

Oleksandr Kuzmych

Warszawa, 22.05. 2014

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

Streszczenie pracy doktorskiej:

Development and characterization of dye- and semiconductor sensitized solar cells based on structurally organized titanium dioxide

(tytuł w języku polskim: “Projektowanie i charakterystyka ogniw słonecznych bazujących na strukturalnie uporządkowanym TiO_2 z barwnikowym i półprzewodnikowym uczulaczem”)

Promotor pracy: prof. dr hab. Magdalena Skompska

Głównym celem pracy było zbadanie możliwości wytworzenia wydajnych fotoogniw na bazie nanotubularnego TiO_2 , który pełni rolę akceptora elektronów, z barwnikowym fotouczulaczem i stałym materiałem transportującym dziury do drugiej elektrody. Praca obejmuje zarówno sam proces wytwarzania fotoogniw jak i badanie właściwości fizykochemicznych poszczególnych składników oraz całego układu.

Zasada działania zaprojektowanych fotoogniw jest taka sama, jak w przypadku dobrze znanych ciekłych „klasycznych” barwnikowych ogniw słonecznych (DSSC), tzn. proces generowania par nośników elektron-dziura odbywa się w innym materiale niż procesy ich transportu, przebiegające dzięki różnicom potencjałów elektrochemicznych poszczególnych faz. Zastąpienie mezoporowatego TiO_2 nanorurkami miało na celu zwiększenie szybkości transportu ładunku w TiO_2 , natomiast zastąpienie składników ciekłych składnikami stałymi zapewnienie większej trwałości ogniwa.

Pierwszym etapem pracy było opracowanie metody wytwarzania nanorurek TiO_2 na podłożu przewodzącym, które w ogniwie mają pełnić rolę elektrody pracującej (WE). Nanorurki TiO_2 tworzone były poprzez utlenianie anodowe cienkiej warstwy tytanu w glikolu etylenowym, zawierającym jony fluorkowe. Warstwy tytanu o grubości od 1 do 3 μm były osadzane próżniowo na transparentnym podłożu przewodzącym ($\text{SnO}_2\cdot\text{F}$), podgrzanym do temperatury 550°C. W wyniku systematycznych badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy ustalono, że wysoka temperatura podłoża jest warunkiem koniecznym do

dobrej adhezji do podłoża nanorurek, otrzymywanych w następnym etapie w procesie utleniania anodowego Ti.

Homogeniczne warstwy zbudowane z nanorurek o średnicy wewnętrznej 90 nm i zewnętrznej 110 nm, prostopadle zorientowanych do podłoża, były uzyskiwane dzięki doborowi odpowiednich parametrów anodyzacji (stężenia składników roztworu, potencjału, czasu trwania procesu, temperatury). Zależności prądowo-napięciowe, uzyskiwane w warunkach stałego potencjału polaryzacji, były podstawą do kontrolowania przebiegu procesu. Ustalenie zależności między zmianami natężenia prądu a morfologią otrzymywanych warstw (określoną na podstawie zdjęć SEM) pozwoliło na wybranie właściwego momentu zakończenia procesu anodyzacji oraz optymalizację parametrów tak, by uzyskiwać nanorurki bez strukturalnych defektów. Stwierdzono, że jednym z kluczowych parametrów jest odpowiednio niska temperatura, w której prowadzony jest proces (ok. 5°C), bowiem skuteczne odprowadzenie ciepła wydzielającego się w czasie anodyzacji zapobiega termicznemu niszczeniu nanorurek. Proces wzrostu nanorurek, przebiegający z szybkością ok. 20 nm/min, prowadzono aż do utworzenia przezroczystych optycznie warstw o grubości od 2 do 6 μm , zależnie od grubości wyjściowego filmu Ti.

Kolejnym etapem przygotowywania elektrody pracującej było wygrzewanie nanorurek w temperaturze 450 °C w celu ich przekształcenia z formy amorficznej w anataz i usunięcia zanieczyszczeń organicznych pozostających na ich powierzchni po procesie anodyzacji w roztworze glikolu etylenowego. Zaproponowano również sposób usuwania nieregularnej porowatej górnej warstwy nierozpuszczonego TiO_2 poprzez "trawienie" strumieniem ukierunkowanych jonów Ar.

Dobór warunków eksperymentalnych dla każdego z tych trzech etapów syntezy doprowadził do opracowania procedury umożliwiającej otrzymanie powtarzalnych, homogenicznych warstw nanorurek pozbawionych defektów strukturalnych, z możliwością kontroli ich grubości. Warstwy te w kolejnych etapach pracy były stosowane jako podłoże dla barwnika i trzeciego składnika, przenoszącego dodatnie ładunki elektryczne (dziury) do drugiej elektrody.

Drugi etap pracy był ukierunkowany na wytworzenie kompletnego fotoogniwa ze stałym elektrolitem, zbadanie jego właściwości oraz porównanie z właściwościami ogniwa ciekłego. Jako materiał fotoaktywny wybrany został barwnik organiczny o dużym współczynniku absorpcji (D35). Wybór tego barwnika został również podyktowany jego korzystnymi właściwościami, takimi jak nieuleganie agregacji oraz dobra adsorpcja na TiO_2 po

zdeprotonowaniu grup karboksylowych. Adsorpcja barwnika prowadzona była z etanolowego roztworu o stężeniu 0.1 mM. W pierwszym etapie tej części pracy porównano zdolności adsorpcyjne D35 na nanorurkach i na mezoporowatym TiO₂. W tym celu przygotowano warstwy każdego typu o trzech grubościach (2, 4 i 6 μm) i powierzchni pracującej 1 cm². We wszystkich przypadkach czas adsorbowania się barwnika był taki sam, 20 h, a czas odmywania nadmiaru barwnika 30 min. W celu całkowitego usunięcia barwnika z powierzchni TiO₂ i porównania ilości barwnika zdesorbowanego z obu typów elektrod, podłoża były umieszczane w 0.01 M roztworze TBAOH w DMF na 40 min. Badania spektrofotometryczne UV-vis wykazały że ilość barwnika jako adsorbuje się na nanorurkach i na mezoporowatym TiO₂ jest podobna, pomimo większego rozwinięcia powierzchni mezoporowatego tlenku.

Trzecim składnikiem fotoogniwa stałego był 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-methoxyphenyl-amino)-9,9'-spirobifluoren (Spiro-MeOTAD), pełniący rolę transportera dziur do drugiej elektrody zbierającej. Roztwór Spiro-MeOTAD w chlorobenzenu był rozprowadzany w porach nanorurek z zaadsorbowanym wcześniej barwnikiem metodą tzw. powlekania obrotowego (spin-coating). Po odparowaniu rozpuszczalnika na górną warstwę Spiro-MeOTAD naparowywana była elektroda Ag o grubości 100-200 nm.

Właściwości optyczne układów badane były metodą spektroskopii UV-vis, ich morfologia określana przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego i elektronowego mikroskopu transmisyjnego, a struktura krystaliczna ustalana przy zastosowaniu metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Wydajność energetyczna i wydajność kwantowa przetwarzania energii w wytworzonych ogniwach wyznaczone były przy użyciu układu składającego się z symulatora światła słonecznego, monochromatora, i miernika prądowo-napięciowego Keithley 2400. Parametry wytworzonych ogniw stałych, takie jak współczynnik wypełnienia, fotopotencjał i wydajność zostały porównane z odpowiednimi parametrami klasycznych ogniw barwnikowych z acetonitrylowym roztworem bipyrydylowego kompleksu kobaltu ([Co(bpy)₃]^{3+/2+}) jako ciekłym elektrolitem redox. Pomiar przeprowadzone dla fotoogniw o grubości 4 μm wykazały niższą wydajność układów z elektrolitem stałym niż ciekłym (odpowiednio 0.6 % i 2% wydajności energetycznej oraz 20% i 60% wydajności kwantowej przy długości fali 550 nm). Te różnice mogą wynikać z niecałkowitego wnikania Spiro-MeOTAD w pory TiO₂, co zostało potwierdzone badaniami przy zastosowaniu metody fotoindukowanej spektroskopii absorpcyjnej (PIA), poprzez porównanie widm absorpcyjnych naładowanych indywiduów

(kationu D35 oraz utlenionego Spiro-MeOTAD) układu oświetlonego od strony transparentnego podłoża oraz od strony przeciwnej (Spiro-MeOTAD). Zmniejszona wydajność ogniwa stałego może być również związana z nałożeniem zbyt grubej warstwy Spiro-MeOTAD, co skutkuje wzrostem oporności szeregowej ogniwa.

W końcowym etapie pracy doktorskiej przeprowadzono wstępne badania nad zastosowaniem półprzewodnikowych kropek kwantowych (PbS) jako alternatywy dla barwnika. Nanokryształy PbS o rozmiarach ok. 4 nm, otoczone na etapie syntezy cząsteczkami polarnego ligandu (kwasu oleinowego), i tworzące dzięki temu stabilną zawiesinę w toluenie, zostały osadzone na powierzchni nanorurek TiO_2 metodą elektroforetyczną. Następnie, przy zastosowaniu femtosekundowej spektroskopii laserowej zbadano proces przeniesienia ładunku z poziomego wzbudzonego PbS do pasma przewodnictwa TiO_2 . Próbką była wzbudzana laserem, o długości fali 420 nm, a zmiany monitorowane były dla długości fali 600 nm. Wyróżnione zostały dwie składowe w dynamice zaniku stanu wzbudzonego dla układu PbS / TiO_2 (szybka o stałej czasowej τ_2 i wolna τ_1), natomiast tylko jedna składowa w przypadku wzbudzenia nanokryształów PbS w toluenie. Na podstawie uzyskanych wyników oszacowano, że szybkość przeniesienia ładunku ze stanu wzbudzonego PbS do TiO_2 jest rzędu pikosekund. Wyniki te są obiecujące i badania w kierunku zastąpienia barwnika stałym nanokrystalicznym półprzewodnikiem będą kontynuowane.

Podsumowując, opracowano metodę wytwarzania ogniw słonecznych bazujących na nanorurkach TiO_2 i stałych pozostałych komponentach, ale osiągnięcie zadawalających wydajności wymaga dalszej optymalizacji niektórych etapów tego procesu, np. wnikania stałego elektrolitu w pory nanorurek. Zaproponowane w pracy rozwiązania dzięki, stabilności chemicznej zastosowanych składników oraz korzystnym parametrom elektrycznym TiO_2 w postaci nanorurek, mogą stanowić ciekawy kierunek dalszych badań.