

Agata ZDYB¹
Piotr LICHOGRAJ²

ANALIZA MORFOLOGII ELEKTROD STOSOWANYCH W BARWNIKOWYCH OGNIWACH SŁONECZNYCH

W pracy przeprowadzono badania mikroskopowe warstw nanocząstek ditlenku tytanu (TiO_2) osadzonych na szkle. Tego typu struktury stosowane są jako pokrycia oświetlanej elektrody w barwnikowych ogniwach słonecznych. W budowie i funkcjonowaniu ogniwa elektroda ta jest najważniejszym elementem. Składa się ona ze szkła z warstwą przewodzącą ITO (indium tin oxide) oraz naniesionych na nią nanocząstek TiO_2 z zaadsorbowanymi na powierzchni cząsteczkami barwnika organicznego. Warstwa nanocząstek, dzięki temu, że jest mezoporowata, zwiększa powierzchnię czynną w absorpcji światła. Ditlenek tytanu absorbuje promieniowane słoneczne jedynie w nadfiolecie. Zastosowanie barwnika zapewnia absorpcję światła w szerszym zakresie widma. W pracy, warstwy ditlenku tytanu otrzymywano po rozproszaniu nanocząstek różnych rodzajów z dodatkiem kwasu octowego lub α -terpineolu. Otrzymane struktury były wygrzewane w temperaturze 450°C w celu uzyskania lepszego kontaktu między nanocząstkami i poprawy trwałości warstwy. Do obrazowania warstw wykorzystany został mikroskop sił atomowych oraz skaningowy mikroskop elektronowy. Urządzenia te pozwalają uzyskać rozdzielczości odpowiednio: ok. 20 nm i $0,2\ \mu\text{m}$. Zastosowanie nanocząstek pochodzących z firmy Sigma Aldrich oraz EasyChem pozwoliło na otrzymanie jednorodnych warstw o rozmiarach aglomeratów $0,2\text{-}0,3\ \mu\text{m}$. Wykorzystanie nanocząstek z firmy Degussa, często opisywane w literaturze, nie dało zadowalających rezultatów przy zastosowaniu przedstawionych w pracy metod przygotowania zawiesiny. Naniesienie barwnika organicznego (alizaryny) na badane powierzchnie warstw nanocząstek nie zmienia w znaczącym stopniu uzyskanych obrazów mikroskopowych.

Słowa kluczowe: nanocząstki, ditlenek tytanu, mikroskopia sił atomowych, skaningowa mikroskopia elektronowa

¹ Autor do korespondencji: Agata Zdyb, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, tel./fax: (+081) 53 81 997, tel: (+081) 538 4747, a.zdyb@pollub.pl

² Piotr Lichograj, Państwowa Szkoła Wyższa im. Papieża Jana Pawła II w Białej Podlaskiej, Wydział Nauk Ekonomicznych i Technicznych, Biała Podlaska 21-500, ul. Sidorska 95/97, p.lichograj@gmail.com

1. Wstęp

Konwersja promieniowania słonecznego na energię elektryczną, możliwa dzięki technologiom fotowoltaicznym, posiada szeroki potencjał zastosowań, które mogą mieć w przyszłości znaczny udział w rozwiązywaniu problemów energetycznych na świecie. Obecnie rynek fotowoltaiczny zdominowany jest przez ogniwa oparte na półprzewodnikowym złączu p-n, które są ciągle zbyt drogie na szerokie rozpowszechnienie. Moduły wykorzystujące krystaliczny Si mają 80% udziałów w rynku, a cienkowarstwowe z CdTe i $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ – pozostałe 20%. Tanią i przyjazną środowisku alternatywę w stosunku do ogniw tradycyjnych stanowią barwnikowe ogniwa słoneczne (DSSC – dye sensitized solar cells) należące do ogniw fotoelektrochemicznych [1]. Badania prowadzone intensywnie w kilku ośrodkach na świecie doprowadziły ostatnio do osiągnięcia wydajności 15% przez ogniwa DSSC, w których ciekły elektrolit został wyeliminowany, a wprowadzono związek o strukturze perowskitu [4]. Ogniwa barwnikowe, zarówno te wykorzystujące elektrolit jak i te zbudowane wyłącznie z materiałów stałych, cechuje prosta konstrukcja. Zasadniczym elementem tych ogniw jest elektroda pokryta mezoporowatą warstwą nanocząstek ditlenku tytanu z zaadsorbowanymi na powierzchni cząsteczkami barwnika organicznego. Warstwa nanocząstek ma rozwiniętą powierzchnię czynną w absorpcji i pełni rolę w separacji nośników ładunku, a barwnik pełni rolę sensybilizatora absorbującego światło z zakresu widzialnego. Typowo warstwy TiO_2 stosowane w ogniwach barwnikowych mają grubość 5-20 μm i porowatość 50-65% przy rozmiarze nanocząstek 15-20 nm. Parametry tych warstw wpływają bezpośrednio na wydajność ogniw, w związku z tym rozwijane są różne metody nanoszenia nanocząstek, wygrzewania warstw i adsorpcji barwników [5].

W prezentowanej pracy przedstawiono kilka wariantów otrzymywania warstw nanocząstek ditlenku tytanu przeznaczonych do zastosowania w barwnikowych ogniwach słonecznych. Otrzymane struktury były analizowane przy wykorzystaniu metod mikroskopowych.

2. Metodyka badań

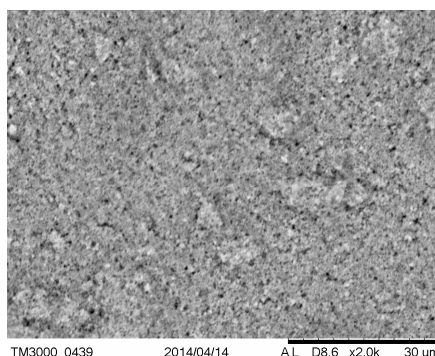
Nanocząstki TiO_2 użyte do nanoszenia warstw pochodziły z trzech różnych firm: Sigma-Aldrich, Degussa oraz EasyChem (występują jako produkt spożywczy oznaczany symbolem E171). Nanocząstki we wszystkich trzech przypadkach miały postać białego proszku, który wymagał mechanicznego rozdrobnienia i utarcia w moździerzu. Do nanocząstek dodawany był spotykan w opisach literaturowych α -terpineol [3] oraz kwas octowy, wybrany ze względu na wykazany we wcześniejszych badaniach udział w zapobieganiu agregacji nanocząstek oraz korzystny wpływ na przekaz ładunku elektrycznego w ogniwach DSSC [2]. Powstała po rozdrobnieniu masa była nakładana na szkło, a następ-

nie wygrzewana w temperaturze 450°C przez 45 min. w celu uzyskania dobrego kontaktu między nanocząstkami. Adsorbowanym na nanocząstkach barwnikiem organicznym była alizaryna zakupiona w Sigma Aldrich.

Obrazowanie warstw zostało przeprowadzone przy zastosowaniu mikroskopu sił atomowych (AFM – atomic force microscope) typ NT-MDT (Semi-contact, Tip NSG-03) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM – scanning electron microscope) Hitachi TM3000 (15 kV, Tryb COMPO).

3. Morfologia warstw

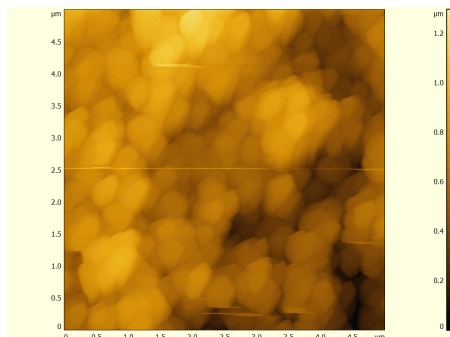
W pracy zaprezentowane są przykładowe obrazy mikroskopowe wybrane spośród wielu różnych uzyskanych przy pomocy AFM i SEM. Warstwy otrzymane z nanocząstek zakupionych w firmie Easychem oraz w Sigma Aldrich charakteryzuje jednorodna struktura, która jest makroskopowo dość równa, ale złożona jest z aglomeratów nanocząstek o tym samym rozmiarze i dość równomiernym rozkładzie porów. Obrazy otrzymane przy pomocy SEM są niemal takie same dla warstw wytworzonych z tych dwóch rodzajów nanocząstek (rys. 1). Wszystkie warstwy przedstawione na obrazach zostały otrzymane po nanieśieniu nanocząstek TiO₂ rozproszonych w kwasie octowym. Próby z α -terpineolem nie dały zadowalających rezultatów ponieważ powstałe warstwy posiadały wiele grudek o makroskopowych rozmiarach i nie były jednorodne.



Rys. 1. Obraz SEM warstwy nanocząstek TiO₂ z firmy EasyChem

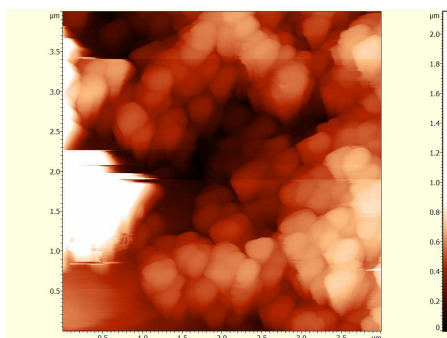
Fig. 1. SEM image of layer consisting of TiO₂ nanoparticles from EasyChem

W obrazowaniu przy pomocy AFM, które pozwala uzyskać lepszą rozdzielczość, widoczne są różnice w strukturze powierzchni warstw nanocząstek firmy EasyChem i Sigma Aldrich. W pierwszym przypadku na powierzchni widoczne są aglomeraty o rozmiarze ok. 300 nm, których kształt i wielkość nie ulega zmianie także po adsorpcji barwnika – alizaryny (rys. 2, 3). W przypadku drugim aglomeraty są nieco mniejsze, ok. 200 nm, a po adsorpcji barwnika widoczne są pojedyncze nanocząstki o rozmiarze ok. 30 nm (rys. 4, 5).



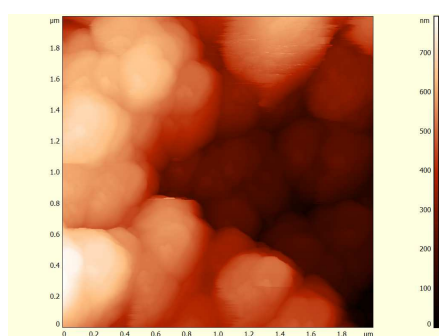
Rys. 2. Obraz AFM warstwy nanocząstek TiO_2 z firmy EasyChem

Fig. 2. AFM image of layer consisting of TiO_2 nanoparticles from EasyChem



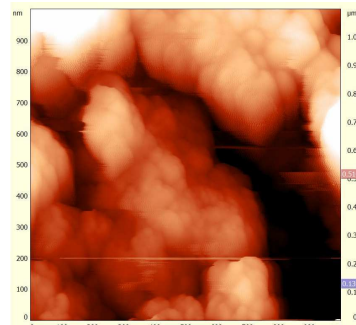
Rys. 3. Obraz AFM warstwy nanocząstek TiO_2 z firmy EasyChem z zaadsorbowanymi cząsteczkami alizaryny

Fig. 3. AFM image of layer consisting of TiO_2 nanoparticles from EasyChem with adsorbed alizarin molecules



Rys. 4. Obraz AFM warstwy nanocząstek TiO_2 z firmy Sigma Aldrich

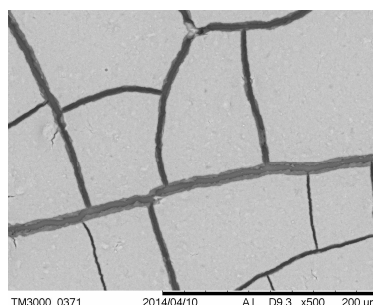
Fig. 4. AFM image of Sigma Aldrich TiO_2 nanoparticles layer



Rys. 5. Obraz AFM warstwy nanocząstek TiO_2 z firmy Sigma Aldrich z zaadsorbowanymi cząsteczkami alizaryny

Fig. 5. AFM image of Sigma Aldrich TiO_2 nanoparticles layer with adsorbed alizarin molecules

Nanocząstki pochodzące z firmy Degussa nie sprawdziły się dobrze w naszych eksperymentach z powodu trudności w uzyskaniu gładkiej masy podczas rozpuszczania w rozpuszczalniku. W tym przypadku, po wygrzaniu, warstwy TiO_2 były popękane (rys. 6) i wskutek tego powstały wyraźnie oddzielone od siebie obszary nie mające ze sobą kontaktu elektrycznego. Otrzymana struktura nie jest więc odpowiednia do zastosowań w ogniwach barwnikowych i nie była dalej badana.



Rys. 6. Obraz SEM warstwy nanocząstek TiO_2 z firmy Degussa

Fig. 6. SEM image of layer consisting of TiO_2 nanoparticles from Degussa

4. Podsumowanie i wnioski

Obrazowanie przy pomocy mikroskopii AFM i SEM pozwala stwierdzić, że nanocząstki TiO_2 pochodzące z firmy Sigma Aldrich oraz EasyChem po zmieszaniu z kwasem octowym dają jednorodną, nie popękaną warstwę o mikroporowatej strukturze (podobne do siebie w obu przypadkach), złożone z obiektów o rozmiarach 0,2-0,3 μm , które są aglomeratami nanocząstek. Adsorpcja barwnika na powierzchni nanocząstek nie zmienia znacząco porowatej struktury. Elektrody pokryte tego typu warstwami są odpowiednie do zastosowań w ogniwach barwnikowych.

Warstwy nanocząstek TiO₂ z firmy Degussa, w przeprowadzonych eksperymentach miały, po wygrzaniu, popękaną strukturę, co wyklucza wykorzystanie ich w ogniwach typu DSSC.

Literatura

- [1] Grätzel M.: Photoelectrochemical cells, *Nature*, 414, 2001, pp. 338-344.
- [2] Krawczyk S., Zdyb A.: Electronic Excited States of Carotenoid Dyes Adsorbed on TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 115, 2011, pp. 22328-22335.
- [3] Negishi N., Takeuchi K.: Preparation of photocatalytic TiO₂ transparent thin film by thermal decomposition of Ti-alkoxide with α -terpineol as a solvent, *Thin Solid Films* 392, 2001, pp. 249-253.
- [4] Snaith H.J., Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 2013, pp. 3623-3630.
- [5] Syrokostas G., Giannouli M., Yianoulis P.: Effects of paste storage on the properties of nanostructured thin films for the development of dye-sensitized solar cells, *Renewable Energy* 34, 2009, pp. 1759-1764.

THE ANALYSIS OF MORFOLOGY OF ELECTRODES USED IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

Summary

The paper presents microscopic study of the titanium dioxide nanoparticles layers deposited on glass plates. This type of structures finds application as illuminated electrode coatings in dye-sensitized solar cells. Dye-sensitized solar cells (DSSC) have many advantages and their efficiency reached 12%, the same value as for amorphous silicon cells that are very popular in the photovoltaic market. The main part of the structure of DSSC that influences the performance of the cell is illuminated electrode which consists of glass plate with conducting ITO (indium tin oxide) layer and titanium dioxide nanoparticles covered by dye molecules. The mesoporous nanoparticle layer has high surface to volume ratio and enhances the process of light absorption. Titanium dioxide, which absorbs only ultraviolet part of solar radiation is sensibilized by dye to visible light. In this work, titanium dioxide layers were obtained by spreading of different kinds of nanoparticles (coming from various sources) in acetate acid or α -terpineol. The obtained structures were annealed in the temperature of 450°C in order to achieve better contact between nanoparticles and increase durability of the layers. The atomic force microscope and scanning electron microscope were used to obtain images of the surface. These two devices allow gaining resolution of 20 nm i 0,2 μ m respectively. The homogenous layers of 0,2-0,3 μ m agglomerates were obtained by using edible nanoparticles and the ones from Sigma Aldrich. Using of nanoparticles from Degussa, often described in the literature, and applying presented in this work methods of colloid preparation did not provide satisfactory results

Keywords: nanoparticles, titanium dioxide, atomic force microscopy, scanning electron microscopy

DOI:10.7862/rb.2014.120

Przesłano do redakcji: 22.11.2014 r.

Przyjęto do druku: 22.12.2014 r.