

Energia elektryczna z kwiatów – ogniwa fotowoltaiczne wykorzystujące naturalne barwniki

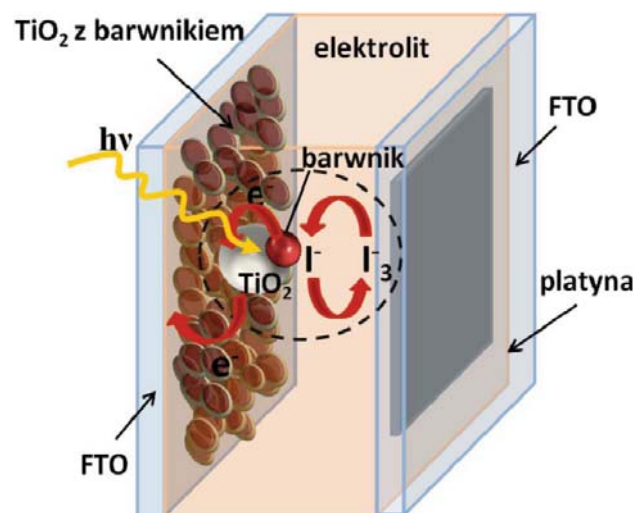
Katarzyna Siuzdak

Wstęp

Od momentu odkrycia efektu fotowoltaicznego przez Aleksandra Becquerela prowadzone są intensywne badania w obszarze ogniw fotowoltaicznych po to, aby uzyskać jak najwyższą wydajność konwersji światła słonecznego na energię elektryczną. Najczęściej badania te dotyczą wykorzystania coraz to nowych materiałów. Obok popularnego krzemu pojawił się tellurek kadmu, selenek miedzi i indu czy arsenek galu. Jednak tak naprawdę efekt fotowoltaiczny został „odkryty” i wykorzystany ponad 2,8 mld lat temu przez bakterie fotosyntezujące – prekursorzy roślin. Co ciekawe, fotosynteza nie była uznawana za podstawę rozwoju ogniw słonecznych aż do lat 90. ubiegłego wieku, czyli ponad 160 lat po odkryciu efektu fotowoltaicznego przez Becquerela.

W 1991 roku Michael Grätzel i Brian O'Regan [1] opracowali nową technologię wytwarzania ogniw słonecznych, których działanie imituje właśnie mechanizm fotosyntezy. Nowe ogniwa słoneczne nazwano barwnikowymi ogniwami fotowoltaicznymi (DSSC, ang. *dye-sensitized solar cells*). Cieszą się one coraz większym zainteresowaniem ze względu na ich potencjał w niskokosztowej konwersji światła słonecznego na energię elektryczną. W porównaniu z ogniwami krzemowymi barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne wytwarzane są z tańszych materiałów, bezpiecznych dla środowiska naturalnego, a ich czystość nie musi być tak wysoka jak w przypadku krzemu. Obecnie rekord wydajności tego typu ogniw to 13% [2], a szacowany na podstawie badań stabilności czas życia w warunkach eksploatacyjnych wynosi 10 lat. Jednakże biorąc pod uwagę wydajność, barwnikowe ogniwa słoneczne niestety nie mogą równać się z tradycyjnymi ogniwami krzemowymi, ale ich zalety zachęcają do rozposzeżenia tych ogniw na rynku. Należą do nich:

- mniejsza ilość CO₂ wytwarzanego podczas produkcji;
- możliwość zmiany koloru i stopnia przezroczystości ogniwa w zależności od zastosowanego barwnika, warstwy tlenkowej, co umożliwi projektowanie urządzeń;
- produkcja odbywa się prostą techniką sitodruku;



Rys. 1. Budowa barwnikowego ogniwa słonecznego

- krótszy czas zwrotu energii z panelu DSSC (0,3 roku) w porównaniu z innymi typami ogniw (scSi – 2,2 roku, CdTe – 0,7 roku) [3].

Budowa i zasada działania ogniwa barwnikowego

Barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne składa się z następujących części: fotoanody (zbudowanej z nanokryształicznego, półprzewodzącego tlenku metalu uczulonego barwnikiem), pary redoksovej jodek/trójjodek (rozpuszczonej w odpowiednim medium stanowiącym elektrolit) oraz katody (jest nią materiał katalizujący reakcję redoksova). Schemat budowy barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego przedstawiono na rys. 1. Serce całego układu jest właśnie fotoanoda, którą stanowi porowata warstwa tlenkowa zbudowana z cząsteczek o rozmiarach nanometrycznych, naniesiona na półprzewodzące i półprzezroczyste podłoże. Jako podłoże stosuje się tlenek indu domieszkowany fluorem (FTO).

Z kolei najczęściej wykorzystywanym materiałem tlenkowym jest ditlenek tytanu. Oprócz popularnego TiO₂ wykorzystuje się również tlenek cynku, wana-du czy niobu. Na powierzchni tlenku zaadsorbowany jest barwnik, który jest odpowiedzialny za efektywne pochłanianie promieniowania słonecznego z zakresu widzialnego. Molekuły barwnika są trwale zamocowane na powierzchni warstwy tlenku przez utworzenie

wiązania między grupą hydroksylową TiO_2 a ugrupowaniem, np. karboksylowym, obecnym w strukturze barwnika. Barwniki stosowane w tego typu ogniwach powinny charakteryzować się:

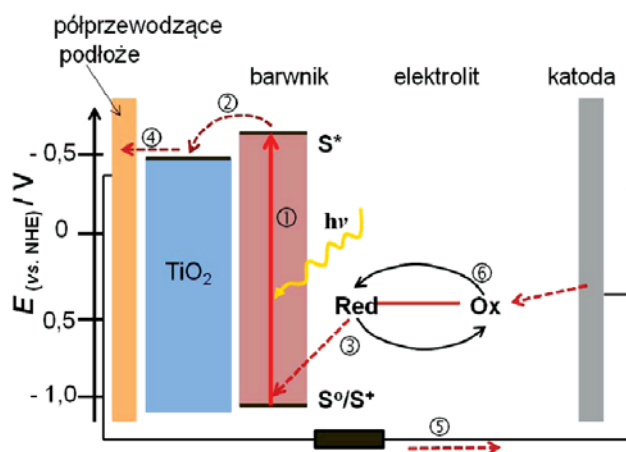
- szerokim widmem absorpcji promieniowania słonecznego;
- obecnością ugrupowań umożliwiających trwałe związanie z powierzchnią tlenku ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$);
- wyższą energią wzbudzenia barwnika niż krawędź pasma przewodnictwa półprzewodnika, tak by mógł zajść efektywny proces przeniesienia elektronu między wzbudzonym barwnikiem a pasmem przewodnictwa półprzewodnika;
- bardziej dodatnim poziomem stanu utlenionego niż potencjał redoksyowy elektrolitu, co zapewnia regenerację barwnika;
- odpornością na fotodegradację, stabilnością termiczną i elektrochemiczną.

Najczęściej wykorzystywanymi barwnikami są kompleksy rutenu, np. cis-diizotiocyanian bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarbonylo) rutenu (II), znany powszechnie jako N3, czy jego sól tetrabutylamonioowa oznaczana jako N719. Stosuje się również kompleksy osmu, miedzi, a także porfiryny i ftalocyjaniany.

Drugą elektrodę (katodę) stanowi najczęściej warstwa platyny nałożona na przezroczyste, półprzewodzące podłoże. Jej zadaniem jest katalizowanie reakcji redukcji I_3^- do I^- . Przestrzeń między elektrodami wypełnia elektrolit z parą redoksyową I^-/I_3^- , której rolą jest regeneracja barwnika, czyli umożliwienie mu powrotu ze stanu wzbudzonego do podstawowego.

Na rys. 2 przedstawiono drogę przemieszczania się ładunku w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym. Zgodnie z oznaczeniami zasada działania jest następująca [1]:

- 1) cząsteczki barwnika absorbują foton, co prowadzi do przeniesienia elektronu ze stanu podstawowego S^0 do stanu wzbudzonego barwnika S^* ;
- 2) następuje wstrzyknięcie elektronu do pasma przewodnictwa półprzewodnika;

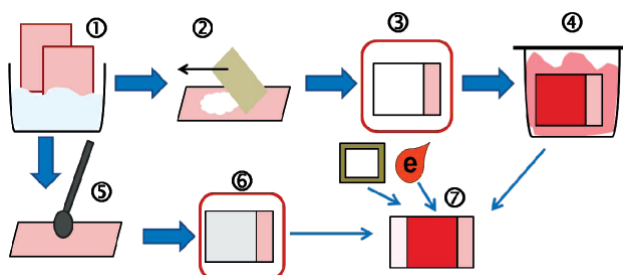


Rys. 2. Schemat obrazujący zasadę działania ogniwa (opis poszczególnych etapów omówiono w treści artykułu)

- 3) jon I^- prowadzi do redukcji stanu wzbudzonego molekuli barwnika z S^* do S^0 ;
- 4) transport elektronu w porowatej warstwie półprzewodnika do przewodzącej elektrody;
- 5) obwodem zewnętrznym elektron dociera do katody;
- 6) elektron jest przeniesiony z katody na I_3^- i następuje redukcja do I^- ($\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \longrightarrow 3\text{I}^-$).

Wytwarzanie

W przeciwieństwie do tradycyjnych ogniw krzemowych czy cienkowarstwowych ogniw CIGS wytwarzanie barwnikowych ogniw słonecznych nie wymaga skomplikowanej aparatury ani ściśle kontrolowanych warunków atmosfery. Proces wytwarzania został przedstawiony na rys. 3. Rozpoczyna się on od przy-



Rys. 3. Proces wytwarzania barwnikowego ogniwa słonecznego (opis poszczególnych etapów omówiono w treści artykułu)

gotowania półprzezroczystych podłoży przewodzących FTO. Poddawane są one standardowej procedurze czyszczenia (etap 1) przez zanurzenie kolejno w wodzie dejonizowanej, acetonie, etanolu i na koniec w izopropanolu. W każdym z roztworów szła FTO są przetrzymywane przez ok. 15–20 minut i poddane działaniu ultradźwięków, tak by dokładnie usunąć wszelkie zabrudzenia. Następnie, wykorzystując materiał tlenkowy w postaci pasty, na oczyszczone podłoże FTO nakładana jest cienka warstwa (ok. $3\ \mu\text{m}$) techniką sitodruku (etap 2). W celu otrzymania pasty miesza się tlenek metalu w formie proszku z substancjami pomocniczymi, które np. nadają odpowiednią lepkość, stabilizują dyspersję, np. glikol etylenowy, monohydrat kwasu cytrynowego. Warstwy po kolei trafiają do pieca, gdzie w temperaturze $400\text{--}500^\circ\text{C}$ (przez ok. 1 godzinę) dochodzi do kalcynacji, podczas której usuwane są organiczne składniki pasty (etap 3). Po ochłodzeniu do temperatury ok. 80°C podłoża z warstwą tlenku są zanurzane w roztworze barwnika i przechowywane w miejscu z dala od światła (etap 4). Roztwór barwnika sporządza się najczęściej przez rozpuszczenie proszku syntetycznego barwnika w etanolu lub uzyskuje się go w wyniku ekstrakcji ze źródeł naturalnych, np. płatków, liści czy owoców. Po ok. 24 godzinach zabarwione warstwy wyjmują się z roztworu barwnika i delikatnie przemywa czystym etanolem, aby usunąć nadmiar barwnika, który nie zaadsorbował na powierzchni tlenku. W powyżej opisany sposób powstaje fotoanoda.

Jak już wspomniano, katodą jest najczęściej cienka warstwa Pt naniesiona na podłoże FTO. Warstwy te nakłada się różnymi sposobami, m.in. z roztworu – przez naniesienie cienkiej warstwy z roztworu H_2PtCl_6 (np. w warunkach laboratoryjnych wystarczy przetrzeć powierzchnię FTO wacikiem zanurzonym w roztworze H_2PtCl_6) (etap 5) i utwale- nienie w wysokiej temperaturze (etap 6), **przez osadzenie elektrochemiczne** czy **napylenie w wyniku ablacji laserowej z blaszki platynowej**.

Gotowe ogniwa powstają przez połączenie anody z katodą przy użyciu folii uszczelniającej, która pełni jednocześnie funkcję separatora obu elektrod (etap 7). Przestrzeń między elektrodami wypełnia się elektrolitem. Elektrolit stanowi roztwór jodu i jodku w rozpuszczalniku organicznym (np. acetonitrylu), do którego często dodaje się substancję wspomagającą ruchliwość jonów.

Jak otrzymać naturalne barwniki?

Barwniki syntetyczne są stosunkowo tanie i zapewniają wysoką wydajność ogniwa słonecznego. Jednakże ich synteza jest skomplikowana, a jej wydajność niewielka. Barwniki naturalne, które znajdują się w kwiatach, liściach czy owocach, można bardzo łatwo uzyskać za pomocą powszechnie znanej metody ekstrakcji. Ze względu na ich niewielki koszt, brak toksyczności czy zdolność całkowitej biodegradacji naturalne barwniki bardzo często są wykorzystywane w badaniach naukowych [5, 6, 7]. Dotąd użyto m.in. antocyjanów, karotenu, taniny, chlorofilu jako naturalnych substancji fotouczulających.

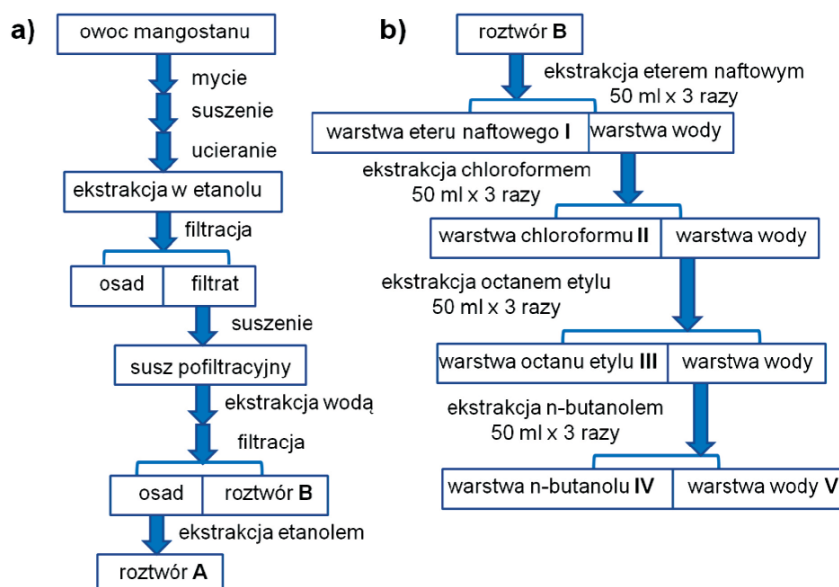
Aby uzyskać takie naturalne barwniki, wystarczy zebrać kwiaty, liście czy też owoce bogate w substancje barwne. Następnie należy je suszyć przez co najmniej 10 godzin w temperaturze ok. $65^{\circ}C$, aby pozbyć się wody. Otrzymany susz trzeba dokładnie rozetrzeć w młynku, aż powstanie bardzo drobny proszek. Następnie należy wymieszać ok. 1 g proszkowej próbki z 60 ml etanolu i zostawić na 24 godziny w temperaturze pokojowej, ale z dala od światła. W tym czasie barwnik przejdzie z proszku do alkoholu w wyniku ekstrakcji. Na koniec należy otrzymaną zawiesinę przefiltrować, tak by oddzielić zabarwiony alkohol od osadu, czyli pozostałości proszku. Przefiltrowany alkoholowy roztwór barwnika można następnie wykorzystać do zabarwienia fotoanody.



Fot. 1. Owoc mangostanu [8]

Opisany proces ekstrakcji można z powodzeniem zastosować do otrzymania barwnika z kwiatów: rododendronu, petunii, begonii, róży, fiołka czy nagietka. Jednakże wiele płatków czy owoców zawiera więcej niż jedną substancję barwną, co wymaga przeprowadzenia kilkustopniowej ekstrakcji. Ciekawym przykładem wykorzystania bardziej złożonego procesu uzyskiwania barwników jest ekstrakcja substancji barwnych z mangostanu (fot. 1) – jednego z najsmaczniejszych owoców tropikalnych. Przypomina on pomarańczę, morelę i ananasa. Owoc ten jest uprawiany głównie w południowo-wschodniej Azji. Z tłuszczu wyłaczanego z jego nasion produkuje się mydło, a drewno jest wykorzystywane w rzeźbiarstwie. Badania opublikowane przez Zhou i współpracowników [4] pokazały, że spośród wielu naturalnych barwników to właśnie barwnik otrzymany z mangostanu pozwolił na uzyskanie najwyższej wydajności fotoogniwa (1,17%).

Na rys. 4 przedstawiono kolejne etapy otrzymywania barwnika z tego owocu. W ostatnim etapie (według schematu na rys. 4a) uzyskuje się dwa ekstrakty oznaczone jako A i B. Roztwór B poddaje się dalszemu oczyszczaniu, który pokazano na schemacie na rys. 4b. Jak widać, z roztworu B otrzymuje się pięć ekstraktów: eter naftowy (I), chloroform (II), octan etylu (III), n-butanol (IV) i wodę (V). Wśród tych roztworów eter naftowy jest bezbarwny, podczas gdy pozostałe cztery są kolorowe. Na rys. 5 przedstawiono główne składniki ekstraktu w różnych rozpuszczalnikach. Wykorzystując roztwór (III) do barwienia fotoanody, uzyskuje się najwyższą wydajność fotokonwersji – 1,12%, a dla pozostałych ekstraktów wydajność wynosi odpowiednio: (II) – 0,92%, (IV)



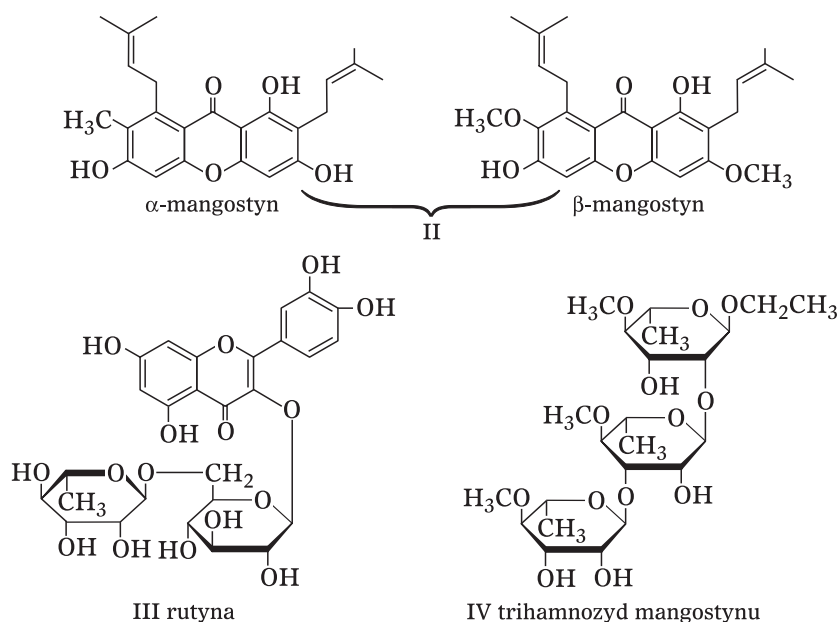
Rys. 4. Proces oczyszczania ekstraktów otrzymanych z owocu mangostanu

– 0,33%, (V) – 0,3%. Znaczne różnice w wydajności fotokonwersji między ekstraktami III i II a IV i V wynikają z większej ilości ugrupowań hydroksylowych obecnych w związkach (II) i (III), które biorą udział w wiązaniu z powierzchniowymi ugrupowaniami –OH warstwy ditlenku tytanu. Co ciekawe, zastosowanie do barwienia mieszaniny wszystkich związków barwnych, czyli roztworu B, nie jest sumą wydajności uzyskanych dla poszczególnych roztworów (I)–(V). Oznacza to, że nie obserwuje się efektu synergistycznego, co można wytłumaczyć na dwa sposoby. Po pierwsze, mimo że adsorpcja kilku substancji barwnych pozwala na pochłanianie światła z szerszego zakresu promieniowania, to jednocześnie dochodzi do hamowania procesu wstrzykiwania elektronów do pasma przewodnictwa półprzewodnika. Po drugie, silny efekt steryczny (efekt wynikający z budowy przestrzennej cząsteczki) mangostanu, rutyny, trihamnozydu mangostynu przeszkadza w efektywnym zaczepieniu się cząsteczek różnych barwników na powierzchni TiO_2 .

Ciekawe zastosowanie

Barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne, jak każde ogniwo słoneczne, jest źródłem energii elektrycznej uzyskanej w wyniku konwersji światła słonecznego. Jednakże dzięki zastosowaniu różnych barwników czy past tlenkowych możliwe jest wytworzenie urządzenia, które spełnia funkcje nie tylko użytkowe, ale i estetyczne (rys. 6). Przykładowo zastosowanie półprzezroczystych elektrod tlenkowych pozwala na konstrukcję ogniwa, które częściowo przepuszcza promieniowanie słoneczne i może pełnić funkcję powierzchni przyciemniającej. Wykorzystanie zaś różnego koloru barwników (naturalnych bądź syntetycznych) umożliwia kontrolę wyglądu ogniwa, co znalazło zastosowanie m.in. w konstrukcji lampionów. Ciekawym rozwiązaniem jest też wbudowanie takiego ogniwa do torby, dzięki czemu można ładować podręczny sprzęt elektroniczny, np. laptop, telefon komórkowy czy odtwarzacz mp3.

Omówione tu barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne to idealny temat na bardzo ciekawą lekcję fizyki. Odwołując się do mechanizmu fotosyntezy znanego z lekcji biologii, można w nietypowy sposób przejść do efektu fotowoltaicznego i zasady działania ogniwa DSSC. Ponadto jeśli dysponujemy dobrze wyposażonym laboratorium fizykochemicznym, możemy pokusić się o wy-



Rys. 5. Wzór strukturalny głównych składników ekstraktu owocu mangostanu z różnych roztworów: (II) chloroformu, (III) octanu etylu oraz (IV) butanolu



Rys. 6. Przykłady wykorzystania barwnikowych ogniw słonecznych. Od lewej: półprzezroczyste okno, lampion, torba z wbudowanym ogniwem [9, 10]

konanie takiego ogniwa w warunkach szkolnych. Warto wykorzystać również gotowe zestawy, które oferuje np. firma Solaronix (www.solaronix.com). Pozwalają one na sprawne złożenie całego ogniwa słonecznego i sprawdzenie jego działania przez podłączenie niewielkiego wiatraczka zasilanego energią uzyskaną z ogniwa DSSC.

dr inż. Katarzyna Siuzdak

Ośrodek Techniki Plazmowej i Laserowej,
Instytut Maszyn Przepływowych im. Roberta Szwalskiego w Gdańsku

LITERATURA

- [1] O'Regan B., Grätzel M., A low-cost, high-efficiency solar cells based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, „Nature” 1991, Vol. 353, s. 737–740.
- [2] Yella A., Lee H.W., Tsao H.N. et al., Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency, „Science” 2011, Vol. 334, s. 629–634.
- [3] <http://www.ecn.nl/lca> [dostęp: 2.01.2014]
- [4] Zhou H., Wu L., Gao Y., Ma T., Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers, „Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry” 2011, Vol. 219, s. 188–194.
- [5] Jasim K.E., Natural dye-sensitized solar cell based on nanocrystalline TiO_2 , „Sains Malaysiana” 2012, Vol. 41, s. 1011–1016.
- [6] Kim H., Bin Y., Karthick S.N., Hemalatha K.V., Justin Raj C., Venkatesan S., Park S., Vijayakumar G., Natural dye extracted from Rhododendron species flowers as a photosensitizer in dye-sensitized solar cell, „International Journal of Electrochemical Science” 2013, Vol. 8, s. 6734–6743.
- [7] Taya S., El-Gez T.M., El-Ghamri H.S., Abdel-Latif M.S., Dye-sensitized solar cells using fresh and dried natural dyes, „International Journal of Materials Science and Applications” 2013, Vol. 2, s. 37–42.
- [8] <http://plnsp.com>; <http://www.sony.net/>; <http://www.g24i.com/> [dostęp: 2.01.2014]