

Katarzyna JUREK  
Janina KABATC

## BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM WARSTW TLENKOWYCH ORAZ NOWYCH SENSYBILIZATORÓW W BARWNIKOWYCH OGNIWACH SŁONECZNYCH

**STRESZCZENIE** *Produkcja gazów cieplarnianych poprzez zwiększające się zużycie paliw kopalnianych, zaostrza problem globalnego ocieplenia i zagrożenia jakości życia na Ziemi. Dlatego koniecznym i ważnym staje się wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, takich jak energia słoneczna, do utrzymania zrównoważonego rozwoju społecznego i gospodarczego. Zgodnie z Dyrektywą 2009/28/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, konieczne jest do roku 2020 zwiększenie udziału energii odnawialnej do 20 % przez kraje obszaru EU. Prowokuje to do poszukiwania nowych, bardziej efektywnych źródeł pozyskiwania energii ze zasobów naturalnych. Jednym z obszarów jest wykorzystanie promieniowania słonecznego jako źródła energii elektrycznej w procesach konwersji w ogniwach słonecznych. Poszukiwane są nowe układy zawierające barwniki, wykazujące szeroki zakres absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Optymalnymi sensybilizatorami dla technologii DSSC są tak zwane barwniki panchromatyczne.*

**Słowa kluczowe:** *binarne układy tlenkowe, sensybilizatory, konwersja promieniowania słonecznego*

---

**dr inż. Katarzyna JUREK**  
e-mail: katjurek@utp.edu.pl

**dr inż. Janina KABATC**  
e-mail: nina@utp.edu.pl

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy  
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 255, 2012

## 1. WSTĘP

---

Poszukiwania nowych, bardziej efektywnych rozwiązań w sposobach pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych pociągają za sobą dwojakiego rodzaju działania. Z jednej strony, należy modyfikować strukturę półprzewodnika stosowanego w ogniwach fotowoltaicznych poprzez stosowanie nowych tańszych i bardziej efektywnych metod wytwarzania cienkich warstw [2]. Drugim obszarem zainteresowań powinna być modyfikacja struktury sensybilizatora w kierunku uzyskania wyższego stopnia konwersji promieniowania elektromagnetycznego w ogniwach DSSC.

## 2. ZARYS BADAŃ

---

Prowadzone prace badawcze wiążą się z możliwością pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych, takich jak energia słoneczna. Obecnie fotoelektryczność jest zdominowana przez urządzenia oparte na krystalicznych bądź amorficznych krzemowych ogniwach słonecznych. Stosunkowo niedawno zwrócono uwagę na tzw. „mezoskopowe” nieorganiczne i organiczne półprzewodniki, powszechnie nazywane połączeniami „bulk” z powodu ich wewnętrznie powiązanej trójwymiarowej struktury. Zaletą urządzeń wykorzystujących połączenia „mezoskopowe” jest niski koszt ich otrzymywania i dobra zgodność z różnymi materiałami. Większość produkowanych dzisiaj na świecie baterii słonecznych, to ogniwa krzemowe. Jednym z nich jest („bulk”) krzemowe ogniwo, które zapewnia wysoką wydajność konwersji promieniowania słonecznego, ale, niestety, wymaga zastosowania drogich materiałów. Kolejny przykład to cienkowarstwowe baterie słoneczne, których koszt produkcji jest znacznie mniejszy, jednak charakteryzujące się niższym stopniem konwersji.

Innym rodzajem są bezkrzemowe półprzewodnikowe ogniwa słoneczne o zbliżonym stopniu konwersji promieniowania, jak krzemowe ogniwa słoneczne. Jednak budzą one obawy ze względu na obciążenie środowiska oraz wykorzystanie metali ziem rzadkich.

Koszt produkcji energii elektrycznej przez obecnie stosowane krzemowe ogniwa słoneczne jest dość wysoki i wynosi około 1,4 PLN/kWh. Dlatego

poszukuje się nowych i tanich alternatywnych ogniw słonecznych, charakteryzujących się wysoką wydajnością konwersji promieniowania.

Nową generacją ogniw słonecznych mogą być barwnikowe baterie słoneczne, tzw. DSSC (*Dyes Sensitized Solar Cells*), w których barwniki są stosowane jako sensybilizatory. Wydajność konwersji takich ogniw słonecznych jest mniejsza od wydajności stosowanych obecnie krzemowych baterii, jednak koszt ich wytworzenia jest znacznie niższy.

Technologiczne zastosowanie barwnikowego ogniwa słonecznego wymaga osiągnięcia następujących parametrów pracy:  $J_{SC}$  około  $23 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}$  około  $0,85 \text{ V}$ , współczynnik wypełnienia (*fill factor* – FF) około  $0,75$ , odpowiadający  $\eta$  około  $15\%$ .

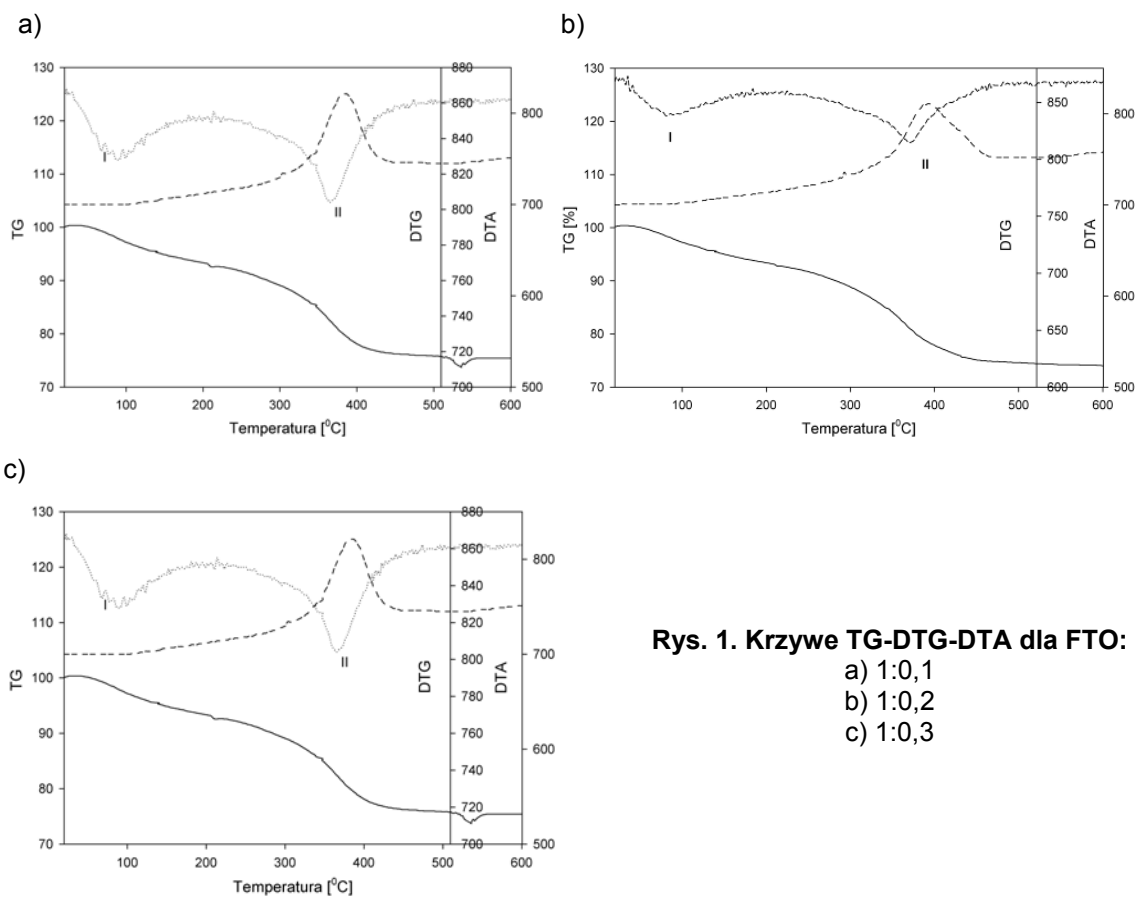
Osiągnięcie jak największej wartości  $\eta$  jest obecnie dużym wyzwaniem. Jednym z głównych czynników ograniczających wydajność urządzenia jest niska wartość  $J_{SC}$ , ponieważ opisane w literaturze barwnikowe sensybilizatory nie absorbują w całym zakresie promieniowania słonecznego, szczególnie powyżej  $700 \text{ nm}$ . Z tego powodu, modelowanie strukturalne i synteza nowych efektywnych sensybilizatorów ma ogromne znaczenie.

## 2.1. Synteza i badania FTO

Dopowany fluorem tlenek cyny(IV) FTO, w stosunkach molowych Sn:F 1:0,1; 1:0,2 i 1:0,3, otrzymano metodą zol-żel, stosując jako prekursor octan (dihydroksy)-acetyloacetonianu cyny(IV) zsyntezowany metodą opracowaną w naszym laboratorium [1]. Prekursor (0,1 mola) rozpuszczono w kwasie octowym, następnie dodano fluorek atononu rozpuszczony w metanolu w odpowiednim stosunku molowym; ciągle mieszając, dodawano wody destylowanej do momentu zżelowania próby. Tak otrzymane mokre żele suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Wszystkie próby FTO poddano wstępnym badaniom termogravimetrycznym, spektroskopowym FTIR oraz analizie rentgenograficznej proszkowej.

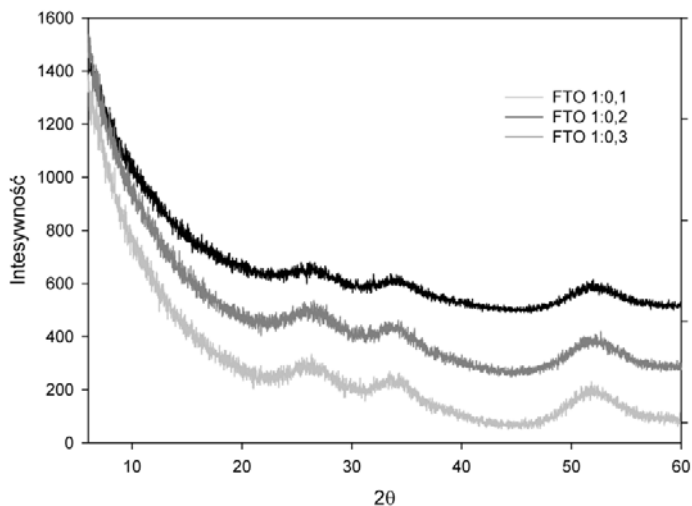
Badania termogravimetryczne (rys. 1) tlenku cyny (IV) domieszkowanego fluorem pokazały, że dla niekalcynowanych próbek ubytek masy w procesie termicznym wynosi od  $25,24$  do  $28,35\%$ , odpowiednio dla zwiększającej się zawartości fluoru w domieszkowanym tlenku. W pierwszym etapie następuje odparowanie wody. Wzrost zawartości fluoru w FTO obniża temperaturę tego procesu, co może świadczyć o słabszym usieciowaniu tlenku cyny. Druga przemiana termiczna o charakterze egzotermicznym zachodzi w temperaturze  $367^\circ\text{C}$  i związana jest z odparowaniem resztek rozpuszczalników i utlenieniem związków organicznych pochodzących od prekursora cyny(IV). W porównaniu

z czystym żelom cynowym, proces ten zachodzi w temperaturze niższej o prawie 100 stopni, co świadczy o słabym usieciowaniu struktury żelom, który nie był poddany kalcynacji, zatem struktura krystaliczna nie została do końca utworzona. Potwierdziły to również badania XRD. Poniżej zamieszczono dyfraktogramy domieszkowanego fluorem żelom cynowego.

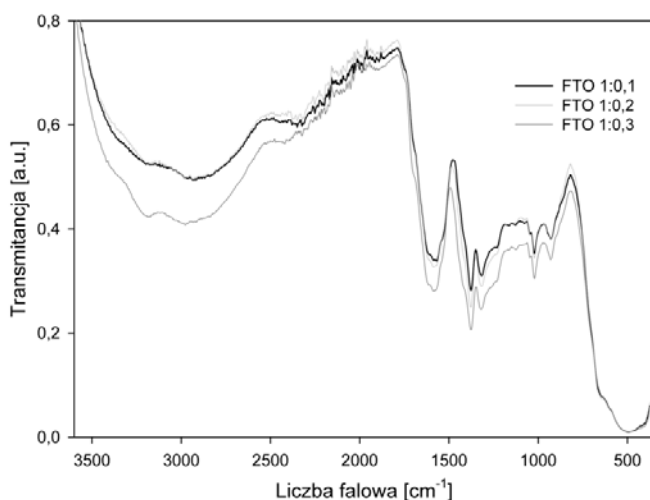


**Rys. 1. Krzywe TG-DTG-DTA dla FTO:**

- a) 1:0,1
- b) 1:0,2
- c) 1:0,3



**Rys. 2. Zestawienie dyfraktogramów żelom FTO**



**Rys. 3.** Badania FTIR dopowanego fluorem żeluz cynowego

Na podstawie badań XRD można stwierdzić niewielki udział struktury krystalicznej w domieszkowanym fluorem żeluz cynowym. Rozmyte, mało intensywne pasma widoczne na rysunku 2, położone przy  $26, 33$  i  $52^\circ$  odpowiadają krystalicznej formie rutylu w kasyterycie zgodnej z przyjmowaną strukturą tlenku cynu(IV). Świadczy to o przewodze amorficznej postaci i słabo usieciowanej strukturze utworzonego mokrego żeluz.

Badania FTIR wskazują również na nie w pełni wykształconą strukturę krystaliczną (rys. 3).

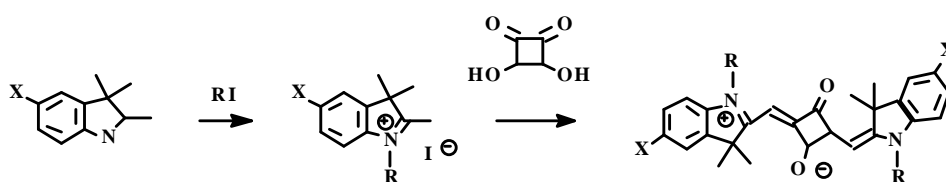
Na widmie obserwujemy szerokie pasmo przy  $3169\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom grup hydroksylowych, pochodzących od związanej wody na powierzchni żeluz oraz pasmo przy  $2977,80\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom rozciągającym C-H grup metylowych, pochodzących od niecałkowicie zhydrolizowanych grup 2,4-pentadionu. Pasma przy liczbie falowej  $1583,84\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom wiązań O-H grup hydroksylowych utworzonych na powierzchni żeluz. Położone przy  $1376,36\text{ cm}^{-1}$  pasmo związane jest z drganiami grupy CO. Kolejne pasma położone przy  $1319,25$  i  $1021,02\text{ cm}^{-1}$  pochodzą od drgań rozciągających i szkieletowych C-C. Przy liczbie falowej  $930,03\text{ cm}^{-1}$  obserwujemy drgania rozciągające grupy Sn-OH. Natomiast pasmo z maksimum przy  $495,55\text{ cm}^{-1}$  świadczy o drganiach rozciągających F-Sn-F. Na podstawie badań można stwierdzić, że otrzymane tą metodą żele nie posiadają dobrze ukształtowanej struktury wewnętrznej. Jednak potwierdzają one wbudowywanie się fluoru w strukturę wewnętrzną otrzymanych żeluz cynowych, co w dalszej pracy nad otrzymanymi układami może doprowadzić do otrzymania tanich materiałów do wytwarzania półprzewodnikowych powłok do ogniw DSSC.

## 2.2. Synteza i struktury sensybilizatorów

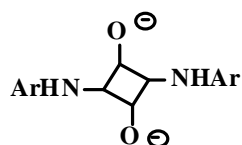
W dzisiejszych czasach barwniki polimetinowe znajdują się w centrum badań nad funkcjonalnymi barwnikami organicznymi oraz znajdują zastosowanie jako nowoczesne substancje w urządzeniach do optycznego zapisu,

sensybilizatory nieorganicznych półprzewodników w fotografii oraz w procesie konwersji energii słonecznej w wyświetlaczach optycznych i wielu innych [3].

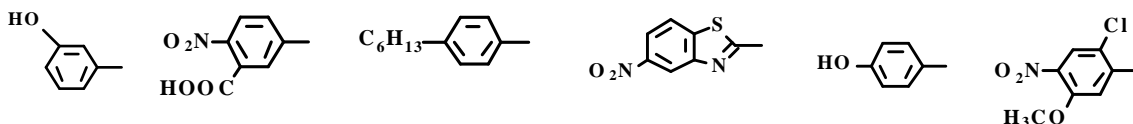
Synteza sensybilizatorów do nowych modelowych ogniw barwnikowych będzie prowadzona w kierunku otrzymania symetrycznych barwników 3-(2-karboksyetylo)squaryliowych, pochodnych 2-metylobenzotiazolu, 2-metylobenzosazolu oraz 2,3,3-trimetyloindoleniny, według reakcji:



Drugą grupą sensybilizatorów będą symetryczne barwniki squaryliowe o wzorach:



gdzie Ar:



### 3. PODSUMOWANIE

Ze wstępnych badań jednoznacznie wynika, że postawione przez nas cele wymagają dalszych badań w celu modyfikacji metody syntezy cienkich warstw półprzewodnikowych. Potwierdziły jednak one słuszność obranego kierunku.

### LITERATURA

1. Kirszensztejn P., Jurek K., Tolińska A., Kawalko A.: Formation and characterization of a SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system derived from a sol-gel process based on different tin precursors, J. Non-Cryst. Solids, 357, 1671, 2011.

2. Laurent J.M., Smith A., Smith D.S., Bonnet J.P., Clemente R.R.: Morphology and physical properties of SnO<sub>2</sub>-based thin films deposited by the pyrosol process from dibutyltin-diacetate, *Thin Solid Films*, 292, 145, 1997.
3. Yagi S, Nakazumi H.: *Topics In Heterocyclic Chemistry vol. 14, Heterocyclic Polymethine Dyes, Synthesis, Properties and Applications*, ed. Strekowski L., 2008.

Rękopis dostarczono dnia 03.04.2012 r.

## STUDY ON APPLICATION OF THIN OXIDE LAYERS AND NEW SENSITIZERS IN DYE SOLAR CELLS

Katarzyna JUREK, Janina KABATC

**ABSTRACT** *The production of greenhouse gases by increasing consumption of fossil fuels, exacerbating the problem of global warming and the risk of quality of life on Earth. Therefore, a necessary and important is the use of renewable energy sources such as solar energy to maintain a sustainable social and economic development. According to the Directive 2009/28/EC of the European Parliament and the Council, it is necessary to increase the share of renewable energy to 20% by the countries of the EU to 2020. This results in the searching of the new energy sources from natural sources. It can be achieved by the application of the solar radiation as a source of electrical energy conversion processes in solar cells. They are looking for new systems containing dyes, exhibiting a wide range of absorption of electromagnetic radiation. The optimum sensybilizators for the DSSC technology are the so-called panchromatic dyes.*

**Keywords:** *binary oxide system, sensitizers, solar light conversion*

**Dr inż. Katarzyna JUREK** – adiunkt w Katedrze Chemii Nieorganicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Wykształcenie: 1993 r. – magister inżynier (Technologia Chemiczna), Akademia Technologiczno-Rolnicza w Bydgoszczy; 2003 r. – doktorat z nauk chemicznych, Politechnika Poznańska w Poznaniu. Zainteresowania zawodowe: binarne układy tlenkowe, kataliza heterogeniczna, adsorpcja, spektroskopia FTIR, UV-VIS.





**Dr inż. Janina KABATC** – adiunkt w Katedrze Chemii Organicznej na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Wykształcenie: 1993 r. – magister inżynier (Technologia Chemiczna), Akademia Technologiczno-Rolnicza w Bydgoszczy; 2001 r. – doktorat z nauk chemicznych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu. Zainteresowania zawodowe: synteza barwników, dwu- i wielo-składnikowe barwnikowe układy fotoinicjujące polimeryzację wolnorodnikową.