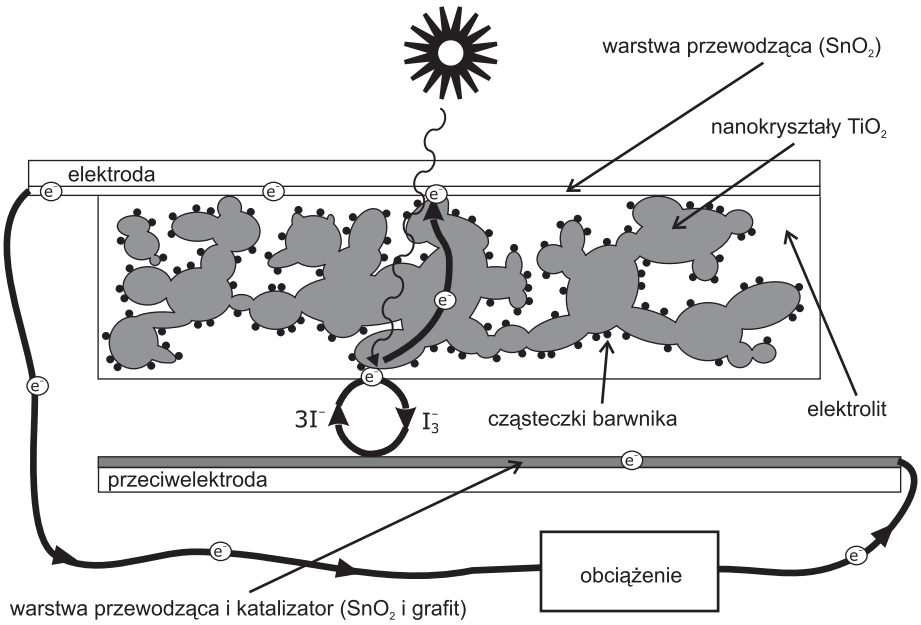
Nanokrystaliczne ogniwo słoneczne

Wprowadzenie

Ogniwa słoneczne. Celem niniejszego ćwiczenia jest zbudowanie fotoelektrochemicznego ogniwa słonecznego działającego na półprzewodniku sensybilizowanym barwnikiem organicznym. Główną częścią takiego ogniwa jest cienka warstewka tlenku tytanu, złożona z krystalicznych ziarenek o wielkościach rzędu nanometrów. Stąd też bierze się skrócona nazwa takich ogniw – nanokrystaliczne ogniwa słoneczne. Warstewka TiO_2 sama w sobie nie pochłania światła widzialnego w znaczącym stopniu; dopiero zaadsorbowanie na jej powierzchni odpowiedniego barwnika organicznego znacznie zwiększa jej własności absorpcyjne. Światło widzialne padające na ogniwo wzbudza cząsteczki barwnika do wyższego stanu elektronowego. Wzbudzony elektron przechodzi do pasma przewodnictwa tlenku tytanu i dalej wędruje do elektrody, zaś cząsteczka barwnika odzyskuje elektron pobierając go z przeciwelektrody za pośrednictwem odpowiedniego układu redox (parz rysunek 1).



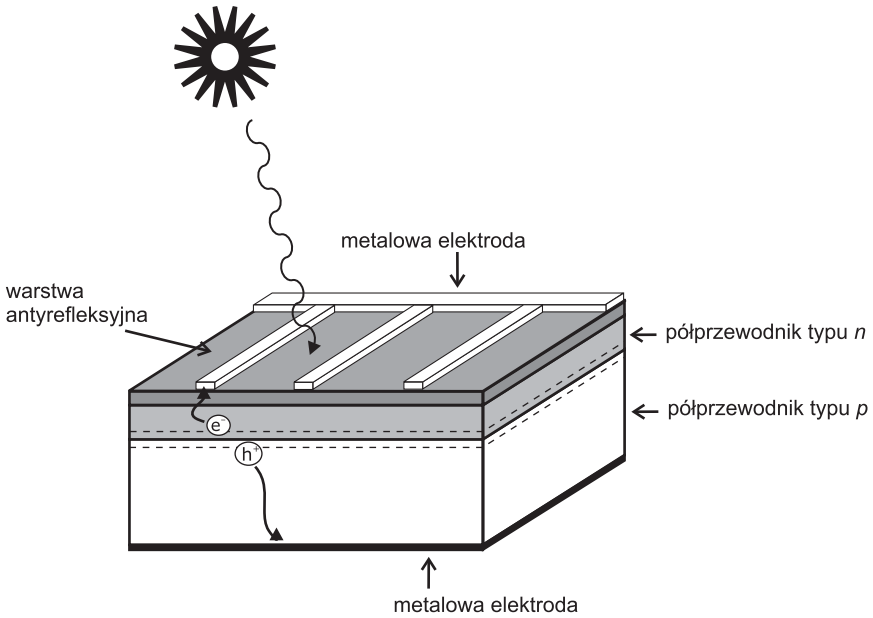
Rysunek 1: Schemat nanokrystalicznego ogniwa słonecznego. W procesie redukcji barwnika uczestniczy para redox I^-/I_3^-.

Nowoczesne ogniwa słoneczne stosowane komercyjnie (schemat takiego ogniwa przedstawiony jest na rysunku 2) działają jednakże według innej zasady. Ich dzia-

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

łanie opiera się na efekcie fotowoltaicznym – zjawisku które występuje w półprzewodnikach. W ogniwach tych najważniejszym elementem jest element półprzewodnikowy, który odpowiada za dwa procesy: absorpcję światła i rozdzielenie ładunków elektrycznych. Na skutek absorpcji fotonów o energii większej niż przerwa energetyczna w półprzewodniku generowane są pary elektron–dziura elektronowa. Pary te następnie rekombinują ze sobą, i w efekcie energia fotonów zostaje zamieniona na energię cieplną. Jeżeli jednak w półprzewodniku istniałoby pole elektryczne, to rekombinacja nie doszłaby do skutku gdyż dziury i elektrony byłyby „odciągane" w przeciwnych kierunkach. Pole elektryczne istnieje w tzw. złączu p–n, czyli granicy pomiędzy półprzewodnikami typu n i p. Wykorzystanie złącza p–n pozwala na bezpośrednią zamianę energii słonecznej na elektryczną w sposób czysto elektronowy, bez zmian chemicznych.

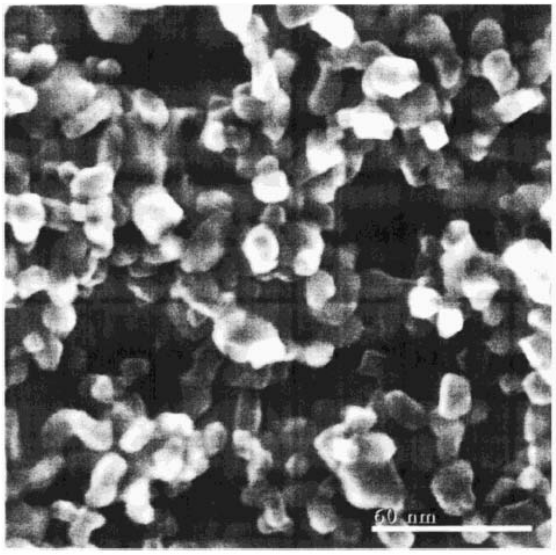
Ogniwa słoneczne stosowane są do zasilania w energię elektryczną np. sztucznych satelitów, sond kosmicznych, kalkulatorów czy zegarków. Ich wadą jest to, że absorbują one głównie światło z zakresu ultrafioletu, a najwięcej energii słonecznej docierającej do Ziemi jest w pasmie widzialnym. Stąd też powstał pomysł na uczulenie półprzewodnika barwnikami organicznymi, które efektywnie absorbują światło widzialne. Takie ogniwo zostało po raz pierwszy zbudowane w Swiss Federal Institute of Technology w Lozannie w Szwajcarii w roku 1991 i obecnie wzbudza duże zainteresowanie naukowców – mimo że na razie nie stosuje się go komercyjnie.



Rysunek 2: Typowe ogniwo słoneczne. Na skutek absorpcji fotonu powstają dziury i elektrony (nośniki prądu), które są rozdzielane przez pole elektryczne panujące w złączu p–n.

Należy zaznaczyć, że pomimo iż obecnie produkuje się około 100 milionów sztuk ogniw słonecznych rocznie, to jednak na razie ani klasyczne ani tym bardziej nanokrystaliczne ogniwa nie stanowią alternatywy dla paliw kopalnych. Problemem jest brak odpowiedniej technologii, która pozwoliłaby na opracowanie wydajnych, tanich i niezawodnych ogniw słonecznych. Obecnie wydajność zamiany energii słonecznej na elektryczną wynosi 7 do 10% dla nanokrystalicznych ogniw i 12 do 20% dla komercyjnych ogniw krzemowych [1]. Dla nanokrystalicznego ogniwa wykorzystującego jeden rodzaj barwnika górnym limitem wydajności jest 33% – jest to najwyższa wartość dopuszczalna termodynamicznie [1].

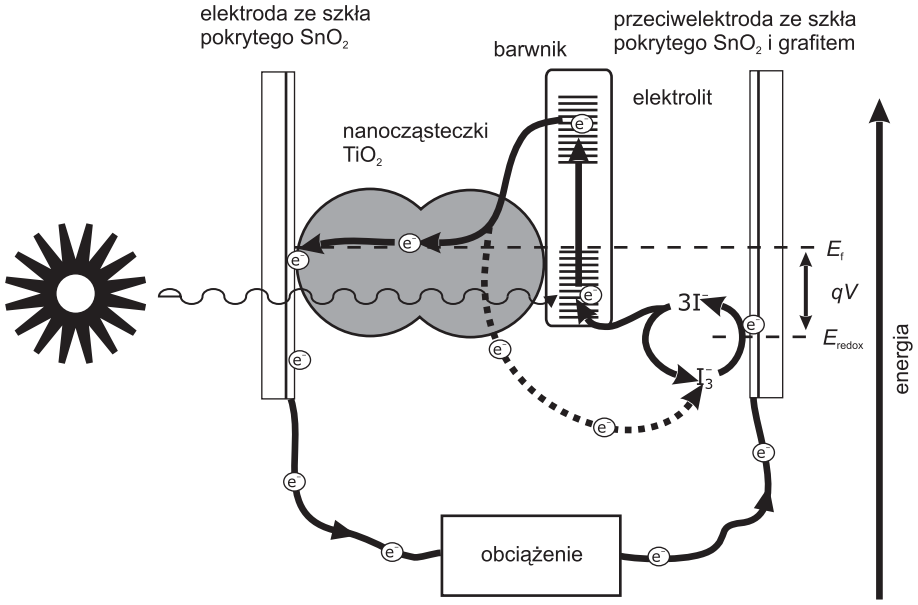
Zasada działania nanokrystalicznego ogniwa słonecznego. Nanokrystaliczne ogniwo (patrz rysunek 1), składa się z dwóch płytek szklanych, które są są pokryte jednostronnie warstwą tlenku cyny SnO_2. Dzięki temu płytki te przewodzą prąd elektryczny, a jednocześnie przepuszczają światło widzialne. Pomiędzy płytkami znajduje się warstwa tlenku tytanu TiO_2 o grubości około 50 μm, składająca się z wielu kryształków o średnicach rzędu nanometrów, które tworzą coś w rodzaju porowatej membrany o dużej powierzchni właściwej (rysunek 3). Warstwa ta przewodzi prąd elektryczny ponieważ TiO_2 jest półprzewodnikiem, a ponadto stanowi nośnik na którym zaadsorbowane są cząsteczki organicznego barwnika. Warstwa TiO_2 nasycona jest elektrolitem – roztworem jodu I_2 i jodku potasu KI w glikolu etylenowym.



Rysunek 3: Struktura nanokrystalicznego TiO_2 widziana pod mikroskopem elektronowym. Widoczne są liczne, wzajemnie ze sobą połączone ziarna.

Gdy na taki układ pada światło widzialne, cząsteczki barwnika ulegają wzbudzeniu do wyższego stanu elektronowego. Wzbudzony barwnik oddaje elektron do

pasma przewodnictwa TiO_2 – jest to możliwe ponieważ wzbudzony poziom elektronowy w cząsteczce barwnika leży powyżej początku pasma przewodnictwa TiO_2 (patrz rysunek 4). Następnie elektron dociera do elektrody i stamtąd przechodzi do obwodu zewnętrznego. Utleniony barwnik ulega powtórnej redukcji do formy wyjściowej za pośrednictwem jonu jodkowego I^-, który z kolei utlenia się do anionu trójjodkowego I_3^-. Ten ostatni przechodzi z powrotem w I^- pobierając elektron z przeciwelektrody i tym samym zamykając cały cykl.



Rysunek 4: Diagram energetyczny procesów zachodzących w pracującym ogniwie. Przepływ elektronów oznaczono ciągłą linią, natomiast niekorzystny proces ograniczający wydajność ogniwa – linią przerywaną.

Podsumowując, najpierw zachodzi absorpcja fotonu i przejście barwnika do wyższego stanu elektronowego:

$$\mathrm{S} + h\nu \rightarrow \mathrm{S}^*. \tag{1}$$

W powyższym równaniu S i S^* oznacza odpowiednio barwnik w stanie podstawowym i wzbudzonym. Następnym etapem jest przejście elektronu ze wzbudzonego barwnika do tlenku tytanu

$$\mathrm{S}^* + \mathrm{TiO_2} \rightarrow \mathrm{e}^-_{(\mathrm{TiO_2})} + \mathrm{S}^+, \tag{2}$$

i stamtąd dalej poprzez elektrodę do obwodu zewnętrznego. Utleniony barwnik reaguje z jonami jodkowymi:

$$\mathrm{S}^+ + 3/2\ \mathrm{I}^- \rightarrow \mathrm{S} + 1/2\ \mathrm{I}_3^-. \tag{3}$$

Ćwiczenia laboratoryjne „Zaawansowane metody chemii fizycznej”
http://www.chemia.uj.edu.pl/~lesniews/lab
© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Ostatnim etapem jest redukcja powstałego w poprzednim etapie anionu trójjodkowego do jodku elektronem z przeciwelektrody (PE):

$$1/2\ I_3^- + e^-_{(PE)} \rightarrow 3/2\ I^-. \tag{4}$$

W ogniwie może także zachodzić niekorzystny proces polegający na redukcji anionu trójjodkowego elektronem z tlenku tytanu zamiast z przeciwelektrody (linia przerywana na rysunku 4)

$$1/2\ I_3^- + e^-_{(TiO_2)} \rightarrow 3/2\ I^- + TiO_2. \tag{5}$$

W takim przypadku elektron oczywiście nie przechodzi przez obwód zewnętrzny, co oznacza, iż ogniwo zachowuje się jakby było zwarte wewnątrz. Proces ten może w istotny sposób ograniczać wydajność ogniwa [1, 2, 3].

Zagadnienia do opracowania

1. Podstawy teorii pasmowej ciała stałego. Półprzewodniki.
2. Adsorpcja fizyczna i chemiczna.
3. Zasada działania nanokrystalicznego ogniwa słonecznego. Procesy zachodzące w działającym ogniwie.
4. Podstawowe wiadomości o promieniowaniu słonecznym.
5. Prawo Ohma, napięcie i natężenie prądu elektrycznego, moc wydzielana przez prąd elektryczny płynący w obwodzie.

Literatura

1. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, wyd. 1 (Warszawa: PWN, 2001) 402–406, 826–827.
2. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna* t. 1, wyd. 4 (Warszawa: PWN, 1993) 323–331.
3. Z.M. Jarzębski, *Energia słoneczna. Konwersja fotowoltaiczna* (Warszawa: PWN, 1990) 43–60.
4. P. Suppan, *Chemia i światło* (Warszawa: PWN, 1997) 183–184.

Aparatura

Multimetry, opornik wzorcowy, potencjometr, szkło laboratoryjne.

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie ogniwa. Pierwszą czynnością jest przygotowanie emulsji TiO_2:

1. W małej zlewce zmieszać 2 ml roztworu kwasu azotowego o pH 3–4 z 6,5 ml etanolu.
2. Do przygotowanego roztworu dodać 1,5 g tlenku tytanu cały czas mieszając.
3. Kontynuować mieszanie aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny.

Dysponując gotową zawiesiną TiO_2 można przystąpić do nałożenia warstewki tlenku tytanu na elektrodę ogniwa. W tym celu należy:

1. Dwie płytki ze szkła przewodzącego opłukać metanolem i wysuszyć.
2. Ułożyć płytki jedna nad drugą na tekturowej podkładce. Górna płytka powinna być zwrócona do góry stroną przewodzącą a dolna – nieprzewodzącą. Dolna płytka nie będzie pokrywana, ułatwia jedynie pokrywanie płytki górnej.
3. Przy pomocy zakraplacza umieścić kilka kropelek emulsji TiO_2 w równej linii wzdłuż górnego brzegu płytki.
4. Posługując się szklaną bagietką rozprowadzić zawiesinę TiO_2 po górnej płytce. W tym celu najlepiej wykonać kilka szybkich ruchów bagietką w górę i w dół.
5. Ostrożnie usunąć taśmę mocującą płytki do tekturki i umyć dolną płytkę (tą, która nie była pokrywana).
6. Po upływie co najmniej jednej minuty od momentu nałożenia TiO_2, umieścić płytkę nad płomieniem palnika na około 15 minut. Po wyprażeniu należy pozwolić płytce ostygnąć do temperatury pokojowej.

W trakcie prażenia ziarna tlenku tytanu ulegają połączeniu tworząc porowatą strukturę zdolną do przewodzenia prądu elektrycznego (rysunek 3).

Kolejnym etapem jest adsorpcja organicznego barwnika na powierzchni tak przygotowanej warstwy tlenku tytanu. Ogólnie, aby dany barwnik ulegał adsopcji, musi on posiadać kilka grup karbonylowych (C=O) lub hydroksylowych (–OH), które są w stanie wiązać się z centrami Ti(IV) na powierzchni TiO_2. Wiele barwników spełnia te wymagania, ale do tej pory najwydajniejsze ogniwa otrzymano stosując związek kompleksowy rutenu *cis*-RuL_2-$(NCS)_2$, gdzie L oznacza kwas 2,2′-bipirydyl-4,4′-dikarboksylowy [2].

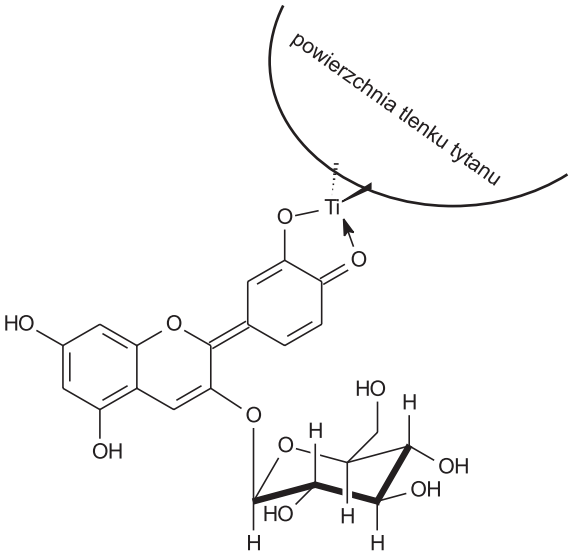
W tym ćwiczeniu zostanie zastosowana antocyjanina (patrz rysunek 5), barwnik odpowiedzialny za czerwone lub niebieskie zabarwienie kwiatów i innych części roślin. Barwnik ten jest bardzo łatwo uzyskać z malin, jeżyn lub innych owoców, a jego adsorpcja na TiO_2 następuje prawie natychmiastowo [1, 3]:

1. W szalce Petriego rozgnieść kilka malin, jeżyn albo aronii, i dodać około 2 ml wody.

2. Umieścić w tak uzyskanym roztworze płytkę pokrytą TiO_2 (TiO_2 do dołu) i pozostawić na około 10 minut.

3. Opłukać płytkę wodą a następnie metanolem i pozostawić do wyschnięcia. Płytka powinna teraz być mocno zabarwiona na skutek adsorpcji antocyjaniny na powierzchni tlenku tytanu.

Czynności te kończą przygotowanie elektrody.



Rysunek 5: Struktura antocyjaniny zaadsorbowanej na powierzchni tlenku tytanu.

Przygotowanie przeciwelektrody jest znacznie prostsze – należy płytkę z przewodzącego szkła pokryć po stronie przewodzącej grafitem używając ołówka. Istotne jest to, aby cała powierzchnia płytki byłą pokryta równomiernie i nie było na niej pustych miejsc. Po nałożeniu warstwy grafitowej płytki nie należy dotykać. Grafit pełni rolę katalizatora w reakcji (4). Można także pokryć płytkę sadzą poprzez umieszczenie jej na około 30 sekund nad płomieniem świeczki.

Dysponując gotowymi elektrodami można złożyć ogniwo:

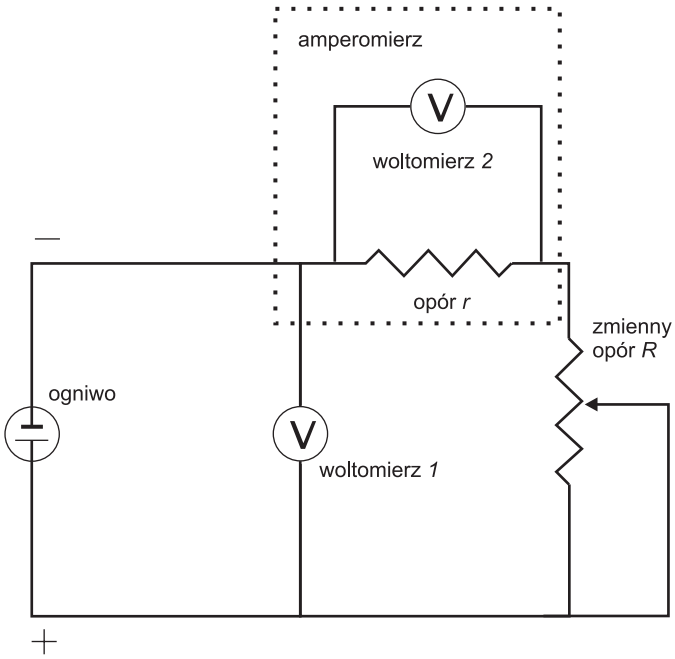
1. Elektrodę z zaadsorbowanym barwnikiem położyć na płaskiej powierzchni i przyłożyć od góry przeciwelektrodę pokrytą grafitem tak, aby płytki były przesunięte względem siebie o około 4 mm. Część elektrody nie pokryta tlenkiem tytanu powinna pozostać odkryta.

2. Złączyć płytki za pomocą spinaczy.

Ćwiczenia laboratoryjne „Zaawansowane metody chemii fizycznej”
http://www.chemia.uj.edu.pl/~lesniews/lab
© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

3. Wkroplić między płytki elektrolit – roztwór jodu i jodku potasu w glikolu etylenowym.

Tak przygotowane ogniwo jest gotowe do pracy.



Rysunek 6: Obwód do pomiaru charakterystyki napięcie–prąd. Do ogniwa podłączone są szeregowo opornik r i opornik regulowany R. Woltomierz 1 mierzy napięcie na ogniwie, natomiast woltomierz 2 wraz z opornikiem r pełnią rolę amperomierza.

Pomiar charakterystyki napięcie–prąd. Charakterystyka napięcie–prąd to zależność pomiędzy prądem pobieranym z ogniwa a napięciem jakie jest na jego zaciskach. Moc P wydatkowana przez ogniwo jest równa iloczynowi napięcia U i prądu I płynącego w obwodzie zewnętrzynym:

$$P = I \times U. \tag{6}$$

Znajomość charakterystyki pozwala na wyznaczenie maksymalnej mocy możliwej do pobrania z ogniwa. Z kolei stosunek tej mocy do intensywności światła padającego na ogniwo daje wydajność konwersji energii słonecznej na elektryczną. Aby wyznaczyć zależność napięcie–prąd należy:

1. Zestawić obwód pokazany na rysunku 6.

2. Zmierzyć krzywą prąd–napięcie. Zmieniając wartość oporu R należy notować wskazania woltomierza i amperomierza.

W trakcie pomiarów nie może zmieniać się położenie ogniwa względem źródła światła. Należy także zmierzyć powierzchnię roboczą ogniwa.

Opracowanie wyników

1. Na podstawie uzyskanych danych wykreślić zależności natężenia prądu I od napięcia U dla każdego z badanych ogniw. Zależności te przedstawić na jednym wykresie.

2. Sporządzić drugi, analogiczny wykres, z tym że zamiast I przedstawić I/s w funkcji U, gdzie s to powierzchnia robocza ogniwa (jego części pokrytej TiO_2).

3. Sporządzić wykres przedstawiający iloczyn napięcia i natężenia UI w funkcji napięcia U dla wszystkich badanych ogniw. Z wykresu tego odczytać maksymalną moc – maksymalna wartość iloczynu to maksymalna moc możliwa do pobrania z ogniwa. Określić przy jakich wartościach napięcia i natężenia ogniwo daje największą moc.

4. Obliczyć intensywność światła dochodzącego do ogniwa, korzystając z danych zawartych w tabeli 1, znając odległość ogniwa od źródła światła i jego powierzchnię roboczą s.

5. Obliczyć wydajność konwersji energii świetlnej na elektryczną:

$$\text{wydajność} = \frac{\text{max. moc pobrana z ogniwa}}{\text{intensywność światła padającego na ogniwo}}.$$

odległość od okienka lampy [cm]	napromieniowanie [W/m^2]
0	> 230
5	190
10	144
15	83
20	61

Tabela 1: Natężenie promieniowania na jednostkę powierzchni w funkcji odległości od lampy.

Referencje

1. G.P. Smestad, *Nanocrystalline Solar Cell Kit* (Madison, WI: Institute for Chemical Education, 1998).

2. A. Hagfeldt, M. Grätzel, „Molecular Photovoltaics”, *Accounts of Chemical Research* 33(5) (2000): 269–277.

3. N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, „Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO_2 Nanocrystalline Electrode”, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997): 9342–9351.

© 2002 Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego