

**ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΕΥΑΣΘΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΗΛΙΑΚΩΝ
ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΡΦΟΚΛΑΣΜΑΤΙΚΩΝ (FRACTAL) ΥΜΕΝΙΩΝ
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ
ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ**

Πολύκαρπος Φαλαράς και Αντώνης Π. Ξαγάς
Ινστιτούτο Φυσικοχημείας, ΕΚΕΦΕ "Δημοκритος", 153 10 Αγία Παρασκευή
Νικόλαος Σπυρέλλης και Ζαφείρης Λοΐζος
Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ηρών Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου 157 80

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εμφάνιση τα τελευταία χρόνια φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων βασισμένων σε ηλεκτρόδια υμενίων TiO_2 , αποτέλεσε ένα σημαντικό βήμα στην πορεία ανάπτυξης νέων "καθαρών" τεχνολογιών ενεργειακής μετατροπής. Κρίσιμη συμβολή στην απόδοση των κυψελίδων αυτών έχουν τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του υμενίου και κυρίως το ανάπτυγμα της επιφάνειάς του. Με αυτό το συγκεκριμένο σκοπό παρασκευάστηκε σειρά υμενίων TiO_2 με την μέθοδο sol-gel. Τα υμένια αυτά μελετήθηκαν με μικροσκοπικές τεχνικές και επιβεβαιώθηκε ότι στις εξεταζόμενες διαστάσεις εμφανίζουν μορφοκλασματικά (fractal) χαρακτηριστικά. Έγινε επίσης προσπάθεια θεωρητικής προσέγγισης της μορφοκλασματικής δομής της επιφάνειας των υμενίων και εφαρμογή της στη λειτουργία και στην απόδοση των ευαίσθητοποιημένων φωτοηλεκτροχημικών κυψελίδων

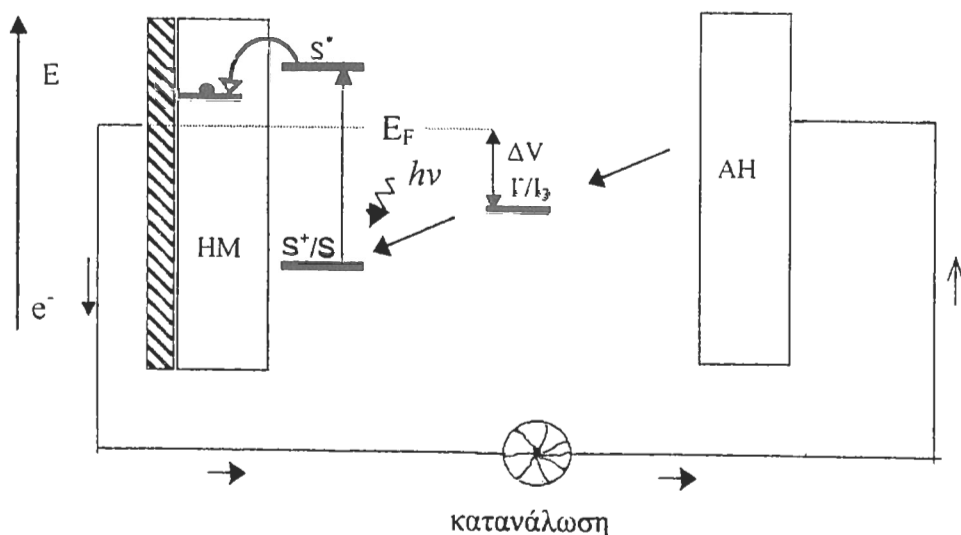
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μια από τις πλέον αποδοτικές αλλά και πλέον οικονομικές μεθόδους μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική, εναλλακτική των φωτοβολταϊκών συστημάτων, είναι η φωτοευαίσθητοποίηση ημιαγωγών με μεγάλο ενεργειακό χάσμα. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα, παρά τον μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων που συνδυάζουν, τις σημαντικές αποδόσεις (έως και 25%), παρουσιάζουν και ένα σοβαρό μειονέκτημα. Ο ημιαγωγός, ο οποίος και αποτελεί την "καρδιά" του συστήματος (Si, Ge, GaAs), πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας και εντελώς απαλλαγμένος από

κρυσταλλικές ατέλειες. Η παρασκευή τέτοιων υλικών απαιτεί τη χρήση τεχνικών υψηλού κενού, οι οποίες συνεπάγονται και το αντίστοιχο υψηλό κόστος. Η ανάπτυξη την τελευταία δεκαετία των ευαισθητοποιημένων κυψελίδων έδωσε μια εναλλακτική λύση ενεργειακής μετατροπής με αισθητά μικρότερο οικονομικό κόστος και αξιοπρεπείς αποδόσεις. Η παρούσα εργασία εξετάζει τα περιθώρια και τις δυνατότητες βελτίωσης της μεθόδου αυτής.

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

Στην καρδιά μιας τέτοιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας (Εικόνα 1) βρίσκεται ένα λεπτό υμένιο (film) ημιαγωγού (κυρίως TiO_2 , αλλά και SnO_2 , ZnO κ.α).



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας ηλιακής αναγεννητικής φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας. *HM*: Υμένιο Ημιαγωγού, *AH*: Αντίθετο Ηλεκτρόδιο, *S*: χρωστική, E_F : Ενέργεια Fermi.

Οι ημιαγωγοί αυτοί, έχουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα (band gap), με άμεση συνέπεια να μην αποκρίνονται στην ορατή ακτινοβολία. Τον ρόλο της απορρόφησης του φωτός τον "αναλαμβάνει" μια κατάλληλη χρωστική ουσία (ευαισθητοποιητής). Ο ευαισθητοποιητής διεγείρεται σε μια ανώτερη ενεργειακή κατάσταση, απ' όπου "εγχείει" ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και εν συνεχεία στο κύκλωμα. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων γίνεται μέσω ενός μηχανισμού "ζεύξης" της

χρωστικής και του ημιαγωγού. Η "ζεύξη" αυτή επιτυγχάνεται μόνο μέσω της ισχυρής προσρόφησης με χημικό (ομοιοπολικό ή ιοντικό) δεσμό πάνω στην επιφάνεια [1]. Στη συνέχεια, η οξειδωμένη πλέον μορφή της χρωστικής επανέρχεται στην αρχική της βαθμίδα αντιδρώντας με έναν δότη ηλεκτρονίων που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα, ο οποίος με τη σειρά του αναγεννάται στο αντίθετο καθοδικό ηλεκτρόδιο.

Η απορρόφηση της φωτεινής ακτινοβολίας συνεπώς και η απόδοση μιας επίπεδης επιφάνειας είναι αμελητέα (~1%). Αντιθέτως, μια επιφάνεια αυξημένης τραχύτητας όχι μόνο απορροφά περισσότερη φωτεινή ενέργεια εξαιτίας της αυξημένης επιφανειακής συγκέντρωσης της χρωστικής, αλλά δρα και σαν σφουγγάρι, εγκλωβίζοντας στο πλέγμα τις φωτεινές ακτίνες μέσω πολλαπλών ανακλάσεων, αυξάνοντας έτσι τις πιθανότητες απορρόφησης τους. Με τη χρήση δε συμπλόκων του ρουθηνίου με καρβοξυλωμένη διτυριδίνη ως υποκαταστάτη πάνω σε τέτοιες επιφάνειες, η απόδοση της κυψελίδας "εκτοξεύτηκε" σε τιμές οι οποίες υπερβαίνουν το 10% [2].

Είναι λοιπόν φανερό ότι η οδός προς την βελτιστοποίηση της απόδοσης του συστήματος, εκτός από την σύνθεση νέων ευαίσθητοποιητών [3], "περνά" και σε μεγάλο βαθμό μέσα από την ανάπτυξη νέων λεπτών υμενίων με μεγάλη ενεργό επιφάνεια.

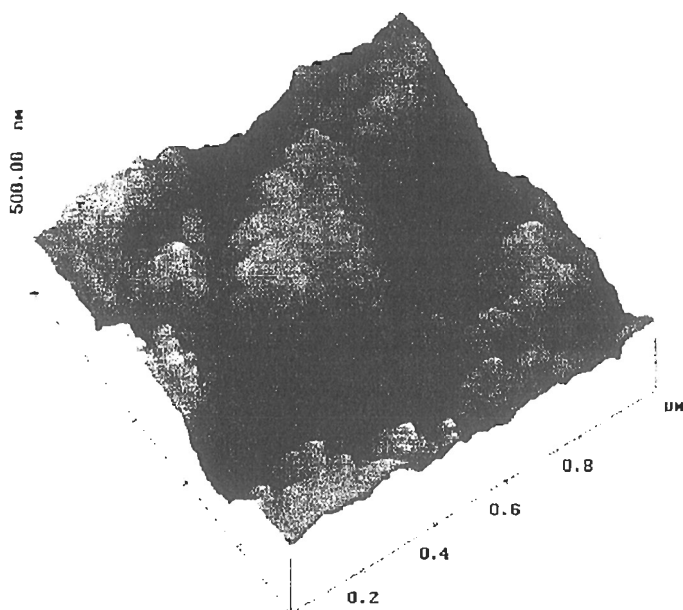
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σειρά λεπτών υμενίων TiO_2 πάνω σε αγωγίμο γυαλί παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική sol-gel. Η πολύ ενδιαφέρουσα και πολύφερνη αυτή τεχνική [4], συνίσταται στην διαδοχική εμβάπτιση και απόσυρση του υάλινου υποστρώματος σ' ένα αλκοολικό διάλυμα ισοπροποξειδίου του τιτανίου, παρουσία μικρής ποσότητας HCl . Το $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ υδρολύεται πάνω στο γυαλί και σχηματίζει το πλέγμα του οξειδίου. Ακολουθεί ένα στάδιο θερμικής κατεργασίας του υμενίου στους 500°C , το οποίο έχει ως σκοπό αφενός μεν την βελτίωση της πρόσφυσης του υλικού στο υπόστρωμα και την απομάκρυνση οργανικών υπολλεμάτων, αφετέρου δε τη μετατροπή του αρχικά άμορφου TiO_2 σε κρυσταλλικό (ανατάση). Η κρυσταλλική αυτή δομή προσδιορίστηκε με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Η δε μελέτη των επιφανειακών χαρακτηριστικών έγινε με τη βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM), μιας πολύ ευαίσθητης μικροσκοπικής τεχνικής, η οποία

απεικονίζει τη μορφολογία μιας επιφάνειας καταγράφοντας τις δυνάμεις Van der Waals που ασκούνται μεταξύ της επιφάνειας αυτής και μιας ακίδας σάρωσης.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) μας έδωσε τη δυνατότητα να έχουμε μια πολύ σαφή και λεπτομερή άποψη της επιφανειακής μορφολογίας των υμενίων μας. Στην εικόνα 2 αναπαρίσταται το τρισδιάστατο ανάγλυφο της επιφάνειας ενός υμενίου TiO_2 πάχους 10 μm .

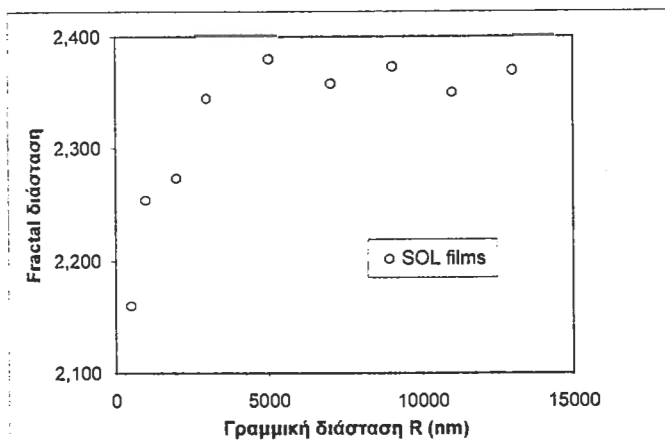


Εικόνα 2: Τρισδιάστατη απεικόνιση (side view) με τη βοήθεια μικροσκοπίου AFM της μορφολογίας της επιφάνειας υμενίου TiO_2 .

Όπως βλέπουμε, πρόκειται για επιφάνεια με πολύπλοκη μορφολογία και πλήθος χαρακτηριστικών. Πράγματι, παρατηρούμε ότι το υμένιο αποτελείται από νανοκρυσταλλικά σωματίδια των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 30 έως 50 nm, ακολουθώντας μια καλά καθορισμένη γκαουσιανή κατανομή.

Η πολυπλοκότητα μιας τέτοιας επιφάνειας μπορεί να μελετηθεί με την εφαρμογή της θεωρίας των fractals. Η μελέτη επιφανειών με fractal γεωμετρία έρχεται να μας

προσφέρει μια διαφορετική οπτική από αυτή που μας δίνουν οι συνήθεις αναλύσεις φαινομένων που παρουσιάζονται σε διαφορετικές κλίμακες χώρου (αλλά και χρόνου). Πράγματι, όπως αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα, η fractal συμπεριφορά εμφανίζεται για κάποιες συγκεκριμένες κλίμακες παρατήρησης και περιορίζεται από κάποια όρια [3]. Πέραν των ορίων αυτών παρατήρησης, η επιφάνεια ακολουθεί την κλασική Ευκλείδεια γεωμετρία ($S \sim R^2$). Η τιμή των ορίων αυτών είναι ενδογενής παράμετρος και χαρακτηρίζει την κάθε επιφάνεια. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το μεν κάτω όριο R_{min} καθορίζεται από το μέγεθος των μεγαλύτερων κόκκων που συνθέτουν την επιφάνεια, δηλαδή $\sim 50\text{nm}$, το δε άνω όριο R_{max} βρίσκεται πέραν των ορίων μέτρησης του μικροσκοπίου AFM ($15\mu\text{m}$). Αυτή η τάση απεικονίζεται καθαρά στην εικόνα 3, όπου και παρουσιάζεται το διάγραμμα της fractal διάστασης D_f συναρτήσει της γραμμικής διάστασης R .



Εικόνα 3: Η fractal διάσταση D_f ως συνάρτηση της γραμμικής διάστασης μέτρησης R . Παρατηρούμε ότι για μικρές τιμές της R , η D_f πλησιάζει την "ευκλείδεια" τιμή 2, ενώ για μεγαλύτερες τιμές, η D_f σταθεροποιείται γύρω από την τιμή 2.363 ± 0.02 .

Η fractal διάσταση μιας επιφάνειας γραμμικής διάστασης R , ορίζεται από τη σχέση $S=cR^{D_f}$ όπου S το "πραγματικό" εμβαδό και c μια σταθερά αναλογίας.

Μπορούμε λοιπόν να προσεγγίσουμε την επιφάνεια των υμενίων με ένα μεγάλο ψηφιδωτό μικρότερων "στοιχειωδών" fractal μονάδων, χαρακτηριστική παράμετρος

των οποίων μπορεί να θεωρηθεί η μορφοκλασματική ή fractal διάσταση D_f , μέγεθος που εκφράζει ικανοποιητικά το πραγματικό ενεργό ανάπτυγμα επιφανείας του φιλμ.

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσέγγισης και υπολογισμού της D_f μιας επιφάνειας. Το μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε στηρίζεται στην μέτρηση του αριθμού $n(s)$ κυβικών κυψελίδων διαστάσεως s που απαιτείται για την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας. Έχει αποδειχθεί ότι ο αριθμός $n(s)$ συνδέεται με την fractal διάσταση με την παρακάτω σχέση αναλογίας: $n(s) \sim s^{-D_f}$. Συνεπώς, η κλίση της λογαριθμικής αναπαράστασης του $n(s)$ συναρτήσει του s μας δίνει απ' ευθείας την αριθμητική τιμή της D_f .

Μια απλή λογική ακολουθία συνδέει την D_f με την ολική απόδοση της κυψελίδας: όσο μεγαλύτερη η τιμή της D_f ή η τιμή του άνω ορίου για μια συγκεκριμένη D_f , τόσο μεγαλύτερη είναι η ενεργός επιφάνεια, άρα τόσο περισσότερη ποσότητα χρωστικής χημειορροφάται, επομένως περισσότερα φωτόνια απορροφώνται και συνεπώς τόσο περισσότερο φωτόρευμα παράγεται και υψηλότερη απόδοση επιτυγχάνεται. Αποδεικνύεται λοιπόν θεωρητικά ότι το παραγόμενο ρεύμα I είναι ανάλογο του παράγοντα R^{D_f} . Το γεγονός αυτό, μας δίνει κι έναν «φωτοηλεκροχημικό» τρόπο υπολογισμού της fractal διάστασης ενός λεπτού υμενίου TiO_2 . Προσπάθειες ήδη καταβάλλονται για την πειραματική επιβεβαίωση της θεώρησης αυτής, παρά τις δυσκολίες που ενέχει το εγχείρημα αυτό, καθώς απαιτεί τη χρήση laser ακτίνας, για τον φωτισμό μιας επιφάνειας με διαστάσεις μέσα στα fractal όρια.

Θεωρητικά μοντέλα [6] έχουν δείξει ότι ο παράγων τραχύτητας (roughness factor) ενός τέτοιου υμενίου μπορεί να φτάσει την τιμή 2000. Με τον προσδιορισμό της ποσότητας μιας χρωστικής ένωσης που προσροφάται στο υμένιο, και βάσει κάποιων παραδοχών, ο παράγων τραχύτητας ενός υμενίου sol-gel βρέθηκε ίσος με 250. Ο τρόπος βέβαια αυτός υπολογισμού μπορεί να είναι ποιοτικός και να δίνει λίγο υποτιμημένες τιμές, αλλά σαφώς καταδεικνύει και την ανάγκη αλλά και τα περιθώρια βελτίωσης που υπάρχουν. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται και από το γεγονός ότι η μέθοδος του sol-gel εμπεριέχει πολλά στάδια και πολλές παραμέτρους (όχι πάντα απόλυτα ελέγξιμες) όπως είναι π.χ. η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος, η θερμοκρασία κατεργασίας και γενικότερα ο έλεγχος των συνθηκών υδρόλυσης του διαλύματος των αλκοξειδίων.

Τα χαρακτηριστικά της επιφανειακής μορφολογίας των υμενίων αυτών τα καθιστούν λίαν αποδοτικά και σε άλλες σημαντικές εφαρμογές περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όπως είναι για παράδειγμα η φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση οργανικών ρύπων

(φαινόλες, αζωχρώματα κλπ) [7] καθώς και γενικότερα σε κάθε διεργασία στην οποία η μεγάλη ενεργός επιφάνεια παίζει καθοριστικό ρόλο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P.Falaras, Synergetic effect of carboxylic acid functional group and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide, *Sol.EnergyMat.Sol.Cells*, **53**, 163-175 (1998).
- [2] M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos and M.Gratzel, Conversion of Light to Electricity by *cis*-X₂Bis(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II). Charge-Transfer Sensitizers (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻ CN⁻ and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes, *J.Am.Chem.Soc.*, **115**, 6382-6390 (1993).
- [3] P.Falaras, A.P.Xagas and A.Hugot-Le Goff, Synthesis and Characterisation of dichloro-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)bis(triphenylphosphine)ruthenium(II) for efficient photosensitization of titanium oxide, *New J.Chem.*, **22(6)**, 557-558 (1998).
- [4] D.Papoutsis, P.Lianos, P.Yianoulis and P.Koutsoukos, Sol-Gel Derived TiO₂ Microemulsion Gels and Coatings, *Langmuir*, **10**, 1684-1689 (1994).
- [5] A.Provata, P.Falaras and A.Xagas, Fractal Features of Titanium Oxide Surfaces, *Chem.Phys.Letts.*, **297**, 484-490 (1998)
- [6] B.O'Regan and M.Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂, *Nature*, **353**, 737- 739 (1991).
- [7] A.P.Xagas, E.Androulaki, P.Falaras and A.Hiskia, Preparation, fractal surface morphology and photocatalytical properties of TiO₂, *Thin Solid Films*, submitted.