodinamiko nagusiak honako hauek dira (Irudia 1-17): (I) abiadura gradientearen garapena, ebakidura-tentsioaren erantzule; (II) turbulentiako abiadura fluktuazio handia, Reynoldsen ebakidura-tentsioaren erantzule; (III) turbulenzia handiek eragindako inertzia indar handiak, grafito-grafito talka areagotuen erantzule; eta (IV) turbulenzia presio diferentziak eragindako presio gradientea, indar normalen erantzule. Ondorioz, dagokion akzio fluidinamikoak neurri handi batean ebakidura indarrak eragiten ditu, zeinak esfoliazio mekanismoa erregulatzen duen.



Irudia 1-17. Irabiagailu bidezko grafitoaren esfoliazio prozesuko gertaera fluidodinamikoak [45]-etik eratorria

Orokorrean, irabiagailu teknikarako, dispertsioiko grafeno kontzentrazioak erlazio linearra du denborarekin, hau da, kontzentrazioa handitu egiten da denborarekin. Horrez gain, bolumena handitzearekin grafenoaren kontzentrazioa txikitzen da eta beraz, ekoizpen-tasa altua lor daiteke bolumen baxuarekin.

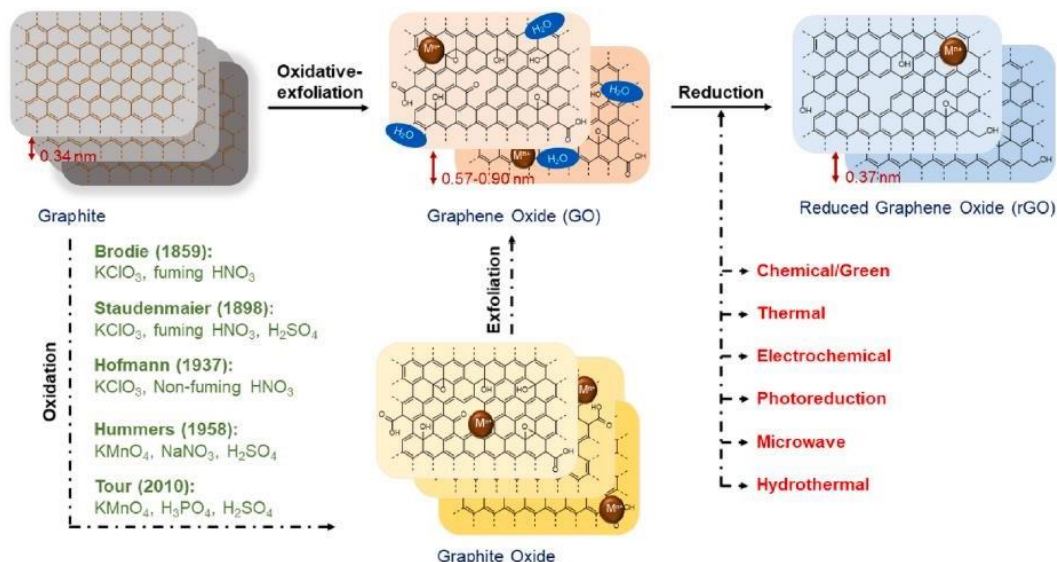
Oro har, ebakidura handiko nahasketa potentzial handiko teknika da goi-mailako grafenoa ekoizteko, etekin handikoa, gainazal akats baxuekin eta oxidaziorik gabekoa.

1.2.1.3 Oxidazio-erredukzio metodoa

Grafitoaren esfoliazio-oxidatiboa metodorik itxaropentsuena da grafito oxidoa eta bere GO deribatua prestatzeko. Planteamendu honetan oxidazioaz oxigeno taldeak grafitoan sartzen dira, non karbono-egituran zehar hedatzen diren xaflen arteko Van der Waals indarrak gainditzeko. Oxigeno taldeek grafito xaflen arteko tartea areagotzen du. Grafito oxidoaren konposizio kimikoa eta egitura agente oxidatzailearen, grafito aitzindariaren, erreakzio-baldintzen eta erabilitako erauzketa prozeduraren arabera da [46]. Jarraian,

grafito oxidazioa disolbatzaile egokietan (etanola edo ura) sonikatzen bada geruza bakarreko, bikoitzeko eta anitzeko grafeno oxidoan bihurtzeko [47].

Horrez gain, GO eraldatu daiteke rGO lortzeko hainbat erredukzio metodo erabiliz, hala nola, erredukzio termikoa, kimikoa, elektrokimikoa, hidrotermikoa, mikrouhin bidezkoa eta fotoerredukzioa (Irudia 1-18) [48].



Irudia 1-18. Grafitoaren oxidazio-erredukzio metodoaren eskema [48]-etik eratorria

1.2.1.3.1 Esfoliazio-oxidatibo metodoak

Orain arte hainbat metodo garatu dira grafitoa GO bihurtzeko. Bost prozedura daude grafitoa GO-ra oxidatzeko: Brodie, Staudenmaier, Hofmann, Hummers eta Tour. Metodo hauek modifikatuak izan dira ingurumen inpaktua murriztu nahian. Prozesu hau azido sendo baten (H_2SO_4 , H_3PO_4 eta ketsu/ HNO_3 kontzentratua) eta grafitoaren arteko erreakzio kimiko batean oinarritzen da, oxidatzaile baten txertaketaz (KClO_3 , KMnO_4 eta NaNO_3) jarraiki. Lan honetan, Hummers eta Tour metodoak aztertuko dira.

- Hummers metodoa

1958an, Hummers eta Offeman ikertzaileek [49] grafitoaren esfoliazio-oxidatibo kimikorako metodo alternatibo garrantzitsua aurkitu zuten. Metodo hau segurua eta azkarra zen grafito oxidoa (GO-HU) lortzeko, zeinetan C/O erlazioa (2,25) zen. Planteamendu honetan, gehiegizko KMnO_4 eta H_2SO_4 kantitateak eta NaNO_3 kantitate txiki bat erabili ziren.

Lehenik, grafito-hautsa eta NaNO_3 H_2SO_4 -an irabiatu eta izotz bainu batean $0\text{ }^\circ\text{C}$ -tara hoztu zen. Jarraian KMnO_4 gehitzen joan zitzaion pixkanaka eta $35\text{ }^\circ\text{C}$ -tan irabiatu zen. Ondoren, pixkanaka ura gehitu zitzaion eta kanpoko berogailu bat jarri zen $98\text{ }^\circ\text{C}$ mantentzeko denbora tarte labur batez. Erreakzioa amaitu ondoren, suspentsioa H_2O_2 eta uraz tratatu zen permanganato (MnO_4^-) eta manganeso dioxido (MnO_2) soberakinak kentzeko, kolorerik gabeko manganeso sulfato (MnSO_4) eta oxigeno disolbagarri ez-toxikoetan bihurtuz [50]. Horrez gain, diluitutako nahasketa iragazketaz (zentrifugazio bidez hainbat aldiz garbitzea) araztu zen eta dekantazioaz disolbatutako azido grafitikoa ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$) kendu zen.

Metodo honetan, nitrogenoan oinarritutako gas toxikoak (NO_2 eta N_2O_4) saihestezinak dira. Esfoliazioaren ondoren Hummers metodoaz lortutako GO-ak sufre ($\sim\%$ 6) [51] eta nitrogeno ezpurutasunak ditu. Ezpurutasun hau, H_2SO_4 eta HNO_3 adsortzioaren ondorioz edo kobalenteki lotutako nitratoen eta sulfatoen ondorioz ematen da [52].

Gas toxikoen isurketa eta erreakzio tenperatura altuek Hummers metodoaren eskala handiko aplikaziorako potentziala mugatzen dute [53]. Ondorioz, hobekuntza edo/eta modifikatzeko ahaleginak egin dira Hummers metodoaren segurtasun, erreakzio-denbora, erreakzio-tenperatura, oxidazio-maila eta kostu arazoak konpontzeko.

- Tour metodoa

2010ean Tour eta ikertzaileek Hummers metodoa hobetu zuten oxigeno eduki handiko GO-aren erauzketarako. Kantitate handietako KMnO_4 eta H_2SO_4 presentziarekin batera NaNO_3 -ren ordez azido fosforiko (H_3PO_4) kantitate txiki bat erabili zen grafitoaren oxidaziorako.

Tour-en metodoaz ekoiztutako GO-ak (GO-TU) etekin handia, oxidazio-maila handia eta akats gutxiko egitura ona du beste metodoekin alderatuz. Hummers metodoarekin alderatuta, hobetutako metodo honek talde hidrofiloen kontzentrazio handiagoa eskaintzen du grafeno oxidatuan. Horrez gain, Tour-en metodoa beste oxidazio metodo batzuk baino seguruagoa da, gas toxikoen isurketarik gabe eta tenperatura baxuko berokuntza ($50\text{ }^\circ\text{C}$) erabiliz [54]. Tour metodoaren abantailek GO-aren eskala handiko ekoizpenerako arrakasta bermatzen dute [55].

Hala ere, oxidazio metodo konbentzionalerik zein hobetutako metodoez (Hummers, Tour...) lortutako GO-ak akats gehiago ditu, hala nola, zimurak, zuloak, ezpurutasunen presentzia eta forma irregularra, mekanikoki ekoiztutako grafenoak baino.

1.2.1.3.2 Erredukzio metodoak

Erreduzitutako grafeno oxidoa GO-aren oxigeno edukia minimizatzeko eta akatsak konpontzeko moldaketa bat da. Ikertzaileek jakinarazi dute rGO-ak grafeno puruaren antzeko ezaugarriak dituela, batez ere gainazaleko propietateei eta propietate mekaniko, termiko eta elektrikoei dagokienez [56]. Hala ere, erredukzioaren ondorengo produktua ez da grafeno puruaren berdina kristaleko akatsak eta oxigeno hondar batzuk daudelako. Akats hauek alde batera utzita, GO zein rGO hainbat aplikazio desberdinetan erabili dira.

Atal honetan, jada aipatutako erredukzio prozesuetatik erabilienak diren prozesu kimikoa eta elektrokimikoa aztertuko dira.

- Metodo elektrokimikoa

Grafeno oxidoaren erredukzio elektrokimikoa giro-tenperaturan egin daiteke zelula elektrokimiko bat erabiliz disoluzio akuoso ez-toxiko baten edo elektrolito baten presentzian. GO filma substratu eroaleetan (ITO, urrea...) edo substratu isolatzaileetan (beira edo plastiko malgua) isurtzen da [57]. Erredukziorako potentzia elektrikoa erabiltzen ari den bitartean elektrodoaren gainazalean GO filmak txertatzen badira oxigeno taldeak eliminatzen dira. Erredukzio elektrokimikoaren errendimendua elektrolitoa, disoluzioa eta elektrolisi parametroak aldatuz doitu daiteke [58].

Erredukzio elektrokimikoa kalitate altuko rGO ekoizpenerako metodo erraza, azkarra, ekonomikoa izateaz gain, ingurumena errespetatzen du. Azkenaldian, GO erredukziorako hainbat elektrodo aztertu dira, hala nola, disolbatzaile organikoak [59], metal alkalino eta lurralkalino kloruroak [60], propileno karbonatoa eta azetonitriloa [61]. Metodo honek abantaila asko izan arren, zaila litzateke eska handiko produkzioa, izan ere erronka handia da GO kopuru handiak elektrodoetan isurtzea.

- Metodo kimikoa

Grafenoaren antzeko material kantitate handiak lortzeko tekninarik erakargarriena eta erabiliena da GO-aren murrizketa kimikoa. Normalean disoluzio akuoso eta beste GO disoluzio batean egiten da, zeinetatik GO edo GO konposatua substratu batean isurtzen den. Erredukzio kimiko metodoak agente erreduktore kimikoak erabiltzean datza oxigeno

funtzionaltasunak ezabatzeko eta rGO ekoizteko [62]. GO-aren erredukzio kimikoa giro tenperaturan/beroketa moderatuaz gauzatu daiteke tresna sofistikuturik gabe; horrela, grafeno ekoizpenerako eskalagarria den teknika ekonomiko eta erraztat hartzen da [63].

Orain arte, hainbat agente erreduzitzaile erabili dira baina ohikoenak giro tenperaturan funtziona dezaketenak dira. Agente erreduzitzailearen hautaketa egokia egitea erabakigarria da batzuk produktu kimiko arriskutsuak/toxikoak direlako. Beste agente batzuk, ordea, ingurumena errespetatzen dute eta erredukzioaren ostean rGO hutsa ematen dute. Erabili ohi diren hainbat agente erreduzitzaileak hidrazina (N_2H_4), litio aluminio hidruoa ($LiAlH_4$), burdin/aluminio hautsa, azido klorhidrikoa (HCl) azido azetikoarekin ($C_2H_4O_2$), sodio boro hidruoa ($NaBH_4$), hexilamina ($C_6H_{15}N$), amoniakoa (NH_3), alkohola eta beste hainbat dira [64, 65].

Gehien erabilia izan den hidrazinaren toxikotasunaren ondorioz ordezkapen "berdeak" aztertu dira. Hala nola, rGO ekoizteko ura, alkoholak/fenolak, metal azido/baseak, azido organikoak, mikroorganismoak, landare-estraktuak, aminoazidoak, bitaminak, proteinak eta hormonak (melatonina eta dopamina) erabili dira [66-68]. Erredukzio prozesu tipiko batean erreduzitzaile eta GO disoluzio dispertsatuaren arteko erreakzioa ematen da, zeina kontrolatutako tenperatura batean mantentzen den behar den denbora-tarterako erredukzio eraginkorra lortzeko.

Zenbait kasutan, agente berde bat ez da nahikoa GO erabat erreduzitzeko; agente gehigarri bat behar da erredukzioan laguntzeko edo agente egonkortzaile bat agregazioa saihesteko. Hau honela, eskala handiko rGO ekoizpenerako agente berdeen erabilera ikerketa fasean dago oraindik.

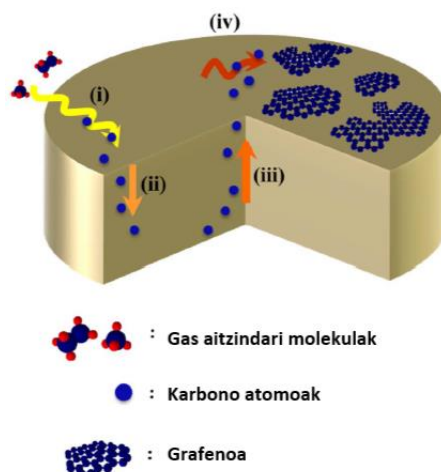
1.2.2 Bottom-up metodoak

Bottom-up metodoa aitzindari molekularren eraikuntza-blokeetatik abiatuz grafenoa ekoiztean datza. Horretarako, lurrun-deposizio kimiko (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) edo hazkunde epitaxial metodoak erabiltzen dira besteak beste.

1.2.2.1 Lurrun-deposizio kimikoa

Grafenoaren lurrun-deposizio kimikoa (CVD) substratu metaliko desberdinekin lor daiteke eta geruza-meheko teknologiekin bateragarria da. Metodo hau eskalagarria denez, grafenoaren erauzketa industrialaren beharra asetzen du.

CVD metodoan azetilenoa (C_2H_2) edo metanoa (CH_4) bezalako aitzindari gaseoso bat berotutako gainazal metaliko batean isurtzen da (Irudia 1-19) [69]. Bertan, isuritako hidrokarburoaren egitura apurtzen da karbono formak sortuz. Jarraian, eratutako karbono formak metalean metatu edo disolbatzen dira. Erreakzioaz eratutako karbono eta hidrogeno erabil gabeak erreakzio-ganberatik kanpo ponpatzen dira.



Irudia 1-19. Grafenoaren CVD erazketa prozesua [69]-tik eratorria

Erazketa prozesu honetan hainbat parametro doitu daitezke. Parametrorik garrantzitsuena substratu gisa erabiltzen den metala da, izan ere metal batzuek ondo grafitizatutako geruzak osatzeko gaitasuna dute. Horrez gain, hidrokarburoen egitura hausketa katalizatu dezakete hazkunde-tenperatura jaitsiz.

Gaur egun, nikela eta kobrea dira prozesu honetarako metalik egokienak. Izan ere, metal hauek karbonoarekin duten elkarrekintzaren indarra moderatua da eta egitura sareak grafitoarekin bat egiten du. Deposizio kopurua eta egitura karbono atomoen difusioaren, substratuaren morfologiaren eta prozesuaren termodinamikaren arabera da. Adibidez, nikelak karbono nanohodiak ematen ditu nanopartikula forman dagoenean eta, aldiz, grafenoa ematen du film mehe gisa erabiltzen denean.

1.2.2.1.1 Nikelean hazia

Silizio substratuetan termikoki-hazitako silizio dioxido (SiO_2) filmean (300 nm) nikel (Ni) filmak (200 nm) prestatzen dira. Substratu hauek hodi-labe batean (Irudia 1-20) berotzen dira tenperatura altuetan (950 edo 1000 °C). Hidrogeno eta argon nahasketaz (1:1) bost minutuz erreduzitu ondoren, argon fluxua moztzen da eta azetilenoa (C_2H_2) txertatzen da. Jarraian, nitrogeno fluxuaz substratuak hozten dira.



Irudia 1-20. Laborategiko hodi-labea [70]-etik eratorria

Geruzan sortzen diren karbono-filmaren lodiera gas aitzindariaren esposizio-denbora eta prozesuko beste ezaugarri batzuk aldatuz kontrola daiteke. Frogatu da nikellean tenperatura altuetan disolbatutako karbonoa gainazaletik bereizten dela hau hoztean, grafenoa lortuz [71].

Mekanismo hau zehatzagoak izateko bi prozesuen konbinazioan datza: karbonoaren bereizketa substratutik eta gasaren alderantzizko sublimazioa. Nikelaren izaera katalitikoa dela eta hazkuntza grafitikorako lagungarria da.

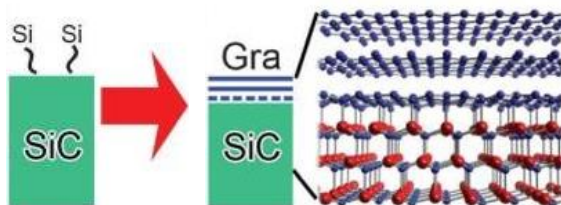
1.2.2.1.2 Kobrean hazia

Kobreaz (Cu) ematen den lurrun-deposizio kimikoan, nikelarekin alderatuz, hazkundera soilik gainazalean ematen da, izan ere, karbonoak disolbagarritasun baxua du kobrean. Izan ere, ikerketa mikroskopikoak Cu gainazaleko grafeno uharteen alboko hazkundera adierazi du [72]. Rasool eta kolaboratzaileek [73] frogatu bezala, kobrean grafeno estaldura uniforme ematen da edozein kristal orientazio, geruzen arteko koska-izkina eta abar dela ere. Hau kobreak gas aitzindarietako duen akzio katalitiko ahulen ondorio da eta beraz, hazkundera grafitikoa ez da nahitaez kobre gainazaleko kosketan hasi edo gelditzen.

Aipatutako ikerketan purutasun handiko kobrezko xafalak erabili ziren kuartzozko hodi-labe batean. Xafalak labean sartu eta 1000 °C-ra berotu ziren hidrogeno-fluxu bat aplikatuz. Temperatura horretan 15 min itxaron ondoren, metanoa (CH₄) sartu zen labean. Metano-fluxua itxi egin zen 20 minuturen buruan eta labea aire konprimatuarekin hoztu zen laginen gaineko hidrogeno-fluxua mantenduz. Batez ere geruza bakarreko grafenoa atera zen labetik giro-tenperaturan. Hala ere, geruza bikoitzeko eta hirukoitzeko grafenoa aurkitu zela kobrezko xafletako adabaki isolatu batzuetan.

1.2.2.2 **Hazkundera epitaxiala**

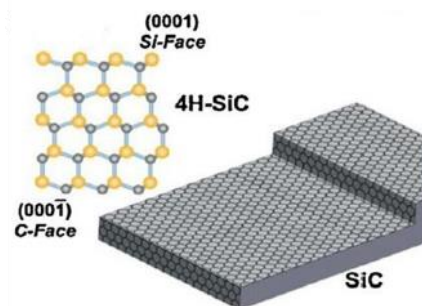
Grafenoa substratu hexagonal baten (silizio karburoa, SiC) deskonposizio termikoaren (1200-1600 °C) bidez ekoiztu daiteke [74]. Temperatura altuko tratamenduak silizioaren sublimazioa eragiten du (Si fusio-puntua=1100 °C) eta gehiegizko karbono atomoak batuz grafenoaren hazkuntza eragiten duen sare hibridatu bat eratzen du (Irudia 1-21). Prozedura hau grafenoaren SiC hazkundera epitaxial izenpean ezagutzen da. Hala ere, metodo honen bidez ekoizten den grafenoa ez da homogeneoa [75].



Irudia 1-21. Grafenoaren SiC hazkundera epitaxial prozesua [76]-tik eratorria

2013. urtean silizio karburoaren eta politetrafluoroetilenoaren (PTFE) arteko erreakzio exotermiko berri bat ezagutu zen [77]. Hala ere, ingurumen kezka sortu zen sintesian tetrafluoroetilenoa (C₂F₄) askatzen zelako, nahiz eta kalitate handiko grafenoa eta funtzionamendu sinplea izan.

Gaur egungo erauzketa baldintzetan oinarrituta, grafenoaren hazkundera epitaxiala garestia da energia intentsiboko prozesuagatik eta SiC substratu komertzialen tamaina mugatuagatik [78]. Horrez gain, hazkundera epitaxialak aurpegi polar desberdinak sor ditzake, hala nola Si aurpegia edo C aurpegia (Irudia 1-22), grafeno produktuaren kalitatea jaitziz. Kasu honetan, Si aurpegiko grafenoaren eraketa hobesten da grafenoaren hazkuntza homogeneoa bermatzen baitu [76]. Metodo hau erabiliz, tenperaturaren araberakoa den grafenoaren geruza kopurua modula daiteke. Erauzketa metodo hau oraindik berrikuspen fasean dago, izan ere, grafenoaren eta substratuaren arteko hazkuntza-mekanismo eta elkarrekintzari buruzko datuak urriak dira.



Irudia 1-22. Silizio karburoko C eta Si aurpegi polarrek [79]-tik eratorria

2. GRAFENOAREN APLIKAZIOA ENERGIA BERRIZTAGARRIETAN: EGUZKI ENERGIA FOTOVOLTAIKOA

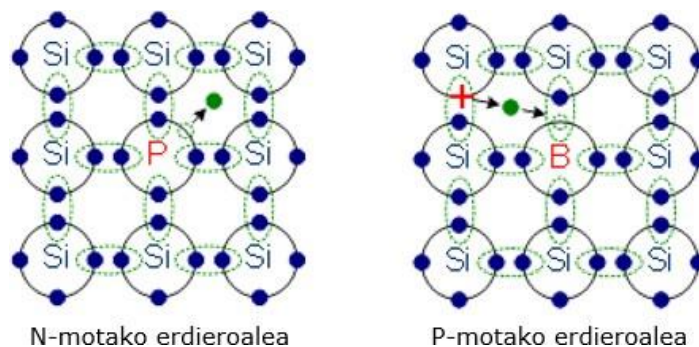
2.1 EGUZKI ENERGIA FOTOVOLTAIKOA

Eguzkian hidrogeno atomoen arteko fusioaren bidez energia sortzen da, eta energia horren proportzio txiki bat lurreko azalera iristen da erradiazio itxuran. Sistema fotovoltaikoek, eguzki-energia energia elektriko bihurtzen dute efektu fotovoltaikoaren bidez.

2.1.1 Zelula fotovoltaikoa eta efektu fotovoltaikoa

Efektu fotovoltaikoa ahalbidetzen duen gailu elektronikoari zelula fotovoltaikoa deritza. Zelula fotovoltaikoak, funtsean, modu ezberdinean dopatutako bi erdieroalez osatzen dira: n-motako erdieroalea (anodoa) eta p-motako erdieroalea (katodoa). Berezko erdieroaleak ezin dira erabili elektrizitatea sortzeko, izan ere, hauek aurkitzen diren elektroiak ausaz mugitzen dira, inongo intentsitaterik sortu gabe.

Hau honela, gaur egungo erdieroale intrintseko erabilienak silizioa (Si) eta germanioa (Ge) dira. Silizio zein germanioak lau balentzia-elektroi dituzte kanpoko azalean eta beraz, lau lotura kobalente. Bestalde, dopatzaile elementu ohikoenak fosforoa (P) eta boroa (B) dira, bost eta hiru balentzia-elektroekin hurrenez hurren. Fosforoarekin n-motako erdieroalea sortzen da, elektroia aske bat izanik fosforo atomo bakoitzeko (Irudia 2-1). Boroarekin, aldiz, p-motako erdieroalea sortzen da, hutsune bat izanik boro atomo bakoitzeko.



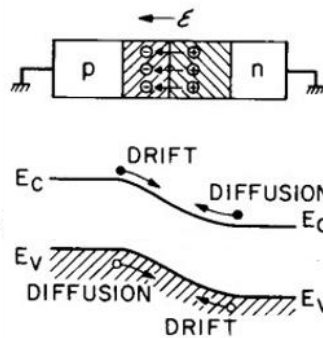
Irudia 2-1. N-motako eta p-motako silizio erdieroaleen egitura

Aurreko adibideak orokortasunera ekarriz, anodoen kanpoko geruzan atomoek elektroia gehigarri bat izango dute. Elektroia hau aske mugitu daiteke kristalean eta beraz, karga elektrikoa garraia dezake. Katodoan, aldiz, atomoek hutsune bat izango dute. Ondoko atomoetako elektroiek hutsune hau bete dezakete, hutsune berria beste leku batean sortuz. Hau honela, bi erdieroaleak elkartzen baditugu elektroiak anodotik katodora joango dira hutsuneak betetz oreka batera heldu arte.

Bat-egite honetan, karga-eramaile (elektroi eta hutsune) gutxirekin osatutako gunea sortzen da. Gunea honi karga espazialeko gunea deritza (Irudia 2-2). Katodo eta anodo geruzak elkartzerakoan elektroien difusioa ematen da eta elkargunean kontrako eremu elektrikoa sortzen da. Eremu elektrikoaren balio nahiko handira heltzerakoan difusioa gelditu egingo da.

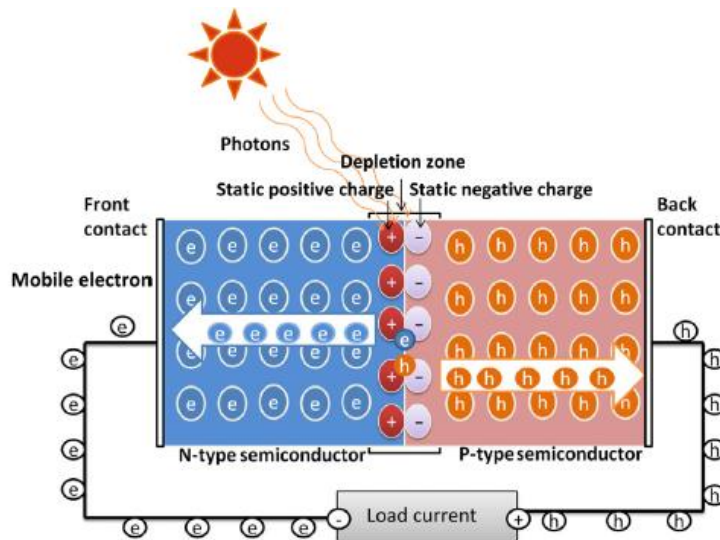
Elektroi bakoitzak 2-2 irudian adierazitako bi energia maila izan ditzake:

1. Balentzia-banda (E_v). Energia gutxiko egoera da, elektroia lotura kobalenteen bidez loturik dago.
2. Eroale-banda (E_c). Energia handiko egoeran elektroia aske dago. Egoera honetara heltzeko jasotako energia, fotoiak emana, elektroiak duen lotura apurtzeko haina izan behar da. Elektroia aske geratzeko behar den energia minimoari debekatutako-banda ($E_g = E_c - E_v$) deritzo. Silizioaren kasuan: $E_g(\text{Si}) = 1,14 \text{ eV}$. Balio hau temperaturaren menpekoa da.



Irudia 2-2. Eremu elektrikoa karga espazialeko gunean eta energia-banden diagrama

Zelula fotovoltaikoa eguzkiari begira jarri ezker, heltzen diren fotoiek lotura kobalenteak apurtzen dituzte elektroia askeak sortuz. Juntura-gunean ematen den eremu elektrikoari esker, elektroiak n-erdieroalerantz joango dira eta hutsuneak p-erdieroalerantz (Irudia 2-3). Egoera honetan zelularen muturretan sortzen den tentsioari zirkuitu irekiko tentsioa deritzo (V_{oc}). Zirkuitu elektrikoa itxita badago, ordea korronea izango dugu.



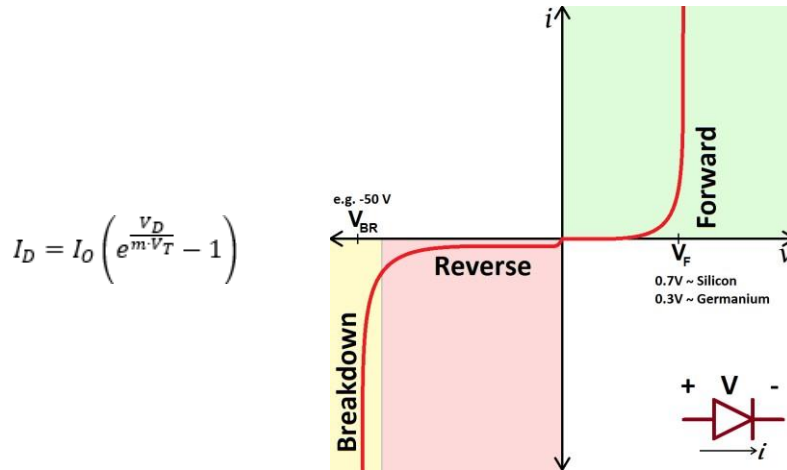
Irudia 2-3. Elektroien eta hutsuneen mugimendua zelula fotovoltaikoan [80]-tik eratorria

Hala ere, elektroia batzuk ez dira kontaktuetara heltzen bidean hutsune bat betetzen dutelako. Honi birkonbinazioa deritzo eta saihestu beharreko efektua da. Elektroia aske batek birkonbinatu baino lehen egiten duen batezbesteko distantziari difusio-luzera deritzo. Difusio-luzera materialaren menpekoa da.

Eguzki paneletan galerak aurrealdeko kontaktuek eragindako birkonbinatze, islapen eta itzalpeen ondorioz suertatzen dira. Horrez gain, uhin-luzera handi eta txikiko erradiazio multzo handi bat ezin da erabili. Ez erabilitako energia zati handi bat bero eran disipatzen da.

2.1.2 Parametro fotovoltaiakoak

Eguzki-zelulak n eta p motako guneak dituzenez, diodo handi bat bezalakoa da. Bai diodoak eta baita eguzki-zelulek ere antzeko ezaugarriak dituzte. Diodoaren intentsitate ekuazioa eta honen I-V diagrama ondorengo 2-4 irudian azaltzen dira:

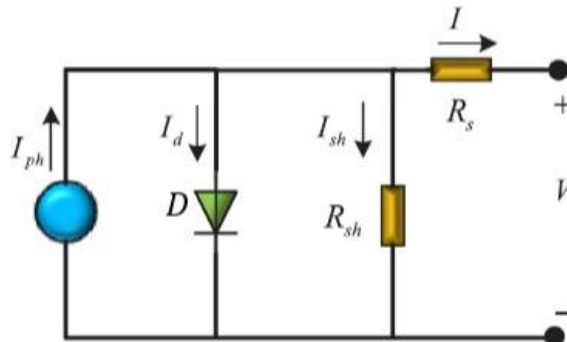


Irudia 2-4. Diodo baten I-V erlazioa

Non:

- $I_0 \equiv$ Alderantzizko asetasun korronea [A]
- $V_D \equiv$ Diodoaren tentsioa [V]
- $m \equiv$ Diodo-faktorea [-], bere balioa 1 eta 2-ren artekoa da
- $V_T = K \cdot T \equiv$ Tenperatura-tentsioa [V]
- $K = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K} \equiv$ Boltzmanen konstantea [-]
- $T \equiv$ Tenperatura [K]

Zelula baten parametro fotovoltaiakoak azaltzeko diodo bakarreko zirkuitu-baliokideaz baliatzen da (Irudia 2-5) [81]. Diodo bakarreko zirkuitu-baliokidea fotokorroneaz (I_{ph}), diodoaz (D), serieko erresistentziak (R_s) eta paraleloko erresistentziak (R_{sh}) dago osatua.



Irudia 2-5. Zelula fotovoltaiako baten diodo bakarreko zirkuitu-baliokidea [81]-etik eratorria

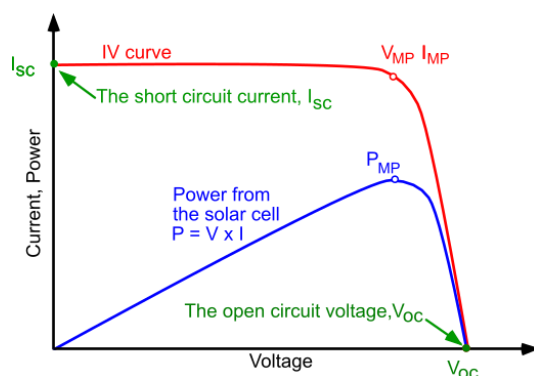
Zirkuitutik ondorengo tentsio eta intentsitate ekuazioak ondorioztatzen dira:

$$V_D = V + R_S \cdot I$$

$$I = I_{ph} - I_D - I_{sh} = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{V_D}{m \cdot V_T}} - 1 \right) - \frac{V_D}{R_{sh}}$$

$$I = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{V + R_S \cdot I}{m \cdot V_T}} - 1 \right) - \frac{V + R_S \cdot I}{R_{sh}}$$

Azken ekuazioa I-V diagramara eramanik, 2-6 Irudian erakusten diren zelula fotovoltaikoaren I-V eta P diagramak lortzen dira.



Irudia 2-6. Zelula fotovoltaikoaren I-V eta P diagramak

Zelula fotovoltaikoaren azterketa egiterakoan grafikoko hiru puntu desberdinei erreparatu zaie: zirkuitu laburreko puntua, potentzia maximoko (P_{MP}) puntu eta zirkuitu irekiko puntu. Errealitatean zaila da zuzenean potentzia maximoko tentsioa (V_{MP}) edo korronea (I_{MP}) neurtzea eta beraz, zirkuitu laburreko intentsitatea (I_{sc}) eta zirkuitu irekiko tentsioa (V_{oc}) neurtuz kalkulatu da zelularen konbertsio errendimendua (PCE).

$$PCE = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{A \cdot E} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{A \cdot E} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{E}$$

Non

- $A \equiv$ Zelularen azalera [m^2]
- $E \equiv$ Eguzki irradiantzia [W/m^2]
- $J_{sc} \equiv$ Zirkuitu laburreko intentsitate dentsitatea [A/m^2]
- $FF \equiv$ Fill factor [-]

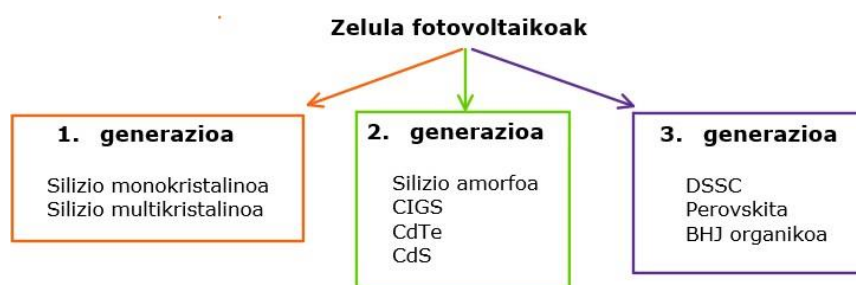
Eguzki irradiantzia eguzkitik jasotzen den potentzia dentsitatea da, neurketa-baldintza estandarretan (*Standard Test Conditions, STC*) $1000 W \cdot m^{-2}$ balioa du. Bestalde, fill factor-ak zelularen kalitatea adierazten du eta lortutako potentzia maximoaren eta potentzia teoriko maximoaren arteko erlazioa bezala definitzen da. Bere balioa serieko zein paraleloko erresistentzien eta zelulako galeren arabera da. Paraleloko erresistentzia handiagotuz eta serieko erresistentzia txikituz fill factor-a handitzen da [82]. Orokorrean fill factor balioa % 50 eta % 82 artean aurkitzen da.

2.2 GRAFENOAN OINARRITUTAKO ZELULA FOTOVOLTAIKOAK

Sistema fotovoltaikoetan txertatzeko asmoz, grafenoa eta bere eratorrien ikerketa zabala aurrera eramaten ari da hauen gardentasun optiko handia, eroankortasun elektriko altua eta erresistentzia mekaniko handia direla eta. Propietate hauek pisu desberdina izango dute grafenoaren funtzioaren arabera.

Zelula fotovoltaikoen sailkapena egiterakoan, erabilitako materialari erreparatzen zaio. Hau honela, hiru talde ezberdintzen dira:

1. Lehenengo generazioko eguzki zelulak. Merkatuan eskuragarri dauden zelula ohikoenak dira. Talde honetan silizio monokristalinoa eta multikristalinoa aurkitzen dira.
2. Bigarren generazioko eguzki zelulak. Siliziozko eguzki zelulen material kantitate handien eta kostu altuen ondorioz geruza-meheko zelulak egin dira. Hauek, nanometro gutxi batzuko lodiera dute.
3. Hirugarren generazioko eguzki zelulak. Orokorrean geruza anitzeko (*tandem*)zelulak dira. Talde honetan koloratzailez sensibilizatutako eguzki zelulak, perovskita zelulak, zelula fotokimikoak, puntu kuantikoetako zelula, *bulkheterojunction* (BHJ) zelula organikoak eta beste hainbat daude [80].



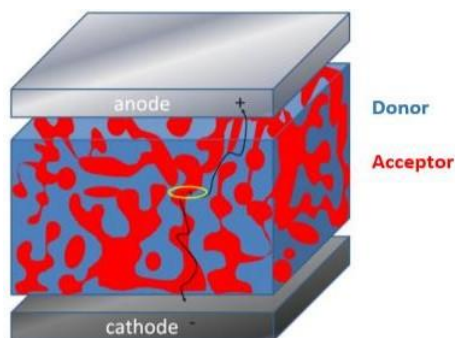
Irudia 2-7. Zelula fotovoltaikoen sailkapena

Lan honetan hirugarren generazioko hiru eguzki zelula aztertuko dira: *bulk heterojunction* (BHJ) eguzki zelula organikoak, perovskita eguzki zelulak eta koloratzailez sensibilizatutako eguzki zelulak (DSSC). Guzti hauek gaur egun suspertze prozesuan daude.

2.2.1 Bulk heterojunction eguzki zelula organikoa

Eguzki zelula organikoen (*Organic Solar Cell*, OSC) berezitasun nagusia hauen konposizioan datza: karbonoan oinarritutako materialez osatzen dira. Hau dela eta, askotan plastikozko zelula edo polimerozko zelula bezala ezagutzen dira. Gailu fotovoltaikohauak iraunkorrak, malguak eta kasu batzuetan gardenak izaten dira. Zelula organikoak funtzio konkretu bat betetzen duten geruza desberdinez osatzen dira: anodoa eta katodoa, geruza aktiboa eta *buffer* geruzak.

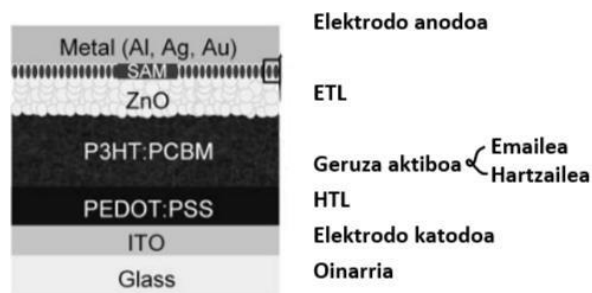
Geruza aktiboa polimero erdieroalea da, zeinak fotoiak xurgatzeko funtzioa duen. Bertan, fotoiek emandako energiari esker, elektroi askeak lortzen dira. *Bulk heterojunction* (BHJ) zeluletan geruza aktiboa elektroi emale (*donor*) eta hartzaile (*acceptor*) arteko konposatu bi-jarraia da (Irudia 2-8) [83]. Elektroi-hutsune lotura apurtzean elektroiak hartzailerara joango dira eta hutsuneak, aldiz, emailerara, karga bereizketa emanik. BHJ-ren morfologiak elektrodoetarako bide jarraitua sortzen du karga era eraginkorrean biltzeko [84].



Irudia 2-8. BHJ zelula: geruza aktiboko emale-hartzaile konposatua [83]-tik eratorria

Aldiz, elektrodoen eta geruza aktiboaren arteko kontaktu zuzenak korrante-ihesaren bidez birkonbinazioa eragiten du. Korrante-ihesaren minimizaziorako geruza aktiboaren/elektrodoen interfazean geruza funtzionalak behar dira. Geruza gehigarri hauek, *buffer* geruza izenpean ere ezagunak, oso selektiboak dira karga mota zehatz bat (elektroia edo hutsunea) pasatzen uzteko eta bestea (hutsunea edo elektroia) blokeatzeko. Bi *buffer* geruza izango ditugu beraz: hutsune-garraiatazaille geruza (HTL) eta elektroigarraiatazaille geruza (ETL).

Laburbilduz, zelula mota hauek orokorrean elektrodo anodo eta katodoez, elektroigarraiatazaille geruzaz, geruza aktiboaz eta hutsune-garraiatazaille geruzaz osatzen dira (Irudia 2-9) [85]. Aldi berean, geruza aktiboa karga-emaleaz eta karga-hartzaileaz osatua dago.

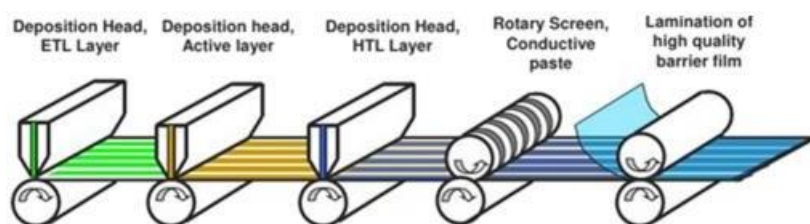


Irudia 2-9. BHJ zelula baten geruza desberdinak [85]-etik eratorria

2.2.1.1 Grafenoa elektrodotzat

Zelula fotovoltaiko organikoetako elektrodoak bereziki gardenak eta eroaleak izan behar dira. Ezaugarri hauek betetzeko ITO (indioz dopatutako eztañu oxidoa) eta fluorraz dopatutako eztañu oxidoa (FTO) dira gehien erabilitako elektrodoak. Eragozpen batzuk daude, ordea, ITO-ren kasuan: pH baxuei sentikorra da, indioaren urritasuna dela eta kostu handiko prestakuntza du, oinarri malguetan erraz pitzatzen da eta abar. Arazo hauengatik eguzki zelulen industrian gardentasun onargarriko, eroankortasun altuko eta egonkortasun kimikoa duen elektrodo malgua bilatzen da ordezkatuz [69].

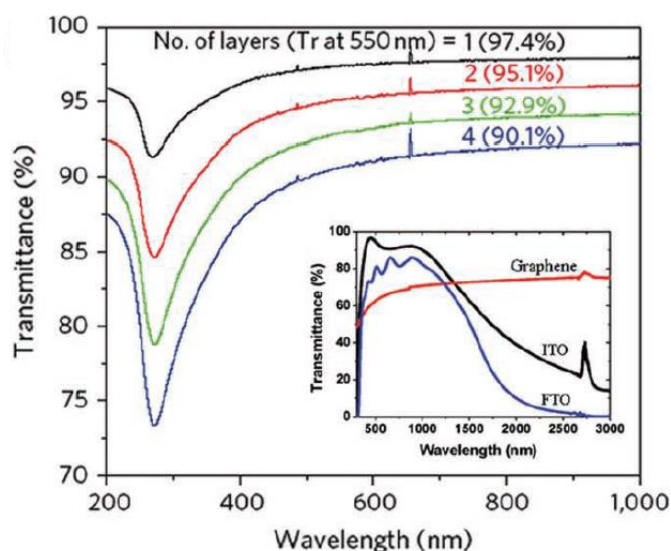
Azken aldian ikerketa asko aurrera eraman dira grafenoazko materialak eguzki zelula organikoetan txertatzeko. Zelula malguetan grafenoazko anodo eta katodoekin % 6,1 eta % 7,1-eko energia konbertsio errendimenduak lortu dira hurrenez hurren [86]. Aplikazio honetan kostu eraginkorreko eta eskala handiko *roll-to-roll* (R2R) prozesuaz (Irudia 2-10) panel organikoak fabrikatu litezke, substratuari ondorengo geruza guztiak aplikatuz. Honek grafenoa ITO ordezkatzeko material esperantzagarria bihurtzen duelarik [87].



Irudia 2-10. Roll-to-roll prozesua [88]-tik eratorria

Grafenoaren erauzketari erreparatuz CVD metodoaz neurri handiko (<30 hazbete) grafeno xaflak lortzen dira, eroankortasun handiarekin eta geruza kopurua kontrolatzeko ahalmenarekin. Honen ondorioz, beste erauzketa metodoekin baino eraginkortasun handiagoa izatera eramaten du. Bestalde, grafenoazko film-etan transmitantzia dago gakoa. Li eta kolaboratzaileek [24], CVD grafenoan oinarrituz zelula organiko malguak fabrikatu zituzten. Lau geruzako grafenoa goi elektrodo gardentzat erabiliz % 90-eko transmitantzia lortu zuten, ITO-rekin lehiakorra dena. Grafenoak eragindako airearen barreiatze geldoari esker material organikoaren degradazioa moteldu zen, errendimenduaren sekulako egonkortasuna lortuz.

Jakinarazi da geruza bat baino gehiagoko grafenoa abantailatsua dela geruza bakarreko grafenoaren aldean, eroankortasun handiagoa eta airearen difusio txikiagoa duelako. Efoliazio likidoaz eraturako geruza bakarreko, bikoitzeko eta hirukoitzeko grafenoak ~150, 20 eta 8 kΩ-eko erresistentzia eta % 93, % 88 eta % 83-ko transmitantzia (1000 nmko uhin-luzeran) kontserbatzen du, hurrenez hurren [89]. Bestalde, CVD metodoaz eraturako geruza bakarreko, bikoitzeko eta hirukoitzeko grafenoak % 97,4, %95,1 eta % 92,9-ko transmitantzia (550 nm-ko uhin-luzeran) du hurrenez hurren (Irudia 2-11) [90]. Beraz, elektrodo eroale gardenetan beharrezkoa da gardentasunaren eta eroankortasunaren arteko balantza optimoa lortzea.



Irudia 2-11. Geruza desberdinetako CVD grafenoaren transmitantzia uhin-luzeran zehar [90]-etik eratorria

Aurretik aipatu den bezala CVD grafenoak eraginkortasun hobea du GO eratorriak eta kimikoki esfoliatutako grafenoak baino, kalitate eta eroankortasun hobea duelako. Alabaina, CVD metodoak erreproduzio, masa produkzio eta sintesi osteko tratamendu zailtasunak ditu. Aitzitik, rGO-tik eratorritako grafenoak erraztasunez sor ditzake koloide akuoso egonkorak eta eskala handiko ekoizpenerako aukera egokia da [91].

2.2.1.2 Grafenoa geruza aktiboan

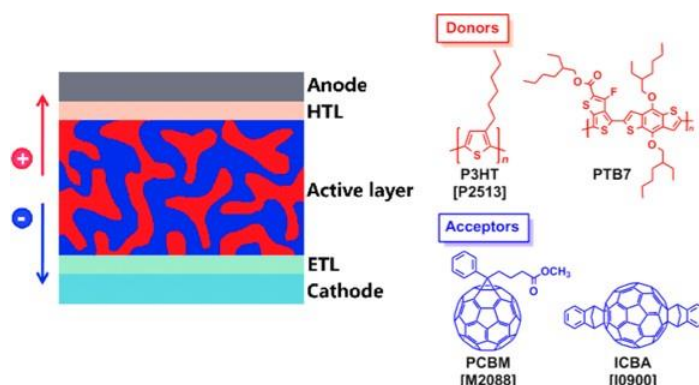
Aipatu bezala, geruza aktiboan elektroihutsune lotura apurtzen da fotoien energiaz baliatuz. BHJ zeluletan karga-hartzaile eta karga-emaile geruzak homogeneousoki nahastuak dira beraien arteko distantzia txikia izan dadin geruza osoan zehar, kitzitoen disoziazioa erraztuz. Gertaera hau konkretuki karga-emailean ematen da (Irudia 2-12) eta beraz, eroankortasun elektriko altua izan behar du. Bestalde, argiaren xurgapenerako eta elektroiak erraz askatzeko karga-emailearen debekatutako-banda (Eg) 1,5 eV bezain baxua izan behar da [92]. Bestalde, karga erauzketa eraginkorra bermatzeko zelularen banda-egitura sistematikoki lerrotatu behar da. Horrez gain, elektroien birkonbinazioa eta aurkako noranzkoan joatea ekidin dadin emailearen eta hartzailearen eroale-bandaren (Ec) balio baxuenen (LUMO) arteko energia-aldea 0,3-0,5 eV ingurukoa izan behar da [93].



Irudia 2-12. Geruza aktiboko materialen energia-banda diagrama [92]-tik eratorria

Fulerenoa, grafenoaren deribatu garrantzitsu bat, karga-hartzaile material arrakastatsuen da zelula organikoetan. Zehazki, fulerenotik eratorritako PCBM-a (fenil-C61-azido butiriko metil ester) da gaur egun erabiliena. Hala ere, PCBM-aren energia bandak doitzeko zailtasuna dela eta, gailu hauen eraginkortasuna hobetzea mugatua dago [94]. Grafenoak karga mugikortasun handiagoa izanik, egokiagoa da doikuntza kimikorako eta energia banda doitzeko. Bere 2D egiturak karga-emailearekin interfaze eraginkorra eskaintzen du karga-transferentzia azkarragoa egiteko [95]. Propietate hauek grafenoa PCBM ordezkatzeko hautagai alternatibo gisa izendatzen dute.

Lehenengo aldiz grafenoa karga-hartzaile materialtzat erabili zen zelula organiko batean P3HT eta P3OT (3-oktiltiofeno) polimero emaileekin batera [96]. Geruza aktiboan gehien erabiltzen diren materialak 2-13 irudian adierazten dira.



Irudia 2-13. BHJ zeluletako karga-emaile/hartzaile materialak

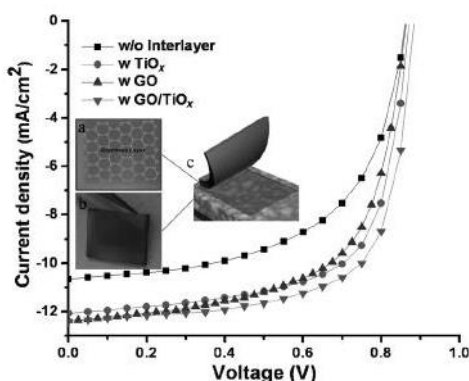
Gailu fotovoltaikoetan, korrante fotoelektrikoa mugatua da foto-induzitutako elektroihutsune loturen (kitzitoia) sorrera eta birkonbinazioa dela eta. Beraz, fotoiakorrante bihurtzeko tasa handiagoa izan dadin, emaile/hartzaile faseen dispersio nanometrikoa ezinbestekoa da [97].

Hala ere, elektroi-hartzaile gisa grafenozko materialak dituzten gailuek ezaugarri fotovoltaiko eskasagoak dituzte fullereno deribatuen aldean. Ondorioz, grafeno deribatuen diseinu eta azterketa zaindua beharko litzateke PCBM-aren ordezkapen onargarria izan dadin.

2.2.1.3 Grafenoa elektroi-garraiatazailer geruzatzat (ETL)

Elektroi-garraiatazailer geruzaren funtzioa elektrodo katodikoaren errendimendua handitzea da, karga negatibo bilketan lagunduz eta hutsuneak blokeatuz. Adibide batzuk ematearren, ETL moduan n motako erdieeroaleak (TiO_2 , TiO_x , ZnO) [85], n motako erdieeroale organikoak (2,9 dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, BCP) [98] eta elektrolito polimeriko konjugatuak erabiltzen dira [99].

Wang eta kolaboratzaileek [100] CVD grafenoa GO-ra oxidatu eta zuzenenean ETL moduan txertatu zuten ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC71BM/GO/Al gailuan. Fabrikatutako GO gailuak % 6,72-ko PCE-a erakutsi zuen $J_{sc}=12,36 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ eta $FF=\% 63$ ezaugarri hobetuekin GO gabeko gailuarekin alderatuz ($PCE=\% 5,35$, $J_{sc}=10,66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $FF=\% 58$) (Irudia 2-14). Beste saiakera batean, ETL gisa GO/ TiO_x erabiliaz gailuak % 7,5-eko PCE-alortu zuen. Errendimenduaren igoera hau karga garraio hobekuntza eta eremu optikoaren zabalkuntzaren ondorio izan zen.



Irudia 2-14. J-V ezaugarri diagrama [100]-etik eratorria

Horrez gain, denbora luze baten ostean GO geruza zuen gailuak % 3-ko PCE jaitsiera erakutsi zuen. Hau emaitza ona da, GO geruza gabe % 56 jaitzi zela kontuan hartuta. Gailua airearekin kontaktuan dagoenean GO materialak oxigenoa sartzea, eta beraz degradazioa, egozten du.

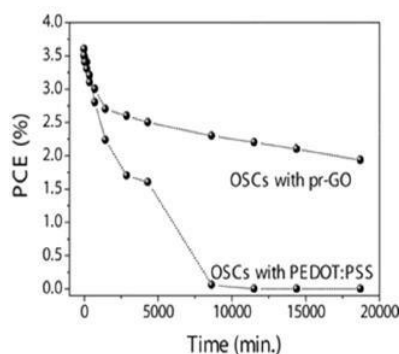
2.2.1.4 Grafenoa hutsune-garraiatazailer geruzan (HTL)

Hutsune-garraiatazailer geruzaren (HTL) helburua elektrodo anodoaren eraginkortasuna hobetzean datza, karga positiboak (hutsuneak) garraiatuz. Elektroia blokeatzeko eta geruza aktiboko polimero emalearekin kontaktu ohmiko egiteko debekatutako-banda (E_g) zabala behar du. P motako metal oxido (MoO_3 , V_2O_5 , NiO , Cu_2O) ugariz gain PEDOT:PSS (sodio poliestireno sulfonatuz dopatutako poli(3,4-etilenodioxitiofenoa)) da normalean erabiltzen den HTL-a. Hala eta guztiz, PEDOT:PSS-aren azidotasanak ITO elektrodoaren korrosioa eragin dezake eta PSS-aren izaera higroskopikoak errazten duen ur xurgapenak gailuaren degradazioa ahalbidetzen du. Horregatik, PEDOT:PSS beste material batengatik ordezkatzuz eraginkortasuna handitu liteke.

Hutsune-garraiatazailer geruzaren erresistentzia altua dela eta, erronka handia da konbertsio efizientzia altuak mantentzea materiala aldatu ezker. Hau kontuan hartuta, GO eta bere eratorriak gaitasun altua erakutsi dute elektroioak blokeatzeko eta HTL material kualifikatutzat hartu dira [69].

Esaterako, Yun eta kolaboratzaileek [101] GO, rGO (grafeno oxido erreduzitua) eta pr-GO (grafeno oxidoa p-TosNHNH₂ konposatuaz erreduzitua) elektroioak blokeatzeko geruza bezala erabili ditu ITO/HTL/P3HT:PCBM/Ca/Al zelulan. Gailuaren eraginkortasuna pr-GO erabiliaz esanguratsua da, PEDOT:PSS zelulekin lehiatzeko aukerak dituelarik. ITO zelularen konbertsio eraginkortasuna PCE=% 0,72 izatetik PCE=% 3,7 izatera pasa zen hutsune-garraiatazailer pr-GO txertatzean. Emaitzak benetan alderagarriak dira PEDOT:PSS zelulekin, PCE=% 3,6.

Horrez gain, denbora pasa ahala aire esposizioaren ondorioz errendimendu fotovoltaikoa murrizten doa (Irudia 2-15). Kapsulatu gabe, PEDOT:PSS gailuen PCEa ~% 0 izatera jaitsi zen 8640 minuturen ondoren. Aldiz, pr-GO-an oinarritutako zeluletan errendimendu altua erakutsi zen, hasierako PCEaren ~% 54 izanik 18720 minutu igaro ondoren. Honek aditzera ematen du GO-ak gaur egun erabiltzen den PEDOT:PSS-ak eragiten duen ITO elektrodoaren korrosio arazoa ezabatzen duela.



Irudia 2-15. Zelularen narriadura denboran zehar [101]-etik eratorria

Beste kasu batean, CVD GO hutsune-garraiatazailer bezala erabili zen ITO/GO/P3HT:PCBM/Al gailuan [102]. Ikusi zen GO geruza loditzen joan ahala zelula organikoaren konbertsio eraginkortasunak murrizteko joera zuela. Geruza meheeneko filmak eman zituen emaitzarik onenak serieko erresistentziaren handitzeagatik (Irudia 2-16). Gainera, zelularen errendimendua PEDOT:PSS-rekin alderagarria da, zain ere, GO gailuetan elektroio birkonbinazio denbora handia da.

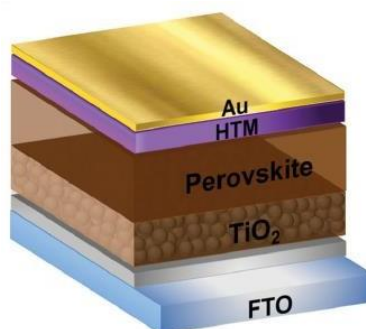
	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	η (%)
ITO only	0.45	9.84	41.5	1.8 ± 0.2
PEDOT:PSS	0.58	11.15	56.9	3.6 ± 0.2
GO (2 nm)	0.57	11.40	54.3	3.5 ± 0.3
GO (4 nm)	0.57	10.22	33.9	2.0 ± 0.2
GO (10 nm)	0.59	7.84	18.8	0.9 ± 0.2

Taula 2-16. Zelulen parametro fotovoltaikoak GO HTL-tzat erabilia [102]-tik eratorria

2.2.2 Perovskita eguzki zelula

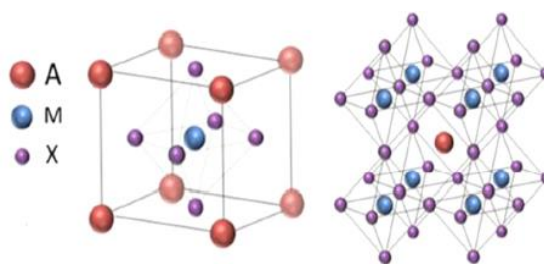
Perovskita eguzki zelulen funtzionamendua zelula organikoenen berdina da, diferentzia bakarra geruza aktiboan dago. Zelula hauetan geruza aktibotzat perovskita izeneko egitura duen edozein konposatu sintetiko erabiltzen da (Irudia 2-17). Zelula hauen egitura

kristalografiko bereizgarriaren ondorioz, fotoiak elektrizitate erabilgarri bihurtzeko oso eraginkorrak dira. Ezaugarri nagusien artean, aipatutako eraginkortasunaz gain, produkzio kostu baxua, malgutasun altua eta arintasuna aurkitzen dira [103].



Irudia 2-17. Perovskita zelula fotovoltaiko baten egitura [104]-etik eratorria

Perovskitak orokorrean AMX_3 egitura du (Irudia 2-18), non A eta M tamaina desberdineko katioiak diren eta X halogenoa den, A bolumen handienekoa izanik. A katioi organikoak dira (normalean CH_3NH^+ , $G_2H_5NH_3^+$) eta M katioiak, aldiz, metal ioi dibalenteak (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}). Bestalde, halogeno erabilienak Cl^- , Br^- eta I^- dira [105].



Irudia 2-18. Perovskita egitura [105]-etik eratorria

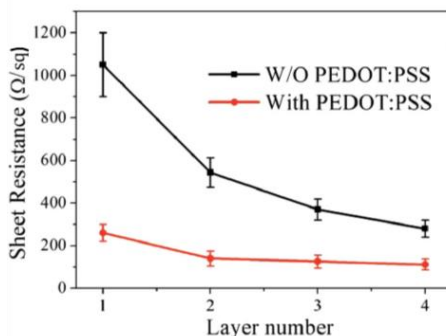
Azpimarratzekoa da perovskita zelulen PCE-a % $16 \pm 0,4$ izatera iritsi dela $16,29 \text{ cm}^2$ -ko modulu batean [106]. Hori dela eta, energia berriztagarrietatik datozen urteetako hautagairik itxaropentsuenetarikotzat jotzen da perovskita zelula fotovoltaikoa. Orain arte, estrategia asko proposatu dira zelula hauek hobetzeko: elektrodoen aldaketa [107], metalekin dopatutako ETL geruza txertatzea [108], gainazal modifikatuko perovskita xafla ezartzea [109], grafenozko materialak sartzea eta abar.

Konkretuki grafenoa eta bere deribatuen integrazioa perovskita zeluletan zabalki frogatua izan da. Konposaketa hauen egonkortasun kimiko eta energia maila egokiei esker perovskita zelulen funtzionamenduan eragin onuragarriak izan dituzte [110].

2.2.2.1 Grafenoa elektrodotzat

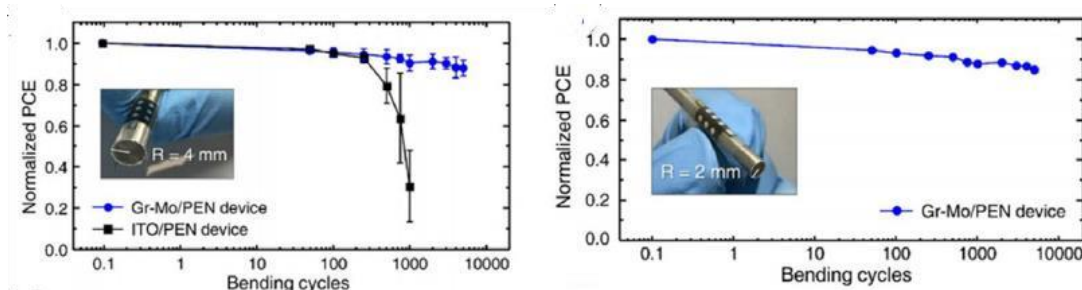
Elektrodoak gardentasun handiko, xafla erresistentzia baxuko eta egonkortasun kimiko sendoko baldintzak bete behar ditu. Orain arte, material eroale gardenen kalitateak, hala nola grafenoa [111], karbono-nanohodiak (CNT) [112], polimero eroaleak [113] eta sare metalikoak [114] asko aztertu dira. Guzti horien artean grafenoa bere eroankortasun altu, gardentasun altu eta gainazal marruskadura baxuengatik etorkizun oparoko hautagaia da. Egun gehien erabiltzen den ITO (indioz dopatutako titanio oxidoa) baino malgutasun, egonkortasun kimiko, material lehengai iturri zabala, kostu baxu eta ezaugarri fotoelektriko hobeak ditu grafenoak.

2015. urtean, perovskita zelula zeharrargia fabrikatu zen geruza anitzeko grafenoa elektrodo garden moduan erabiliz [115]. CVD grafenoaren xafla erresistentzia murriztu egin zen grafeno xafla handitu ahala. Eroankortasuna, aldiz, izugarri hobetu zen PEDOT:PSS geruza fina txertatu ostean 2-19 irudian ikus daitekeen bezala. Grafenozko elektrodoan oinarritutako perovskita zelulak batezbesteko PCE=% 12,02 izatea lortu da.



Irudia 2-19. Xafla erresistentzia geruza kopuruaren arabera [115]-etik eratorria

Bere malgutasun apartagatik Yoon eta kolaboratzaileek [116], geruza bakarreko CVD grafenoan oinarrituta, perovskita zelula malgua sortu zuten. Lortutako zelulak % 16,8-ko PCE maximoa izan zuen. ITO/PEN elektrodo malguekin alderatuz, MoO₃-az dopatutako grafenozko elektrodoek (Gr-Mo/PEN) zelularen egonkortasun mekaniko hobea izatea ahalbidetu zuten. Horrez gain, PCE-aren % 12-ko degradazio onargarria eman zen grafenoan oinarritutako perovskita zelulan 4 mm-ko erradioko 5000 flexio ziklo ondoren (Irudia 2-20). Flexio erradioa 2 mm zenean, grafenoan oinarritutako gailuak hasierako PCE-aren % 85-a mantendu zuen 5000 ziklo ondoren.

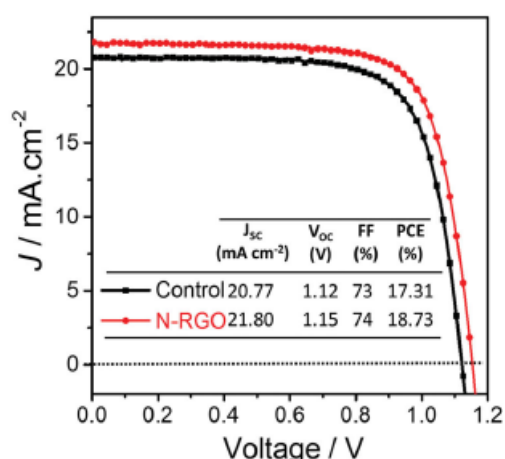


Irudia 2-20. Zelularen errendimendua flexio ziklo kopuruaren funtzioan [116]-etik eratorria

Emitza hauek etorkizun oparoa aurreikusten diote grafenoan oinarritutako elektrodo malguei perovskita zelula tolesgarri eta eramangarrietan.

2.2.2.2 Grafenoa perovskita geruza aktiboan

Frogatua izan da perovskita geruza aktiboan grafeno deribatuen presentziak errendimendua hobetzen duela. 2016ean nitrogenoz dopatutako rGO (N-rGO) sartu zuen perovskita halogenuroan [104]. Sortutako gailuak % 18,7-ko PCE zuen, erreferentziako % 17,3-a baino altuagoa (Irudia 2-21).



Irudia 2-21. Perovskita zelularen J-V diagrama [104]-tik eratorria

Duela gutxi, rGO-zisteina/nanourre (rGO-CysAu) material hibridoia gehitu zen perovskita kristalaren tamaina handitzeko, karga transferentzia hobetzeko eta birkonbinazioa zein xafla inpedantzia murrizteko [117]. Zelularen errendimendu handiena 0,04 mg/mL rGO-CysAu gehituz lortu zen (Taula 2-22): PCE=% 20,59 ; Jsc=23,89 mA·cm⁻² ; Voc=1,09 V ; FF=% 79,4. Bestalde, frogatu zuten rGO-CysAu konposatuak perovskita degradaziotik babestu zezakeela, berezko egonkortasun bikaina erakutsiz.

Devices	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	PCE (%)
Normal	21.69 (20.64±0.64)	1.06 (1.07±0.01)	79.7 (80.3±0.79)	18.32 (17.64±0.37)
0.02 mg/mL	22.08 (21.55±0.37)	1.09 (1.08±0.01)	81.1 (80.1±0.76)	19.52 (18.65±0.43)
0.04 mg/mL	23.89 (23.08±0.53)	1.09 (1.08±0.01)	79.4 (79.1±0.84)	20.59 (19.61±0.48)
0.08 mg/mL	20.11 (19.95±0.28)	1.09 (1.08±0.01)	73.8 (73.1±0.85)	16.22 (15.67±0.30)

Taula 2-22. Zelularen rGO-CysAu kontzentrazio desberdinetarako parametro fotovoltaikoak [117]-tik eratorria

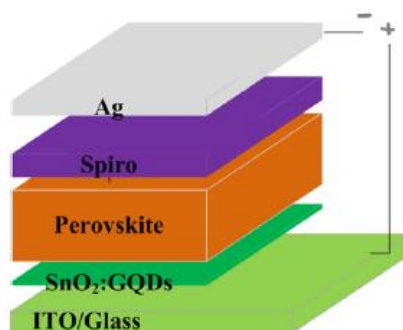
2.2.2.3 Grafenoa elektro-garraiatazailer geruzatzat (ETL)

Grafenoa eta bere deribatuak ETL gisa ere txertatuak izan dira perovskita zeluletan, hauen errendimendu hobetzea frogatu delarik. Esatearren, grafeno/ZnO nano konposatua (G/ZnO NC) ETL gisa ezarri zen perovskita zelula batean [118]. Grafenoaren % 0,75-eko kontzentrazio optimoak gailuaren funtzionamendua hobetzen du jatorriko ZnO zelularekin alderatuz Jsc 15,54 mA·cm⁻² izatetik 19,97 mA·cm⁻²-ra pasaz eta PCE % 7,01 izatetik %10,34 izatera pasaz (Taula 2-23). Nano konposatuko grafeno sareak errendimendu fotovoltaikoa hobetu zuen perovskitaren pelikula meheko gainazalaren kristalinitatea eta morfologia hobetuz.

Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
0.0 wt% G/ZnO	0.792 ± 0.03	15.54 ± 0.98	51.64 ± 1.24	7.01 ± 0.66
0.25 wt% G/ZnO	0.861 ± 0.02	16.34 ± 0.95	52.41 ± 1.08	7.36 ± 0.08
0.50 wt% G/ZnO	0.943 ± 0.05	18.44 ± 1.31	50.81 ± 1.56	8.81 ± 0.17
0.75 wt% G/ZnO	0.926 ± 0.07	19.97 ± 1.08	56.31 ± 1.18	10.34 ± 0.18
1.00 wt% G/ZnO	0.951 ± 0.04	19.24 ± 0.76	51.23 ± 1.36	9.37 ± 0.48

Taula 2-23. Grafenoaren kontzentrazio desberdinetarako zelularen parametro fotovoltaikoak [118]-tik eratorria

Duela gutxi, frogatu zen perovskita eta SnO₂ artean *quantum dot* grafenoa (GQD) txertatzeak (Irudia 2-24) elektroiei erauzketa itxurazko hobekuntza sortu eta birkonbinazio karga ezabatu zezakeela [119]. Perovskita zelulak SnO₂:GQD konposatuak itzaltze fotolumineszentiko (PL) eraginkorragoa du, elektroiei erauzketa ahalmen hobea eta akats dentsitate baxuagoa baieztatuz. GQD-ak elektroiei tunel ikaragarri azkartzat jokatu dezake, perovskitako birkonbinazioa ekiditera eramanez [120].



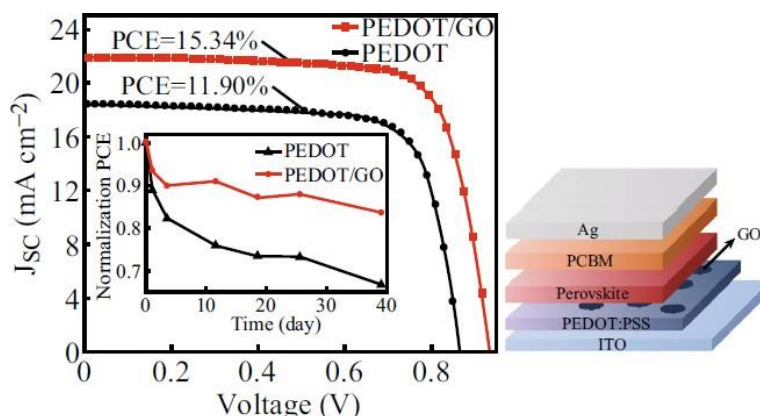
Irudia 2-24. PSC baten egitura SnO₂:GQD ETL izanik [119]-tik eratorria

Horrez gain, SnO₂:GQDs oinarritutako ETL batek egonkortasun hobea erakusten du. Hasierako balioaren % 80 mantentzen du hilabetez ingurugiroko airearekin kontaktuan egon ondoren. Hau perovskita filmaren kalitatea eta perovskita/ETL arteko interfazea hobetzearen ondorio da [121]. Bien bitartean, SnO₂ konposatuak bakarrik egindako ETL-ak PCE-aren hasierako balioaren % 65 mantendu zuen airera esposizio berdina izanik.

2.2.2.4 Grafenoa hutsune-garraiatazailer geruzatzat (HTL)

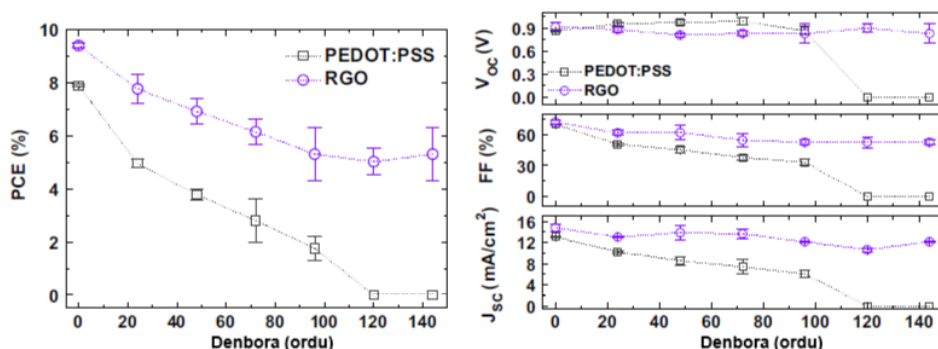
Perovskita zelula fotovoltaikoen egonkortasuna eta funtzionamendua hobetzeko GO eta rGO grafenoaren deribatuak hutsune-garraiatazailer geruzatzat txertatuak izan dira. Ohiko HTL den PEDOT:PSS konposatuak mugak erakutsi ditu egonkortasun eta efizientzian bere izaera higroskopikoaren eta elektroiek blokeatzeko gaitasun eskasaren ondorioz.

Grafeno oxidoz modifikatutako PEDOT:PSS HTL-a geruza fabrikatu zen GO soluzio bat PEDOT:PSS geruzaren gainean aplikatuz (Irudia 2-25) [122]. Oxidazio-erredukzio metodoaz lortutako grafeno oxidoa PEDOT:PSS geruzan zehar banatuta egoteak hezegarritasun handiagoa suposatu zuen. Ezaugarri honek kalitate handiko perovskita geruza bat osatzen lagundu zuen, kristalizazio hobea eta poro gutxiago zituena. Gainera, GO txertatua izanik gailuaren PCE-a hasierako balioaren % 83,5 zen 39 egun ostean (Irudia 2-25). Bien bitartean grafeno oxidoko gabeko gailuan % 60-a mantendu zen. Emaitza hauekin argi dago GO modifikazioak perovskita zelulen funtzionamendua eta egonkortasuna hobetzen dutela.



Irudia 2-25. PCS baten egitura eta J-V zein narriadura diagramak GO-az modifikatutako PEDOT:PSS konposatua HTL izanik [122]-tik eratorria

Bestalde, rGO konposatuak ezaugarri ia neutroak izateagatik, eroankortasun altua eta oxigenoaren eta hezetasunaren aurkako pasibazio ahalmen izugarriagatik, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ motako perovskita zelulen deskonposaketa probabilitatea gutxitzeko hautagai egokia da [123]. Aipatutako zelulan rGO konposatua HTL-tzat erabili zuten batez beste $\text{PCE} = 9,95\%$ errendimendua lortuz [124]. Ondorengo 2-26 irudian adierazten den bezala, erreduzitutako grafeno oxidoan oinarritutako gailuek hasierako PCE-aren % 62 mantendu zuten 140 orduko esposizioaren ostean.

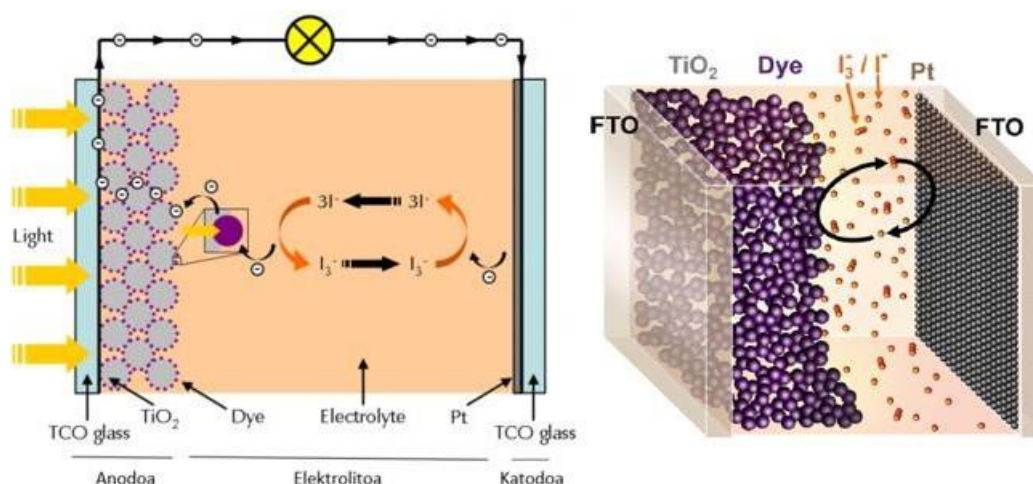


Irudia 2-26. PCS baten parametro fotovoltaikoak denboran zehar rGO HTL izanik [124]-tik eratorria

2.2.3 Koloratzailez sentsibilizatutako eguzki zelula

Koloratzailez sentsibilizatutako zelula fotovoltaikoak (*Dye-Sensitized Solar Cell, DSSC*), Grätzel zelula izenpean ere ezagunak dira. Ezaugarri erakargarrien artean fabrikatze erraza, gardentasuna eta malgutasuna aurkitzen dira, erabilpen gama zabala eskaintzen dutelarik.

Funtzionamenduan murgildu aurretik zelularen atalei erreparatzea komeni da. Koloratzailez sentsibilizatutako zelula fotovoltaikoak "sandwich" erakoak dira, 2-27 irudian adierazitako oinarritzko hiru atalekin:



Irudia 2-27. DSSC egitura estandarra [125]-etik eratorria

1. Foto-sentsibilizatutako anodoa. Orokorrean, pigmentatutako titanio dioxidozko (TiO_2) geruza mehe batez gaineztatutako TCO (eroale oxido gardena) beira bat da, konkretuki FTO (fluorraz dopatutako eztañu oxidoa).
2. Elektrolitoa. Gaur egun elektrolito likidoak dira nagusi, batiz bat ioduro/triioduroa erredox potentzial egokia izateagatik.
3. Katodoa. Kasu gehienetan FTO beira eroalea da, baina kasu honetan platinoaz gaineztatua.

Zelula hauen funtzionamendua aurretik ikusitakoekiko desberdina da, izan ere, zelula foto elektrokimikoa da. Hau da, gailu honek elektrizitatea sortzen duen bitartean substantzia kimikoak sortzeko gaitasuna du. Koloratzaile sentikortzailearen foto-eszitazioaren bidez elektroiak TiO_2 nanopartikuletan injektatzen dira, ondoren elektrodo anodora igaroz. Koloratzaileak emandako elektroiak elektrolito erreduzitzaitetik berreskuratuko ditu. Aldi berean, azken hau elektrolito oxidatzailea erreduzituz birsortuko da [125]. Grafenoan oinarritutako materialak DSSC-ko atal guztietan txertatuak izan dira emaitza interesgarriak lortuz.

2.2.3.1 Grafenoa elektrodotzat

Grafenozko materialak gehienbat katodo funtzioarekin txertatu dira koloratzaileaz sentsibilizatutako zelula fotovoltaikoetan. Eroankortasun altua eta elektrolitoaren erredox erreakzioa errazten duten propietate katalitikoak dituela eta, orain arte erabilia izan den platino (Pt) geruza ordezkatuko luke.

Aplikazio honetarako grafenoa oxidazio-erredukzio metodoaz eratutako grafenoa GO eta rGO forman erabili da [126]. Izan ere, oxigenoak elektrolitoaren erredox erreakzioan laguntzen du. Aztertu da DSSC-en PCE-a handiagoa dela grafeno oxidoaren erredukzio maila handitzean, eroankortasun eta karga-transferentzia hobeak erakutsiz [127].

Erredukzio termikoaz eratutako GO-az lortu den PCE handiena % 6,81 da. Grafeno oxidoaren eroankortasun altuari esker elektrolitoaren erredukzioa areagotu eta karga birkonbinazioa ekiditen da [128]. Bestalde, 3D-tan hazitako grafenoak % 7,63-ko PCE onargarria erakutsi zuen platinoaren PCE=% 8,48-rekin alderatuz.

Grafenoa elektrodo katodotzat jokatzuz lortu diren emaitza ikusgarrienak metalekin, metal oxidoekin eta polimeroekin dopatuz eman dira. Pt nanopartikulak rGO-an txertatuz osatutako elektrodoak Pt soilez bainatutako elektrodoak baino hobeto funtzionatzen du. Pt-grafeno zelula batek PCE=% 8,56 ikusgarria lortu zuen [129]. Bien bitartean GO gailuek PCE=% 4,48 eta Pt soilez bainatutako elektrodoek PCE=% 8,18 zuten (Taula 2-28).

CE	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
Pt-sputtered	16.80 ± 0.05	763.33 ± 2.36	63.84 ± 0.09	8.18 ± 0.08
Pt-NPs/RGO	16.66 ± 0.07	771.25 ± 2.17	66.67 ± 0.57	8.56 ± 0.10
GO	14.37 ± 0.27	775.00 ± 3.07	40.18 ± 0.36	4.48 ± 0.12

Taula 2-28. DSSC-aren parametro fotovoltaikoak katodo desberdinekin [129]-tik eratorria

Aldiz, grafenoa elektrodo anodotzat TiO₂-arekin nahastuz txertatu zen PCE=% 6,97 lortuz. Emaitza ona lortu zen kontuan hartuz TiO₂ soilezko elektrodo anodoarekin PCE=% 5,01 lortu zela. Grafenoak TiO₂-arekin 2D zubi bezala jokatzuz du, argiaren dispersio altua eta birkonbinazio efektua zailtzen duelarik [130].

2.2.3.2 Grafenoa elektrolito solidotzat

Elektrolito likidoak DSSC-etan gehien erabiltzen den karga garraibidea dira ondorengo ezaugarri garrantzitsuengatik: prestaketa erraza, eroankortasun handia, biskositate baxua eta elektrodoen eta elektrolitoaren arteko interfaze hezetasun ona [105].

Hala ere, eragozpen handi bat dute, izan ere, elektrolito likidoetan disolbatzailea lurrundu egiten da. Ondorioz, zelularen barne-erresistentzia handitzen da karga-eramaileen kontzentrazioa jaitsiz eta koloratzailearen berreskurapena motelduz. Horrez gain, temperatura altuetan ezegonkorak dira eta zelula malgu batean integratzeko zailtasunak ekartzen dituzte. Arazo hauei guztiei aurre egiteko, elektrolito organiko-inorganiko hibridoetan eta elektrolito polimerikoetan oinarritutako elektrolito solidoak garatu dira [105].

2013. urtean MPN-rekin (3-metoxipropionitriloa) nahastutako GO gelen eraketa burutu eta egoera ia solidoko elektrolito gisa aplikatu zen DSSC-etan [131]. Zelulek GO/MPN gelaz % 6,70-ko konbertsio eraginkortasuna erakutsi zuten, kontrol likidoaren baliotik (% 7,18) oso hurbil. Are eta hobekuntza gehiago lortu ziren dimentsio bakarreko (1D) horma anitzeko karbono-nanohodiak (*Multi-Walled Carbon Nano Tubes*, MWCNTs) GO/MPN gel konposatuan txertatuz [132]. Azken honetan % 7,12-ko konbertsio eraginkortasun maximora iritsi zen MWCNT kontzentrazio desberdinak frogatu ondoren (Taula 2-29).

MWCNT loading (wt%)	PCE (%)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	FF
0	6.54	0.76	11.45	0.75
0.125	6.80	0.79	11.64	0.74
0.25	7.12	0.79	11.97	0.75
0.5	6.79	0.78	11.83	0.73

Taula 2-29. DSSC-aren parametro fotovoltaikoak elektrolitoko MWCNT kontzentrazio desberdinekin [132]-tik eratorria

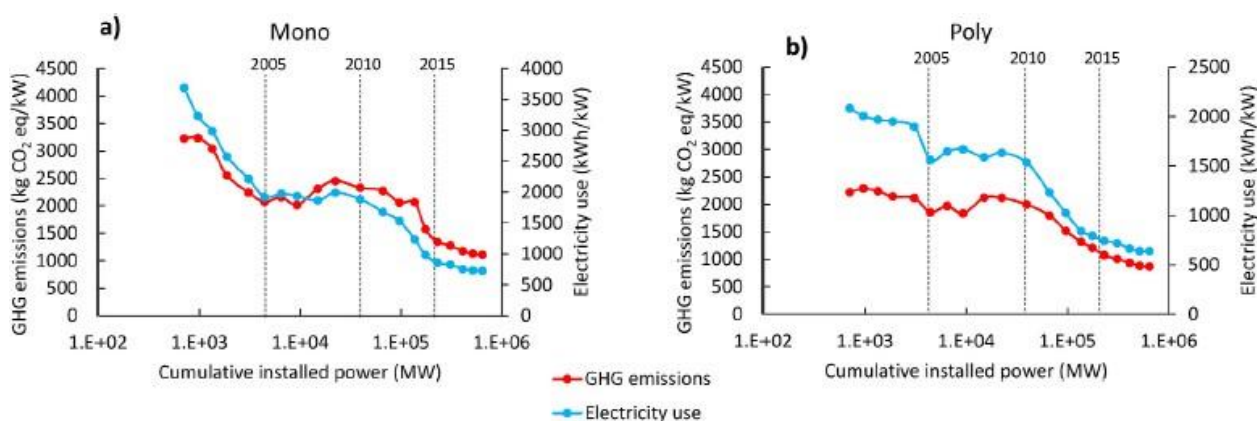
Grafenoan oinarritutako gelek elektrolito polimerikoek baino eraginkortasun handiagoa erakutsi dute eta beraz, elektrolito likidoak ordezkatzeko hautagai egokienak dira.

3. GOGOETA KRITIKOA

2015eko irailaren 25ean, Nazio Batuen Erakundearen Batzar Nagusiak Garapen Jasangarrirako 2030 Agenda onartu zuen. Ekintza-plan unibertsal, integral eta eraldatzaile bat da, helburutzat giza garapena bultzatzea duena gizarte, ekonomia eta ingurumenaren alorretan. Euskadiko mailara ekarrita, garapen jasangarrirako 17 helburu ezarri dira "Euskal Ekarpena Garapen Jasangarrirako 2030 Agendari" [133] dokumentuan. 13. helburuak "Neurri urgentek hartzea klima-aldaketaren eta haren ondorioen aurka egiteko" dio, helmugatzat energia berriztagarrien erabilera bultzatzea izanik.

Helburu honetan eguzki zelula fotovoltaikoak kokatzen dira. Aipatu bezala, energia fotovoltaikoa energia berriztagarrietako bat da, zeinetan eguzki energia energia elektriko bihurtzen den. Energia konbertsioa hau CO₂ emisio gabekoa da, baina ingurumen, ekonomia eta gizarte inpaktu erreala aztertzeke zelula fotovoltaikoen bizitza ziklo osoa kontuan hartu behar da. Hau honela, zelulen produkzioa eta hondakinen kudeaketa era laburrean aztertu da ondorengo parrafoetan.

Produkzioari dagokionez, J. Antonanzas eta J.C. Quinn ikertzaileek [134] gaur egun oso erabiliak diren mono-Si eta poli-Si panelen energia kontsumo eta berotegi-efektuko gas emisio globalak aztertu zituzten (Irudia 3-1). Berotegi-efektuko gasen emisioen datuak bizitza ziklo osoan parte hartzen duten elementu guztiak kontuan hartzen ditu baina energia kontsumoko datuak panelen produkzioko datuetara mugatzen dira. Orokorrean ikus daiteke energia kontsumo zein gas emisioek beherakada izan dutela urteak aurrera egin ahala. Hala ere, aipatzekoa da 2006-2010 urteetako gorakada. Denbora-aldi honetan panel fotovoltaikoen fabrikazioa Europan, Japonian eta Estatu Batuetan kokatetik Txina eta Taiwanen kokatzera pasa zen. Aldaketa honek panelen fabrikazio eraginkortasun eta prozesuan erabilitako energiaren jatorrian inpaktua izan zuen. Izan ere, Txinan harrikozetik lortzen dute energia gehiena.



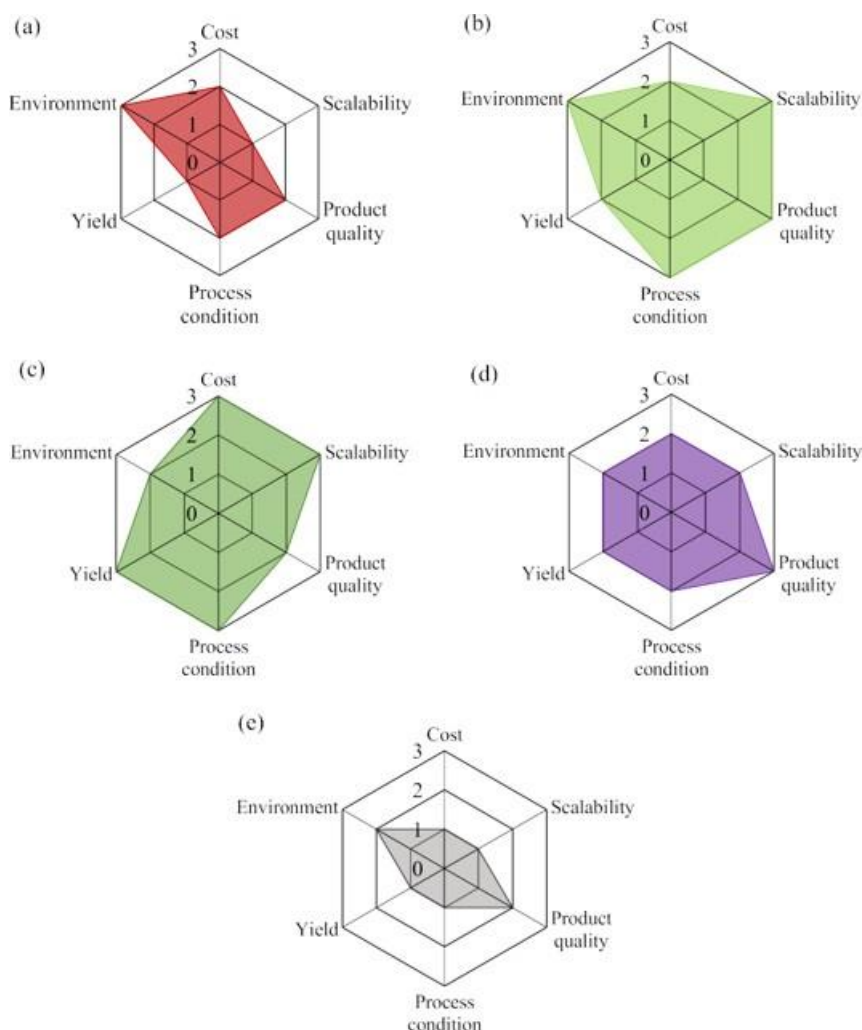
Irudia 3-1. Berotegi-efektuko gas emisioak eta elektrizitate kontsumoa KW-ko a) mono-Si b) poli-Si panel fotovoltaikoen produkzioan zehar [134]-tik eratorria

Panel fotovoltaikoen ekoizpenerako lehengaien erauzketak eta fabrikazio-kokapenak duen eragina esanguratsua da, batez ere ur gezaren eutrofizaziori eta horrek dakarren ur-azpiko bizidun askoren heriotzari eta tokiko pertsonen toxikotasunari dagokionez. Hau honela, gizarte alorra sartzan da jokoan. Nire iritziz, leku horietako politika publikoek ingurumenaren zein langile edo/eta biztanleen ongizatea bermatu beharko lukete. Gehienetan, ordea, segurtasun neurri guztiak hartzeak prozesuaren garestitzea

dakarrenez, herrialde batzuek irabazi ekonomikoen defentsaren hautua egiten dute, segurtasun zein lan-baldintza eskasak onartuz. Hau honela, azterlan sakon bat egin beharko litzateke plaka fotovoltaikoaren produkzioaren leku aldaketaren arrazoia errealia zein den argitzeko eta leku hauetan ingurumen zein giza eskubideak betetzen direla ziurtatzeko.

Aipatutako plaka fotovoltaikoetan erabilitako materialen erauzketek sortu izan dituzten produktu toxikoak murrizteko eta bide batez eraginkortasuna hobetzeko asmoz, grafenoaren inguruko ikerketa asko aurrera eraman dira. Materialaren propietate ikusgarriak direla eta zelula fotovoltaikoetan zein beste teknologietan hobekuntzak ekar ditzake, baina grafenoaren inpaktu global errealia aztertzeke erauzketa prozesuen nolakotasuna ere kontuan hartu behar da.

Ingeniari Kimikoen Erakundearen (IChemE) jarraibideetan oinarrituta [135], grafenoaren erauzketa metodoen ebaluaziorako sei adierazle gako identifikatu dira: (i) kostua (material aitzindariaren kostua eta kostu operatiboak), (ii) eskalagarritasun potentziala, (iii) produktuaren kalitatea, (iv) prozesuaren baldintzak (prozesuaren segurtasuna eta konplexutasuna), (v) eraginkortasuna eta (vi) ingurumen inpaktua (produktu kimiko arriskutsuen erabilera) (Irudia 3-2). Metodo bakoitzaren emaitzak radar-diagrama bidez adierazten dira, non hobespen-puntuazio bat ezartzen zaion adierazle gako bakoitzari.



Irudia 3-2. Grafeno erauzketa metodoen ebaluazioa: (a) Esfoliazio mekanikoa, (b) LPE, (c) oxidazio-erredukzioa, (d) CVD eta (e) hazkunde epitaxiala. Hobespen-puntuazioa: 0=daturik ez, 1=baxua, 2=normala, 3=altua. [135]-etik eratorria

Esfoliazio mekaniko (a) eta hazkunde epitaxial (e) metodoen radar-diagraman ikusten den bezala, eskala txikira mugatzen dira. Hau honela, aurrerapen handirik ez egitekotan ez dira metodo bideragarriak zelula fotovoltaikoetan aplikatzeko. Puntuazio orokorrean oinarrituta, LPE (b) (16 puntu), oxidazio-erredukzio (c) (16 puntu) eta CVD (d) (13 puntu) metodoak gailentzen dira. Merkaturatze potentzial handia dute prozesuaren etekin eta grafeno kalitate ona dutelako.

Horietatik, oxidazio-erredukzio metodoa da bideragarriena grafitozko lehengaitik rGO xafilen ekoizpen masiboa eskaintzen duelako kostu baxuekin. Hala ere, karbono-kate hexagonalen deformazioaren ondorioz, produktu ez purua lortzea litekeena da eta aldi berean, propietate termiko, mekaniko eta elektrikoak okertu litezke. Ingurumen inpaktuari dagokionez, erredukzioan erabilitako hidrazina, boro hidruroak eta aluminio hidruroak bezalako substantzia toxikoak dira. Era berean, oxidazio prozesuan erabiltzen diren azido sulfurikoa eta potasio permanganatoa ere kaltegarriak dira ingurumenarentzat. Hala ere, agente erreduzitzaile berdeen garapenak kimiko toxikoen ondorio kaltegarriak minimizatuko lituzke.

Grafenoaren CVD metodoak ere merkaturatze egokia du ekoizten den grafenoaren kalitate handiagatik eta grafenoaren deribatuak egokitzeko malgutasunagatik. Hala ere, teknika hau oxidazio-erredukzioa baino garestiagoa da material aitzindari mota eta energia erabilerarengatik. Gainera, CVD-an garatutako grafeno produktua transferitzeko zailtasunak eskalagarritasuna oztopatzen du. Prozesuko transferentzia urratsa zailtasun handikoa da, gaizki egin ezkerro egitura-akatsak eta ezpurutasunak sar litezkeelarik. Nahiz eta CVD grafenoak ezaugarri apartak izan zelula fotovoltaikoetan aplikatzeko, ez da hain egokia kantitate handietan ekoizteko.

Azkenik, LPE metodoaren kalitate oneko grafenoa eta prozesuaren eraginkortasuna dela eta merkaturatze potentzial handia du. Lehengai merkearen erabilpena eta ingurumena errespetatzen duten kimikoen erabilpena dira LPE-aren abantaila nagusiak. LPE grafenoak egitura-akats gutxiago dituen arren, operazio-kostu altuagoek eta beste hainbat zailtasunek prozesuaren eskalatzea oztopatzen dute.

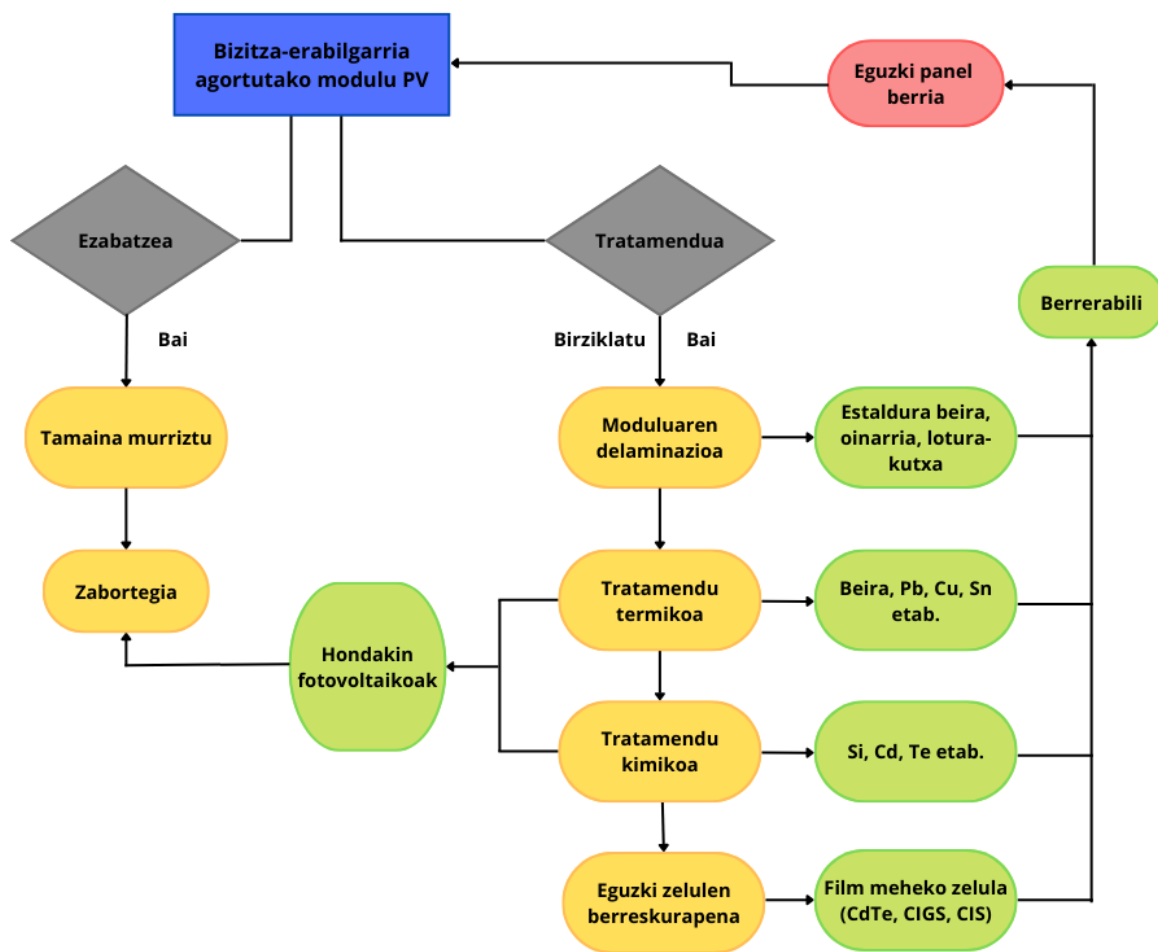
Zelula fotovoltaikoetan grafenoak paper garrantzitsua jokatzeko besteak beste bitzita teknika lutzatzen. Gaur egun hutsune-garraiatazailerak geruzatutako erabiltzen den PSS materialak azidotasun handia izateagatik gailuaren degradazioa dakar. Beraz, grafenoarekin ordezkaturik degradazio arazoa konpontzen da eta zelula fotovoltaikoen ekoizpenaren ingurumen inpaktua murrizten da. Bestalde, grafenoaren ekarpenari esker zelulen konbertsio eraginkortasuna hobetzen da, eguzki energiari etekin handiagoa ateraz.

Zelula fotovoltaikoetan aplikatutako grafenoa batez ere CVD eta oxidazio-erredukzio metodoaz erazten da. DSSC zeluletan oxidazio-erredukzio metodoaz lortutako grafenoa erabiltzen da elektrodo zein elektrolitotzat, izan ere, funtzionamenduko erredox erreakzioarentzako grafenoaren oxidazio maila altuak onuragarriak dira. Beraz, metodo honetan erabiltzen diren substratu toxikoen ordezkapena bilatu beharko litzateke. Tour oxidazio metodoaz material toxikoen arazoa murriztea lortu den arren, nire ustez, oraindik ingurumen inpaktu txikiagoa duen metodo bat bilatu beharko litzateke.

Zelula organikoetan, aldiz, CVD grafenoa gehiago erabili da gardentasun eta eroankortasun altuagoak eskaintzen dituelako. Nire ustez, LPE grafenoak ere beharrezko baldintzak betetzen dituzenez, prozesu-baldintza hobek eta ingurumen inpaktu txikiagoa eskaintzen dituzenez, CVD metodoa ordezkatu beharko luke.

Bestalde, panel fotovoltaikoen fabrikazioaren gorakadak bolumen handiko hondakin fotovoltaikoen eraketa suposatzen du. Gaur egungo panel fotovoltaikoek 25-30 urte arteko bizitza erabilgarri estimatua duten arren kontuan hartzekoa da hondakin goiztiar kantitate

esanguratsua sortzen dela garraioan ematen diren kalteengatik, instalazio muntaketako kalteengatik eta hondamendi naturalengatik (adb. lurrikarak) besteak beste. Hondakin hauek kezkarriak dira ingurumenean eta giza osasunean ondorio larriak ekar ditzaketelako. Beruna eta kadmioa bezalako elementu arriskutsuen presentzia dela eta, hondakinen kudeaketa arautua funtsezkoa da. European hondakinen kudeaketa kontuan hartzen hasi den arren oso kasu gutxietan eraman da praktikara. Estimatu da material fotovoltaikoaren birziklagarritasun-tasa % 90-koa dela baina gaur egun mundu osoan % 10-a bakarrik birziklatzen da, gainontzekoa erraustuz edo zuzenean zabortegietara botatz [136]. Teknologia fotovoltaikoaren hondakinen birziklapenarekin material kopuru handi bat berreskuratu liteke (Irudia 3-3).



Irudia 3-3. Balio-bizitza agortu zaizen panel fotovoltaikoaren kudeaketa bideak azaltzen dituen fluxu-diagrama [137]-tik eratorria

Gaur egun, birziklapen prozesuan hiru pausu nagusi ematen dira: panelaren delaminazioa, materialen bereizketa eta materialaren arazketa [137]. Horretarako, besteak beste tratamendu termiko eta kimikopean jartzen dira. Hala ere, birziklapen metodo gehienak fase pilotu edo esperimentalean aurkitzen dira oraindik. Horregatik, nire ustetan funtsezkoa da mundu osoan zehar hondakin fotovoltaikoaren kudeaketa politika zehatzak formulatzea eta birziklapen metodoen ikerkuntzarako laguntza ekonomikoak ematea.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] K. S. Novoselov *et al*, "Two-Dimensional Atomic Crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS*, vol. 102, (30), pp. 10451-10453, 2005. Available: <https://www.jstor.org/stable/3376103>. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
- [2] A. King *et al*, "Observations of Intergranular Stress Corrosion Cracking in a Grain-Mapped Polycrystal," *Science*, vol. 321, (5887), pp. 382-385, 2008. Available: <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/321/5887/382>. DOI: 10.1126/science.1156211.
- [3] K. L. Shepard *et al*, "Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, (11), pp. 654-659, 2008. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.268>. DOI: 10.1038/nnano.2008.268.
- [4] A. A. Balandin *et al*, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Letters*, vol. 8, (3), pp. 902-907, 2008. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>. DOI: 10.1021/nl0731872.
- [5] K. S. Novoselov, "Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland," *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, (3), pp. 837-849, 2011. . DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837.
- [6] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Physical Review*, vol. 71, (9), pp. 622-634, 1947. . DOI: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [7] M. Orlita *et al*, "Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene," *Physical Review Letters*, vol. 101, (26), pp. 267601, 2008. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19437673>. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.267601.
- [8] A. S. Mayorov *et al*, "Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature," *Nano Letters*, vol. 11, (6), pp. 2396-2399, 2011. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nl200758b>. DOI: 10.1021/nl200758b.
- [9] M. A. Sk *et al*, "Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots," *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices*, vol. 2, (34), pp. 6954-6960, 2014. Available: <https://search.proquest.com/docview/1671498673>. DOI: 10.1039/C4TC01191K.
- [10] A. King *et al*, "Observations of Intergranular Stress Corrosion Cracking in a Grain-Mapped Polycrystal," *Science*, vol. 321, (5887), pp. 382-385, 2008. Available: <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/321/5887/382>. DOI: 10.1126/science.1156211.
- [11] C. Cheng *et al*, "Functional Graphene Nanomaterials Based Architectures: Biointeractions, Fabrications, and Emerging Biological Applications," *Chemical Reviews*, vol. 117, (3), pp. 1826-1914, 2017. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00520>. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00520.

- [12] J. M. Tour *et al*, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons," *Nature (London)*, vol. 458, (7240), pp. 872-876, 2009. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nature07872>. DOI: 10.1038/nature07872.
- [13] A. Chuvilin *et al*, "Direct transformation of graphene to fullerene," *Nature Chemistry*, vol. 2, (6), pp. 450-453, 2010. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20489712>. DOI: 10.1038/nchem.644.
- [14] K. S. Novoselov *et al*, "Electric current saturation in a junction field-effect transistor," *Solid-State Electronics*, vol. 306, (10), 2004.
- [15] D. R. Cooper *et al*, "Experimental Review of Graphene," *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, pp. 1-56, 2012. Available: <https://dx.doi.org/10.5402/2012/501686>. DOI: 10.5402/2012/501686.
- [16] R. S. Edwards and K. S. Coleman, "Graphene synthesis: relationship to applications," *Nanoscale*, vol. 5, (1), pp. 38-51, 2012. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23160190>. DOI: 10.1039/c2nr32629a.
- [17] M. Yi and Z. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene," *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, vol. 3, (22), pp. 117-11715, 2015. . DOI: 10.1039/c5ta00252d.
- [18] M. Lotya *et al*, "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, (10), pp. 3611-3620, 2009. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja807449u>. DOI: 10.1021/ja807449u.
- [19] Y. Zhu, D. K. James and J. M. Tour, "New Routes to Graphene, Graphene Oxide and Their Related Applications," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 24, (36), pp. 4924-4955, 2012. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-HM47FPVW-G/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201202321.
- [20] V. SINGH *et al*, "Graphene based materials: Past, present and future," *Progress in Materials Science*, vol. 56, (8), pp. 1178-1271, 2011. . DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [21] A. Gupta, T. Sakthivel and S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond graphene," *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 44-126, 2015. Available: <https://search.proquest.com/docview/1709732090>. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.002.
- [22] W. Zhao *et al*, "Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 2, (28), pp. 5817-5819, 2010. . DOI: 10.1039/c0jm01354d.
- [23] Y. Lv *et al*, "Synthesis of graphene nanosheet powder with layer number control via a soluble salt-assisted route," *RSC Advances*, vol. 4, (26), pp. 13350, 2014. . DOI: 10.1039/c3ra45060k.
- [24] J. Chen, M. Duan and G. Chen, "Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, (37), pp. 19625, 2012. . DOI: 10.1039/c2jm33740a.

- [25] J. N. Coleman *et al*, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, (9), pp. 563-568, 2008. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.215>. DOI: 10.1038/nnano.2008.215.
- [26] P. G. Karagiannidis *et al*, "Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks," *ACS Nano*, vol. 11, (3), pp. 2742, 2017. . DOI: 10.1021/acsnano.6b07735.
- [27] Z. Shen *et al*, "Preparation of graphene by jet cavitation," *Nanotechnology*, vol. 22, (36), pp. 365306-1, 2011. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21844642>. DOI: 10.1088/0957-4484/22/36/365306.
- [28] T. S. Tran *et al*, "High shear-induced exfoliation of graphite into high quality graphene by Taylor–Couette flow," *RSC Advances*, vol. 6, (15), pp. 12003-12008, 2016. Available: <https://search.proquest.com/docview/1915325765>. DOI: 10.1039/C5RA22273G.
- [29] T. J. Nacken *et al*, "Delamination of graphite in a high pressure homogenizer," *RSC Advances*, vol. 5, (71), pp. 57328-57338, 2015. Available: <https://search.proquest.com/docview/1855361325>. DOI: 10.1039/C5RA08643D.
- [30] A. Ciesielski and P. Samorì, "Grapheneviasonication assisted liquid-phase exfoliation," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, (1), pp. 381-398, 2014. . DOI: 10.1039/C3CS60217F.
- [31] C. E. Brennen, *Cavitation and Bubble Dynamics*. 2013 Available: <https://www.cambridge.org/core/books/cavitation-and-bubble-dynamics/2D7842E28C6BE1BFB67A62DDD05B416D>. DOI: 10.1017/CBO9781107338760.
- [32] Y. Xu *et al*, "Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges," *Nanomaterials*, vol. 8, (11), 2018. . DOI: 10.3390/nano8110942.
- [33] E. B. FLINT and K. S. SUSLICK, "The Temperature of Cavitation," *Science*, vol. 253, (5026), pp. 1397-1399, 1991. Available: <http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/253/5026/1397>. DOI: 10.1126/science.253.5026.1397.
- [34] K. S. Suslick *et al*, "Extreme conditions during multibubble cavitation: Sonoluminescence as a spectroscopic probe," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18, (4), pp. 842-846, 2011. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.12.012>. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.12.012.
- [35] M. V. Bracamonte *et al*, "On the Nature of Defects in Liquid-Phase Exfoliated Graphene," *Journal of Physical Chemistry. C*, vol. 118, (28), pp. 15455-15459, 2014. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp501930a>. DOI: 10.1021/jp501930a.
- [36] W. Liu *et al*, "Fast Production of High-Quality Graphene via Sequential Liquid Exfoliation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, (49), pp. 27027-27030, 2015. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/acsmi.5b08494>. DOI: 10.1021/acsmi.5b08494.
- [37] S. Gayathri *et al*, "Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study," *AIP Advances*, vol. 4, (2), pp. 27116-027116, 2014. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4866595>. DOI: 10.1063/1.4866595.

- [38] A. S. Wajid *et al*, "Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production," *Carbon (New York)*, vol. 50, (2), pp. 526-534, 2012. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.008>. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.09.008.
- [39] T. Skaltsas *et al*, "Ultrasonication Induces Oxygenated Species and Defects onto Exfoliated Graphene," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, (44), pp. 23272-23278, 2013. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/jp4057048>. DOI: 10.1021/jp4057048.
- [40] K. R. Paton *et al*, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids," *Nature Materials*, vol. 13, (6), pp. 624-630, 2014. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24747780>. DOI: 10.1038/nmat3944.
- [41] L. Liu *et al*, "A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces," *RSC Advances*, vol. 4, (69), pp. 36464-36470, 2014. Available: <https://search.proquest.com/docview/1762109322>. DOI: 10.1039/C4RA05635C.
- [42] W. K. Park *et al*, "High-efficiency exfoliation of large-area mono-layer graphene oxide with controlled dimension," *Sci Rep*, vol. 7, (1), 2017. . DOI: 10.1038/s41598-017-16649-y.
- [43] G. Simha Martynková *et al*, "Graphite an exfoliated and organomodified filler for polymeric nanocomposites," *Materials Today : Proceedings*, vol. 5, pp. S103-S108, 2018. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.05.063>. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.05.063.
- [44] Y. Wang *et al*, "SMA-Assisted Exfoliation of Graphite by Microfluidization for Efficient and Large-Scale Production of High-Quality Graphene," *Nanomaterials*, vol. 9, (12), 2019. . DOI: 10.3390/nano9121653.
- [45] M. Yi and Z. Shen, "Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene," *Carbon (New York)*, vol. 78, pp. 622-626, 2014. Available: <https://search.proquest.com/docview/1671569669>. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.07.035.
- [46] X. J. Lee *et al*, "Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 98, pp. 163-180, 2019. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.
- [47] R. Muzyka *et al*, "Oxidation of graphite by different modified Hummers methods," *New Carbon Materials*, vol. 32, (1), pp. 15, 2017. . DOI: 10.1016/s1872-5805(17)60102-1.
- [48] N. Kumar *et al*, "Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review," *FlatChem*, vol. 27, pp. 100224, 2021. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452262721000039>. DOI: 10.1016/j.flatc.2021.100224.
- [49] Hummers, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, (6), pp. 1339, 1958.
- [50] S. Verma *et al*, "Graphene Oxide: An Efficient and Reusable Carbocatalyst for Aza-Michael Addition of Amines to Activated Alkenes," *Chemical Communications (Cambridge)*,

England), vol. 47, (47), pp. 12673-12675, 2011. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22039588>. DOI: 10.1039/c1cc15230k.

[51] S. Eigler *et al*, "Sulfur Species in Graphene Oxide," *Chemistry-a European Journal*, vol. 19, (29), pp. 9490-9496, 2013. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-3XMJ22RZ-W/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/chem.201300387.

[52] H. L. Poh *et al*, "Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties," *Nanoscale*, vol. 4, (11), pp. 3515-3522, 2012. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22535381>. DOI: 10.1039/c2nr30490b.

[53] A. Jilani *et al*, "Graphene and its derivatives: synthesis, modifications, and applications in wastewater treatment," *Environ Chem Lett*, vol. 16, (4), pp. 1301-1323, 2018. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-018-0755-2>. DOI: 10.1007/s10311-018-0755-2.

[54] M. d. P. Lavin-Lopez *et al*, "Influence of Different Improved Hummers Method Modifications on the Characteristics of Graphite Oxide in Order to Make a More Easily Scalable Method," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, (50), pp. 12836-12847, 2016. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03533>. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03533.

[55] D. C. Marcano *et al*, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, (8), pp. 4806-4814, 2010. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nn1006368>. DOI: 10.1021/nn1006368.

[56] D. R. Dreyer *et al*, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, (1), pp. 228-24, 2009. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20023850>. DOI: 10.1039/b917103g.

[57] M. Zhou *et al*, "Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films," *Chemistry : A European Journal*, vol. 15, (25), pp. 6116-6120, 2009. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.200900596>. DOI: 10.1002/chem.200900596.

[58] S. Y. Toh *et al*, "Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation," *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland : 1996)*, vol. 251, pp. 422-434, 2014. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.004.

[59] Y. Harima *et al*, "Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents," *Electrochimica Acta*, vol. 56, (15), pp. 5363-5368, 2011. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.117>. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.117.

[60] D. Karačić *et al*, "When supporting electrolyte matters – Tuning capacitive response of graphene oxide via electrochemical reduction in alkali and alkaline earth metal chlorides," *Electrochimica Acta*, vol. 297, pp. 112-117, 2019. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.173>. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.173.

- [61] J. Kauppila *et al*, "Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 89, pp. 84-89, 2013. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.153>. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.153.
- [62] C. K. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, (1), pp. 291-312, 2013. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24121318>. DOI: 10.1039/c3cs60303b.
- [63] S. Pei and H. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon (New York)*, vol. 50, (9), pp. 3210-3228, 2012. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [64] K. K. H. De Silva *et al*, "Chemical reduction of graphene oxide using green reductants," *Carbon (New York)*, vol. 119, pp. 190-199, 2017. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.04.025.
- [65] H. Feng *et al*, "A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide," *Nature Communications*, vol. 4, (1), pp. 1539, 2013. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23443567>. DOI: 10.1038/ncomms2555.
- [66] Z. Ismail, "Green reduction of graphene oxide by plant extracts: A short review," *Ceramics International*, vol. 45, (18), pp. 23857-23868, 2019. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.114>. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.114.
- [67] V. Loryuenyong *et al*, "Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, pp. 1-5, 2013. Available: <https://dx.doi.org/10.1155/2013/923403>. DOI: 10.1155/2013/923403.
- [68] D. R. Dreyer *et al*, "Reduction of graphite oxide using alcohols," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, (10), pp. 3443-3447, 2011. Available: <https://search.proquest.com/docview/963861546>. DOI: 10.1039/C0JM02704A.
- [69] T. Mahmoudi, Y. Wang and Y. Hahn, "Graphene and its derivatives for solar cells application," *Nano Energy*, vol. 47, pp. 51-65, 2018. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.047>. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.02.047.
- [70] Anonymous (). *ROS series - Horno tubular by ceradel industries | DirectIndustry*. Available: <https://www.directindustry.es/prod/ceradel-industries/product-68368-1043519.html>.
- [71] X. Li *et al*, "Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling," *Nano Letters*, vol. 9, (12), pp. 4268-4272, 2009. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nl902515k>. DOI: 10.1021/nl902515k.
- [72] C. B. Flores and D. M. López, "Multilayer Graphene Synthesized by CVD Using Liquid Hexane as the Carbon Precursor," *World Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 1, (4), pp. 157-160, 2011. Available: <https://arxiv.org/abs/1109.1318>. DOI: 10.4236/wjcmp.2011.14023.

- [73] H. I. Rasool *et al*, "Continuity of Graphene on Polycrystalline Copper," *Nano Letters*, vol. 11, (1), pp. 251-256, 2011. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nl1036403>. DOI: 10.1021/nl1036403.
- [74] N. Mishra *et al*, "Graphene growth on silicon carbide: A review," *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science*, vol. 213, (9), pp. 2277-2289, 2016. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-3TZLV1F6-1/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/pssa.201600091.
- [75] C. Riedl, C. Coletti and U. Starke, "Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 43, (37), pp. 374009, 2010. Available: <http://iopscience.iop.org/0022-3727/43/37/374009>. DOI: 10.1088/0022-3727/43/37/374009.
- [76] W. Norimatsu and M. Kusunoki, "Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives," *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*, vol. 16, (8), pp. 351-3511, 2014. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24434866>. DOI: 10.1039/c3cp54523g.
- [77] K. V. Manukyan *et al*, "Combustion synthesis of graphene materials," *Carbon (New York)*, vol. 62, pp. 302-311, 2013. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.014>. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.06.014.
- [78] B. Gupta *et al*, "Evolution of epitaxial graphene layers on 3C SiC/Si (111) as a function of annealing temperature in UHV," *Carbon*, vol. 68, pp. 563-572, 2014. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.035>. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.035.
- [79] S. Ahadian *et al*, "Facile and green production of aqueous graphene dispersions for biomedical applications Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1-S5, Tables S1 and S2, and the Experimental section. See DOI: 10.1039/c4nr07569b," vol. 7, (15), pp. 6436-6443, 2015. . DOI: 10.1039/c4nr07569b.
- [80] O. K. Simya, P. Radhakrishnan and A. Ashok, "Engineered Nanomaterials for Energy Applications," *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, pp. 751, 2018. . DOI: 10.1016/b978-0-12-813351-4.00043-2.
- [81] J. Zhou *et al*, "Parameters identification of photovoltaic models using a differential evolution algorithm based on elite and obsolete dynamic learning," *Applied Energy*, vol. 314, 2022. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118877>. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.118877.
- [82] M. Bolognesi, M. Prosa and M. Seri, "Biocompatible and biodegradable organic electronic materials," *Sustainable Strategies in Organic Electronics*, pp. 297, 2022. . DOI: 10.1016/b978-0-12-823147-0.00009-4.
- [83] M. Bolognesi, M. Prosa and M. Seri, "Biocompatible and biodegradable organic electronic materials," *Sustainable Strategies in Organic Electronics*, pp. 297, 2022. . DOI: 10.1016/b978-0-12-823147-0.00009-4.
- [84] R. Po *et al*, "The role of buffer layers in polymer solar cells," pp. 245-584, 2010.

- [85] H. Yip *et al*, "Polymer Solar Cells That Use Self-Assembled-Monolayer- Modified ZnO/Metals as Cathodes," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 20, (12), pp. 2376-2382, 2008. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-R3V31QHB-P/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.200703050.
- [86] H. Park *et al*, "Flexible Graphene Electrode-Based Organic Photovoltaics with Record-High Efficiency," *ECS Transactions*, vol. 69, (14), pp. 77-82, 2015. Available: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/06914.0077ecst>. DOI: 10.1149/06914.0077ecst.
- [87] I. Khrapach *et al*, "Novel Highly Conductive and Transparent Graphene-Based Conductors," *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 24, (21), pp. 2844-2849, 2012. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-HNB3K3L6-J/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201200489.
- [88] S. Razza *et al*, "Research Update: Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology," *APL Materials*, vol. 4, (9), pp. 91508-091508, 2016. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4962478>. DOI: 10.1063/1.4962478.
- [89] H. Dai *et al*, "Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, (9), pp. 538-542, 2008. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.210>. DOI: 10.1038/nnano.2008.210.
- [90] S. Pang *et al*, "Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics," *Advanced Materials*, vol. 23, (25), pp. 2779-2795, 2011. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-6FZBG0D7-3/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201100304.
- [91] T. Mahmoudi *et al*, "Highly conductive and dispersible graphene and its application in P3HT-based solar cells," *Chemical Communications (Cambridge, England)*, vol. 50, (63), pp. 8705-8708, 2014. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24961734>. DOI: 10.1039/c4cc03692a.
- [92] W. A. Chamorro Coral and S. Urrego Riveros, "Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro," *Elementos*, vol. 2, (2), 2013. . DOI: 10.15765/e.v2i2.181.
- [93] D. Bégué *et al*, "Graphene-based acceptor molecules for organic photovoltaic cells: a predictive study identifying high modularity and morphological stability," *RSC Advances*, vol. 6, (17), pp. 13653-13656, 2016. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01494780>. DOI: 10.1039/C5RA25531G.
- [94] H. Cho *et al*, "Molecular structure-device performance relationship in polymer solar cells based on indene-C60 bis-adduct derivatives," *Korean J. Chem. Eng*, vol. 32, (2), pp. 261-267, 2014. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-014-0220-2>. DOI: 10.1007/s11814-014-0220-2.
- [95] N. M. Gabor, "Impact Excitation and Electron-Hole Multiplication in Graphene and Carbon Nanotubes," *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, (6), pp. 1348-1357, 2013. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ar300189j>. DOI: 10.1021/ar300189j.
- [96] Z. Liu *et al*, "Organic Photovoltaic Devices Based on a Novel Acceptor Material: Graphene," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 20, (20), pp. 3924-3930, 2008.

Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-LN7GFGWR-P/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.200800366.

[97] T. Mahmoudi *et al*, "Highly conductive and dispersible graphene and its application in P3HT-based solar cells," *Chemical Communications (Cambridge, England)*, vol. 50, (63), pp. 8705-8708, 2014. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24961734>. DOI: 10.1039/c4cc03692a.

[98] T. -. Chu *et al*, "Bulk heterojunction solar cells using thieno[3,4- c]pyrrole-4,6-dione and dithieno[3,2- b:2',3'- d]silole copolymer with a power conversion efficiency of 7.3," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, (12), pp. Journal of the American Chemical Society, Volume: 133, Issue: 12, Publication date: 2011, Pages: 4250\u20134253, 2011. Available: <https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/object/?id=#61;9145a074-2f7b-4088-84f4-11da58cff2e8>. DOI: 10.1021/ja200314m.

[99] Z. He *et al*, "Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 23, (40), pp. 4636-4643, 2011. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-GC948ZSR-K/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201103006.

[100] D. H. Wang *et al*, "Transferable Graphene Oxide by Stamping Nanotechnology: Electron-Transport Layer for Efficient Bulk-Heterojunction Solar Cells," *Angewandte Chemie (International Ed.)*, vol. 52, (10), pp. 2874-2880, 2013. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-QBKR4G0M-9/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/anie.201209999.

[101] J. Yun *et al*, "Solution-Processable Reduced Graphene Oxide as a Novel Alternative to PEDOT:PSS Hole Transport Layers for Highly Efficient and Stable Polymer Solar Cells," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 23, (42), pp. 4923-4928, 2011. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-2K4MNV7S-K/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201102207.

[102] S. Li *et al*, "Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 4, (6), pp. 3169-3174, 2010. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nn100551j>. DOI: 10.1021/nn100551j.

[103] K. Gong *et al*, "The roles of graphene and its derivatives in perovskite solar cells: A review," *Materials & Design*, vol. 211, pp. 110170, 2021. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110170>. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.110170.

[104] M. Hadadian *et al*, "Enhancing Efficiency of Perovskite Solar Cells via N-doped Graphene: Crystal Modification and Surface Passivation," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 28, (39), pp. 8681-8686, 2016. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-RXD3C2KT-W/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201602785.

[105] J. Wu *et al*, "Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemical Reviews*, vol. 115, (5), pp. 2136-2173, 2015. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/cr400675m>. DOI: 10.1021/cr400675m.

- [106] M. A. Green *et al*, "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Progress in Photovoltaics*, vol. 25, (7), pp. 668-676, 2017. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pip.2909>. DOI: 10.1002/pip.2909.
- [107] N. Cheng *et al*, "Multi-walled carbon nanotubes act as charge transport channel to boost the efficiency of hole transport material free perovskite solar cells," *Journal of Power Sources*, vol. 332, pp. 24-29, 2016. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.104>. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.104.
- [108] F. Giordano *et al*, "Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells," *Nature Communications*, vol. 7, (1), pp. 10379, 2016. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26758549>. DOI: 10.1038/ncomms10379.
- [109] X. Li *et al*, "Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides," *Nature Chemistry*, vol. 7, (9), pp. 703-711, 2015. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26291941>. DOI: 10.1038/nchem.2324.
- [110] M. Batmunkh *et al*, "Nanocarbons for mesoscopic perovskite solar cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, (17), pp. 9020, 2015. Available: <http://hdl.handle.net/10072/388183>. DOI: 10.1039/c5ta00873e.
- [111] Z. Liu *et al*, "The Application of Highly Doped Single-Layer Graphene as the Top Electrodes of Semitransparent Organic Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 6, (1), pp. 810-818, 2012. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nn204675r>. DOI: 10.1021/nn204675r.
- [112] S. L. Hellstrom *et al*, "Strong and Stable Doping of Carbon Nanotubes and Graphene by MoO_x for Transparent Electrodes," *Nano Letters*, vol. 12, (7), pp. 3574-3580, 2012. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/nl301207e>. DOI: 10.1021/nl301207e.
- [113] J. Czolk *et al*, "Inverted Semi-transparent Polymer Solar Cells with Transparency Color Rendering Indices approaching 100," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, (3), pp. 386-390, 2013. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-JRZ1QPGV-7/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/aenm.201200532.
- [114] N. Cui *et al*, "Fully transparent conformal organic thin-film transistor array and its application as LED front driving," *Nanoscale*, vol. 10, (8), pp. 3613-3620, 2018. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29384161>. DOI: 10.1039/c7nr09134f.
- [115] P. You *et al*, "Efficient Semitransparent Perovskite Solar Cells with Graphene Electrodes," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 27, (24), pp. 3632-3638, 2015. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-C2R3904B-C/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201501145.
- [116] J. Yoon *et al*, "Superflexible, high-efficiency perovskite solar cells utilizing graphene electrodes: towards future foldable power sources," *Energy & Environmental Science*, vol. 10, (1), pp. 337-345, 2017. . DOI: 10.1039/C6EE02650H.
- [117] Z. Shi *et al*, "Enhancing charge transport performance of perovskite solar cells by using reduced graphene oxide-cysteine/nanogold hybrid material in the active layer,"

FlatChem, vol. 28, pp. 100254, 2021. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100254>. DOI: 10.1016/j.flatc.2021.100254.

[118] P. S. Chandrasekhar and V. K. Komarala, "Graphene/ZnO nanocomposite as an electron transport layer for perovskite solar cells; the effect of graphene concentration on photovoltaic performance," *RSC Advances*, vol. 7, (46), pp. 2861-28615, 2017. Available: <https://search.proquest.com/docview/2198355537>. DOI: 10.1039/c7ra02036h.

[119] S. Pang *et al*, "Boosting performance of perovskite solar cells with Graphene quantum dots decorated SnO₂ electron transport layers," *Applied Surface Science*, vol. 507, pp. 145099, 2020. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145099>. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.145099.

[120] Z. Zhu *et al*, "Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron Extraction: The Role of Graphene Quantum Dots," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, (10), pp. 3760-3763, 2014. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/ja4132246>. DOI: 10.1021/ja4132246.

[121] J. You *et al*, "Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers," *Nature Nanotechnology*, vol. 11, (1), pp. 75-81, 2016. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26457966>. DOI: 10.1038/nnano.2015.230.

[122] H. Luo *et al*, "Efficient and Air-Stable Planar Perovskite Solar Cells Formed on Graphene-Oxide-Modified PEDOT:PSS Hole Transport Layer," *Nano-Micro Lett*, vol. 9, (4), pp. 19-29, 2017. Available: <http://lib.cqvip.com/qk/86067X/201704/78657879504849554852484851.html>. DOI: 10.1007/s40820-017-0140-x.

[123] J. Yeo *et al*, "Sulfonic acid-functionalized, reduced graphene oxide as an advanced interfacial material leading to donor polymer-independent high-performance polymer solar cells," *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, vol. 2, (2), pp. 292-298, 2014. Available: <https://search.proquest.com/docview/1562672179>. DOI: 10.1039/C3TA13647G.

[124] J. Yeo *et al*, "Highly efficient and stable planar perovskite solar cells with reduced graphene oxide nanosheets as electrode interlayer," *Nano Energy*, vol. 12, pp. 96-104, 2015. . DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.12.022.

[125] J. D. Roy-Mayhew and I. A. Aksay, "Graphene Materials and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells," *Chem. Rev.*, vol. 114, (12), pp. 6323, 2014. . DOI: 10.1021/cr400412a.

[126] S. Jang *et al*, "Electrodynamically Sprayed Thin Films of Aqueous Dispersible Graphene Nanosheets: Highly Efficient Cathodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, (7), pp. 3500-3507, 2012. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/am3005913>. DOI: 10.1021/am3005913.

[127] C. Chen *et al*, "An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 26, (32), pp. 5670-5677, 2014. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-P15DWK6L-1/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201402072.

- [128] M. J. Ju *et al*, "Graphene Nanoplatelets Doped with N at its Edges as Metal-Free Cathodes for Organic Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Materials (Weinheim)*, vol. 26, (19), pp. 3055-3062, 2014. Available: <https://api.istex.fr/ark:/67375/WNG-R6V8S2NB-T/fulltext.pdf>. DOI: 10.1002/adma.201304986.
- [129] V. Dao *et al*, "Graphene-platinum nanohybrid as a robust and low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells," *Nanoscale*, vol. 5, (24), pp. 12237-12244, 2013. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24146088>. DOI: 10.1039/c3nr03219a.
- [130] J. Zhao *et al*, "Improving the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell by graphene/titania photoanode," *Electrochimica Acta*, vol. 156, pp. 261-266, 2015. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.045>. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.045.
- [131] C. Y. Neo and J. Ouyang, "The production of organogels using graphene oxide as the gelator for use in high-performance quasi-solid state dye-sensitized solar cells," *Carbon (New York)*, vol. 54, pp. 48-57, 2013. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.002>. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.11.002.
- [132] C. Y. Neo, N. K. Gopalan and J. Ouyang, "Graphene oxide/multi-walled carbon nanotube nanocomposites as the gelator of gel electrolytes for quasi-solid state dye-sensitized solar cells," *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, vol. 2, (24), pp. 9226-9235, 2014. Available: <https://search.proquest.com/docview/1540234267>. DOI: 10.1039/c4ta00232f.
- [133] Eusko Jaurlaritza, "Euskal Ekarpena Garapen Jasangarrirako 2030 Agendari".
- [134] J. Antonanzas and J. C. Quinn, "Net environmental impact of the PV industry from 2000-2025," *Journal of Cleaner Production*, vol. 311, pp. 127791, 2021. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127791>. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127791.
- [135] Sustainable Development Working Group of The Institution of Chemical Engineers, "The Sustainability Metrics".
- [136] J. D. Santos and M. C. Alonso-García, "Projection of the photovoltaic waste in Spain until 2050," *Journal of Cleaner Production*, vol. 196, pp. 1613-1628, 2018. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.252>. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.252.
- [137] S. Jain, T. Sharma and A. K. Gupta, "End-of-life management of solar PV waste in India: Situation analysis and proposed policy framework," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 153, pp. 111774, 2022. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111774>. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111774.