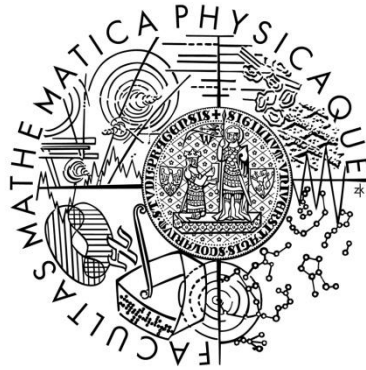


Univerzita Karlova v Praze

Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Katarína Ridzoňová

Interakce bakteriochlorofylu c a jeho derivátu s oxidem titaničitým

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Jakub Pšenčík, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2014

Touto cestou by som chcela poďakovať za cenné rady a pripomienky pri písaní práce, rovnako ako aj za pomoc pri meraniach svojmu vedúcemu bakalárskej práce doc. RNDr. Jakubovi Pšenčíkovi, Ph.D.

Veľká vďaka patrí Mgr. Martine Matěnové za pomoc pri príprave modifikovaného *BChlide-u c* metódou saponifikácie a Mgr. Jakubovi Dostálovi Ph.D. za pomoc pri príprave solárnych článkov, či meraniach.

Táto práca by sa ďalej nezaobišla bez pomoci Dr. Juana B. Arellana, ktorý navrhol nami používanú metódu prípravy *BChlide-u c* a bez pomoci Ústavu molekulárnej biológie rastlín, Biologického centra AV ČR v Českých Budejoviciach, ktoré nám poskytlo používané pigmenty *BChl-u c*.

V neposlednej rade by som chcela poďakovať svojim rodičom za poskytnutú oporu a možnosť štúdia, svojmu priateľovi Tomášovi Škodovi za technickú pomoc pri písaní práce a kolektívu doktorandov na Katedre chemické fyziky a optiky za vytvorenie príjemnej pracovnej atmosféry.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V dne.....

podpis

Název práce: Interakce bakteriochlorofylu c a jeho derivátu s oxidem titaničitým

Autor: Katarína Ridzoňová

Katedra / Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Jakub Pšenčík, Ph.D.; Matematicko-fyzikální fakulta; Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Barvivem senzitivovan solární článek (DSSC) je fotovoltaické zařízení s nízkými výrobními náklady, které by se mohlo stát významným konkurentem pro solární články založené na p-n přechodu. Jednou z klíčových komponent DSSC je barvivo, jehož úkolem je absorpce. Hlavním cílem této bakalářské práce je porovnat adsorpční vlastnosti bakteriochlorofylu c (BChl c) a jeho modifikované verze, bakteriochlorofilidu c (BChlide c), na oxidu titaničitém (TiO₂). V experimentální části této práce byla zkoumána interakce těchto dvou barviv s TiO₂ několika různými metodami, a to absorpční spektroskopií a měřením fotoindukovaného proudu a voltampérových charakteristik vyrobených DSSC. Bylo ukázáno, že se BChlide c adsorbuje na TiO₂ lépe než BChl c, pravděpodobně kvůli přítomnosti karboxylové skupiny. Také účinnost DSSC na bázi BChlide c je lepší než s BChl c.

Klíčová slova: bakteriochlorofyl c, bakteriochlorofilid c, oxid titaničitý, barvivem senzitivovan solární článek, Grätzelův článek,

Title: Interaction of bacteriochlorophyll c and its derivative with titanium dioxide

Author: Katarína Ridzoňová

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: Doc. RNDr. Jakub Pšenčík, Ph.D, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague, Czech Republic

Abstract: Dye-sensitized solar cells (DSSC) are promising low-cost molecular photovoltaic devices that have a good chance to become a competitor for solar cells based on technology of p-n junction. One of the key components of DSSC is a dye, which is responsible for the capture of light. The main goal of this bachelor thesis is to compare adsorption properties of bacteriochlorophyll c (*BChl c*) and its modified version referred as bacteriochlorophyllide c (*BChlide c*) on titanium dioxide (TiO₂). In the experimental part of this work interaction of these two sensitizing dyes with TiO₂ were investigated by several different methods, including absorption spectroscopy and measuring photo-induced current and current-voltage characteristics of the fabricated DSSC. It has been shown, that *BChlide c* adsorbs

better on the TiO_2 layer presumably due to the presence of a carboxylate group. Also the performance of the DSSC based on *BChlide c* was better than with *BChl c*.

Keywords: bacteriochlorophyll c, bacteriochlorophyllide c, titanium dioxide, dye-sensitized solar cell farbivom Grätzel cell

Názov práce: Katarína Ridzoňová

Autor: Jméno a příjmení autora

Katedra / Ústav: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedúci bakalárskej práce: doc. RNDr. Jakub Pšenčík, Ph.D.; Matematicko-fyzikální fakulta; Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: Farbivom senzitivovaný solárny článok (DSSC) je fotovoltaiické zariadenie s nízkymi výrobnými nákladmi, ktoré by sa mohlo stať významným konkurentom pre solárne články založené na p-n prechode. Jedným z kľúčových komponentov DSSC je farbivo, ktorého úlohou je absorpcia. Hlavným cieľom tejto bakalárskej práce je porovnať adsorpčné vlastnosti bakteriochlorofylu c (*BChl c*) a jeho modifikovanej verzie, bakteriochlorofilidu c (*BChlide c*), na oxide titaničitom (TiO_2). V experimentálnej časti tejto práce bola skúmaná interakcia týchto dvoch senzitivujúcich farbív s TiO_2 rôznymi metódami, a to absorpčnou spektroskopiou, meraním fotoindukovaného prúdu a voltampérových charakteristík vyrobených DSSC. Bolo ukázané, že *BChlide c* adsorbuje lepšie na TiO_2 než *BChl c* pravdepodobne kvôli prítomnosti karboxylovej skupiny. Taktiež účinnosť DSSC na báze *BChlide c* je lepšia než u *BChl c*.

Kľúčové slová: bakteriochlorofyl c, bakteriochlorofilid c, oxid titaničitý, farbivom senzitivovaný solárny článok, Grätzelov článok

Obsah

1	Úvod	1
	Teoretická časť	2
2	DSSC články	4
2.1	základné princípy a výhody DSSC	4
2.2	práca DSSC	5
2.3	komponenty DSSC a ich funkcia	7
2.3.1	senzitivizér: absorpcia fotónov a injekcia elektrónov	7
2.3.2	pracovná elektróda: transport elektrónov	9
2.3.3	elektrolyt: regenerácia farbiva	11
2.4	výkon solárnych článkov	12
2.4.1	IPCE	12
2.4.2	Voltampérová charakteristika DSSC	13
3	BChl c, BChlide c, transesterifikácia, saponifikácia	14
3.1	BChl c a BChlide c	14
3.2	Transesterifikácia, saponifikácia	16
	Experimentálna časť	18
4	Materiály a výroba DSSC článkov	19
4.1	Použité materiály	19
4.2	Príprava BChlide c transesterifikáciou	19
4.2.1	popis metódy	19
4.2.2	príprava pigmentov BChlide c, výsledky a diskusia	20
4.3	Výroba DSSC článkov	22
4.3.1	Príprava fotoanódy	22
4.3.2	Lepenie elektród	24
5	Výsledky meraní a diskusia	26
5.1	Absorpčné spektrá	26
5.1.1	elektrody senzitivizované BChlide-om c	26
5.1.2	elektrody senzitivizované BChl-om c	27
5.1.3	absorpčné spektrá čerstvo pripravených článkov	28
5.2	IPCE	29
5.3	voltampérové charakteristiky	32
5.4	degradácia článkov	34
6	Záver	38
	Zoznam použitých skratiek	39
	Zoznam použitej literatury	40

1 Úvod

Ľudstvo dosiaľ prešlo dlhým vývojom od využívania vlastného metabolizmu a sily svalov, cez využívanie energie rastlín, živočíchov, či potenciálu vody a vetru, až k najmodernejšiemu využitiu jadrovej energie. V súčasnosti sa najviac využívajú fosílna palivá (približne 67 % celkovej výroby energie), ktoré sa však postupne vyčerpávajú a zároveň neúmerne zaťažujú životné prostredie. Podľa [7] vykazuje totiž celková výroba energie na Zemi exponenciálny nárast a v súčasnosti dosahuje až 10^{14} kW.h.rok⁻¹.

Skôr, či neskôr bude spoločnosť stáť pred otázkou, ako neobnoviteľné zdroje čo najefektívnejšie nahradiť. Ponúkajú sa viaceré alternatívy, a to napríklad biomasa, veterná, vodná, morská, či geotermálna energia, no najväčšia pozornosť sa sústreďuje na využívanie solárnej energie prostredníctvom fotovoltaiických článkov. Prognózy udávajú, že využitie solárnej energie by malo v roku 2040 činiť približne 8% z celkovej výroby energie. Podľa [3], keby sme pokryli 0,1 % povrchu planéty solárnymi článkami o účinnosti 10 %, malo by to stačiť na pokrytie súčasných energetických nárokov ľudstva.

História fotovoltaiických článkov sa datuje už od roku 1839, kedy A. E. Becquerel prevádzal experiment s dvoma kovovými elektródami umiestnenými v elektroodivom roztoku. Zistil, že po osvetení tohto zariadenia vzrástlo na elektródach napätie. Ako prvý teda pozoroval fotovoltaiický jav. Následne roku 1877 bol vyrobený prvý fotovoltaiický článok zo selénu. V dnešnej dobe sú najrozšírenejšie anorganické články na báze kremíku, ktoré po niekoľkých rokoch vývoja dosahujú úctyhodnú účinnosť 15 %-20 % (špeciálne typy s viacerými P-N prechodmi majú až 38 % účinnosť). Avšak samotná výroba kremíkových článkov je náročná, ako po finančnej stránke, tak po energetickej stránke. K výrobe kremíku sa používa piesok redukovaný uhlíkom v oblúkovej peci o teplote ≈ 2000 °C, čím sa však získa len kremík s čistotou 99%. K dosiahnutiu väčšej čistoty sa ďalej aplikuje metóda založená na chlórnom cykle (viď [7]). Obzvlášť táto časť výroby je pre životné prostredie najnebezpečnejšia..

Vhodnou alternatívou sú preto organické články, ktorých výhodou je hlavne lacná, energeticky nenáročná výroba a jednoduchá dostupnosť materiálov. Do tejto skupiny patria okrem polymérnych článkov aj farbivom senzitivované solárne články

(ďalej len DSSC: „Dye Sensitized Solar Cells“), ktoré sú predmetom tejto bakalárskej práce. Základné vlastnosti DSSC¹, ich ďalšie výhody a princíp premeny slnečnej energie na elektrickú preberieme podrobnejšie v statiach 2.1 až 2.3.

Hlavným cieľom tejto bakalárskej práce je porovnať vlastnosti DSSC článkov, pripravených z pigmentov bakteriochlorofyl c (ďalej len *BChl c*) a jeho modifikácie bakteriochlorofylidu c (ďalej len *BChlide c*). Pracovisko KCHFO sa už niekoľko rokov zaoberá optimalizáciou prípravy článkov senzitivovaných pigmentmi *BChl-u c*. Avšak pri ich príprave sa stretli hlavne s problémom slabej adsorpcie na povrchu TiO₂.

V tejto práci sme vyšli z predpokladu, že modifikovaná verzia obsahujúca -COOH skupinu sa bude viazať na povrch silnejšie, čo sa nám nakoniec aj podarilo overiť. V práci si okrem toho nájdeme miesto pre popis prípravy modifikovaných pigmentov metódou saponifikácie.

Prajem príjemne čítanie.

¹ DSSC sa tiež nazývajú Grätzelove solárne články podľa svojho objaviteľa Michaela Grätzela.

Teoretická část'

2 DSSC články

Farbivom senzitivované solárne články, nazývané tiež DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) boli vynájdené Michaelom Grätzelom v roku 1991, odkedy podstúpili množstvo vývojových zmien.

Inšpiráciou pre ich vznik bola práve fotosyntéza, ktorej chod tvorí veľké množstvo reakcií a procesov od záchytu fotónu až po syntézu cukru a škrobu. Výnimočná je v tom, že na jej výstupe sa dosahuje takmer 100% kvantový výt'azok prenosu energie z miesta záchytu do fotosyntetického reakčného centra [12]. DSSC články využívajú práve jej prvú fázu, kedy farbivo absorbuje kvantum slnečného žiarenia, čo vedie k excitácii molekuly tohto farbiva a k injekcii elektrónu do akceptora.

2.1 základné princípy a výhody DSSC

DSSC predstavuje typ organického článku, ktorý k absorpcii fotónov využíva prírodné, či umelé farbivá nanášané v monomolekulárnych vrstvách.

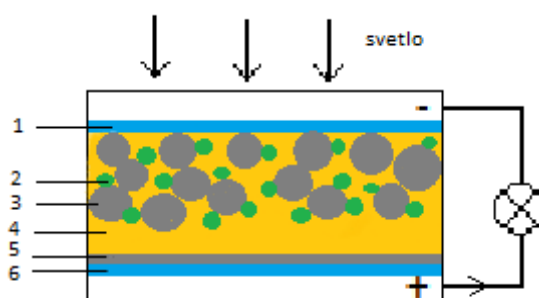
Má radu výhod, a to napríklad už vyššie spomínané nízke produkčné náklady, jednoduchý proces výroby a ľahkú dostupnosť materiálov, z ktorých pozostáva. Výroba DSSC totiž prebieha pri nižších teplotách² ($\approx 500^{\circ}\text{C}$), za atmosférického tlaku a na čistotu materiálov nie sú kladené tak vysoké nároky ako u polovodičových fotovoltaiických článkoch. Aplikáciu DSSC by určite uvítalo aj životné prostredie, nakoľko pri výrobe nie sú produkované emisie, či iné znečistenia. Používané materiály nie sú toxické (až na rozpúšťadlo používané v roztoku elektrolytu) a taktiež je tu možnosť recyklácie. Adsorbované organické farbivo sa môže napríklad odstrániť alkalickými roztokmi, či žíhaním [13] a fotoelektródy tak môžu byť opätovne použité. Ďalším veľkým plusom DSSC je možnosť výroby ohybných článkov, ktoré možno následne využiť aj na zakrivených plochách.

Dosiaľ najúčinnšie DSSC s účinnosťou $\approx 15\%$, nameranou pod štandardným osvetlením³ AM 1,5, bolo pripravené na univerzite EPFL pod vedením M. Grätzela (2013). Tento výsledok je už zrovnateľný s konvenčne používanými

² Pri tejto teplote ($\approx 500^{\circ}\text{C}$) sa vyrába fotoanóda DSSC (viď stať 2.3.2).

³ Za štandardné osvetlenie za pokladá žiarenie s intenzitou $1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ pri teplote 25°C a so svetelným spektrom odpovedajúcim spektru solárneho žiarenia po prechode bezoblačnou atmosférou. V literatúre sa takéto osvetlenie označuje skratkou AM 1,5.

anorganickými solárnymi článkami. Zostávajúcou nevýhodou DSSC je však ich menšia stabilita.

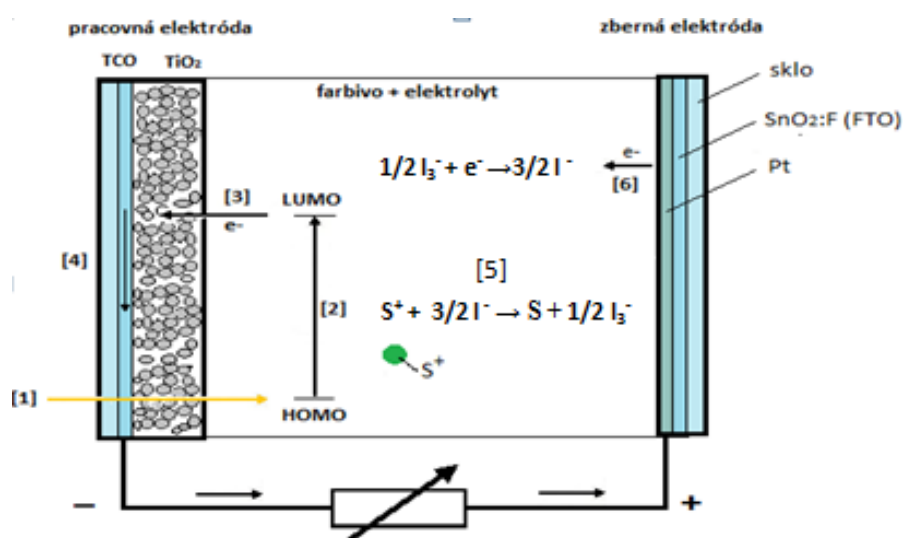


obr. 2.1-1 schéma zloženia DSSC: Pracovná elektróda 1 – vodivé sklo (anóda), 2- farbivo, 3-nanočastice TiO_2 , 4-elektrolyt, 5- platínová vrstva, 6 – vodivé sklo (katóda)

Základným komponentom DSSC článku sú dve elektródy: jednak anóda tvorená vodivým sklom a pokrytá vysoko poréznou vrstvou nanokryštalického oxidu titaničitého TiO_2 (ďalej pracovná elektróda) a jednak platínová katóda (ďalej označovaná ako zberná elektróda). Ako vidno na schematickom obr. 2.1-1, vrstva TiO_2 je ďalej pokrytá monomolekulárnou vrstvou senzitivujúceho farbiva a póry vo vrstve sú vyplnené redoxným elektrolytom. Jednotlivé komponenty DSSC preberieme v stati 2.3 podrobnejšie.

2.2 práca DSSC

Princíp práce DSSC je schematicky znázornený na obr. 2.2-1:



obr. 2.2-1 schéma činnosti DSSC. [1] absorpcia fotónu, [2] excitácia molekuly farbiva, [3] injekcia elektrónov do vrstvy TiO_2 a ich pohyb [4] zber náboja na pracovnej elektróde, [5] regenerácia farbiva, [6] regenerácia elektrolytu

Najskôr molekula farbiva absorbuje kvantum elektromagnetického žiarenia, čo môže viesť k jej prechodu zo základného stavu do vzбудeného a k následnému prenosu elektrónu (najčastejšie valenčného) do vodivostného pásu TiO₂. Na mieste uvoľneného elektrónu vznikne v molekule farbiva diera, ktorá je nositeľom kladného elektrického náboja. Molekuly farbiva sa teda oxidujú.

Môže však dôjsť aj k tomu, že skôr ako by fotoelektrón stihol preniknúť do vodivostného pásu TiO₂, môže zrekombinovať so vzniknutou dierou. Ďalšou možnosťou je, že na prázdne miesto v molekule senzitizeru preskočia elektróny z redoxného elektrolytu. Dôjde tak k návratu absorbéra do základného stavu a diera vznikne na novom mieste v elektrolyte, odkiaľ sa uvoľnil príslušný elektrón. Práve tento proces, nazývaný regenerácia farbiva, má význam pre funkciu DSSC. Jeho opakovaním získame postupný pohyb dier jódovým elektrolytom smerujúci k platinovej zbernej elektróde.

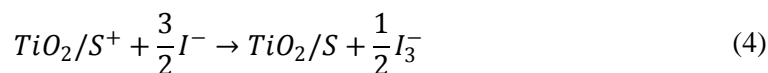
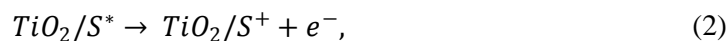
TiO₂ sa vyznačuje veľkou šírkou zakázaného pásma (väčšou než 3 eV). Vďaka nej nemôžu diery z farbiva prechádzať do valenčného pásma TiO₂ a dôjde tak k separácii voľných nábojov. Fotoelektróny sa môžu totiž nachádzať len vo vrstve TiO₂ a diery sa môžu zasa pohybovať len opačným smerom prostredníctvom redoxného elektrolytu.

Fotoelektróny emitované z farbiva sa prostredníctvom difúzie postupne pohybujú vo vrstve sinterizovaných (zrastených) nanočastíc TiO₂ až kým nedosiahnu zadný kontakt pracovnej elektródy, kde dochádza k zberu náboja. Náboj je následne odvedený vonkajším elektrickým obvodom na platinovú zbernú elektródu, čím sa vracia späť do systému. Tento elektrón po dosiahnutí platínovej elektródy môže znova regenerovať tie časti elektrolytu, ktoré boli použité k regenerácii molekúl farbiva. Dôjde teda k ich rekombinácii s dierami elektrolytu.

Zariadenie je celkovo schopné prevádzať solárnu energiu na elektrickú bez podstúpenia akýchkoľvek trvalých chemických zmien.

Jednotlivé reakcie, tvoriace cyklus premeny solárnej energie na elektrickú v DSSC možno zhrnúť nasledujúcimi chemickými reakciami.





kde písmenom S značíme senzitizer. Rovnica (1) odpovedá absorpcii fotónu a excitácii molekuly, (2) injekcii elektrónu, (3) prechodu elektrónu z LUMO do HOMO (čo predstavuje stratový proces v práci DSSC), (4) regenerácii farbiva elektrolytom a nakoniec rovnice (5), (6) odpovedajú regenerácii elektrolytu.

U väčšiny DSSC článkov dôjde k injekcii elektrónu do nanoporéznej vrstvy oxidu približne za dobu 10^{-12} s, zatiaľ čo doba, za ktorú dôjde k regenerácii farbiva elektrolytom sa pohybuje až v nanosekundách. Ak vylúčime možnosť redukcie elektrolytom a zánik elektrón- dierového páru emitovaným fotoelektrónom, potom životnosť oxidovaného farbiva dosahuje rádovo 10^{-2} s [16].

2.3 komponenty DSSC a ich funkcia

2.3.1 senzitizer: absorpcia fotónov a injekcia elektrónov

Hlavnou úlohou senzitizeru v DSSC je záchyt svetelného žiarenia a následný prenos emitovaného elektrónu do vodivého pásu TiO_2 (tzv. injekcia elektrónu). Absorbované však môžu byť len tie fotóny, ktorých energia je väčšia než šírka pásu HOMO-LUMO príslušnej molekuly farbiva. V prípade väčšej energie fotónov môže byť zvyšná energia fotónu, ktorá sa nespotrebuje na excitáciu molekuly, premenená na teplo. Fotóny s menšou energiou než je energetický rozdiel orbitálov HOMO, LUMO, systémom len prechádzajú.

Čím menšia bude teda šírka pásu HOMO-LUMO, tým jednoduchšie sa bude molekula excitovať. Ak predpokladáme slnečné žiarenie, potom sa za optimálnu šírku pásu pokladá hodnota 1,4 eV [14]⁴. Molekula s takouto šírkou pásu HOMO-

⁴ pre porovnanie: šírka zakázaného pásu kremíku je 1,1 eV

LUMO sa potom javí ako transparentná voči fotónom s nižšími energiami, ktorým odpovedajú vlnové dĺžky nad 900 nm (vďaka vzťahu pre energiu fotónu $E = hc/\lambda$).

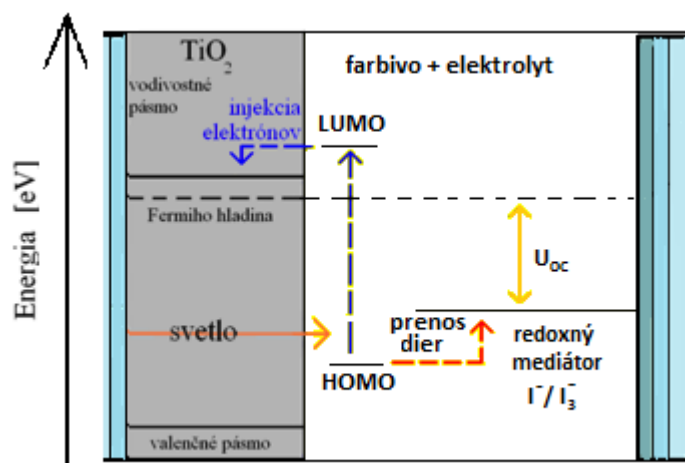
Od ideálneho senzitizera sa preto požaduje, aby jeho absorpčné spektrum pokrylo celé viditeľné spektrum.

Zároveň sa požaduje efektívna injekcia elektrónov do TiO_2 vrstvy s takmer jednotkovou kvantovou výťažnosťou. K tomu je potrebné, aby farbivo pevne adsorbovalo na povrchu nanokryštalického TiO_2 , čo môže zaručiť jeho karboxylová alebo fosfátová skupina [3]. Efektívna injekcia emitovaných fotoelektrónov je tiež dôvodom prečo sa používa monomolekulárna vrstva senzitizeru.

Elektróny môžu byť injektované nielen zo singletného, ale aj z tripletného stavu. Jednotlivé procesy sa potom líšia v dobe trvania (pre singletný stav dôjde približne k injekcii za čas 10^{-15} s a v prípade tripletného excitovaného stavu za trochu dlhšiu dobu $\approx 10^{-14}$ s) [22].

Aby bola injekcia elektrónu efektívna, mala by byť potenciálna energia energetickej hladiny excitovaného stavu molekuly farbiva viac negatívna, než je potenciálna energia dolnej medze vodivého pásu oxidu titaničitého (viď obr. 2.3-1).

Taktiež je dôležité, aby injekcia elektrónov z excitovaného farbiva do TiO_2 bola o niečo rýchlejšia než uvoľnenie elektrónu z LUMO do HOMO. Podľa [15] sa to dá dosiahnuť pridaním kationov lítia alebo terciárneho butyl pyridínu (TBP), pričom možno použiť aj ich kombináciu.



obr. 2.3-1 schéma dôležitých energetických hladín v DSSC

Pre aplikáciu v praxi je podstatným parametrom aj stabilita pigmentov, ktoré by mali bez zmeny prežiť približne 10^8 oxidačno- redukčných cyklov (viď stať 2.2), čo by malo odpovedať približne 20 rokom pod prirodzeným osvetlením [14].

Senzitizátory možno rozdeliť na dve veľké skupiny, a to na umelé farbivá na báze kovov a na prírodné organické farbivá. V praxi sa najviac používajú ruthéniové farbivá: N3, N719, „Black Dye“, K19 a K77. Výhodou organických farbív je to, že majú výrazne vyšší extinkčný koeficient než umelé farbivá na báze kovov. Vďaka tomu sa redukuje množstvo farbiva potrebného na efektívny zber svetla a organické farbiva sú tak optimálnym riešením pre tenké vrstvy TiO_2 .

V tejto práci boli skúmané vlastnosti solárnych článkov senzitizedovaných *BChl-om c* a *BChlide-om c* a tiež bola porovnávaná adsorpcia týchto pigmentov na povrchu TiO_2 .

2.3.2 pracovná elektróda: transport elektrónov

Pracovnú elektródu, ďalej WE („working electrode“), tvorí transparentné vodivé sklo pokryté vysoko poréznu vrstvou nanokryštalického polovodiča. V praxi sa najčastejšie ako polovodičový materiál používa oxid titaničitý TiO_2 v kryštalickej forme anatasu⁵, ktorý disponuje výhodnou šírkou zakázaného pásu 3,2 eV. Táto šírka má význam hlavne pri separácii nábojov v DSSC.

Testované však boli aj iné materiály ako ZnO , SnO_2 a NiO [3]. Medzi výhody anatasu patrí jeho nízka cena a nezávadnosť voči životnému prostrediu.

Nakoľko sa kvôli efektívnej injekcii elektrónu využíva len monomolekulárna vrstva farbiva, je najlepšou voľbou pre konštrukciu DSSC vysoko porézny povrch TiO_2 (s približne 50% poréznoťou). Poréznosť totiž zvyšuje aktívny povrch, na ktorý sa potom môžu naviazať molekuly senzitizeru a tak priaznivo ovplyvňuje efektívnosť zberu svetla.

Nanoporézny charakter TiO_2 vrstvy navyše významne ovplyvňuje jeho elektrické vlastnosti. Kompaktný oxid titaničitý sa totižto správa ako polovodič so širokým zakázaným pásom, ktorý musí byť dopovaný niekoľkými elektrónmi, aby sa stal vodivý. Naproti tomu u nanokryštalickej formy, postačuje k tomu aby sa tento polovodič stal vodivým injekcia jedného elektrónu. Elektrický prúd sa potom realizuje prostredníctvom difúzie, preskokom z jedného nanokryštálu na druhý. Presný mechanizmus prenosu elektrónu v nanoporéznej vrstve však nie je dosiaľ

⁵ Kryštály anatasu majú tvar dipyramíd. V dôsledku vakancií kyslíka v ich kryštálovej mriežke môže byť TiO_2 mierne dopované ako polovodič typu N.

úplne známy. Experimenty ukazujú, že transport náboja vo vrstve TiO_2 je tým rýchlejší, čím väčšiu intenzitu osvetlenia použijeme. To viedlo k myšlienke, že pod vodivostným pásom sú ešte ďalšie dodatočné energetické hladiny (tzv. trap states) [24]. Ich pôvod však nie je dosiaľ známy.

Ako už bolo spomenuté v stati 2.3.1, usporiadanie energetických pásov v polovodiči TiO_2 by malo byť kompatibilné s usporiadaním v absorbujúcej vrstve. Energia excitovaného stavu molekuly farbiva by teda mala byť vyššia než energia spodnej medze vodivostného pásu oxidu.

K príprave tenkej vrstvy TiO_2 sa používa koloidný roztok nanočastíc anatasu (viď stať 4.3.1), ktorý sa nanesie na vodivé sklíčko a po uschnutí sa následne žiha pri teplote $450\text{ }^\circ\text{C}$ až $500\text{ }^\circ\text{C}$. Týmto sa docieli nielen mechanická adhézia k vodivému sklu, či vyparenie rozpúšťadiel a organických spojív, ale tiež dôjde ku sinterizácii častíc⁶, čím sa zabezpečí ich elektrický kontakt. Hrúbka takto pripravenej vrstvy sa obvykle pohybuje v rozmedzí 1- 15 μm . Senzitivizácia WE elektródy sa potom jednoducho prevedie ponorením elektródy do roztoku farbiva.

Ideálna veľkosť použitých nanočastíc TiO_2 by sa mala pohybovať v rozmedzí 15 nm až 30 nm. Čím menšie častice použijeme k výrobe polovodičovej vrstvy, tým získame transparentnejšiu vrstvu. Príliš malá veľkosť častíc (pod 10 nm) však nie je žiaduca, lebo v prípade príliš transparentnej vrstvy TiO_2 bude veľká časť svetla DSSC článkom len prechádzať, čím sa zníži účinnosť zberu svetla. Na druhej strane častice väčšie než 100 nm budú so svetlom príliš interagovať, budú ho príliš rozptyľovať a zároveň by po sinterizácii vytvorili málo nanoporéznu vrstvu. Výhodným sa ukázalo použitie pasty TiO_2 , ktorá obsahuje aj menšie aj väčšie častice [2].

Ako podklad pre film TiO_2 slúži priehľadné sklo pokryté z jednej strany tenkou transparentnou vrstvou vodivého oxidu (tzv. TCO: Transparent Conductive Oxide). Najdôležitejšou požiadavkou pre TCO materiály je ich vysoká vodivosť, ktorá vzniká vďaka defektom v kryštálovej mriežke príslušného materiálu.

Medzi najčastejšie používané TCO materiály patrí oxid cíničitý, ktorý je polovodičom so širokým zakázaným pásom. Stechiometrická forma SnO_2 sa správa ako izolant. Vodivá je až jeho nestechiometrická forma, ktorá vzniká hlavne vďaka

⁶ *Organické spojivá v pastách TiO_2 plnia rolu spaceru, ktorý zabezpečuje poréznosť budúceho filmu TiO_2 . Počas žihania sa vyparujú.*

chýbajúcim kyslíkovým atómom. Vodivosť TCO možno ďalej zvýšiť pridaním vonkajších prímiesí [23]. Pre účely DSSC sa najčastejšie používajú kationty Sb a anionty F . Odpovedajúce TCO vrstvy sa potom v literatúre označujú skratkami ITO, FTO. V našej práci sme používali práve FTO. Pre charakterizáciu TCO sa používa veličina plošný odpor, ktorý sa definuje ako podiel mernej elektrickej rezistivity ρ a hrúbky vrstvy h :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{h}, \quad (7)$$

2.3.3 elektrolyt: regenerácia farbiva

Farbivo v DSSC musí podliehať jednak regenerácii (rovnicu (4)), aby zariadenie dokázalo konvertovať solárnu energiu na elektrickú bez podstúpenia trvalých chemických zmien a zároveň musí dochádzať ku redukcii redoxného mediátora na zbernej elektróde, ktorú katalyzuje tenká vrstva platiny (viď rovnicu (5)).

Dnes najpoužívanejším redoxným mediátorom v DSSC je kvapalný elektrolyt pozostávajúci z redoxného páru I^- / I_3^- . Testované boli však aj nekvapalné elektrolyty polymérneho typu a tzv. sol gel formy [22].

Optimálny elektrolyt by mal vynikať jednak svojou vysokou teplotnou, či chemickou stabilitou a tiež výbornou iónovou vodivosťou. Nevýhodou kvapalného elektrolytu je však jeho vyparovanie, s čím sme sa stretli aj pri našom meraní. Na druhej strane nevýhodou elektrolytu s vysokou viskozitou je jeho slabá iónová vodivosť.

Aby dochádzalo k efektívnej regenerácii farbiva, musí ležať redoxný potenciál redoxného mediátora vyššie než je energetická hladina molekuly farbiva v základnom stave (viď. obr. 1.3-1). Redoxný pár I^- / I_3^- túto podmienku dostatočne splňuje, avšak podľa [24] v prípade použitia tohto redoxného mediátora môže v malej miere dochádzať k rekombinácii medzi elektrónmi z TiO_2 vrstvy a elektrolytom ešte pred tým ako elektrón prešiel vonkajším elektrickým obvodom. To má za následok stratu na celkovej účinnosti článku.

2.4 výkon solárnych článkov

2.4.1 IPCE

IPCE (incident photon to current conversion efficiency) solárneho článku, tiež známa pod názvom externá kvantová účinnosť (EQE), vyjadruje ako účinne mení zariadenie dopadajúce svetlo s danou vlnovou dĺžkou na elektrickú energiu. IPCE je definované ako pomer počtu elektrónov tvoriacich fotoprúd vo vonkajšom obvode n a počtu dopadajúcich fotónov N [3]

$$IPCE = \frac{n}{N} = \frac{(fotoprúd)/(elementárny náboj)}{(celkový výkon žiarenia)/(energia fotónu)}. \quad (8)$$

Ak uvážime, že energia jedného fotónu je daná vzťahom:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (9)$$

potom možno IPCE vyjadriť pomocou vzťahu:

$$IPCE = \frac{hc J_{PC}}{e\lambda P} = \frac{1240 J_{PC} [\mu A/cm^2]}{\lambda [nm] P [\mu W/cm^2]}, \quad (10)$$

kde h je Planckova konštanta, λ vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia, e elementárny náboj, J_{PC} je hustota fotoprúdu a P výkon incidenčného žiarenia na jednotku plochy.

Celková hodnota IPCE závisí na účinnostiach štyroch procesov, a to konkrétne na účinnosti absorpcie fotónu (η_{abs}), injekcie elektrónu do oxidu (η_{inj}), na účinnosti zberu elektrónu (η_{col}) a na účinnosti regenerácia farbiva (η_{reg}).

$$IPCE(\lambda) = \eta_{abs} \times \eta_{inj} \times \eta_{col} \times \eta_{reg}, \quad (11)$$

Účinnosti jednotlivých procesov sú dané rozdielnymi vlastnosťami DSSC článku.

Napríklad účinnosť absorpcie fotónu závisí hlavne na schopnosti farbiva absorbovať vo viditeľnej oblasti. Účinnosť injekcie určuje to ako dobre je spojená energetická hladina LUMO farbiva s vodivostným pásom oxidu.

2.4.2 Voltampérová charakteristika DSSC

Účinnosť DSSC sa najčastejšie udáva skratovým prúdom I_{SC} a napätím naprázdno U_{OC} , nameranými pod štandardným osvetlením AM 1,5. Celková účinnosť solárneho článku je potom daná vzťahom [3]:

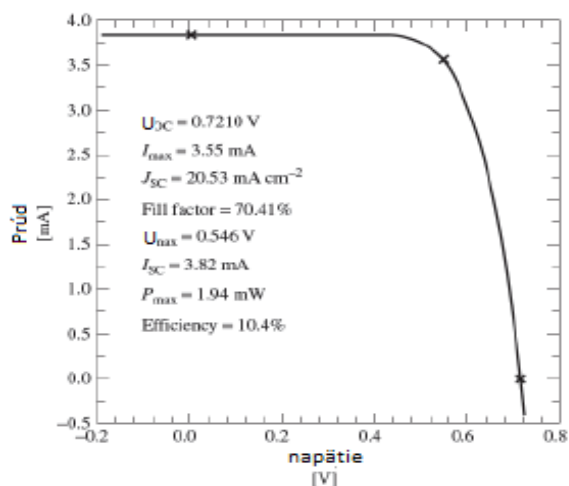
$$\eta_c = \frac{I_{SC} U_{OC} ff}{P_{in}}, \quad (12)$$

kde P_{in} je výkon incidenčného žiarenia a ff je tzv. faktor plnenia („fill factor“) definovaný ako:

$$ff = \frac{I_{ph(P_{max})} U_{ph(P_{max})}}{I_{SC} U_{OC}}, \quad (13)$$

kde $I_{ph(P_{max})}$ a $U_{ph(P_{max})}$ odpovedajú fotoprúdu a fotonapätíu pri maximálnom výkone článku. Teoreticky bola vypočítaná maximálna účinnosť 31%.

Účinnosť solárnych článkov obecné udáva tvar voltampérovej charakteristiky (ďalej len V-A charakteristiky), ktorý závisí jednak na absorpčnom spektre výsledného článku a jednak na intenzite a spektre incidenčného žiarenia. Na obr. 2.4-1 je znázornený priebeh V-A charakteristiky solárneho článku s nanokryštalickou vrstvou TiO_2 senzitivovaný farbivom „black dye“ [22].



obr. 2.4-1- V-A charakteristika solárneho článku senzitivovaného farbivom „black dye“ (prevzaté z [22])

3 BChl c, BChlide c a transesterifikácia, saponifikácia

3.1 BChl c a BChlide c

Bakteriochlorofyly sú fotosyntetické pigmenty, ktoré možno v prírode nájsť v purpurových, či zelených baktériách, a to predovšetkým u kmeňa *Chlorobi*. V tejto práci sme používali konkrétne bakteriochlorofyl c (ďalej skrátene *BChl c*) separovaný z hlavného svetlozberného komplexu zelenej sírnej baktérie *Chlorobaculum tepidum*, ktorý sa nazýva chlorozóm a okrem iného obsahuje aj pigmenty: *BChl a*, karotenoidy, či isoprenoidné chinóny. Jeden chlorozóm tejto baktérie tvorí približne 200 000 molekúl *BChl-u c*, 2500 molekúl *BChl-u a*, 20 000 molekúl karotenoidov, 20 000 molekúl lipidov, 18 000 isoprenoidných chinónov a 5000 proteínov [19].

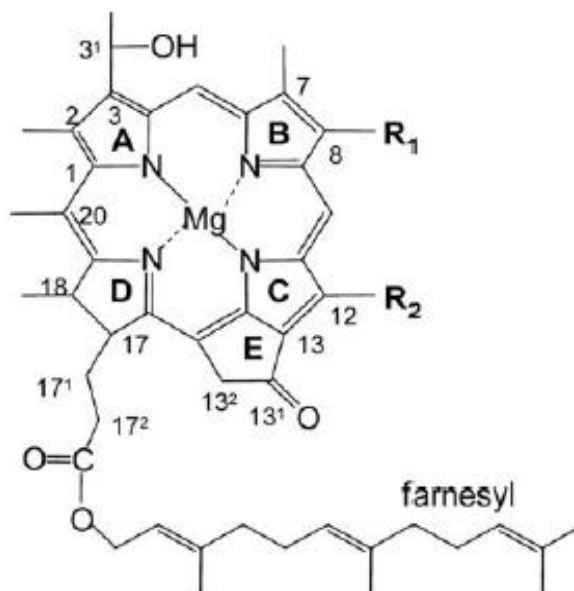
BChl c má planárnu molekulu, ktorá obsahuje tetrapyrrolový kruh s atómom horčíka uprostred. Možno ju teda zaradiť medzi porfyríny. Charakteristickou vlastnosťou všetkých porfyrínov je tzv. Soretov pás v absorpčnom spektre, ktorý leží medzi 350 nm až 450 nm. V prípade absencie horčíkového atómu možno okrem Soretovho pásu a Q_y pásu pozorovať navyše vibračné pásy. Tento druh porfyrínov sa špeciálne označuje názvom feofytíny. Podľa [17] obsahuje porfyrínový kruh systém konjugovaných väzieb, ktorých π elektróny sú delokalizované takmer cez celú molekulu. Jednotlivé druhy bakteriochlorofylov sa vzájomne líšia chemickými substituentmi na porfyrínovom kruhu.

Štruktúra molekuly *BChl c* je znázornená na obr. 3.1-1, kde sme jednotlivé pyrrolové kruhy označili písmenami A, B, C, D v súlade s názvoslovím IUPAC. Písmenom *E* značíme isocyklický kruh.

Absorpčné spektrum *BChl-u c* tvoria dva hlavné pásy, a to: Soretov pás ležiaci v blízkej UV až modrej oblasti spektra a pás Q_y , v červenej oblasti spektra. V zelenej oblasti *BChl c* neabsorbuje, čo je dôsledkom jeho charakteristickej zelenej farby. V porovnaní s ostatnými chlorofylmi je nevýrazný pás Q_x .

V prírode sa môže *BChl c* vyskytovať v rôznych molekulárnych formách, tzv. homológiách, ktoré sa navzájom líšia substituentmi R_1 a R_2 na pozíciách C8 a C12 (viď obr. 3.1-1). V prípade *BChl c* izolovaného z *Chlorobium tepidum* môžu byť

substituentom ethyl, n-propyl, izo-butyl a substituent R_2 môže reprezentovať methyl, či ethyl [11]. V danej baktérii sa pritom môžu nachádzať naraz rôzne homológie, pričom ich vzájomný pomer závisí hlavne od svetelných podmienok za akých boli baktérie pestované. Jednotlivé skupiny methyl, ethyl, n-propyl a iso-butyl sa v literatúre označujú písmenami M , E , P a I .



obr. 3.1-1 štruktúra molekuly *BChl c* získanej zo zelenej sírnej baktérie *Chlorobium tepidum*. Skupinu R_1 na pozícii C_8 môže reprezentovať: ethyl, n-propyl, izo-butyl, neo-pentyl. Skupinu R_2 na pozícii C_{12} môže reprezentovať: methyl, ethyl. Homológia $[N,E]$ *BChl-u c* však nebola u tejto baktérie dosiaľ pozorovaná. Prevzaté z [11].

Ako ďalej vidno z obr. 3.1-1, *BChl c* obsahuje farnesylový reťazec. Tento je zodpovedný za hydrofóbnu povahu *BChl-u c*, ktorý sa vo vode takmer nerozpúšťa, resp. sa rozpúšťa len čiastočne. *BChl c* je však rozpustný v nepolárnych rozpúšťadlách. Vo vodnom prostredí tvorí *BChl c* diméry, ktorých absorpčné spektrá majú oproti absorpčným spektrám monoméru Q_y pás posunutý do červenej oblasti [18].

Molekula bakteriochlorofylidu *c* (ďalej *BChlide c*) sa oproti *BChl-u c* líši len tým, že jej chýba postranný farnesylový reťazec, na miesto ktorého je naviazaný atóm vodíku. Vďaka tomu je rozpustný vo vode, čo je polárne rozpúšťadlo, lebo nedochádza ku vzniku hydrofóbnej interakcie medzi týmito postrannými

alkoholovými reťazcami. Vo vodnom prostredí sa preto vyskytuje len vo forme monomérov.

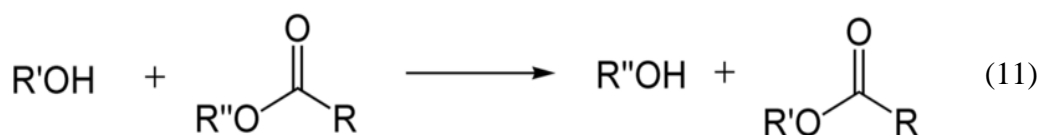
Absorpčné spektrum *BChlide c* je rovnaké ako u *BChl c*, nakoľko došlo len k odstráneniu postranného esterifikujúceho reťazca. Tento nemá na absorpciu totiž žiadny vplyv, pretože nijako neovplyvňuje konjugovanú väzbu na porfyrínovom skelete. Avšak v prípade, že meriame absorpciu *BChl c* a *BChlide c* v polárnych roztokoch budú sa jednotlivé absorpčné spektrá líšiť v dôsledku toho že *BChl c* môže vytvárať v takomto prostredí diméry (viď stať 4.3.1).

Obecne platí, že čím dlhší je postranný alkoholový reťazec, tým bude mať modifikovaný *BChl c* hydrofóbnejší charakter a tým ľahšie bude vytvárať diméry vo vodnom prostredí [9].

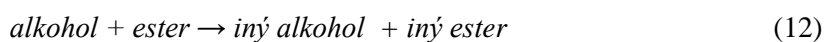
3.2 Transesterifikácia, saponifikácia

K nahradeniu postranného esterifikujúceho reťazca u molekuly *BChl c* príslušnou alkoholovou skupinou možno použiť metódu transesterifikácie.

Transesterifikácia je reakcia alkoholu a esteru za vzniku iného alkoholu a iného esteru. Estery sú organické zlúčeniny, ktoré vznikli z karboxylových kyselín nahradením –OH skupiny organickým zbytkom vzniknutým z alkoholu po odštiepení vodíku. Priebeh reakcie možno zapísať nasledovne [20]:



čo odpovedá ekvivalentnému zápisu:



Ako vidno z (11) pri transesterifikácii dochádza k zámene organickej skupiny R'' esteru organickou skupinou R' alkoholu. Reakcia je často katalyzovaná pridaním kyseliny, či zásady. Zásada pritom reakciu urýchľuje odstránením protónu z alkoholu, zatiaľ čo silné kyseliny katalyzujú reakciu darovaním protónu karboxylovej skupine [20].

Hoci principiálne môže byť táto metóda prevedená ako v zásaditom prostredí, tak v kyslom prostredí, v prípade práce s *BChl c* je nutné použiť ako katalyzátor

zásadu. Ak by sme ku katalyzácii reakcie použili kyslé prostredie, potom by mohlo dôjsť k uvoľneniu centrálného horčíkového atómu z tetrapyrolového kruhu, čo by viedlo k vzniku feofytínu, ktorý sa už líši absorpčným spektrom.

V našom prípade sme namiesto alkoholu použili MeOH a úlohu katalyzátora u nás plnilo KOH. Substituent R'' v rovnici (11) v našom prípade predstavuje farnesylový reťazec (viď. obr. 3.1-1) a substituentu R odpovedá porfyrínový kruh *BChl-u c*. Pri prevedení reakcie by bolo možné použiť takisto uhličitan draselný [21]. Výhodou použitého KOH je jeho rozpustnosť vo vyšších alkoholoch. Presný postup prípravy *BChlide c* možno nájsť v stati 4.2.

V našom prípade nám však nešlo len o redukciu postranného reťazca, ale o jeho úplne nahradenie atómom vodíka, čím by sme získali potrebnú –COOH skupinu vďaka ktorej sa bude vzniknutý *BChlide c* viazať na povrch TiO_2 kovalentne. Tento dej sa potom nazýva saponifikácia. Je založený na podobnom princípe ako vyššie spomínaná transesterifikácia.

Experimentálna časť

4 Materiály a výroba DSSC článkov

4.1 Použité materiály

K príprave článkov sme používali špeciálne sklíčka TCO 22-7 od firmy SOLARONIX o hrúbke 2,2 mm, ktoré boli z jednej strany pokryté transparentnou vodivou vrstvou oxidu ciničitého dopovaného atómami fluóru, tzv. FTO (Fluorine-doped tin oxide: $\text{SnO}_2:\text{F}$). Plošný odpor vrstvy bol $7 \Omega/\text{sq}$. Sklíčka sme rezali na rozmery 2,5 cm x 1,25 cm.

Ďalej sme používali TiO_2 pastu Ti-Nanoxide HT od SOLARONIX, ktorá obsahovala 11 % hmotnosti koloidných častíc anatasu (TiO_2) o priemere 9 nm rozptýlených v zmesi vody, etanolu a organických spojív.

K príprave platinovej katódy sme použili produkt Platisol T od SOLARONIX.

Pigmenty BChl c používané k senzitivovaniu článkov a k príprave jeho modifikácie BChlide c boli získané z Ústavu molekulárnej biológie rastlín, Biologického centra AV ČR v Českých Budejoviciach, kde boli získané zo zelenej sírnej baktérie *Chlorobaculum tepidum*.

Úlohu kontaktov plnila medená samolepiaca páska s vodivým akrylovým lepidlom a hrúbkou 35 μm od firmy ELCHEMCO. Elektrický odpor cez lepidlo činil $0,005 \Omega$.

Ako elektrolyt sme použili 0,04 M roztok jódu I_2 (s koncentráciou $\geq 99,8 \%$ od Sigma-Aldrich) s 0,4 M jodidom lítnym (99 % od Aldrich) v propylénkarbonáte.

4.2 Príprava BChlide c saponifikáciou

4.2.1 popis metódy

Saponifikáciu sme prevádzali v zásaditom prostredí (KOH) kvôli ochrane centrálného horčíkového atómu. V kyslom prostredí, ktoré možno tiež použiť k saponifikácii, by totiž došlo k feofytinizácii, tj. k uvoľneniu atómu *Mg* z tetrapyrrolového kruhu. Ďalšou výhodou zvoleného KOH je tiež jeho rozpustnosť vo vyšších alkoholoch.

Nami používaná metóda prípravy *BChlide-u c* spočívala v nasledujúcich krokoch.

V 150 μ l MeOH rozpustíme určité množstvo pigmentu a doplníme 50 μ l 10% KOH. Množstvo rozpusteného pigmentu sme zakaždým odhadovali podľa počtu použitých eppendorfiiek, ktoré obsahovali približne rovnaké množstvo pigmentu. Tým sme získali roztok sýtozelenej farby. Takto pripravenú vzorku necháme inkubovať vo vodnej lázni o teplote 30 °C, pričom dbáme o to aby pigmenty neboli zbytočne vystavené svetlu.

Po dobe 30 minút, prebiehajúcu reakciu prerušíme: do vzorky pridáme najskôr 500 μ l THF, zľahka pretrepeme, a následne pridáme 500 μ l 6 M NaCl. Opäť zamiešame a vložíme na chvíľu (cca 0,5 minúty) do stolnej centrifúgy (~10 000 rpm). Po týchto krokoch dôjde ku fázovej separácii, kedy sa zmes rozdelí na dve časti. V hornej zelenej časti zostanú modifikované pigmenty *BChl-u* spolu s THF a v spodnej časti zostane NaCl s KOH. Pipetou opatrne odoberieme vrchnú vrstvu do druhej eppendorfky, pričom si dávame pozor, aby sme nenabrali spodnú vrstvu. Aj minimálne množstvo KOH totiž môže viesť k postupnej degradácii vytvoreného *BChlide c*. Odobranú vzorku následne vysušíme prúdom dusíku. Pigmenty sú citlivé na THF, preto sa snažíme aby proces sušenia bol čo najkratší.

Za účelom analýzy v HPLC vysušenú vzorku opäť rozpustíme v MeOH, tak aby sme získali tmavozelený odtieň.

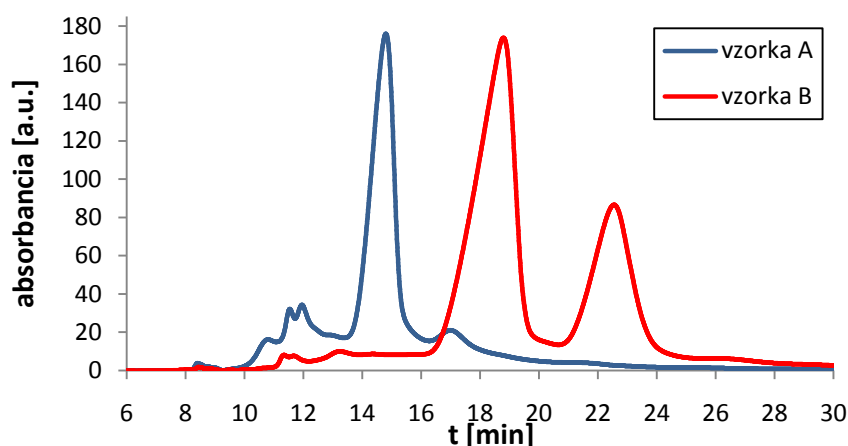
4.2.2 príprava pigmentov *BChlide c*, výsledky a diskusia

Pigmenty *BChlide c* používané v ďalších meraniach sme pripravili pomocou vyššie popísanej metódy (pripravili sme trojnásobné množstvo). Pri fázovej separácii však došlo k chybe: do vzorky sme najprv primiešali 6M NaCl a až tak THF. Pigmenty sa vyzrážali a trvalo podstatne dlhšie kým došlo k fázovej separácii. Výsledný chromatogram pripravenej vzorky však vypadá v poriadku (viď *obr. 4.2.-1*, modrá krivka).

K analýze sme používali chromatograf Agilent 1200 Series (od Agilent Technologies) s kolónou Eclipse XDB-C18 s prierezom 5 μ m. Zvolili sme prietok 1 ml /min, nástrek 20 μ l a mobilnú fázu MeOH:H₂O v pomere 4:1.

Výsledné chromatogramy detegované pri vlnovej dĺžke 670,8 nm sú znázornené na *obr. 4.2.-1*, kde modrá krivka zobrazuje modifikované pigmenty

BChlide c (ďalej vzorka A), ktoré sme používali pri senzitivovaní článkov a červená krivka zobrazuje inú vzorku *BChlide c* pripravenú rovnakou metódou (ďalej vzorka B). Oba chromatogramy boli merané pri rovnakom prietoku (1 ml/min). Odlišná mohla byť koncentrácia *BChlide c* v MeOH a teplota v miestnosti.



obr. 4.2-1: HPLC chromatogramy *BChlide c*; modrou krivkou – vzorka A (použitá k senzitivovaniu článkov), červenou krivkou – vzorka B. Vlnová dĺžka detekcie 670,8 nm

Ako vidíme z obr. 2.2-1, chromatogramy sa líšia nielen v retenčných časoch, ale aj tvarom. Pôvod peaku vzorky B medzi 21 až 24 minútou nevieme úplne vysvetliť. Všimli sme si, že chromatogramy s tvarom analogickým ako u vzorky B sme získavali práve vtedy keď sme na začiatku transesterifikácie pripravili viac koncentrovaný roztok *BChl c* v MeOH (s tmavozelenou farbou). Z toho dôvodu je možné že použité množstvo 10% KOH nestačilo na to aby došlo k transesterifikácii u všetkých molekúl a vo výslednej zmesi zostali molekuly *Me-BChlide c*, ktoré vznikli nahradením vedľajšieho farnesylového reťazca *BChl- u c* metylom [9]. Z porovnania tvaru kriviek to vyzerá tak, že medzi 13-16 minútou je u oboch kriviek vidieť *BChlide c*, medzi 17-20 minútou *Me-BChlide c* a nakoniec medzi 21-24 minútou vychádza *BChl c*.

Ďalšou možnosťou je, že oba pozorované peaky u vzorky B reprezentujú *BChlide c*, avšak jeho rôzne homológie. Samotný *BChl c* existuje totiž v rôznych molekulárnych formách, tzv. homológiách (viď stať 3.1), ktoré sa líšia stupňom metylácie na pozícii C8 a C12.

Potom sa však naskytá otázka, prečo sme nevideli príslušné homológie pri HPLC analýze všetkých pripravených *BChlide-ov c*. V práci [9] sú porovnané

chromatogramy rôznych modifikácií *BChl c* a u všetkých (*Me-Bchlide c*, *Bu-BChlide c*, *Oc-BChlide c*, *DO-BChlide c*) možno pozorovať jednotlivé homologie až na *BChlide c*. To môže byť dôsledkom toho, že *BChlide c* je vďaka chýbajúcemu reťazcu polárnejší a vytečie v skorších retenčných časoch a preto sa zrejme oba peaky zliali do jedného.

Ďalšou záhadou zostáva posúvanie retenčných časov pri HPLC analýze tej istej vzorky, ku ktorým dochádzalo i keď sme ponechali všetky parametre merania rovnaké. Maximum peaku *BChlide c* sa objavovalo zvyčajne medzi 15 až 23 minútou. Všimli sme si, že retenčné časy závisia silne od teploty v miestnosti, no aj pri snahe udržiavať stálu teplotu činil niekedy posun v retenčných časoch u jednotlivých meraní až 3 minúty.

4.3 Výroba DSSC článkov

4.3.1 Príprava fotoanódy

Najskôr sme v lepiacej páske Scotch Magic vyrezali skalpelom štvorcové okienko o rozmeroch 0,7 cm x 0,7 cm. Okienko v páske by sa nemalo vyrezávať priamo na vodivom TCO sklíčku určenom k príprave elektród, pretože by mohlo dôjsť k poškrabaniu vodivej vrstvy. Ako podklad možno napríklad použiť mikroskopické podložné sklíčko.

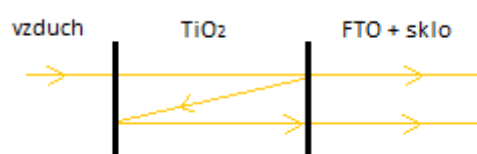
Keďže TCO sklíčka sú vodivé len z jednej strany je nutné pomocou multimetra identifikovať vodivú stranu a pripravenú masku z lepiacej pásky prilepiť práve na túto stranu. Ak je multimeter nastavený na meranie odporu, mali by sme namerať približne 10 Ω .

Pastu TiO_2 nanášame pomocou krycieho mikroskopického sklíčka. Výhodnejšie je naniest' pastu najskôr na krycie sklíčko a tým ju rovnomerne rozotrieť po povrchu FTO, než pastu kvapnúť rovno na vodivé sklíčko. Inak by dochádzalo ku vzniku máp.

Pastu necháme približne hodinu schnúť na vzduchu. Po uschnutí by mala byť vrstva transparentná. Elektródu následne umiestnime na platničku vyhriatu na 450°C spolu s platinovou elektródou, ktorú si medzičasom pripravíme rozotrením Platisolu T na vodivú vrstvu iného TCO sklíčka. Žihame 30 až 45 minút. Behom spekania zmení vrstva TiO_2 farbu na žlto-hnedú (v tejto fáze je najväčšie riziko popraskania vrstvy) a potom znova spriehľadní. Vďaka žihaniu sa nanokryštáliky anatasu

čiastočne roztavia, čím sa jednak dosiahne ich vzájomný elektrický kontakt a jednak ich mechanická adhézia k vodivému sklu [1].

Hrúbka takto pripravenej vrstvy TiO_2 bude zrejme o niečo menšia než hrúbka použitého spaceru (kvôli odpareniu etanolu a vody z nanosenej zmesi). V našom prípade bola hrúbka pásky približne $50 \mu\text{m}$. Presnejší odhad hrúbky vrstvy možno dosiahnuť metódou popísanou v [6], ktorá k odhadu využíva interferenčné obrazce vzniknuté v absorpčnom spektre vodivého skla s vrstvou TiO_2 . Tieto interferenčné obrazce vznikli vďaka interferencii prejdeho paprsku s paprskom dvakrát odrazeným v tenkej vrstve nanokryštalického TiO_2 (viď obr. 4.3-1).



obr. 4.3-1 – interferencia paprskov

Pripravili sme celkom šesť fotoanód. Dve z nich sme nechali cez noc senzitivovať⁷ v roztoku *BChlide c* v dichlórometane CH_2Cl_2 (v texte ich budeme ďalej označovať názvom vzorka 1,2). Aby sme mohli porovnávať interakciu *BChlide c* s TiO_2 s interakciou *BChl c*, pripravili sme ďalšie dve elektródy (vzorka 3, 4) senzitivovaním v roztoku *BChl c* a CH_2Cl_2 , u ktorého sme sa snažili dosiahnuť rovnakú koncentráciu pigmentu (viď obr. 4.3-2). Za predpokladu platnosti Lambert-Beerovho zákona, tj. za predpokladu lineárnej závislosti medzi absorbanciou a koncentráciou vzorky, možno k porovnávaniu koncentrácií použiť meranie absorpčných spektier. K určení hodnôt koncentrácií by sme museli ďalej poznať extinkčné koeficienty pigmentu. Meranie sme prevádzali na dvojlúčovom spektrometri Specord 250 (Analytik Jena) a s kvetami o optickej dráhe 1 mm.

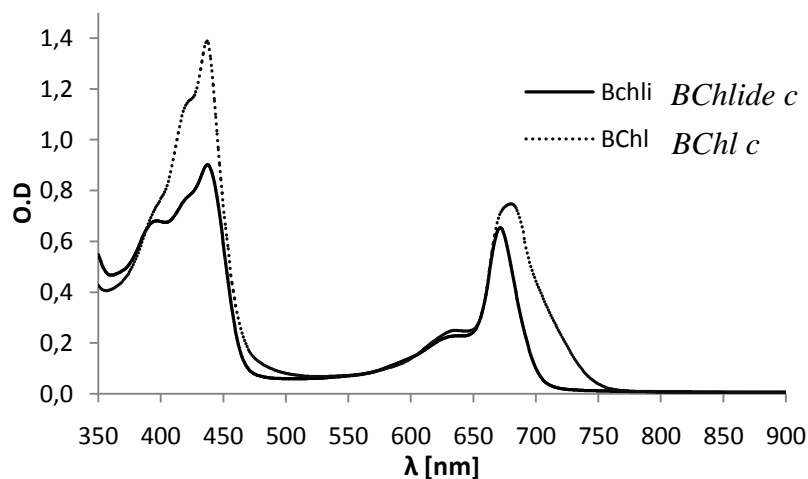
Keďže sme nemali rovnaký pomer medzi maximom v Soretovom páse a maximom v Q_y páse, snažili sme sa dosiahnuť rovnakú optickú hustotu práve podľa maxima Q_y pásu. Maximum Soretovho pásu nadobúda u *BChl c* v CH_2Cl_2 približne 1,4 krát vyššiu hodnotu, než maximum Soretovho pásu u *BChlide c* v CH_2Cl_2 . To značne sťažilo naše porovnávanie.

Pozorovaná rôznorodosť v tvare absorpčných spektier vzoriek *BChlide c* a *BChl c* je spôsobená tým, že *BChl c* sa môže nachádzať v CH_2Cl_2 ako zmes

⁷ Pod pojmom senzitivácia farbivom máme na mysli proces naviazania pigmentov na danú vrstvu

monoméru a diméru. Dôsledkom toho došlo jednak k pozorovanému rozšíreniu pásu Q_y , a k jeho posunu do červenej oblasti spektra a jednak k zmene Soretovho pásu.

Naproti tomu *BChlide c* zrejme vytvára v CH_2Cl_2 len monoméry, pretože odstránením postranného esterifikujúceho reťazca sa stal menej hydrofóbny oproti *BChl c*. Keby sme však odčítali tieto príspevky, mali by mať absorpčné spektrá *BChlide c* a *BChl c* rovnaký tvar, pretože porfyrínový kruh sa po transesterifikácii nezmenil.



obr. 4.3-2 – Porovnanie koncentrácií: absorpčné spektrá roztokov *BChlide c* v CH_2Cl_2 (plná krivka) a *BChl c* v CH_2Cl_2 (prerušovaná krivka)

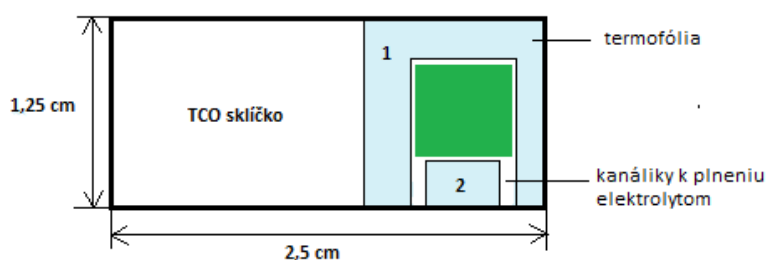
Okrem toho sme skúšali senzitivovať elektródu tiež *BChl-om c* rozpusteným v metanole, ale v tomto prípade sa na vrstvu TiO_2 nenachytalo žiadne farbivo.

Senzitivovanie prebiehalo v malých sklenených nádobkách. Pri ich výrobe bolo použité epoxidové lepidlo, ktoré sa však v CH_2Cl_2 mierne rozpúšťalo. Či to malo vplyv na výslednú anódu nevieme povedať. Väčším problémom však bolo odparovanie rozpúšťadla.

4.3.2 Lepenie elektród

K lepeniu elektród sme použili termofóliu Surlyn o hrúbke 25 μm , ktorá bola zvrchu pokrytá ochrannou vrstvou. Z termofólie sme vystrihli dve časti (označené 1,2) a priložili na TCO sklíčko ochrannou vrstvou nahor, tak ako je to znázornené na obr. 4.3-3. Vytvorili sme tak priestor pre dvojicu kanálikov, ktoré budú neskôr slúžiť k plneniu elektrolytom. Ako ďalej vidno z obr. 4.3-3 termofóliou sme nepokryli jednak vrstvu TiO_2 s farbivom a zároveň sme naľavo nechali voľné miesto pre kontakty budúceho článku.

Takto rozložené kúsky termofólie sme k TCO sklíčku prichytili pomocou výhrevnej platničky nastavenej na teplotu 150 °C . Fóliu sme zvrchu jemne pritlačili, aby sa poriadne prichytila ku sklíčku. Keď sme videli, že sa fólia už prichytila (to sa prejaví spriehľadnením prichytených miest na fólii), dali sme sklíčko z platničky dole, nechali chvíľu vychladnúť a potom pinzetou opatrne strhli vrchnú ochrannú časť fólie.



obr. 4.3-3 – schéma k lepeniu elektród pomocou termofólie.

Následne sme umiestnili platinovú elektródu na fotoanódu tak, aby boli vodivé strany otočené k sebe a aby po krajoch zostali miesta pre lepenie kontaktov. Zlepenie elektród sme dosiahli opäť pomocou platničky vyhriatej na 150 °C . Sklíčka sme pritom kvôli ochrane pigmentov položili na platničku tak, aby bola na spodku platinová elektróda.

Po zlepení elektród sme naplnili článok elektrolytom (0,04 M I_2 a 0,4 M LiI v propylénkarbonáte) a miesto plnenia uzavreli termofóliou, aby nedochádzalo k odparovaniu elektrolytu. Takéto riešenie však nebolo úplne ideálne, pretože časom predsa len došlo k vypareniu elektrolytu. Lepším riešením by bolo namiesto plniacich kanálikov použiť malý otvor vyvrtaný do platinovej elektródy, ktorý by sa po naplnení článku, ľahšie uzatvoril. Ako kontakty sme ďalej použili medenú samolepiacu pásku (viď stať 4.1). Na záver sme epoxidovým lepidlom pretreli problematcké miesta, v ktorých by mohlo dôjsť k odlepeniu kontaktov, resp. fólie tesniacej plniace kanáliky.

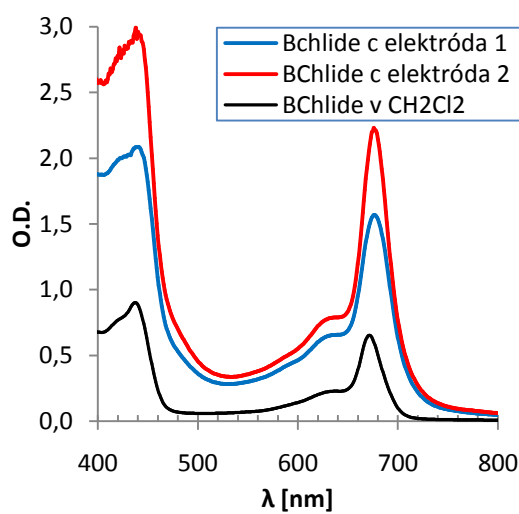
5 Výsledky meraní a diskusia

5.1 Absorpčné spektrá

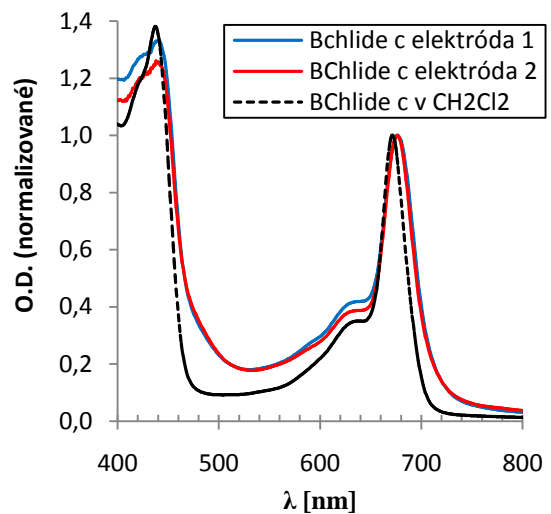
5.1.1 elektródy senzitizedované BChlide-om c

Všetky absorpčné spektrá boli merané na dvojlúčovom spektrometri Specord 250 od firmy Analytik Jena, ktorý bol napojený na počítač a ovládaný programom WinAspect. Merali sme väčšinou v rozsahu 350 nm až 800 nm (niekoľko meraní v rozsahu 350 nm –900 nm). Používali sme teda len halogénovú lampu. Ako referenciu pri meraní absorpčných spektier jednotlivých fotoanód sme používali vodivé sklíčko TCO 22-7 (SOLARONIX).

Namerané závislosti pre elektródy 1, 2 senzitizedované BChlide-om c sú vynesené na obr. 5.1-1, kde sú porovnané s absorpčným spektrom roztoku BChlide v CH₂Cl₂, z ktorého boli pripravené.



Obr. 5.1-1:
absorpčné spektrá elektród
senzitizedovaných BChlide-om c
porovnané s absorpčným spektrom
BChlide v CH₂Cl₂.



Obr. 5.1-2:
normalizované absorpčné spektrá
elektród senzitizedovaných
BChlide-om c porovnané
s absorpčným spektrom BChlide
v CH₂Cl₂

Nameraná optická hustota u oboch elektród 1,2 silne závisela na polohe vzorku v držiaku, i keď sa nachytaná vrstva BChlid-u c javila rovnomerná. To môže byť dôsledok nerovnomernej hrúbky TiO₂ vrstvy. Obe závislosti vynesené na 5.1-1 sme získali ako aritmetický priemer z piatich meraní pri rôznych umiestneniach

vzorku v držiaku. To, že sa líši priemerná optická hustota elektród 1,2 môže byť dôsledkom toho, že pri senzitivovaní sa roztok CH_2Cl_2 rôzne vyparoval a teda v oboch kadičkách sme mali rôznu koncentráciu roztoku.

Na obr. 5.1-2 sú ďalej vynesené normalizované absorpčné spektrá⁸, odkiaľ možno vidieť, že pás Q_y je pri oboch elektródach o niečo širší oproti Q_y pásu roztoku CH_2Cl_2 a že je posunutý k červenej oblasti spektra. Ďalej možno v modrej oblasti spektra vidieť, že u elektród prispieva do Soretovho pásu navyše absorpcia TiO_2 vrstvy. Inak majú normalizované spektrá podobný tvar.

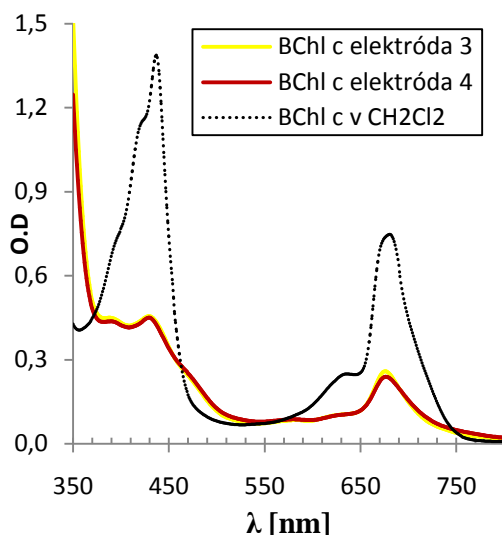
5.1.2 elektródy senzitivované *BChl-om c*

Podobne ako v stati 5.1.1. sme zmerali absorpčné spektrá elektród 3, 4. Zobrazené absorpčné spektrá (viď obr. 5.1-3) sú tento krát dané aritmetickým priemerom troch meraní. *BChl c* sa podľa našich očakávaní naviazal na vrstvu TiO_2 slabšie oproti *BChlide c*, ktorý sa viazal kovalentnou väzbou. Pre porovnanie: maximálna optická hustota v Q_y páse bola u elektródy 3 $\approx 0,2$ O.D. a v prípade elektródy 2 bolo maximum $\approx 2,0$ O.D.

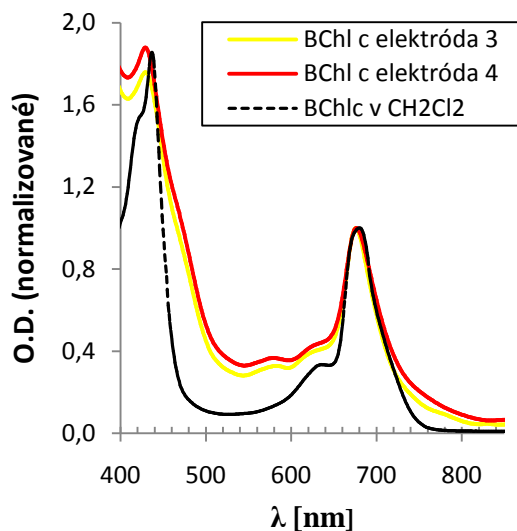
V tomto prípade optická hustota u oboch vzoriek nezávisela tak silno od polohy umiestnenia vzorku v držiaku. Podobný jav sme taktiež pozorovali pri testovaní interakcie *BChl c* a *BChlide c* s oxidom titaničitým na nevodivom sklíčku (pri senzitivovaní z CH_2Cl_2), kedy sa absorpčné spektrá vzoriek s *BChl-om c* pri rôznych polohách líšili len nepatrne. Zatiaľ čo pri vzorkách s *BChlide-om c* bola pozorovaná silná závislosť. Čiže jav zrejme nemožno vysvetliť len nerovnomernou hrúbkou vrstvy TiO_2 . *BChl c* sa zrejme viaže rovnomernejšie na TiO_2 , i keď podstatne slabšie oproti *BChlide c*.

Z obr. 5.1-4, kde je vynesená normalizovaná závislosť, možno vidieť, že približne v oblasti 580 nm sa objavil nový pás. Môže sa jednať o produkt degradácie pigmentu alebo o pás Q_x , ktorého absorpcia zosilnela v dôsledku interakcie medzi TiO_2 a *BChl-om c*. Druhá možnosť je pravdepodobnejšia.

⁸ Absorpčné spektrá boli normalizované vzhľadom k maximu absorpcie v Q_y páse.



obr. 5.1-3 absorpčné spektrá elektród 3, 4 porovnané s absorpčným spektrom *BChl c* v CH_2Cl_2



obr.5.1-4 - normalizované absorpčné spektrá vzhľadom k maximu absorpcie v Q_y páse elektród 3, 4 porovnané s absorpčným spektrom *BChl c* v CH_2Cl_2 .

5.1.3 absorpčné spektrá čerstvo pripravených článkov

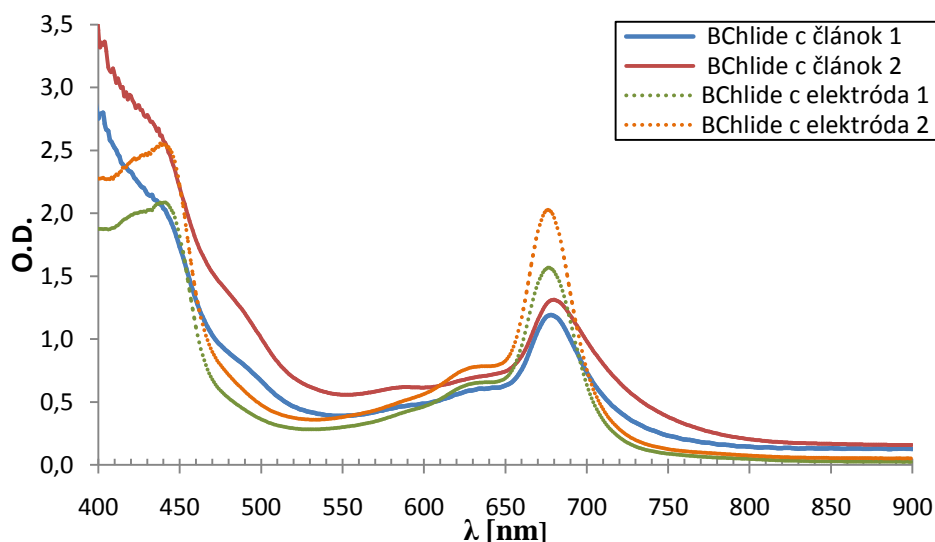
Po zlepení elektród sme opäť premerali absorpčné spektrá. Výsledky pre vzorky 1, 2 sú zobrazené na obr. 5.1-5, kde sú zároveň porovnané s absorpčnými spektrami príslušných elektród. V prípade článkov senzitivovaných *BChl*-om *c* (vzorky 3,4) sme však chybné odmerali príslušné absorpčné spektrá, preto ich tu neuvádzame.

Na obr. 5.1.5 možno u celého článku vidieť nárast optickej hustoty v modrej oblasti spektra oproti absorpčnému spektru samotnej elektródy. Naproti tomu maximum pásu Q_y dosahuje v prípade celých článkov nižšiu optickú hustotu než u samotných elektród. Okrem toho možno pozorovať, že oba pásy Q_y odpovedajúce článkom sa posunuli do červenej oblasti spektra.

Prvé dva pozorované javy možno zrejme vysvetliť tým, že pri meraní celých článkov sme namiesto referencie používali podobne ako v predošlých meraniach (state 5.1.1, 5.1.2) len jedno vodivé sklíčko FTO. Nameraná absorbancia v prípade článkov (odpovedá modrá, červená krivka) bola teda určená len rozdielom absorbancie celého článku a absorbancie jedného sklíčka FTO. U celých článkov teda k výslednej optickej hustote mohla prispievať aj absorpcia elektrolytu, aj

absorpcia platinovej elektródy. To by, ale malo viesť práve len k zvýšeniu optickej hustoty u absorpčných spektier celých článkov.

Pokles O.D v červenej časti spektra možno vysvetliť tým, že daný elektrolyt, spolu s platinovou elektródou rozptyľoval svetlo. Najpravdepodobnejším vysvetlením tohto poklesu však je to, že mohlo dôjsť k vymytiu molekúl, ktoré neboli kovalentne naviazané.⁹



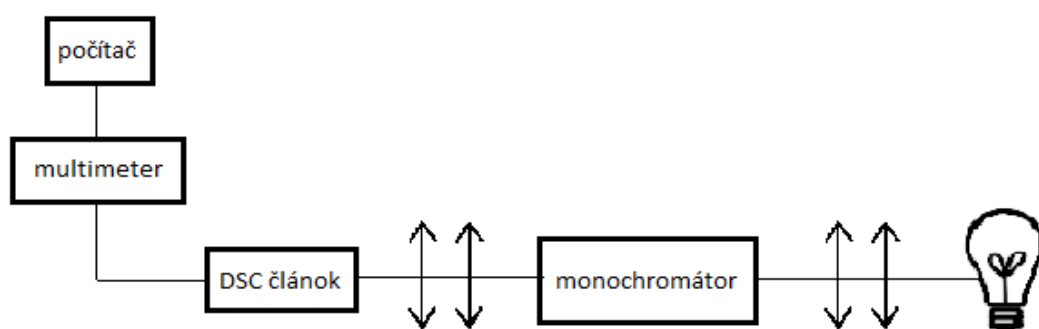
obr. 5.1-5: absorpčné spektrá čerstvo pripravených článkov 1,2 senzitivovaných BChlide-om c porovnané s absorpčnými spektrami príslušných elektród

5.2 IPCE

Závislosť IPCE (vid' stať 2.4.1) na vlnovej dĺžke žiarenia sme merali v experimentálnom usporiadaní, ktoré je znázornené na obr. 5.2-1. Merali sme v rozsahu 400 nm až 800 nm s krokom 10 nm. V každom bode bolo pritom prevedených 50 meraní a čakacia doba medzi jednotlivými meraniami bola nastavená na 5 s.

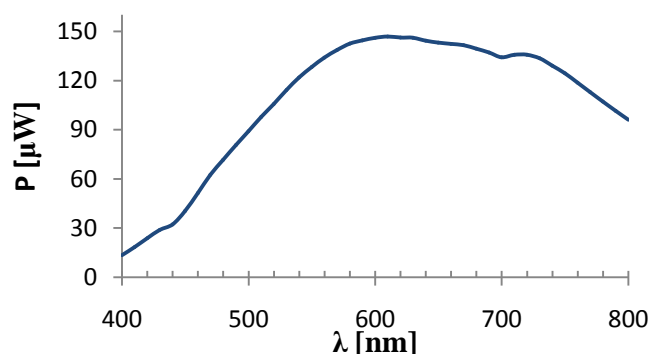
⁹ V skorších experimentoch sme overovali stabilitu BChlide c naviazaného na povrch TiO_2 (používali sme pritom nevodivé sklička). Zmerali sme absorpčné spektrá jednak čerstvo pripravenej vzorky a jednak absorpčné spektrá v rôznych dňoch (medzi meraniami bola vzorka ponorená v propylénkarbonáte). Zistili sme postupný pokles optickej hustoty u absorpčných spektier. To je zrejme dôkazom toho, že farbivo sa naviazalo na TiO_2 vo viacerých vrstvách, pričom iba spodná vrstva, ktorá bola bezprostredne v kontakte s TiO_2 sa naviazala kovalentne. Ostatné vrstvy sa preto ľahko vymývali. V stati 2.3.1 bola spomenutá dôležitosť naviazania monomolekulárnej vrstvy senzitivára na TiO_2 . Podľa našich výsledkov meraní však vidíme, že monomolekulárnu vrstvu sa nám nepodarilo pripraviť.

Ako zdroj merného svetla bola použitá wolfrámová lampa napájaná napätím 100 V. Svetelné paprsky najprv prechádzali sústavou dvoch spojných šošoviek. Prvá šošovka pritom kolimovala rozbiehavý zväzok z použitého zdroja a druhá fokusovala kolimovaný zväzok do monochromátora OMNI 300 (od Lot-Oriel). Šírka vstupnej aj výstupnej štrbiny bola nastavená na 3 mm. Za výstupom monochromátora boli opäť umiestnené spojné šošovky určené k fokusácii zväzku. Vzorka bola vložená do držiaka tak, aby svetlo vstupovalo najskôr do anódy, čím sme zvýšili pravdepodobnosť absorpcie svetla pigmentom. Generovaný fotoprúd a fotonapätie boli merané multimetrom KEITHLEY 2400.



obr. 5.2-1: schéma aparatury používanej pri meraní IPCE

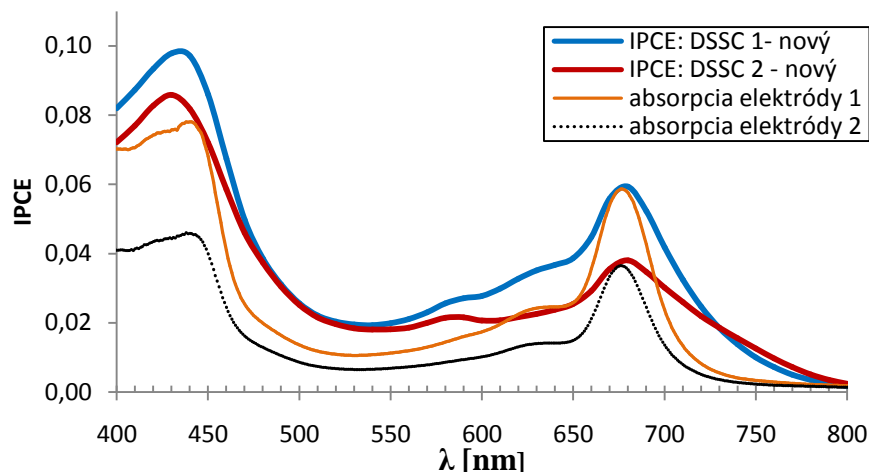
Pred zahájením merania s článkami sme však najskôr v danom zapojení bez vzorky a s použitím merača svetelného výkonu FieldMaster napojeného na počítač (od Coherent) namiesto multimetra KEITHLEY 2400, zmerali výkon lampy pri daných vlnových dĺžkach (viď obr. obr. 5.2-2).



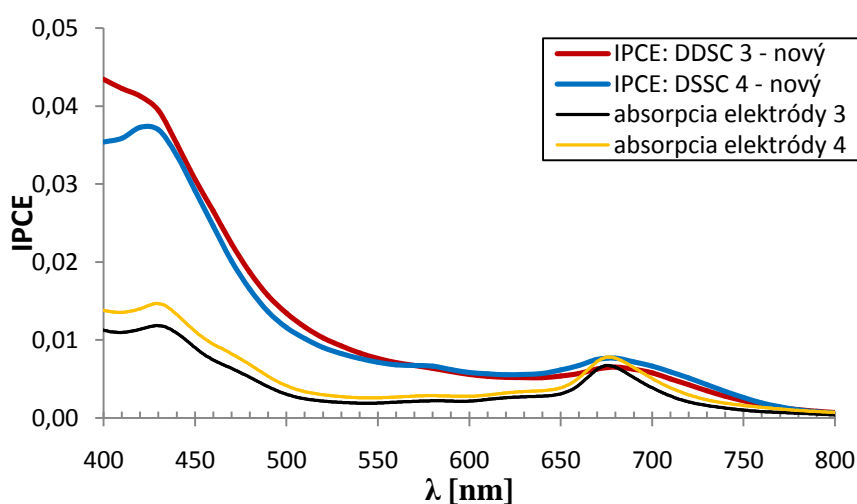
obr. 5.2-2: výkon lampy v závislosti na vlnovej dĺžke

Z nameraných hodnôt fotoprúdu a zisteného výkonu lampy boli pre dané vlnové dĺžky podľa vzťahu (10) spočítané hodnoty IPCE. Jednotlivé závislosti IPCE na vlnovej dĺžke pre čerstvo vyrobené DSSC články 1- 4 sú zobrazené na obr. 5.2-3 a

5.2- 4, kde sú zároveň porovnané s absorpčnými spektrami príslušných elektród. Absorpčné spektrá elektród boli pritom normalizované podľa maxima pásu Q_y v závislosti IPCE(λ).



5.2-3: IPCE čerstvo pripravených článkov 1,2 senzitizedovaných farbivom BChlide c porovnané s normalizovanou absorpciou príslušných elektród



5.2-4: IPCE čerstvo pripravených článkov 3,4 senzitizedovaných farbivom BChl c porovnané s normalizovanou absorpciou príslušných elektród

Podľa vzťahu (11), závisí IPCE na účinnostiach štyroch procesov, ktoré tvoria základ činnosti DSSC. Jedným z nich je práve absorpcia žiarenia. Preto sa dá očakávať, že závislosť IPCE na vlnovej dĺžke bude približne odpovedať tvaru nameraných absorpčných spektier, čo sa nám aj potvrdilo. Na obr. 5.2-3 možno rozoznať Soretov pás, Q_y pás a dokonca aj pás Q_x . Maximá v závislosti IPCE (λ) sú u pásu Q_y posunuté do červenej oblasti oproti odpovedajúcim maximám

v absorpčných spektrách. To odpovedá iba tomu, že sme porovnávanie prevádzali s absorpčnými spektrami elektród a nie s absorpčnými spektrami celých článkov. Podobný posun bol pozorovaný aj na obr. 5.1-5.

Čo sa týka účinnosti konverzie svetla na elektrickú energiu, je na tom vzorka 1 lepšie, než vzorka 2 (vid' obr. 5.2-3), i keď boli obe pripravované naraz rovnakou metódou. Nakoľko však bola výroba článkov prevádzaná manuálne, nás to ani neprekvapuje. Pre vzorku 1 je maximum IPCE $\approx 5,8\%$ v páse Q_y a pre vzorku 2 dosahuje približne 3,6%. Z porovnania obr. 5.2-3 a 5.2-4 je zrejmé, že články senzitizedované *BChlide-om c* sú na tom podstatne lepšie čo sa týka účinnosti konverzie pri osvetlení monochromatickým svetlom, než články s *BChl-om c*. Maximá vzoriek 3 a 4 v páse Q_y totiž dosahujú len $\approx 0,7\%$.

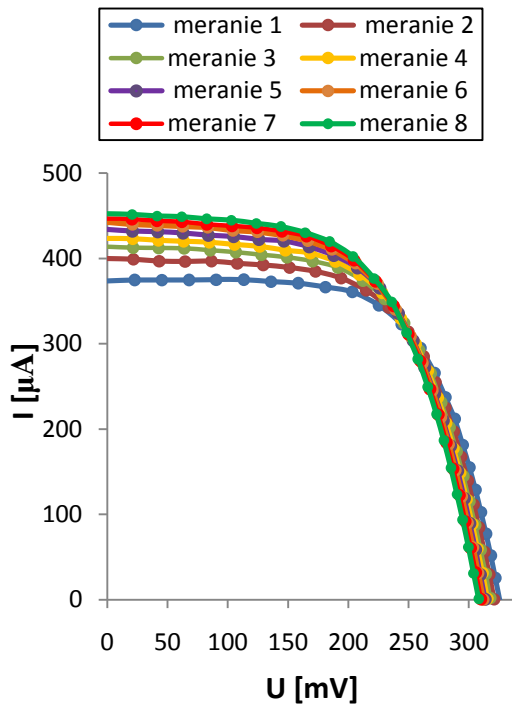
5.3 voltampérové charakteristiky

Pri meraní V-A charakteristík (vid' stat' 2.4.2) sme používali simulátor slnečného žiarenia Oriol Sol3A s výkonom 1000 W.m^{-2} a multimeter Keithley 2400, ktorý bol napojený na počítač. Simulátor slnečného žiarenia bolo nutné počas merania chladiť. Vzorka bola vždy umiestnená vo vzdialenosti 30 cm od lampy simulátora, pričom sme dbali na to, aby bola pracovná elektróda otočená smerom k lampe.

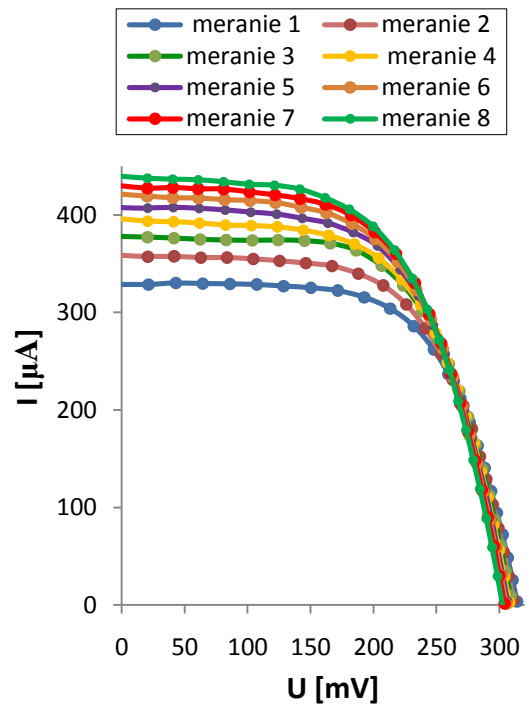
Meranie V-A charakteristiky sme prevádzali u každej vzorky viackrát, a to v prípade vzoriek 1,2 osemkrát a v prípade vzoriek 3,4 desaťkrát. Čakacia doba medzi jednotlivými meraniami (odpovedajúcimi jednej V-A charakteristike) bola 1 s. Doba medzi jednotlivými skenmi bola približne 7 minút.

Výsledky namerané pre čerstvo pripravené vzorky s *BChlide-om c* (tj. vzorky 1, 2) sú na obr. 5.3-1 a 5.3-2 a výsledky namerané pre čerstvo pripravené vzorky s *BChl-om c* (tj. vzorky 3,4) sú na obr.5.3-3 a 5.3-4.

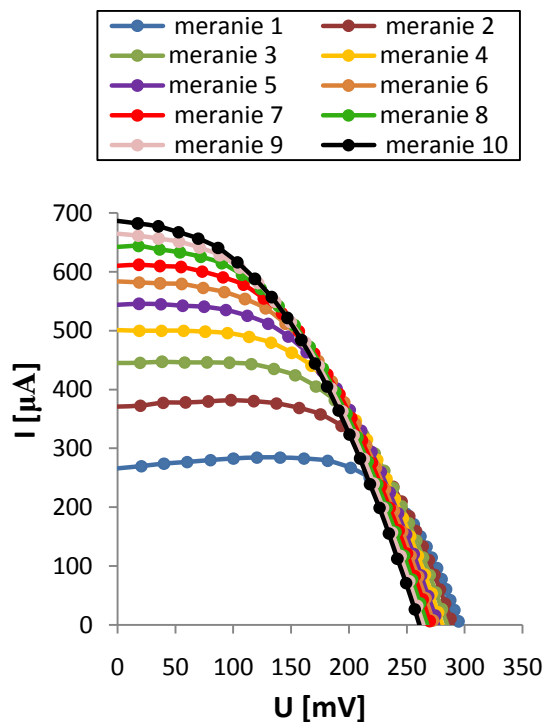
Vo všetkých prípadoch sa tvar V-A charakteristiky po každom skene menil tak, že pri danom (nastavenom) napätí dochádzalo k nárastu meraného prúdu. Tým dochádzalo súčasne k zvyšovaniu účinnosti solárneho článku (vid' rovnicu (12)). Napriek počiatočnému nárastu celkovej účinnosti sa však tieto zmeny pokladajú za nepriaznivé, pretože ukazujú na časovú nestabilitu článku, ktorý je vystavený žiareniu so silnou intenzitou. Presný mechanizmus zmien nastávajúcich v článkoch pod silným osvetlením, nám nie je dosiaľ známy. Je však zrejmé, že ide o ireverzibilné procesy.



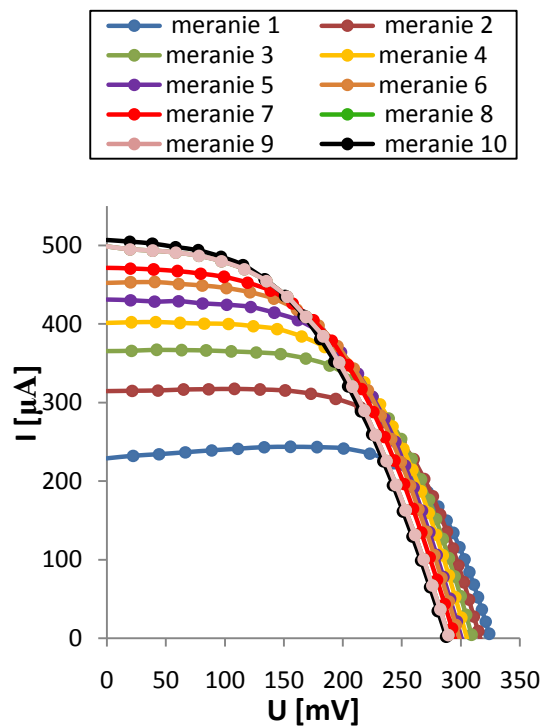
Obr. 5.3-1: V-A charakteristiky čerstvo pripravenej vzorky 1. Jednotlivé krivky odpovedajú rôznym skenom. Doba medzi jednotlivými skenmi bola ≈ 7 minút



Obr. 5.3-2: V-A charakteristiky čerstvo pripravenej vzorky 2. Jednotlivé krivky odpovedajú rôznym skenom. Doba medzi jednotlivými skenmi bola ≈ 7 minút.



Obr. 5.3-3: V-A charakteristiky čerstvo pripravenej vzorky 3. Jednotlivé krivky odpovedajú rôznym skenom. Doba medzi jednotlivými skenmi bola ≈ 7 minút.



Obr. 5.3-4: V-A charakteristiky čerstvo pripravenej vzorky 4. Jednotlivé krivky odpovedajú rôznym skenom. Doba medzi jednotlivými skenmi bola ≈ 7 minút.

Ako možno vidieť hlavne z grafov 5.3-3 a 5.3-4, jednotlivé krivky V-A charakteristík postupne začínajú strácať svoj typický zahnutý tvar, ktorý postupne konverguje k priamke. Odtiaľ vyplýva, že celková účinnosť vzorky nebude stále narastať s rastúcou dobou expozície článku pod silným ožiarení. Pre celkovú účinnosť DSSC je totiž podstatný, čo najviac zahnutý tvar charakteristiky.

Porovnaním obr. 5.3-1 až 5.3-4 jednoznačne vidíme, že články senzitivované *BChlide*-om *c* (obr. 5.3-1 a obr. 5.3-2) sú stabilnejšie oproti článkom senzitivovaným *BChl*-om *c* (obr. 5.3-3 a 5.3-4). To je zrejme dôsledkom lepšej adsorpcie *BChlide*-u *c* na povrchu TiO_2 .

5.4 degradácia článkov

Nakoniec sme overovali stabilitu článkov v čase a stabilitu článkov pod osvetlením AM 1,5 prostredníctvom merania závislostí $\text{IPCE}(\lambda)$ a V-A charakteristík. Postup jednotlivých meraní bol rovnaký ako v statiach 5.2 a 5.3.

Namerané závislosti $\text{IPCE}(\lambda)$ sú uvedené na obr. 5.4-1 až 5.4-4. Konkrétne u vzorky 1,2 sme merali závislosť IPCE na vlnovej dĺžke tesne po ožiarení slnečným simulátorom (modrá krivka), ďalej po 24 hodinách od výroby príslušných článkov (žltá krivka) a nakoniec po 48 hodinách od ich výroby a zároveň po ďalšom ožiarení slnečným simulátorom¹⁰ (červená krivka, merané len u vzoriek 1,2). V oboch grafoch je pre porovnanie zaznačená aj závislosť $\text{IPCE}(\lambda)$, ktorá bola nameraná pri nových článkoch (zelená krivka).

Porovnaním obr. 5.4.1 a 5.4-2 vidíme, že vzorky 1, 2 sa nesprávali rovnako. Vzorka 1 sa javí stabilnejšou, nakoľko sa závislosť $\text{IPCE}(\lambda)$ po prvom ožiarení takmer nezmenila proti závislosti nameranej pred ožiarení.

Ďalej vidíme, že tvar kriviek $\text{IPCE}(\lambda)$ sa u jednotlivých vzoriek zachováva. Po jednom dni a na druhý deň došlo k očakávanému poklesu hodnôt IPCE . To je najskôr spôsobené vyparovaním elektrolytu alebo prípadným vymytím naviazaného farbiva. Takisto mohlo dôjsť k degenerácii farbiva.

Výsledky merania V-A charakteristík sú uvedené na obr. 5.4.5 až 5.4.8, kde sú tiež vynesené krajné V-A charakteristiky namerané na čerstvých článkoch zo state 5.3 (značené čiernou prerušovanou a celou krivkou). Vidíme, že celková účinnosť klesá v oboch prípadoch, nakoľko sa zahnutý tvar krivky stále viac linearizuje.

¹⁰ Vzorky 1, 2 boli teda vystavené žiareniu so silnou intenzitou dvakrát (prvýkrát boli pod slnečným simulátorom pri meraní v stati 5.3) Doba oboch ožiarení dokopy činila ≈ 2 hodiny.

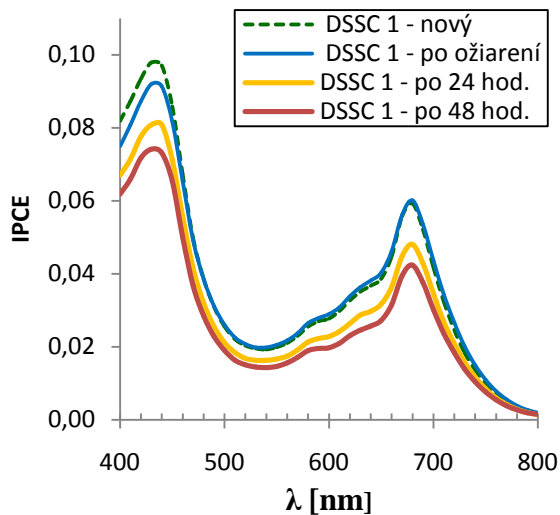
Porovnaním jednotlivých závislostí ako u IPCE, tak u V-A charakteristík možno pozorovať, že stabilnejšie sú články senzitizedované *BChlide-om c*.

V tab. 5.4-1 sú ďalej porovnané maximálne účinnosti (počítaných podľa (12)) nových článkov a 24 hodín starých článkov senzitizedovaných *BChlide-om c* a *BChl c*. Dané hodnoty boli získané ako aritmetický priemer maximálnych účinností u vzoriek 1,2 v prípade *BChlide c* a vzoriek 3,4 v prípade *BChl c*

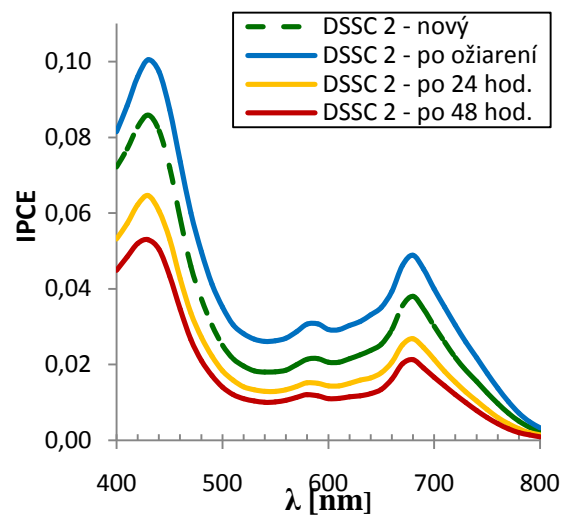
	P_{max} [μ W]	η_{max} [%]	η_{max24} [%]
BChlide c	78	0,16	0,13
BChl c	71	0,14	0,11

Tab. 5.4-1: porovnanie parametrov DSSC senzitizedovaných *BChlide-om c* a *BChl-om c*. Kde P_{max} značí maximálny výkon DSSC, η_{max} maximálnu účinnosť DSSC a η_{max24} maximálnu účinnosť odpovedajúcu meraniu po 24 hodinách.

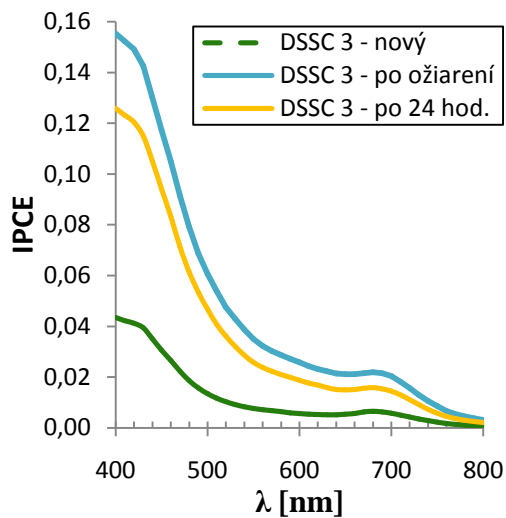
Ako možno vidieť z tabuľky nami získané hodnoty maximálnych účinností sú proti konvenčne vyrábaným DSSC článkom takmer 100 násobne menšie. Možné dôvody takto nízkych účinností sú diskutované v kapitole 6.



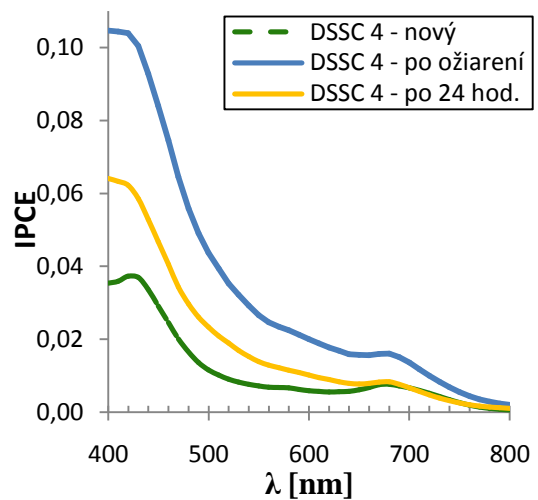
obr. 5.4-1: Závislosti IPCE(λ) pre vzorku 1 senzitivovanú BChlide c. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.



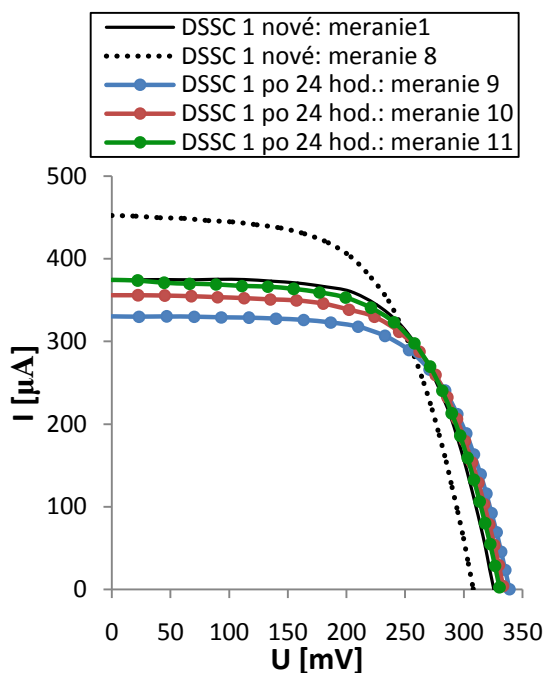
obr. 5.4-2: Závislosti IPCE(λ) pre vzorku 2 senzitivovanú BChlide c. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.



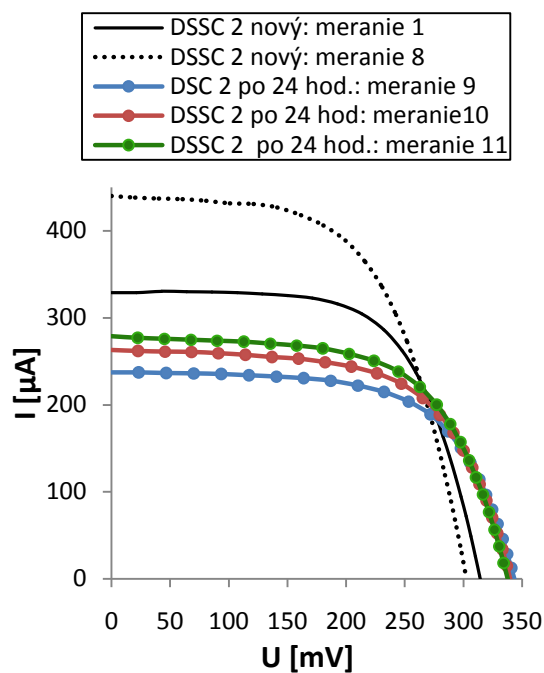
obr. 5.4-3: Závislosti IPCE(λ) pre vzorku 3 senzitivovanú BChl-om c. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.



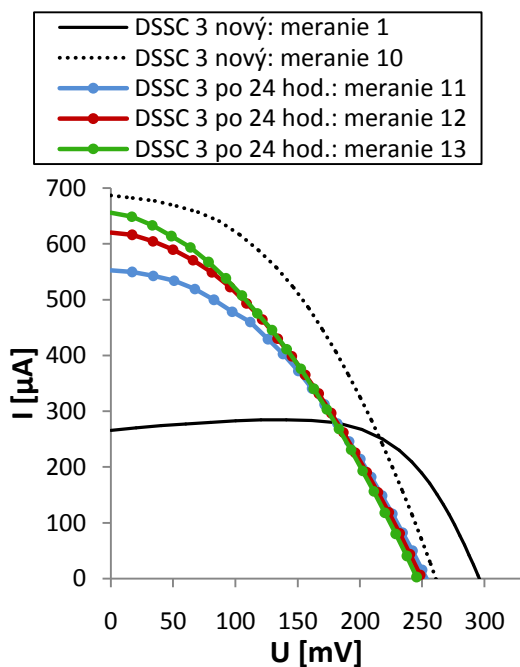
obr. 5.4-4: Závislosti IPCE(λ) pre vzorku 4 senzitivovanú BChl-om c. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.



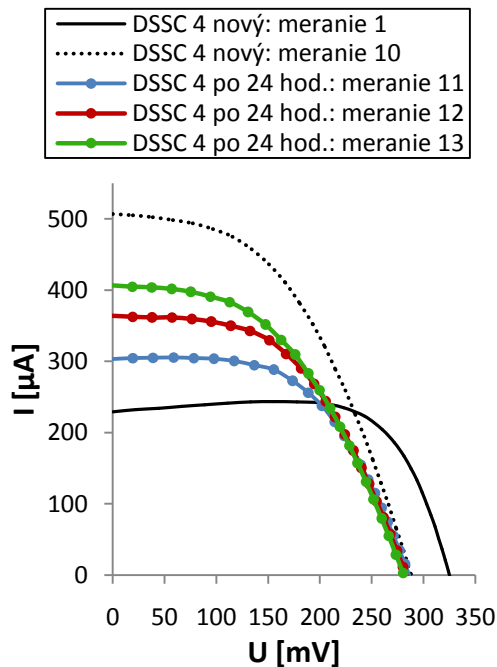
obr. 5.4-5: V-A charakteristiky pre vzorku 1. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.



obr. 5.4-6: V-A charakteristiky pre vzorku 2. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.



obr. 5.4-7: V-A charakteristiky pre vzorku 3. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.



obr. 5.4-8: V-A charakteristiky pre vzorku 4. Jednotlivé krivky boli merané po rôznej dobe od ožiarenia slnečným simulátorom.

6 Záver

Porovnali sme interakciu *BChlide-u c* a *BChl-u c* s TiO_2 meraním základných parametrov DSSC senzitizedovaných týmito pigmentmi. Konkrétne sme merali závislosti IPCE na vlnovej dĺžke (stať 5.2) a V-A charakteristiky (stať 5.3). Tiež sme porovnávali účinnosť adsorpcie oboch pigmentov na TiO_2 pomocou absorpčnej spektroskopie (stať 5.1). Pripravili sme celkom štyri články, pričom dva z nich boli na báze *BChlide-u c* (vzorky 1,2) a zvyšné dva na báze *BChl-u c* (vzorky 3,4).

Vo všetkých meraniach sa nám potvrdilo, že interakcia medzi *BChlide-om c* a TiO_2 je silnejšia v porovnaní s interakciou *BChl-u c*. To je najskôr vďaka karboxylovej skupine $-\text{COOH}$, ktorú *BChlide c* obsahuje a vďaka ktorej sa môže viazať na povrch TiO_2 kovalentne. Články senzitizedované *BChlide-om c* dosahovali lepšie maximálne účinnosti (viď. tab.5.4-1) a taktiež sa chovali stabilnejšie pri ožiarení slnečným simulátorom (viď 5.3 a 5.4). V stati 5.4 bola ďalej porovnaná stabilita oboch článkov v čase. V tejto disciplíne opäť zvíťazil *BChlide c*. Ďalším veľkým plusom pre *BChlide c* je možnosť jeho senzitizedácie z EtOH a MeOH, ktoré sú voči životnému prostrediu šetrnejšie než CH_2Cl_2 používané pri senzitizedácii pomocou *BChl-u c*. Pri senzitizedovaní z MeOH sa totiž *BChl c* nenaviazal takmer vôbec.

Na druhej strane výhodou *BChl-u c* bolo to, že absorpčné spektrá TiO_2 vrstvy s *BChl-om c* nezáviseli tak silne na polohe vzorky v držiaku. Vďaka tomu sú výsledky pri používaní *BChl-u c* reprodukovateľnejšie a vieme lepšie odhadnúť aké maximálne účinnosti bude daný článok dosahovať.

Pri našich meraniach sme sa stretli s viacerými problémami. Napríklad pri senzitizedovaní elektród dochádzalo k vyparovaniu roztoku CH_2Cl_2 vďaka čomu nemuseli byť zaručené rovnaké podmienky, pretože koncentrácie roztokov v rôznych senzitizedujúcich nádobách sa mohli nerovnomerne meniť. Naše porovnávaná adsorpcie pigmentov na TiO_2 nemuseli byť teda adekvátne, nakoľko boli založené na predpoklade rovnakej koncentrácie senzitizedujúcich roztokov *BChlide-u c* a *BChl-u c* v CH_2Cl_2 .

Ďalším problémom bolo to, že sme zrejme nepripravili monomolekulárnu vrstvu farbiva na TiO_2 vrstve (viď stať 5.1.3, poznámka 9). Zlepšenie možno dosiahnuť tým, že pripravenú WE elektródu ešte pred zlepením s CE elektródou ponoríme do propylénkarbonátu, kde ju istý čas ponecháme (napr. jeden deň). Týmto

postupom by sme docielili, že vrchné vrstvy naviazaného *BChlide-u c* ktoré nie sú naviazané priamo na vrstvu TiO_2 (teda nie sú viazané kovalentnou väzbou) by sa vymyli a získali by sme takmer monomolekulárnu vrstvu farbiva na TiO_2 . Tým by sa zvýšila aj účinnosť nami pripravených článkov, pretože by vzrástla účinnosť injekcie elektrónu z excitovanej molekuly farbiva do vrstvy TiO_2 .

Ďalším dôvodom prečo naše články dosahujú tak malé účinnosti v porovnaní s konvenčnými DSSC môže byť v tom, že nami používaná pasta TiO_2 (viď stať 4.1) obsahovala nanokryštály anatasu o priemerných rozmeroch 9 nm, zatiaľ čo odporúčané rozmery nanokryštálov TiO_2 by mali spadať do intervalu 15 nm až 30 nm. Príliš malé nanokryštály totiž menej interagujú so svetlom a toto bude mať tendenciu článkom len prechádzať bez toho, že by došlo k jeho absorpcii pigmentom. O niečo väčšie častice však vďaka rozptylu svetla do rôznych smerov môžu zvýšiť pravdepodobnosť, že dôjde k absorpcii vo vrstve i keď na úkor nanoporézności vrstvy.

Problémy so stabilitou článkov nespočívali len v ireverzibilných procesoch, ku ktorým dochádzalo pri ožiarení simulátorom slnečného žiarenia (viď stať 5.3), ale aj v dôsledku toho, že článok nebol dostatočne dobre utesnený a dochádzalo k vyparovaniu elektrolytu. Možným riešením by bolo zmeniť spôsob plnenia článkov elektrolytom (viď stať 4.3.2) alebo skúsiť iný, menej výparný druh elektrolytu (viď stať 2.3.3).

Zoznam použitých skratiek

DSSC	(dye-sensitized solar cell) farbivom senzitivovaný solárny článok
HOMO	(highest occupied molecular orbital) najvyššie obsadený orbitál molekuly
LUMO	(lowest unoccupied molecular orbital) najnižšie neobsadený molekulový orbitál
IPCE	(Incident Photon to Current- conversion Efficiency) externá kvantová účinnosť
O.D.	(optical density) optická hustota
J_{PC}	hustota fotoprúdu
P	výkon svetelného žiarenia
BChl c	bakteriochlorofyl c
BChlide c	(bacteriochlorophyllide c) bakteriochlorofylid c
MeOH	metanol
Me-BChlide c	metyl-bakteriochlorofilid
THF	tetrahydrofuran
HPLC	(High-performance liquid chromatography)
WE	(working electrode) pracovná elektróda
CE	(counter electrode) zberná elektróda
η_c	celková účinnosť solárneho článku
U_{oc}	napätie naprázdno
ff	(fill factor) faktor plnenia
V-A charakteristika	voltampérová charakteristika

Zoznam použitej literatúry

- [1] M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C*, 4 (2003), 145-153
- [2] M. R. Narayan. Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012), 208-215
- [3] M. Grätzel. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6841-6851
- [4] J. Dostál. Interaction of Artificial Light-Harvesting Antenna with Electron Acceptors. 2009
- [5] D. Martineau. Dye Solar Cells for Real. www.solaronix.ch. 9.7.2014
- [6] J. Dostál. Optimalizace přípravy tenkých vrstev oxidu titaničitého. KCHFO, 2009
- [7] M. Libra, V. Poulek. Fotovoltaika. Teorie i praxe využití solární energie.
- [8] Y. Saga, Y. Hirai, H. Tamiaki. Kinetic analysis of demetalation of bacteriochlorophyll *c* and *e* homologs purified from green sulfur photosynthetic bacteria. *FEBS Letters* 581 (2007), 1847-1850
- [9] A.Zupcanova, J.B. Arellano, D.Bina, J.Kopecký, J.Pšenčík, F.Vácha. The Length of Esterifying Alcohol Affects the Aggregation Properties of Chlorosomal Bacteriochlorophylls. *Photochem. Photobiol.* 84(2008), 1187-1194
- [10] P.Klinger, J.B. Arellano, F. Vácha, J. Hála, J. Pšenčík. Effect of carotenoids and Monogalactosyl diglyceride on bacteriochlorophyll *c* aggregates in aqueous buffer: implications for the self-assembly of chlorosomes. *Photochem. Photobiol.* 2004
- [11] A.Gomez, M. Chew, N. Frigaard, D. A. Bryanti. Bacteriochlorophyllide *c* C-82 and C-121 Methyltransferases Are Essential for Adaptation to Low Light in *Chlorobaculum tepidum*. *J. Bacteriol.* 2007, p. 6176-6184
- [12] T. Mančal. Primární procesy ve fotosyntéze. Od buňky ke kvantové superpozici a zpět. *Čs. čas. fyz.* 61 (2011)
- [13] A.Hagfeldt, M. Grätzel. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* 2000, 269-277

- [14] K.Lobato. Charge Transport and Recombination in Dye.Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. 2007
- [15] Effect of 4-tert-Butylpyridine on the Quasi-Fermi Level of Dye-Sensitized TiO₂ Films. Applied physics Express 4 (2011)
- [16] M. Grätzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. J. Photochem. Photobiol. C, 164 (2004) 3-14
- [17] R. E. Blankenship. Molecular Mechanisms of Photosynthesis. Blackwell Science, 2012
- [18] J. Alster, A. Župancová, F. Vácha, J. Pšenčík. Effect of quinones on formation and properties of bacteriochlorophyll c aggregates. Photosynthesis Research 95, 183-189
- [19] N. Frigaard, D. Bryant. Chlorosomes: Antenna organelles in photosynthetic green bacteria, Microbiol. Monogr. Springer- Verlag Berlin, 2006
- [20] <http://en.wikipedia.org/wiki/Transesterification>, 27.7.2014
- [21] Balaban T. S., Holzwarth A. R., Schaffner K., Boender G. J. de Groot H. J. M. (1995): CP-MAS ¹³C-NMR dipolar correlation spectroscopy of ¹³C-enriched chlorosomes and isolated bacteriochlorophyll c aggregates of *Chlorobium tepidum*: The selforganization of pigments is the main structural feature of chlorosomes; Biochemistry 34:15259–15266
- [22] M. Sokolský, J. Círák. Dye-Sensitized Solar Cells: Materials and Processes. Acta Electrotechnica et Informatica. Vol. 10, No.3, 2010, 78-81
- [23] M. Macalík. Tenkovrstvé elektrody pro elektrochromní prvky. Brno, 2009
- [24] T. Marinado. Photoelectrochemical studies of dye-sensitized solar cells using organic dyes. Stockholm 2009