



Nanocząstki tlenku niklu do zastosowań w fotowoltaice

G. Machalska ^a, K. Szmajnta ^a, M. Kolasieńska ^a, M. Szindler ^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Nanotechnologii i Materiałów Funkcjonalnych
email: labtechpolsl@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: marek.szindler@polsl.pl

Streszczenie: Celem artykułu jest omówienie metod syntezy półprzewodzących nanocząstek tlenków metali, stosowanych m.in. w optyce, optoelektronice czy fotowoltaice. Spośród wielu sposobów wytwarzania nanocząstek, szczególną uwagę skupiono na metodzie zol-żel, która umożliwia kontrolowanie rozmiaru i kształtu syntezowanych nanocząstek w niskiej temperaturze. W pracy przedstawiono wyniki badań własnych opisujących wytworzenie nanocząstek tlenku niklu metodą zol-żel, wykorzystującą azotan niklu jako prekursor. Badania morfologii powierzchni otrzymanych warstw wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss. W celu potwierdzenia składu chemicznego obserwowanych warstw wykonano badania jakościowe metodą spektroskopii energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem spektrometru dyspersji energii (Energy Dispersive Spectrometer – EDS). Zbadano także możliwości zastosowania wytworzonych nanocząstek w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym na podstawie własności optycznych zmierzonych przy użyciu spektrofotometru Evolution 220 firmy Thermo Scientific.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanocząstki, metoda zol-żel

Abstract: The aim of the article is to discuss the methods of synthesis of semiconducting metal oxide nanoparticles, used in optics, optoelectronics or photovoltaics. Among the many methods for the preparation of nanoparticles, particular attention has been focused on the sol-gel method that allows controlling the size and shape of the synthesized nanoparticles at low temperature. The paper presents the results of our own research describing the production of nickel oxide nanoparticles using the sol-gel method, using nickel nitrate as a precursor. Surface morphology of the obtained layers were studied using the Zeiss Supra 35 scanning electron microscope. In order to confirm the chemical composition of the observed layers, qualitative tests were performed using the Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The possibilities of using the produced nanoparticles in a dye-sensitized solar cells

and its optical properties were also investigated using the Thermo Scientific Evolution 220 spectrophotometer.

Keywords: Nanotechnology, Nanoparticles, sol-gel method.

1. WSTĘP

Nanostruktury były wykorzystywane przez człowieka zanim wiedział on o ich istnieniu. Przykładem są witraże, do barwienia których używano substancji zawierających nanocząstki wytworzone z chlorku złota, innych chlorków oraz tlenków metalicznych. Obecnie nanocząstki znajdują główne zastosowanie w obszarach związanych z medycyną (biomateriały, implanty stosowane w ortopedii i kardiologii, substancje farmakologiczne) [1], optyką i optoelektroniką. Szczególnie interesująca jest możliwość wykorzystania dobrych własności elektrycznych i optycznych nanocząstek w fotowoltaice [2]. W czasach, kiedy powoli wyczerpują się kopalne źródła energii potrzebne jest znalezienie nowych jej źródeł, które zaspokoją potrzeby wciąż rosnącej liczby ludności [3]. Energia słoneczna jest obecnie szeroko wykorzystywana, niemniej jednak naukowcy wciąż dążą do poprawy sprawności urządzeń do jej pozyskiwania i przetwarzania. Barwnikowe ogniwa słoneczne (z ang. dye-sensitized solar cells - DSSCs) mogą być odpowiedzią na rosnące zapotrzebowanie w tej dziedzinie. Są dobrą alternatywą dla standardowych ogniw wykorzystujących drogi w produkcji krzem. DSSC charakteryzują się budową warstwową: zewnętrzne warstwy pełnią rolę elektrody roboczej i przeciwelektrody. Elektroda robocza, tj. anoda składa się zwykle ze szklanej płytki pokrytej przezroczystą przewodzącą powłoką po jednej stronie, np. wytworzone z tlenku cyny domieszkowanego indem (ITO) lub tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO). Na tę powłokę nanoszona jest porowata warstwa tlenkowa o grubości kilku mikrometrów (Najczęściej tlenku tytanu, a także tlenki cynku, niobu lub cyny) wzbogacony o barwnik, który rozszerza zakres absorbowanego promieniowania słonecznego. Katodę stanowi warstwa katalityczna osadzona na podłożu FTO. Najczęściej stosowanym materiałem katalitycznym jest platyna lub materiały węglowe. Przestrzeń pomiędzy elektrodami wypełnia elektrolit. Jego energia sprawia, że elektrony barwnika przechodzą w stan wzbudzony i przeskakują do pasma przewodnictwa półprzewodnika. Stąd wchodzi do zewnętrznej części obwodu, zawierającej ładunek i są ponownie transportowane do przeciwelektrody. Wykorzystując grafit jako katalizator, elektrony rekombinują z akceptorami w elektrolicie, który następnie przywraca przeciwelektrodę do stanu podstawowego, zamykając obwód [4,5].

Nanomateriały można otrzymać na różne sposoby, istnieje podział ze względu na sposób ich wytwarzania: *bottom-up*, czyli metody budowania „atom po atomie” i *top-down*, czyli metody rozdrabniania materiałów, aż do uzyskania nanocząstek [6, 9]. Wybrana metoda wytwarzania ma ogromny wpływ na właściwości chemiczne, fizyczne oraz mechaniczne gotowego materiału. Należy także zwrócić uwagę na koszty wytwarzania [8]. Metody *top-down* są stosunkowo mniej wymagające, polegają na rozdrobnieniu makroskopowego materiału na mniejsze cząstki, aż do uzyskania nanomateriału. Do metod *top-down* należą mielenie oraz litografia [6, 9]. Metody *bottom-up* pozwalają na uzyskanie znacznie lepszych jakościowo materiałów, o założonych wcześniej właściwościach. Budulcem nanostruktur, w zależności od pożądanego efektu końcowego, mogą być zarówno atomy, molekuly, jak i nanocząstki. Tworzenie nanomateriałów w ten sposób polega na syntezie chemicznej z wykorzystaniem odpowiednich procesów fizycznych. Pojedyncze atomy łączą się w klastery, które również zaczynają tworzyć skupiska, aż do powstania nanocząstek [6, 9].

Nanocząstki wykonuje się przy użyciu szeregu metod chemicznych (metoda współstrącania, zol-żel, synteza hydrotermalna, mikroemulsja, termalna dekompozycja). Jedną z wielu metod bottom-down otrzymywania nanocząstek jest metoda zol-żel, polegająca na przygotowaniu zolu (roztworu prekursora) oraz doprowadzeniu do hydrolizy i koagulacji mieszaniny dobranych prekursorów. W efekcie otrzymuje się trójwymiarowy polimerowy żel, który może zostać wysuszony i przekształcony w ciało amorficzne. Szczególną zaletą tej metody jest możliwość otrzymania jednorodnych nanocząstek o dużej czystości w niskich temperaturach. Metoda zol-żel znalazła szerokie zastosowanie w elektronice, optyce, kosmonautyce, lotnictwie i wielu innych dziedzinach [7, 9].

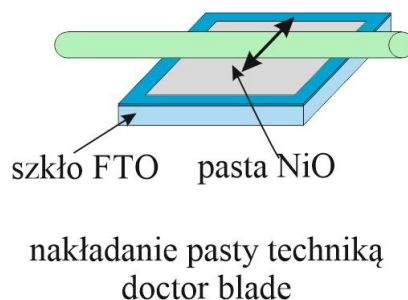
W artykule przedstawiono nanocząstki tlenku niklu syntezowane metodą zol żel. Do zalet tej metody należą:

- możliwość syntezy wielu rodzajów materiałów (materiałów nieorganicznych oraz nieorganiczno – organicznych polimerów i nanokompozytów),
- produkt wyjściowy można otrzymać w postaci powłok, nanocząstek, monolitów lub materiałów objętościowych.

W pracy przedstawiono wyniki badań własnych opisujących wytworzenie nanocząstek tlenku niklu metodą zol-żel, wykorzystującą azotan niklu jako prekursor. Zbadano morfologię powierzchni, strukturę oraz własności optyczne wytworzonych nanocząstek tlenku niklu, wskazując na możliwe zastosowanie tych materiałów w ogniwach barwnikowych.

2. METODOLOGIA

Do wytworzenia nanocząstek użyto metody zol-żel. Jako prekursor wykorzystano azotan niklu który mieszano z izopropanolem ultradźwiękami. Następnie dodano kwas octowy i kontynuowano mieszanie przez 2h. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia. Po zakończeniu procesu przygotowany zol suszono w piecu laboratoryjnym przez 24h w temperaturze 80°C. W celu rozdrobnienia powstałych dużych aglomeratów proszek wymieszano wraz z bezwodnym alkoholem etylowym w moździerzu agatowym (tworząc konsystencję pasty) i naniesiono na szkiełka FTO metodą doctor blade (rys. 1).



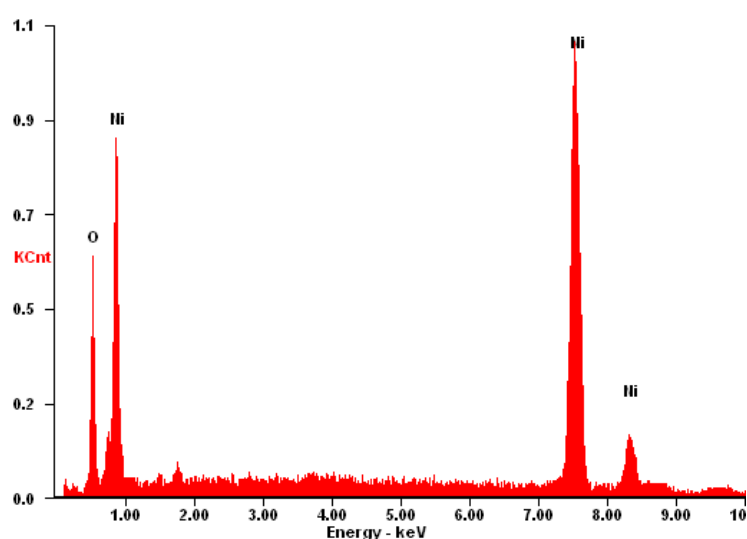
Rys. 1. Schemat nanoszenia pasty z nanocząstek tlenku niklu metodą doctor blade.

Wytworzone nanocząstki zbadano pod względem morfologii powierzchni przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Supra 35 firmy Zeiss. Napięcie przyspieszające wynosiło 5 kV a maksymalne powiększenie 100 000x. Uzupełniające badania jakościowe

składu chemicznego badanych nanocząstek wykonano metodą spektroskopii energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przy wykorzystaniu spektrometru dyspersji energii (Energy Dispersive Spectrometer – EDS). Strukturę zbadano przy użyciu dyfraktometru PANalytical X'Pert PRO z lampą kobaltową. Zbadano absorpcję światła wytworzonych nanocząstek przy użyciu spektrofotometru Evolution 220 firmy Thermo Scientific. Badania wykonano w zakresie długości fali 200÷900 nm.

3. BADANIA WŁASNE

Wyniki pomiarów jakościowych metodą spektroskopii energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przedstawiono na rys. 2.

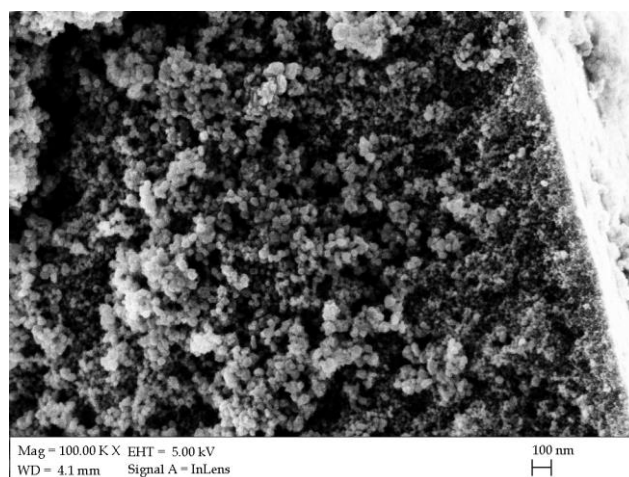


Rys. 2. Widmo EDS nanocząstek NiO.

Fig. 2. EDS spectrum of NiO nanoparticles.

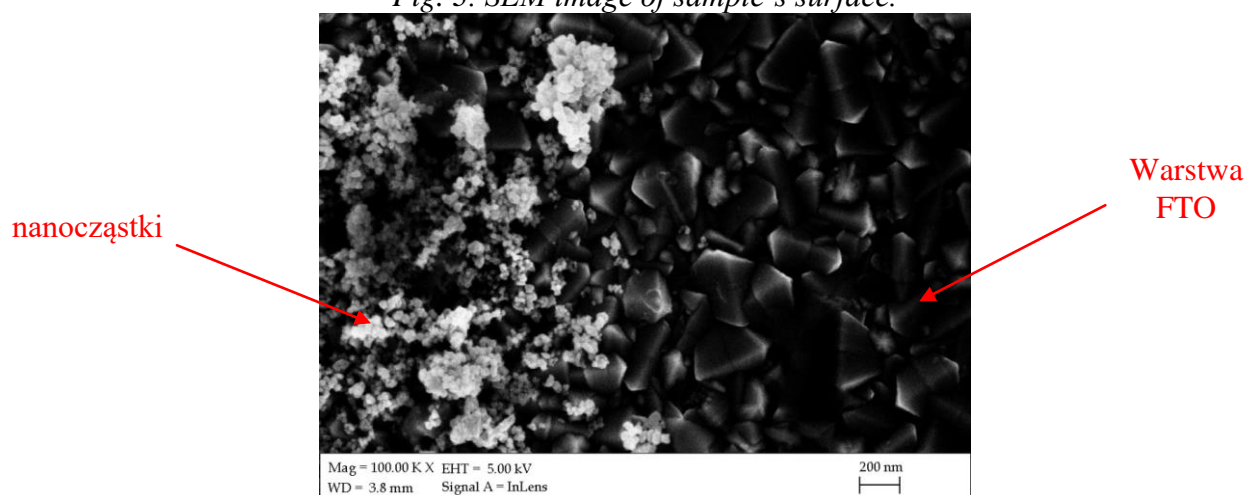
Analiza jakościowa potwierdziła skład chemiczny obserwowanych nanocząstek. Na wykresie widoczne są charakterystyczne piki dla tlenu i niklu pochodzące od wytworzonych nanocząstek. Osadzona warstwa nanocząstek była na tyle gruba, że nie zarejestrowano pików pochodzących od warstwy FTO oraz podłoża szklanego.

Powierzchnie próbek przedstawione na rysunkach 3 i 4 zobrazowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Widoczne nanocząstki mają kształt kulisty, a ich średnia wielkość to około 30 nm. Są równomiernie rozłożone.



Rys. 3. Obraz SEM powierzchni nanocząstek NiO.

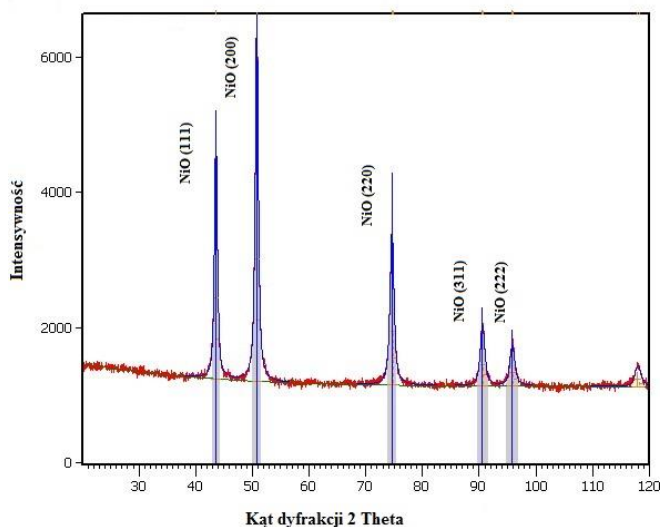
Fig. 3. SEM image of sample's surface.



Rys. 4. Obraz SEM granicy pomiędzy warstwą FTO, a warstwą FTO pokrytą nanocząsteczkami NiO

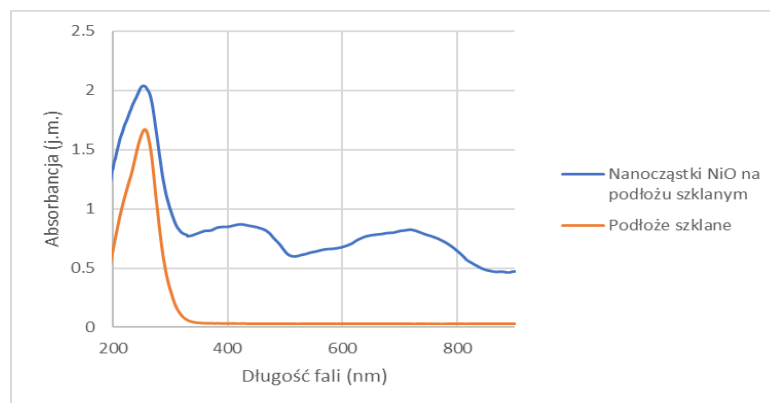
Fig. 4. SEM image of the boundary between the FTO layer and the FTO layer coated with NiO nanoparticles

Na rysunku 5 przedstawiono wynik rentgenowskiej jakościowej analizy składu fazowego, która potwierdziła obecność fazy NiO na podstawie refleksów od płaszczyzn (111), (200), (220), (311) i (222) [10]. Zarejestrowano grupę przestrzenną Fm-3m.



Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowski nanocząstek NiO.
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of NiO nanoparticles

Próbki zbadano za pomocą spektrofotometru i uzyskano wykres absorpcji światła (rys. 6). Widoczne są trzy pasma absorpcyjne z odpowiednimi maksimumami. Pierwsze maksimum zarejestrowano dla długości fali 252 nm i pochodzi od podłoża szklanego. Kolejne dwa widoczne przy długości fali 422 nm oraz 716 nm pochodzą od tlenku niklu, co zgodne jest z danymi literaturowymi [11]. Warstwa nanocząstek tlenku niklu powoduje wzrost wartości absorpcji dla długości fal od 300 do 900 nm.



Rys. 7. Wykres absorpcji podłoża szklanego oraz warstwy nanocząstek NiO na podłożu szklanym
Fig. 7. Absorbance spectrum of glass substrate and NiO nanoparticles layer on a glass substrate

4. PODSUMOWANIE

Analiza jakościowa potwierdziła skład chemiczny obserwowanych nanocząstek. Rentgenowska analiza jakościowa składu fazowego potwierdziła obecność fazy NiO na podstawie refleksów od płaszczyzn. Za pomocą badania spektrofotometrem zarejestrowano wpływ nanocząstek tlenku niklu na wzrost wartości absorbancji dla długości fal od 300 do 900 nm. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że nanocząstki tlenku niklu mogą znaleźć zastosowanie w fotowoltaice i wpłynąć na zwiększenie wydajność barwnikowych ogniw słonecznych.

5. INFORMACJE DODATKOWE

Artykuł powstał w ramach prac realizowanych w SKN LabTech.

6. LITERATURA

1. J. Popis, K. Szmajnta, D. Krużo³ek, K. Sobecki, S. Lesz, R. Nowosielski, Badania korozyjne prowadzone na biodegradowalnym stopie Mg-Zn-Ca, IMiBM Gliwice 2017
2. Walmir E. Pottker, Rodrigo Ono, Miguel Angel Cobos, Antonio Hernando, Jefferson F.D.F. Araujo, Antonio C.O. Bruno, Sidney A. Lourenço, Elson Longo, Felipe A. La Porta, Influence of order-disorder effects on the magnetic and optical properties of
3. NiFe₂O₄ nanoparticles, *Ceramics International* 44 2018
4. Alaa A.F. Husaina, Wan Zuha W. Hasana, Suhaidi Shafiea, Mohd N. Hamidon, Shyam Sudhir Pandeyc, A review of transparent solar photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94 2018
5. Bastian Bohnenkamp, Jan-Hendrik Linnemann, Irén Juhász Junger, Eva Schwenzfeier-Hellkamp, Andrea Ehrmann, Influence of dyes and dying process parameters on the electrical properties of dye-sensitized solar cells, *Optik* 168 2018
6. Michele K.Lima-Tenórioa, EdgardoA.GómezPineda, NasirM.Ahmad, HatemFessi, Abdelhamid Elaissari, Magnetic nanoparticles: In vivo cancer diagnosis and therapy, *International Journal of Pharmaceutics* 493 2015
7. Runowski Marcin, Nanotechnologia - nanomaterialy, nanocząstki i wielofunkcyjne nanostruktury typu rdzeń/powłoka, "CHEMIK" 2014, 68, 9, 766-775.
8. Nanotechnologia w praktyce, pod red. Kamili Zelechowskiej, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2016, ISBN 978-83-01-18844-3.
9. Jurczyk Mieczysław, Nanomaterialy: Wybrane zagadnienia, Poznań, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2001, ISBN 83-7143-450-2.
10. Nanotechnologie, pod red. Roberta Kelsalla, Iana Hamley'a, Marka Geoghegana, przeł. Krzysztof Kurzydłowski, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008, ISBN 978-83-01-15537-7.
11. R. Dowbenko, C. Friedlander, G. Gruber, P. Prucnal, M. Wismer, Radiation curing of organic coatings „Progress in Organic Coatings”, 11 1983, s. 71 - 103
12. L.A. Dobrzański, M. Prokopiuk vel Prokopowicz, i in., Photoanode of dye-sensitized solar cells based on titanium dioxide with reduced Graphene