UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Otrzymywanie oraz badanie nanomateriałów z ZnSe dla nowej generacji ogniw fotowoltaicznych

mgr inż. Svitlana Sovinska

Praca doktorska wykonana pod opieką
dr hab. inż. Katarzyny Matras-Postołek, prof. PK

Kraków 2020

Ze względu na ograniczone zapasy paliw kopalnych, takich jak węgiel czy ropa naftowa, poszukuje się alternatywnych rozwiązań pozwalających na znaczne ograniczenie ich zużycia. Jednym z najbardziej perspektywicznych odnawialnych źródeł energii jest energia słoneczna. Jest ona przetwarzana na prąd elektryczny za pomocą najczęściej stosowanych ogniw słonecznych wykonanych z krzemu, których wydajność wynosi ok. 27,6%, a maksymalny czas życia – ok. 25 lat. Jedną z wad takich układów jest duży koszt produkcji, szczególnie jeśli wytwarzane są z krzemu o wysokiej czystości.

Z tego powodu nadal prowadzone są intensywne badania nad poszukiwaniem alternatywnych materiałów do wytwarzania ogniw fotowoltaicznych oraz ich właściwej konstrukcji. Jednym z rozwiązań są hybrydowe ogniwa słoneczne (ang. *hybrid solar cells* – HSCs), które pod względem sprawności nie dorównują tradycyjnym ogniwom natomiast mają wiele zalet dających im znaczną przewagę nad tradycyjnymi ogniwami słonecznymi, m.in.: niski koszt produkcji, w porównaniu z kosztownym próżniowym osadzaniem, jak w przypadku krzemowych ogniwach słonecznych pierwszej generacji; funkcjonalność; lekkość i wysoką elastyczność.

Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się obecnie jednowymiarowe (ang. *one-dimensional* – 1D) nanokryształy (NCs), które w układach hybrydowych polimer–nanokryształy mogą zmniejszyć próg perkolacji w warstwach aktywnych elementów fotowoltaicznych, a tym samym zwiększyć sprawność samego ogniwa. Obecność jednowymiarowych nanokryształów w matrycy polimerowej pozwala na zwiększenie powierzchni kontaktu między komponentami tj. polimerem a nanokryształami. 1D nanokryształy umożliwiają zatem tworzenie się ścieżek perkolacyjnych umożliwiających dotarcie swobodnych nośników ładunku do odpowiednich elektrod dla efektywnego transportu ładunków. Jeszcze jedną zaletą zastosowania nanokryształów półprzewodnikowych do wytwarzania ogniw fotowoltaicznych jest to, że w porównaniu ze związkami organicznymi (zazwyczaj barwnikami) stosowanymi w ogniwach polimerowych charakteryzują się one większą trwałością i wysokim współczynnikiem absorbcji światła oraz nie są narażone na wybielanie pod wpływem promieni słonecznych. Ponadto pod wpływem światła może dojść do wytwarzania wielu nośników ładunku w pojedynczych nanokryształach, co w konsekwencji może spowodować zwiększenie sprawności konwersji światła w ogniwach fotowoltaicznych.

Główną motywacją podjęcia właśnie tej tematyki badawczej w rozprawie doktorskiej była potrzeba opracowania prostej metody syntezy jednowymiarowych nanostruktur

półprzewodnikowych z selenku cynku o kontrolowanych właściwościach, zarówno fizykochemicznych, jak i strukturalnych. Jednowymiarowe nanokryształy ZnSe oraz heteronanokryształów Ag_2Se/ZnSe zsyntezowano metodą gorącego wtrysku. Jako prekursorów selenu, cynku oraz srebra użyto selenomocznika, stearynianu cynku oraz azotanu srebra. Proces syntezy oraz oczyszczania nanokryształów uległ uproszczeniu dzięki zastosowaniu oktadecyloaminy, która pełniła równocześnie funkcję rozpuszczalnika oraz związku koordynującego wzrost jednowymiarowych nanokryształów. Za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oszacowano rozmiar i morfologię nanokryształów, rozmieszczenie pierwiastków w strukturze otrzymanych nanomateriałów oraz dla niektórych próbek zarejestrowano zawartość ilościową pierwiastków w strukturze nanodrutów. W zależności od ilości użytych związków do syntezy nanokryształów oraz parametrów przeprowadzenia syntezy otrzymano nanodruty o różnych średnicach (3–30 nm) oraz długościach (10 nm – 1 μm). Strukturę krystaliczną nanokryształów określono za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz dyfrakcji elektronowej (SAED). Dla wszystkich próbek selenku cynku zidentyfikowano sygnały typowe dla struktury heksagonalnej. Nanokryształy Ag_2Se charakteryzowały się ortorombiczną strukturą krystaliczną. Zaobserwowano interesujący efekt – Ag_2Se w połączeniu z ZnSe w heterostrukturach Ag_2Se/ZnSe charakteryzowały się kubiczną strukturą krystaliczną, co powoduje, że w razie połączenia Ag_2Se-ZnSe nie ma możliwości przemiany alotropowej Ag_2Se na końcach heteronanodrutów.

Innym powodem było zwrócenie uwagi na problem wymiany pierwotnych ligandów na powierzchni nanokryształów w celu polepszenia ich właściwości przewodzących ładunku elektrycznego w nanokompozytach hybrydowych na granicy faz polimer przewodzący–nanokryształy. Chemiczna, bezpośrednia synteza jednowymiarowych nanokryształów przy użyciu przewodzących ligandów jest trudna do zrealizowania, dlatego w pierwszej kolejności zaproponowano otrzymanie nanokryształów o odpowiednim kształcie 1D, a następnie przeprowadzono modyfikację ich powierzchni. W pracy zaproponowano wymianę długołańcuchowej aminy alifatycznej ODA na powierzchni otrzymanych nanokryształów z ZnSe NCs na związki zawierające aminowe oraz tiolowe grupy funkcyjne: 1-dodekanotion, 2-naftylotiol, 1-naftyloaminę, naftaleno-1,8-aminę oraz benzeno-1,2-diaminę. Obecność związków organicznych na powierzchni nanokryształów potwierdzono za pomocą spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR), spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), rentgenowską

spektroskopią fotoelektronów (XPS). We wszystkich próbkach po modyfikacji powierzchni zaobserwowano sygnały odpowiadające powierzchniowym grupom związków zastosowanych do modyfikacji powierzchni. Wyniki woltamperometrii cyklicznej również potwierdzają proces wymiany ligandów na powierzchni nanokryształów. Porównanie wyżej wymienionych analiz pozwoliło na stwierdzenie, że proces wymiany nanokryształów przeprowadzono skutecznie bez zmiany składu i morfologii nanokryształów nieorganicznych. Analiza termograwimetryczna wskazuje na wysoką zwartość materiału organicznego w próbkach wyjściowych. Po wymianie ligandów na powierzchni nanokryształów zawartość materiału organicznego zmniejszyła się, co uzyskano dzięki wymianie oktadecyloaminy na powierzchni nanokryształów na związki organiczne o mniejszej masie molowej.

W ostatnim rozdziale pracy przedstawiono wyniki badań przykładowego zastosowania nanokryształów jako materiału do wytwarzania warstw aktywnych organiczno-nieorganicznych ogniw fotowoltaicznych. Warstwy aktywne zawierające polimer przewodzący/nanokryształy naniesiono na podłoże ITO/PEDOT:PSS za pomocą powlekacza obrotowego, na które zostały napylone elektrody aluminiowe. Do wytwarzania warstw aktywnych zastosowano nanokryształy ZnSe oraz heteronanokryształy Ag_2Se/ZnSe przed i po modyfikacji powierzchni. Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami oraz na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw fotowoltaicznych najlepsze wyniki uzyskano przy dodatku do ogniw wzorcowych nanokryształów po modyfikacji powierzchni fenyleno-1,2-diaminą oraz dodekan-1-tiolem, co spowodowało zwiększenie sprawności ogniw fotowoltaicznych z 3,2% do 3,5 oraz 4,1% – odpowiednio.

Niniejsza praca doktorska powstała w Katedrze Biotechnologii i Chemii Fizycznej, na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki.

Praca doktorska została wykonana w ramach projektu „Organiczno-nieorganiczne nanomateriały funkcjonalne dla optoelektroniki drukowanej 2D i 3D" (nr LIDER/009/185/L-5/13/NCBR/2014), realizowanego w ramach V edycji programu Lider, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR). Projekt był realizowany na Politechnice Krakowskiej im. T. Kościuszki w latach 2015–2019, kierownik projektu dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postołek, prof. PK.

Część badań transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) została wykonana w ramach programu Homing Plus „Novel ZnS(Se) hybrid polymer nanocomposites for optoelectronic applications" (nr Homing Plus/2012-6/5), finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej. Projekt był realizowany na Politechnice Krakowskiej im. T. Kościuszki w latach 2013–2015, kierownik projektu dr hab. inż. Katarzyna Matras-Postołek, prof. PK.

Część eksperymentów dotyczących badań elektrochemicznych do pracy doktorskiej przeprowadzono na FH Münster – University of Applied Science w ramach programu im. W. Iwanowskiej „Characterization of nanomaterials based on zinc selenide (ZnSe) for advanced application" (nr PPN/IWA/2018/1/00044) oraz praktyki Erasmus+.