

OGNIWO SŁONECZNE

Cel ćwiczenia

Budowa nanokrystalicznego ogniwa słonecznego półprzewodnikowego TiO_2 z zaadsorbowanym barwnikiem organicznym i pomiar jego charakterystyki napięcie - prąd

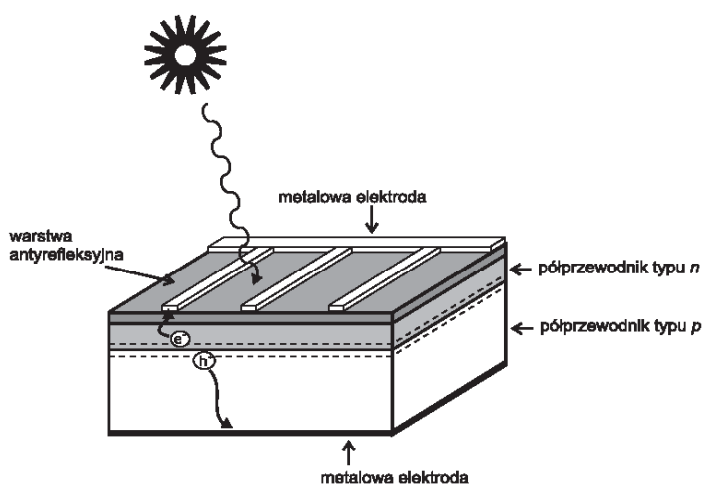
Zakres wymaganych wiadomości

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.

Podstawy teoretyczne

Ogniwa słoneczne stosowane są do zasilania w energię elektryczną np. sztucznych satelitów, sond kosmicznych, kalkulatorów, lamp czy zegarków.

Schemat ogniwa przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1 Typowe ogniwo słoneczne. Na skutek absorpcji fotonu powstają dziury i elektrony (nośniki prądu), które są rozdzielane przez pole elektryczne panujące w złączu p–n.

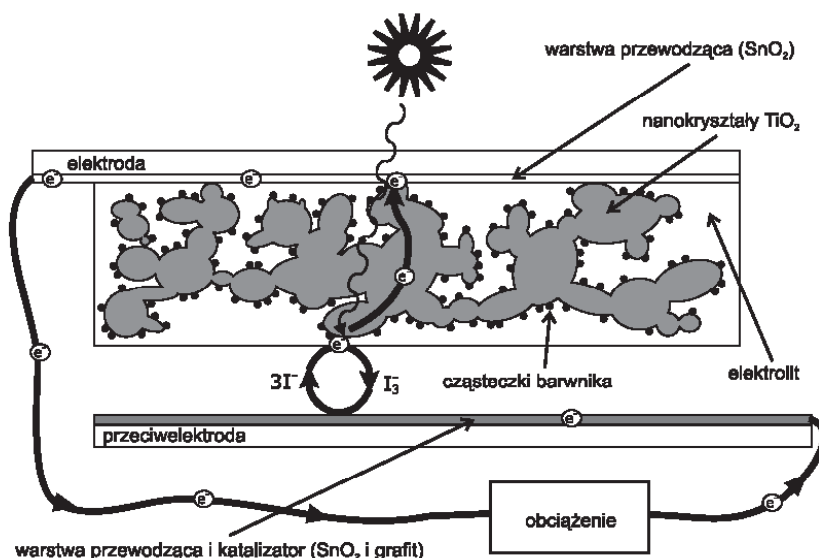
Działanie ogniwa słonecznego opiera się na efekcie fotowoltaicznym – zjawisku, które występuje w półprzewodnikach. W ogniwach tych najważniejszym elementem jest element półprzewodnikowy, który odpowiada za dwa procesy: absorpcję światła i rozdzielanie ładunków elektrycznych. Na skutek absorpcji fotonów 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.

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. Foteoelektrochemiczne ogniwo słoneczne działające na półprzewodniku sensybilizowanym barwnikiem organicznym zostało po raz pierwszy zbudowane w Swiss Federal Institute of Technology w Lozannie w Szwajcarii w roku 1991.

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 redoks.

Zasada działania nanokrystalicznego ogniwa słonecznego.

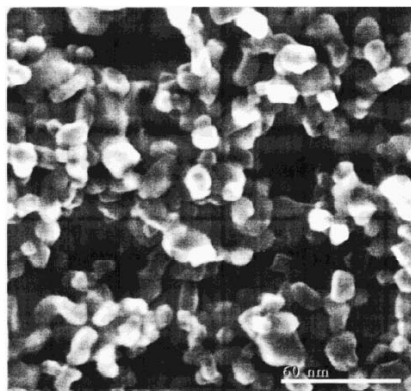
Nanokrystaliczne ogniwo (rys. 2), składa się z dwóch płytek szklanych, które są pokryte jednostronnie warstwą tlenku cyny SnO_2 . Dzięki temu płytki te przewodzą prąd elektryczny, a jednocześnie przepuszczają światło widzialne.



Rys. 2 Schemat nanokrystalicznego ogniwa słonecznego.

W procesie redukcji barwnika uczestniczy para redox I^-/I_3^-

Pomiędzy płytkami znajduje się warstwa tlenku tytanu TiO_2 o grubości około $50\mu\text{m}$, składająca się z wielu kryształków o średnicach rzędu nanometrów, które tworzą coś w rodzaju porowatej membrany o dużej powierzchni właściwej (rys. 3).

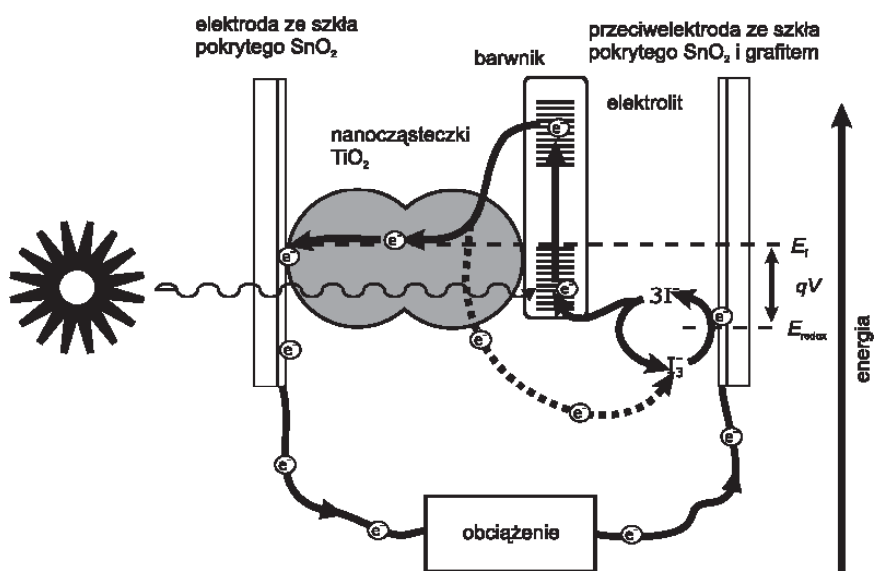


Rys.3 Struktura nanokrystalicznego TiO₂ widziana pod mikroskopem elektronowym.
Widoczne są liczne, wzajemnie ze sobą połączone ziarna.

Warstwa ta przewodzi prąd elektryczny ponieważ TiO₂ jest półprzewodnikiem, a ponadto stanowi nośnik, na którym zaadsorbowane są cząsteczki organicznego barwnika.

Warstwa TiO₂ nasycona jest elektrolitem – roztworem jodu I₂ i jodku potasu KI w glikolu etylenowym.

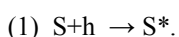
Gdy na taki układ pada światło widzialne, cząsteczki barwnika ulegają wzbudzeniu do wyższego stanu elektronowego. Wzbudzony barwnik odda je elektron do pasma przewodnictwa TiO₂ – jest to możliwe ponieważ wzbudzony poziom elektronowy w cząsteczce barwnika leży powyżej początku pasma przewodnictwa TiO₂ (rys. 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 I₃⁻. Ten ostatni przechodzi z powrotem w I⁻ pobierając elektron z przeciwelektrody i tym samym zamykając cały cykl.



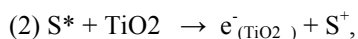
Rysunek 4: Diagram energetyczny procesów zachodzących w pracującym ogniwie.

Przepływ elektronów oznaczono ciągłą linią, natomiast niekorzystny proces ograniczający wydajność ogniwa – linią przerywaną.

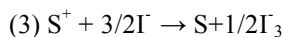
Podsumowując, najpierw zachodzi absorpcja fotonu i przejście barwnika do wyższego stanu elektronowego:



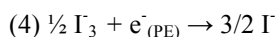
W powyższym równaniu S i S* oznacza odpowiednio barwnik w stanie podstawowym i wzbudzonym. Następnym etapem jest przejście elektronu ze wzbudzonego barwnika do tlenku tytanu



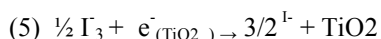
i stamtąd dalej poprzez elektrodę do obwodu zewnętrznego. Utleniony barwnik reaguje z jonami jodkowymi:



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



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



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].

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].

Przebieg ćwiczenia

Przygotowanie ogniwa

1. Pierwszą czynnością jest przygotowanie emulsji TiO_2 i nałożenie warstewki emulsji na płytkę ze szkła przewodzącego.

W zlewce o pojemności 50 ml zmieszać 2 ml roztworu kwasu azotowego (pH 3-4) z 6,5 ml etanolu.

Do tak przygotowanego roztworu dodać 1,5 g TiO_2 i dokładnie wymieszać.

Płytkę ze szkła przewodzącego opłukać metanolem i wysuszyć.

Ułożyć ją na tekturowej podkładce i przymocować taśmą.

Przy pomocy zakraplacza umieścić kilka kropelek emulsji TiO_2 w równej linii wzdłuż górnego brzegu płytki.

Posługując się szklaną bagietką rozprowadzić zawiesinę TiO_2 po płytce. W tym celu najlepiej wykonać kilka szybkich ruchów bagietką w górę i w dół. Ostrożnie usunąć taśmę mocującą płytkę do tekturki.

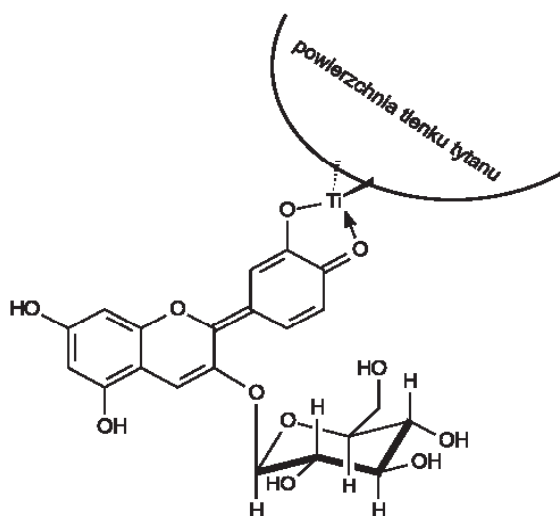
Po upływie co najmniej jednej minuty od momentu nałożenia TiO_2 , umieścić płytkę nad płomieniem palnika na około 10-15 minut. Po wyprażeniu płytkę ma ostygnąć do temperatury pokojowej.

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

2. Kolejnym etapem jest adsorpcja organicznego barwnika na powierzchni tak przygotowanej warstwy tlenku tytanu. Ogólnie, aby dany barwnik ulegał adsorpcji, musi on posiadać kilka grup karbonylowych (C=O) lub hydroksylowych (-

OH), które są w stanie wiązać się z centrami Ti(IV) na powierzchni TiO₂. Wiele barwników spełnia te wymagania, ale do tej pory najwydajniejsze ogniwa otrzymano stosując związek kompleksowy rutenu cis -RuL₂-(NCS)₂, gdzie L oznacza kwas 2,2 -bipirydył-4,4 -dikarboksyłowy [2].

W tym ćwiczeniu zostanie zastosowana antocyjanina (rysunek 5), barwnik odpowiedzialny za czerwone lub niebieskie



zabarwienie kwiatów i innych części roślin.

Rys.5 Struktura antocyjaniny zaadsorbowanej na powierzchni tlenku tytanu.

Barwnik ten jest bardzo łatwo uzyskać z malin, jeżyn lub innych owoców, a jego adsorpcja na TiO₂ 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 TiO₂ (TiO₂ do dołu) i pozostawić na około 10 minut.
3. Opłukać płytkę wodą a następnie metanolem i pozostawić do wyschnięcia. Płytkę powinna być mocno zabarwiona na skutek adsorpcji antocyjaniny na powierzchni tlenku tytanu.

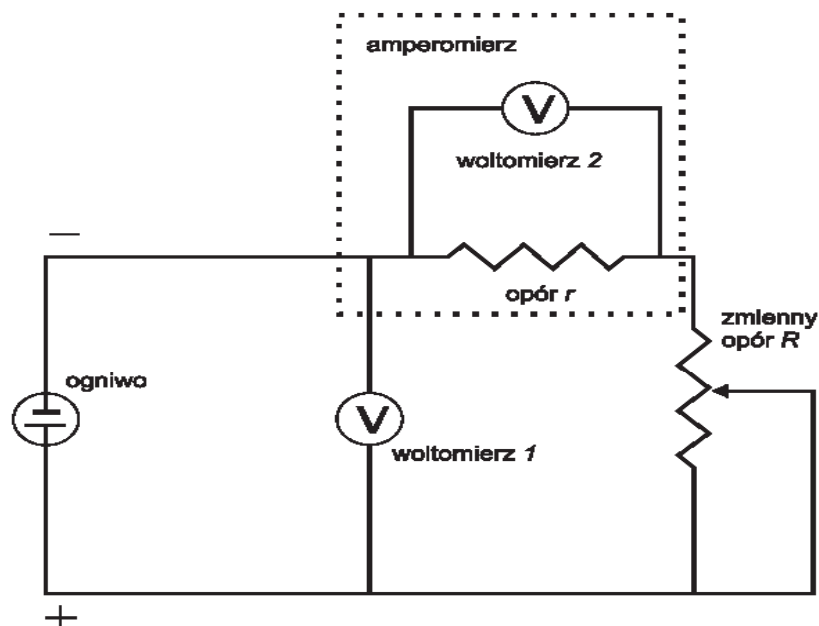
Czynności te kończą przygotowanie elektrody.

Przygotowanie przeciwelektrody jest znacznie prostsze – należy płytkę z przewodzącego szkła pokryć po stronie przewodzącej grafitem używając ołówka. Istotne jest to, aby cała powierzchnia płytki była 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. Elektrode 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.
3. Wkroplic między płytki elektrolit – roztwór jodu i jodku potasu w glikolu etylenowym.
4. Ogniwo umieścić naprzeciwko źródła światła

Tak przygotowane ogniwo jest gotowe do pracy w obwodzie elektrycznym.



Rys. 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 zewnętrznym:

$$P = I \times U.$$

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:

wydajność = max. moc pobrana z ogniwa / 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.

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.
5. G.P. Smestad, Nanocrystalline Solar Cell Kit (Madison, WI: Institute for Chemical Education, 1998).
6. A. Hagfeldt, M. Gratzel, „Molecular Photovoltaics”, Accounts of Chemical Research 33(5) (2000): 269–277.
7. N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Gratzel, J.Z. Zhang, „Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode”, Journal of Physical Chemistry B 101 (1997): 9342–9351.
8. Ćwiczenia laboratoryjne „Zaawansowane metody chemii fizycznej“ <http://www.chemia.uj.edu.pl/~lesniews/lab>