



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

**Egydimenziós nanoszerkezetű poli(3-hexiltiofén)/CdS és
poli(3-hexiltiofén)/Sb₂S₃ kompozitok előállítása és
jellemzése**

KÉSZÍTETTE:

Varga András Márk

Vegyész hallgató

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Janáky Csaba egyetemi tanársegéd

Dr. Visy Csaba professor emeritus

Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi összefoglaló.....	4
2.1 A napelemekről általában	4
2.1.1 A napelemek főbb típusai	4
2.1.2 A napelemek működése – a fotovoltai hatás	8
2.2 A morfológia hatása a napelemek hatásfokára.....	9
2.3 Hibrid napelemek alkotórészei.....	10
2.3.1 Vezető polimerek és poli(alkil-tiofén).....	10
2.3.2 Szervetlen félvezető nanorészecskék.....	13
2.4 Hibrid napelemek előállítása	14
3. Célkitűzés	18
4. Kísérleti módszerek.....	19
4.1 Felhasznált vegyszerek	19
4.2 UV-látható spektroszkópia	19
4.3 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	19
4.4 Energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDX).....	20
4.5 Fotoelektrokémiai eljárások	20
4.5.1 Lineáris voltammetria alkalmazásával	20
4.5.2 Kronoamperometria alkalmazásával	21
5. Kísérleti eredmények bemutatása.....	23
5.1 Poli(3-hexiltiofén) szintézise és nanoszálak oldatának előállítása.....	23
5.2 Nanoszálak P3HT jellemzése.....	24
5.2.1 A P3HT UV-látható spektroszkópiás vizsgálata	24
5.2.2 TEM eredmények	24
5.3 P3HT/CdS kompozit előállítása	25
5.3.1 A P3HT/CdS kompozit kialakulásának követése UV-látható spektroszkópia segítségével	26
5.4 P3HT/Sb ₂ S ₃ kompozit előállítása.....	27
5.4.1 A P3HT/Sb ₂ S ₃ kompozit kialakulásának követése UV-látható spektroszkópia segítségével	28
5.5 Kompozitok jellemzése.....	29
5.5.1 A kompozitok összetétele – energiadiszperzív röntgenspektrometriás vizsgálatok	29
5.5.2 Fotoelektrokémiai vizsgálatok lineáris voltammetria alkalmazásával	31
5.5.3 Fotoelektrokémia vizsgálatok kronoamperometria alkalmazásával.....	32
5.6 Folyamatban lévő vizsgálatok, kitekintés	35
Összefoglalás	36
Köszönetnyilvánítás	39

1. Bevezetés

Napjainkban a társadalom igénye egyre nagyobbá válik olyan alternatív energiaforrások használatára, amelyek felválthatják a különféle fosszilis hordozókból nyert energiát, illetve nem szennyezik környezetünket.

Ennek a törekvésnek egy jó példája az, hogy az Európai Unióban elfogadtak egy olyan rendelet, amely azt célozza, hogy 2020-ra az energiatermelés 20%-a megújuló források felhasználásával történjen. Ilyen fontos megújuló források pl. a szélenergia, vízenergia, és a napenergia.

Az egyik lehetséges megoldás a szélenergia hasznosítására a szélturbinák alkalmazása, azonban ennek a módszernek a hátránya, hogy nagy területen, jó széljárási körülmények között lehet csak megfelelő hatékonysággal használni. Másik lehetőség a vízenergia hasznosítása vízi erőművek segítségével, ahol, mivel állandó vízhozam szükséges, ezért nagy területeken kell a folyókat visszaduzzasztani. [1]

Kézenfekvő megoldásnak a napenergia felhasználása tűnik. Ugyanis egy átlagos napsütötte napon 1 m^2 felületre kb. 1000 W teljesítményű fénysugárzás érkezik. Ebből kiszámítható hogy a Föld felszínére megközelítőleg folyamatosan 120000 TW érkezik. Ezen nagy mennyiségű napenergia villamos energiává történő alakítása főként napelemekkel illetve napkollektorokkal lehetséges. A napelemeket egy p és egy n típusú félvezetőből készítik. Ez olyan félvezető, amelyben a többségi töltéshordozó az elektron lyuk, illetve olyan, amelyben a többségi töltéshordozó az elektron. Működési elvük, a fotovoltaiikus elv azt jelenti, hogy a fény hatására bennük töltéshordozók jönnek létre, majd ezek térbeli elmozdulása elektromos áramot generál. Hatásfokukat a leadott teljesítmény és az egységnyi felületre érkezett fény teljesítmények hányadosa adja meg. Manapság az emberiség energiatermelésének mindösszesen $0,1 \%$ -át adja a napenergia, amelynek fő oka a napelemek nagy előállítási költségeiben keresendő.



1. ábra Különböző megújuló energiaforrások hasznosítására alkalmas berendezések.

A napelemek fejlődése során különböző generációkat lehet elkülöníteni. Az első generációba tartoznak a szilícium-alapú napelemek, második generációba a vékonyréteg napelemek és a legújabb, harmadik generációba a szerves, hibrid és festékkel érzékenyített napelemek sorolhatók. Manapság még mindig a legelterjedtebbek a szilícium-alapú eszközök, mivel gyártási technológiájuk egyre jobb, és ez az árak csökkenését eredményezi. Viszont mivel nagyon sok energiát kell befektetni előállításuk során (magas hőmérséklet, vákuum alkalmazása), ezért esetükben még mindig hosszú megtérülési idővel kell számolni.[2]

A harmadik generációs napelemek nagy figyelmet kapnak, mivel ezen elrendezések esetén kis előállítási költségüknek köszönhetően jó eséllyel olyan berendezéseket tudnak előállítani, amelyeknél rövid megtérülési idővel lehet számolni. Kutatások egyik nyomvonalát az új generációs napelemeken belül az úgynevezett hibrid napelemek képviselik, ahol szerves (p-típusú félvezető – lyukvezető; pl. elektromosan vezető polimer) és szervetlen (n-típusú félvezető – elektronvezető; pl. szervetlen nanocsövek vagy részecskék) anyagok kombinálásával kapjuk meg a napelemeket.

A vezető polimerek olyan polimerek, amelyeknek elektromos vezetése, illetve más tulajdonságai, mint pl. a színük és térfogatuk tervezetten változtatható. Ezek a tulajdonságok mind az oxidációs állapot reverzibilis változásával vannak összefüggésben, amit el lehet érni kémiai vagy elektrokémiai módszerekkel.

A szervetlen nanorészecskék a hibridek másik alkotó részei, amelyeknek különösen előnyös tulajdonsága, hogy a vezető polimerek gyenge elektronvezető képességét jól kiegészítik. Továbbá előállításuk során a méretük változtatható, és így a tiltott sáv szélessége (a vegyértéksáv és a vezetési sáv energia különbsége) is befolyásolható. Ez különösen előnyös, mivel így módosítani tudjuk az abszorpció ablakot, amiben a szervetlen nanorészecske képes elnyelni a fényt.

Különösen kedvező, amennyiben ezen komponensekből rendezett szerkezetet tudunk kialakítani, mivel így a napelemben keletkező töltéshordozók gyorsan el tudnak jutni a megfelelő elektródokig, így jelentősen csökken a rekombináció esélye, és ez megnövelheti a teljesítményt. Ezért a hibrid napelem kutatások fő irányát az ilyen rendezett szerkezetek kialakítása képezi.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1 A napelemekről általában

A napelemek olyan berendezések, amelyek a fényenergiát közvetlenül elektromos energiává alakítják át. A napelemek alapanyagául szolgáló összetevőkkel szemben több követelményt támasztanak:

- Nem lehetnek mérgezőek
- Hosszú távon stabilak kell legyenek
- Egyszerű és olcsó gyártástechnológiája legyen
- A fényenergiát jó hatékonysággal alakítsák át elektromos árammá
- Direkt gerjesztés történjen (a vegyértéksávról az elektron felette lévő vezetési sávra gerjesztődjön)
- Optimális esetben a fényelnyelő aktív közeg tiltott sáv szélessége 1,1-1,7 eV között legyen

Utóbbi kitétel meglétére azért van szükség, mert ha túl kicsi a tiltott sáv szélesség, akkor a vezetési sávról visszakerülhet a vegyérték sávra az elektron, aminek következtében megszűnnek a töltéshordozók. Ha viszont túl nagy, akkor csak egy kis részét tudják elnyelni a napfénynek.

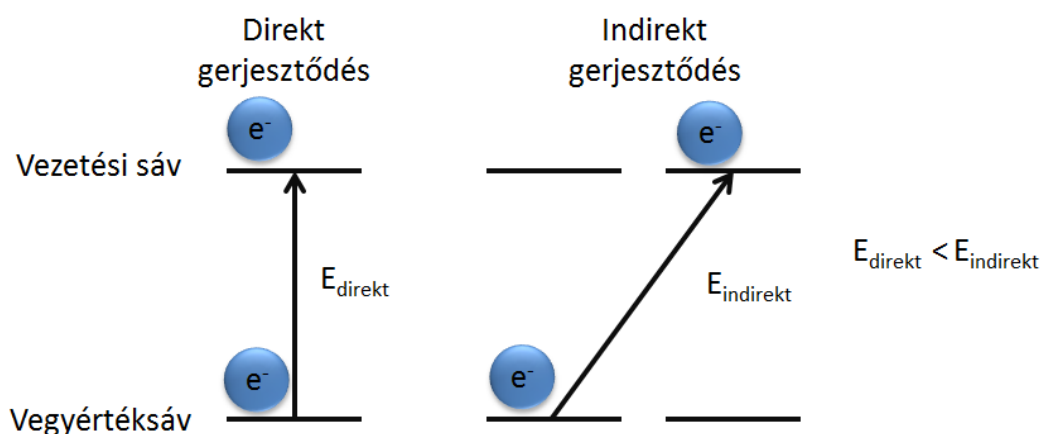
2.1.1 A napelemek főbb típusai

A napelemeknek 3 fő típusa van:

- Szilícium-alapúak
- Vékonyréteg napelemek
- Újgenerációs napelemek

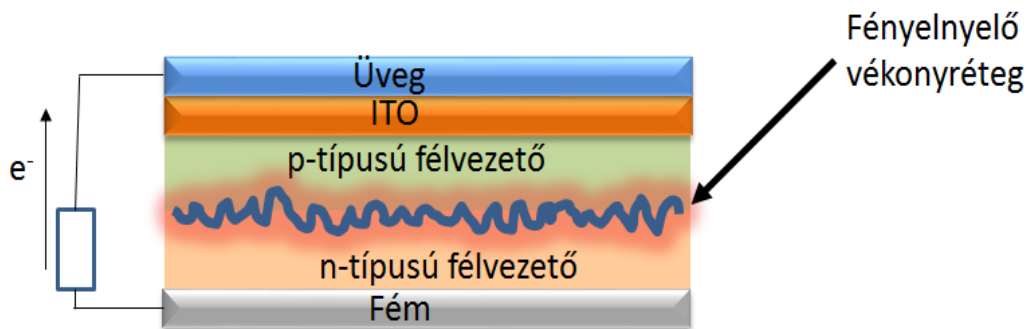
Napjainkban még mindig a szilícium alapú napelemek a legelterjedtebbek, köszönhetően kiforrott gyártás technológiájuknak, jó elektromos vezetésüknek illetve környezeti stabilitásuknak. A Si-alapú napelemek esetén két különböző anyaggal adalékolt (p- és n-típusú) Si lapból készül a napelem cella. Ezen napelemek előállításához sok energiát kell befektetni (400-1400 °C, vákuum használata és több litográfiai lépés is szükséges) ezért gyártásuk nagyon költséges, és így hosszú megtérülési idővel kell számolni. Ezért olyan helyeken gyártják ezeket a napelemeket ahol a villamos energia olcsó, és így az előállítási költségük rövidebb idő alatt megtérül (döntően Kínában). [3, 4]

További hátrányuk, hogy a gerjesztődés indirekt módon történik, amely a hatékonyságukat lerontja. Ennek oka az, hogy amíg direkt gerjesztés során tiltott sávot átlépő elektronnal csak a tiltott sávnak megfelelő energiát kell közölni, hogy az átmenet lehetségessé váljon (mivel a vezetési és vegyértéksávhoz tartozó hullámszám vektor azonos), addig az indirekt gerjesztés során a két sáv között nem csupán energiában, hanem hullámszámban is különbség van. Így az elektronnak nagyobb energiára van szüksége a gerjesztődéshez, hogy a hullámszám különbségből fakadó energiakülönbséget le tudja küzdeni. (2. ábra)



2. ábra Direkt és indirekt gerjesztődés sematikus mechanizmusa.

Jelenleg a legjobb hatékonysággal rendelkező napelemek az úgynevezett vékonyréteg napelemek. [5] A legtöbb vékonyréteg napelemben a fényelnyelő réteg (kb. 200 μm vastagságú) szendvicsszerűen, egy n és egy p- típusú félvezető között helyezkedik el (amelyeknek gyenge fényelnyelésük van), így kialakítva a napelem cellát (3. ábra). Ezen elrendezéseknél a két különböző félvezetőnek nincs más feladata, minthogy a keletkező töltéshordozókat továbbítsák a megfelelő elektródok felé. Jobb hatékonyságuk ellenére nem terjedtek el széleskörűen. Ez annak köszönhető, hogy drágábbak, mint a manapság legjobban elterjedt szilícium alapú napelemek, mivel ritka és drágán elkészíthető anyagok adják a fényelnyelő réteget. Ezen napelemek közül a kadmium-tellurid (CdTe), réz-indium-galium-szelenid (CIGS) és amorf szilícium (a-Si) azok, amelyeket használnak fotovoltaikus berendezések gyártására. [5]



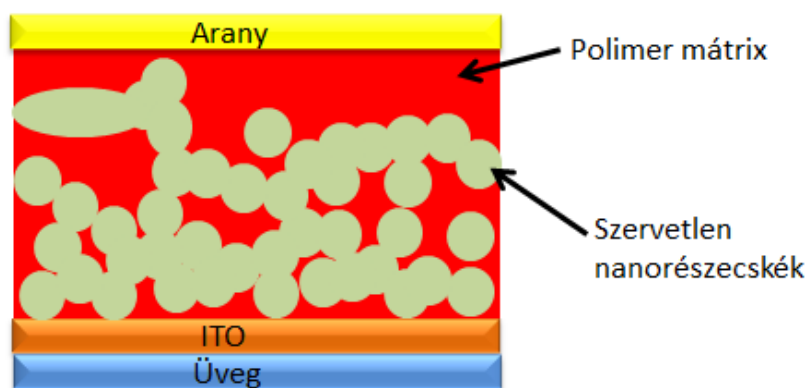
3. ábra Egy vékonyréteg napelem cella sematikus felépítése [6] alapján.

Egy p/n átmenetet tartalmazó napelemek esetén a legköltséghatékonyabbak a CdTe-alapú napelemek, míg a laboratóriumi körülmények között a GaAs vékonyréteg napelemekkel érték el az eddigi legnagyobb hatékonyságot (~29%). [7] Összetett napelemek között (3 p/n átmenet) a legnagyobb hatásfok közel 44% volt. [8]

A harmadik típusba tartozó napelemeket összefoglalóan új generációs napelemnek hívják, ebbe a csoportba tartoznak a szerves, hibrid és a festékekkel érzékenyített napelemek.

Különösen nagy figyelmet kapnak manapság a hibrid napelemek, amelyeket szerves és szervetlen anyagok kombinálásával alakítanak ki. A napelemekhez szükséges p/n átmenetet szerves és szervetlen anyagok segítségével hozzuk létre: pl. a polimerek (p-típusú félvezetők) jó elektronlyuk vezetők, de nem jó elektronvezetők, illetve a nanoméretű szervetlen félvezető anyagok (n-típusú félvezetők, „kvantum pöttyök”, az irodalomban quantum dotok) jó elektronvezetők, viszont nem jó elektronlyuk vezetők. Ezen anyagok kombinálásával kialakítható a p/n átmenet.

Hibrid napelemeket (4. ábra) alakítottak ki már számos vezető polimer (poli(3-hexiltiofén, polianilin) és szervetlen félvezető (ZnO, CdS, TiO₂) kombinálásával. Az ilyen típusú napelemek esetén a morfológia fontos szerephez jut. Emiatt különböző technikákat próbáltak ki, hogy minél hatékonyabban befolyásolják tulajdonságaikat és ezáltal minél nagyobb hatásfokú hibrid napelemeket állítsanak elő. [9-11]



4. ábra Hibrid napelemek sematikus felépítése.

Ezen típusú napelemeknek sokkal kisebb az előállítási költségük (normál körülmények között oldataikból előállíthatóak), mint az előzőekben ismertetett napelem típusoknak. Itt lehetőség van arra is, hogy az egyes komponenseket nem külön-külön készítjük el, majd őket utólag kombinálva kapjuk a napelem cellát, hanem arra is, hogy akár az egyes komponenseket in situ módon hozzunk létre a másik jelenlétében, és így a kísérleti körülmények változtatásával ezen komponensek tulajdonságait befolyásoljuk. Hátrányuk, hogy fényelnyelési képességük általában a látható tartományra korlátozódik, ezért a fénynek csak kis részét képesek elektromos energiává alakítani. Utóbbira magyarázat az is, hogy ezen napelemeknél az elektron átlépése az egyik félvezetőről a másikra veszteséggel jár, illetve nem rendezett struktúrák esetén a töltéshordozók hosszú utakat tesznek meg az egyes elektródokig, és esetlegesen rekombináció következtében elvesznek. Ezen okok miatt hatékonyságukat úgy lehet legnagyobb mértékben javítani, hogy rendezett struktúrákat alakítanak ki, aminek köszönhetően az elektronok (illetve a lyukak) gyorsan eljutnak a megfelelő elektródhoz, a rekombináció esélye pedig ezáltal lecsökken. [12,13]

A különböző típusú napelemek előnyeit és hátrányait az alábbi táblázatba foglaltam össze.(1. táblázat)

Napelemek fajtái		
Si-alapúak	Vékonyréteg (CdS, CdTe)	Új generációs (szerves, hibrid , festékekkel érzékenyített napelemek)
Közepes hatásfok	Jobb hatásfok	Kisebb hatásfok
Kicsi fényelnyelés	Jó fényelnyelés	Jó fényelnyelés
Előállításuk drága	Előállításuk még drágább	Előállításuk olcsó

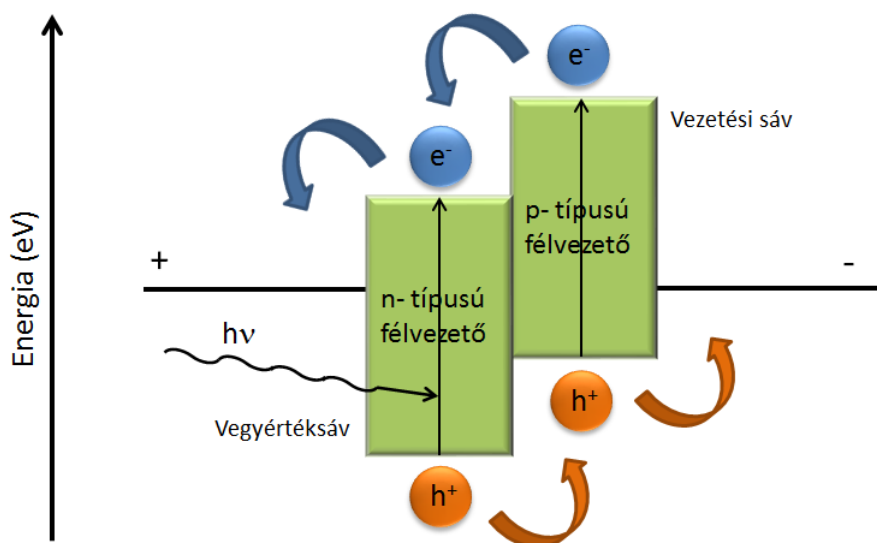
1. táblázat Napelemek fajtái és különböző előnyeik és hátrányaik.

2.1.2 A napelemek működése – a fotovoltaiikus hatás

Fotofeszültség keletkezéséről akkor beszélhetünk, ha van egy p-típusú félvezető és egy n-típusú félvezető, amelyek kontaktusban és egyensúlyban vannak, megvilágítás nélkül a két félvezető határán potenciálkülönbség alakul ki. Amennyiben p/n átmenetet olyan hullámhosszúságú (λ) fénnel világítjuk meg, amelyre teljesül a

$$\Delta E > h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

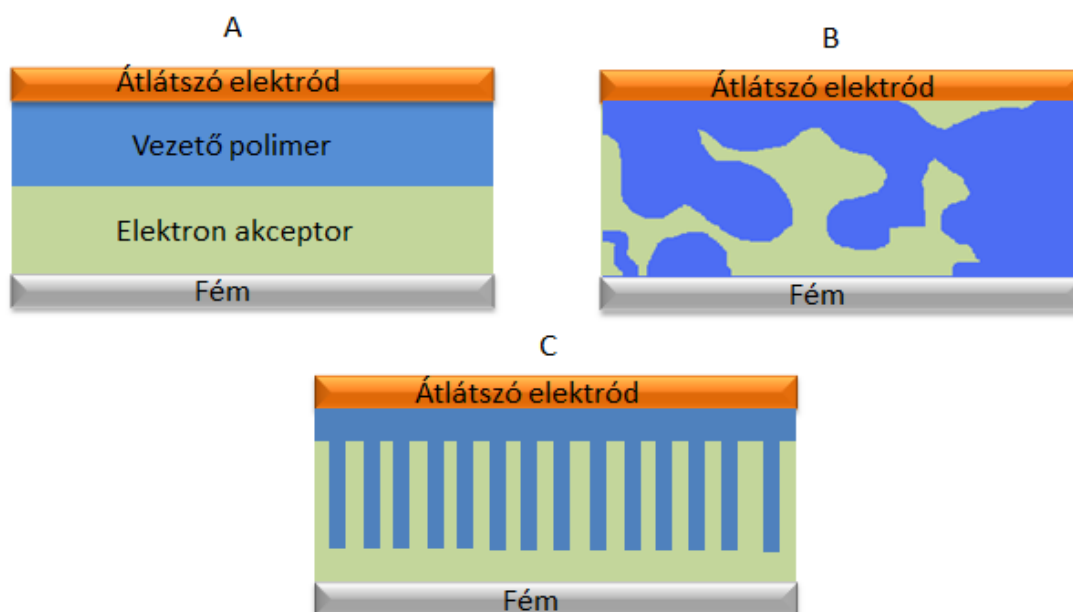
ahol h a Planck állandó, c a fénysebesség, ΔE a tiltott sáv szélessége. Ekkor a vegyértéksávból a vezetési sávba elektronok kerülnek, így lyuk-elektron párok keletkeznek. (2. ábra) Az így létrejött töltéshordozók először a p/n átmenethez diffundálnak, majd a fázishatáron átlépve az elektronok az n-típusú félvezetőbe jutnak. A keletkező elektronlyukak a potenciál korlátot nem tudják legyőzni a két határfelület találkozásánál, így a p-tartományban maradnak. Ennek következtében a p-típusú félvezető pozitív, amíg az n-típusú félvezető negatív töltéstöbbletre tesz szert. A töltések a megfelelő elektródok felé térben elmozdulva elektromos áramot generálnak az áramkörben (5. ábra).[14]



5. ábra Fotovoltaikus hatás működésének sematikus ábrája.

2.2 A morfológia hatása a napelemek hatásfokára

A hatásfok szempontjából egyrészt fontos, hogy adott anyag mennyire képes elnyelni a napfényt, de emellett az is fontos, hogy az így keletkező töltéshordozók eljussanak a megfelelő elektródhoz, mielőtt a rekombináció bekövetkezne. Ebből következik, hogy a napelemek fejlesztése során figyelembe kell venni a morfológia hatását is, ezt a 6. ábra segítségével kívánom szemléltetni.



6. ábra A szerves/szervetlen kompozit lehetséges morfológiái (A: sík szerkezetű, B: kevert tömbfázisú, C: rendezett struktúra).

Az 6. A ábrán látható elrendezés esetén, ahol csak két sík félvezetőt alkalmazunk, ekkor a p/n átmenet csak egy korlátozott felületen valósul meg. Így ennek a paraméternek a nagysága is meghatározza, mennyi töltés tud átlépni a határfelületen. Ezért a keletkező töltéshordozók nem képesek elég gyorsan átlépni egyik anyagból a másikba, és ez által megnövekszik a rekombináció esélye.

A fent említetthez képest egy előnyösebb kivitelezés az, amelyben a p- és n- típusú félvezetőket összekeverjük valamilyen módon (6. B ábra), és így alakítjuk ki a kompozitot (bulk heterojunction). Az egyes komponensek nagyobb határfelületen érintkeznek így a p/n átmenet nagysága is megnövekszik. Azonban lehetséges, hogy ennél a módszernél a töltéshordozók nem közvetlenül az elektródok felé fognak elmozdulni, hanem kerülőutakat járnak be. Emiatt megnő a tartózkodási idejük, csapdába eshetnek, és ez által a rekombináció esélye megnövekszik.

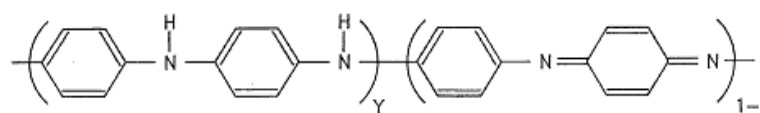
A töltés szeparáció, valamint a hatékonyság növelésére az a legelőnyösebb, ha egy rendezett struktúrát alakítunk ki (6. C ábra). Ennek köszönhetően a töltéshordozók gyorsan elérnek az elektródig, ezáltal hatékony töltés szeparáció valósul meg. Erre különösen előnyös megoldás lehet, amennyiben valamilyen egydimenziós szerkezetet alakítunk ki, mint pl. nanoszálakat, nanocsövet, nanooszlopokat. Ugyanis ilyenkor a töltések csak meghatározott irányba tudnak „közlekedni”, és ez a rekombináció esélyét csökkenti. [15]

2.3 Hibrid napelemek alkotórészei

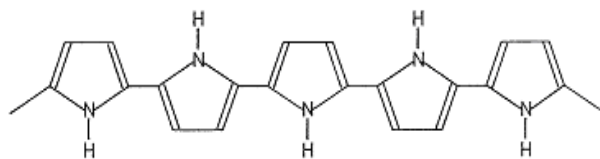
2.3.1 Vezető polimerek és poli(alkil-tiofének)

A szerves/szervetlen hibrid napelemek egyik alkotórésze (a lyukvezető fázis) általában valamilyen vezető polimer. Ezen polimerekben a láncban egyes és kettes kötések váltakozva fordulnak elő (konjugált rendszerek), ami lehetőséget ad arra, hogy a létrehozott negatív töltéstöbblet (elektron) vagy -hiány (elektron lyuk) a konjugáció mentén vándoroljon. A legegyszerűbb ilyen polimer a poliacetilén, amelynek a vízre és az oxigénre való nagy érzékenysége miatt azonban a gyakorlati jelentősége korlátozott.

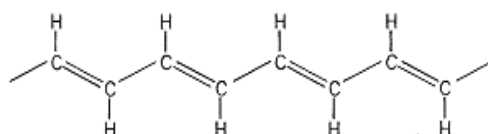
A vezető polimerek a vezetési mechanizmusuk szerint csoportosíthatók: elektron-lyuk vezető polimerek, ionvezető polimerek, illetve redoxi polimerek. Továbbiakban csak az első csoportot részletezzük. (7. ábra).



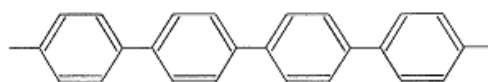
Polianilin



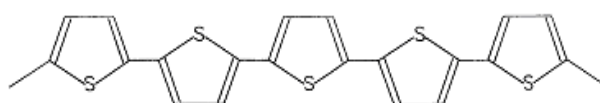
Polipirrol



Poliacetilén



Polifenilén



Politiofén

7. ábra Vezető polimerek fajtái [16].

Az elektronvezető polimerek vezetésének a háttere, hogy a konjugált kettős kötések tartalmazó polimerlánc mentén oxidáció hatására pozitív töltéshordozók (lyukak) alakulnak ki. Ezek a töltéshordozók a konjugált lánc mentén szabadon vándorolhatnak. Mivel a polimerizáció során nem alakul ki folytonos konjugáció az egész polimeren, a töltésvándorlás megakad a hibahelyeken. Ezért az elektronok a hibahelyeknél átugrással mozoghatnak az egyes egységek között. Hogy hány monomeregységen tud akadálytalanul áthaladni az elektron, mielőtt eléri a hibahelyet, azt az effektív lánchosszal jellemezzük – ez a szám általában 4 és 6 között mozog.

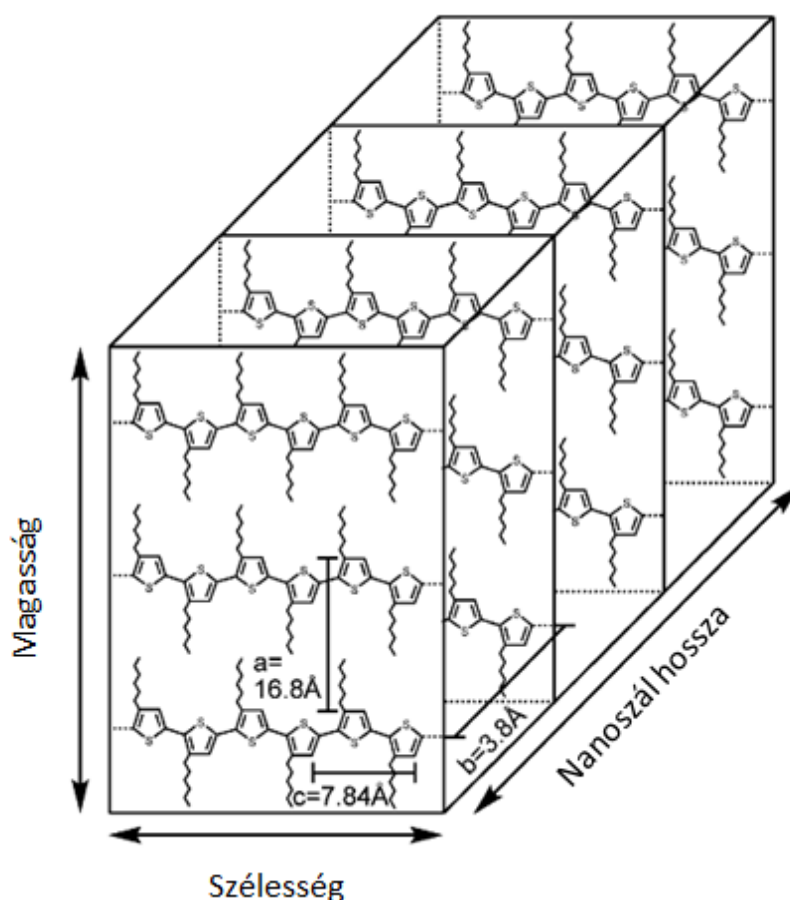
A vezetést azonban nemcsak a molekuláris szerkezet befolyásolja, hanem a polimerláncok közti távolság is. Mivel az elektron nemcsak egy dimenzióban tud elmozdulni, ezért minél távolabb vannak az egyes láncok, annál kisebb a valószínűsége, hogy az ugrás bekövetkezik [17,18].

Az egyik leginkább használt vezető polimer típus a politiofének családja, amelyek kéntartalmú, öttagú, heterociklusos aromás vegyületek. Ezeknek a vegyületeknek nagyon jó a hőstabilitásuk, környezeti hatásokkal szembeni ellenállóságuk, feldolgozhatóságuk, illetve nagy elektromos vezetésre tesznek szert, amikor oxidáljuk őket. A politioféneket eddig főként tranzisztorok [19], LED-ek [20], elektromos vezetők [20], környezeti szenzorok [20,21] anyagaiként használták fel.

A politioféneket, mint az összes többi polimert, elő lehet állítani mind elektrokémiai, mind kémiai oxidáció segítségével. Az elektrokémiai polimerizáció előnye, hogy a keletkező polimerreteg szerkezete, morfológiája, illetve vastagsága jól szabályozható [22].

Ha nagyobb mennyiségű anyagra van szükségünk, akkor kémiai polimerizációt használunk. Számos módszer ismert szabályos, fej-láb kapcsolódással rendelkező (régiókontrollált) politiofének előállítására. Ilyen pl. a McCullogh-, a Rieke- és a GRIM-módszerek, illetve előállítanak régiókontrollált politioféneket a monomer FeCl_3 -os oxidációjával is. A Rieke-módszer előnye, hogy a polimeren lévő különböző funkciós csoportokat nem befolyásolja, amíg a McCullogh- és a GRIM-eljárás esetén csak azok a funkciós csoportok maradnak meg változatlanul, amelyek a szerves-lítium és szerves-magnézium reagensekkel nem reagálnak el [23].

A szabályos, fej-láb kapcsolódással rendelkező politioféneknek molekuláris szinten nagy az önrendeződésre való hajlama. Ez azért jó, mert a polimer láncok nagyon közel helyezkedhetnek el egymáshoz, és így az elektron átugrása nagy valószínűséggel történhet meg. Az, hogy milyen mértékű önrendeződés jön létre, nagyban függ az oldószertől és a molekulatömegtől. A poli(alkil-tiofének) (PAT), esetén az oldószer önrendező hatásának kiaknázására az egyik legismertebb eljárás a Whisker-módszer [24]. Ennek során anizol és kloroform elegyét használják polimer szálak kialakítására. Az oldószerelegyben a kloroform jól oldja PAT-t, így a polimer nem kívánt aggregációja megakadályozható. Az anizol jelenléte felelős a polimer szálak kialakulásáért. A kialakuló polimer szerkezete nem amorf lesz, hanem réteges, rendezett struktúra alakul ki a polimer láncok közötti kölcsönhatások következtében. Az egyes lánc távolságok az alkil-csoportok tagszámától, az egyes rétegek közötti távolság pedig a tioféngyűrűk delokalizált elektronjai között kialakuló kölcsönhatás eredményétől függ. (8. ábra) [24]

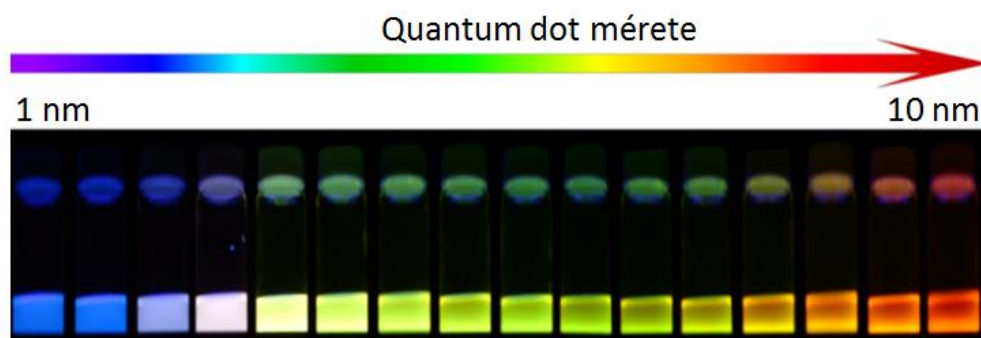


8. ábra Poli(3-hexiltiofén)szerkezetének sematikus ábrája [25].

2.3.2 Szervetlen félvezető nanorészecskék

A hibrid napelemek másik alkotórésze valamilyen szervetlen félvezető nanorészecske, pl. fémkalkogenid. Ezen anyagok jól kiegészítik a vezető polimerek jó lyukvezetési képességét azáltal, hogy ők maguk jó elektronvezetők. Ezen anyagoknak jobb a környezeti hatásokkal szembeni stabilitásuk, ezáltal a kompozit várható élettartalma hosszabb lehet, mint az egyes alkotórészeknek külön-külön. Jó példa erre, hogy vezető polimerekhez adva ezen anyagokat, a szerves napelemek legnagyobb hátrányát, a fotoindukált degradációt is képesek megakadályozni, amely során fény hatására a polimer vezetése romlik, esetlegesen meg is szűnik.

További előnye ezen nanorészecskéknek, hogy az elnyelési tartományukon nagy abszorpciós koeficienciával, és méretfüggő tiltott sáv szélességgel rendelkeznek. Ezáltal a méret változtatásával az elnyelt fény hullámhosszát is tudjuk szabályozni, így a napsugárzás egész tartományát lefedhetjük az UV tartománytól az infravörös tartományig. (9. ábra)



9. ábra CdSe fluoreszcens hullámhossz változása a méret függvényében [26].

Ezen anyagokból is lehet nanostruktúrákat, akár egydimenziós nanostruktúrákat előállítani, így az elektronok szabad úthossza megnövelhető. A megfelelő szervesetlen nanorészecske kiválasztásánál figyelembe kell venni továbbá: [26, 27]

- Nanomorfológia és érintkezés minél jobb legyen az e^- akceptor/donor határfelületen
- Előállítás minél olcsóbb legyen, és alapanyagaik könnyen hozzáférhetőek legyenek.

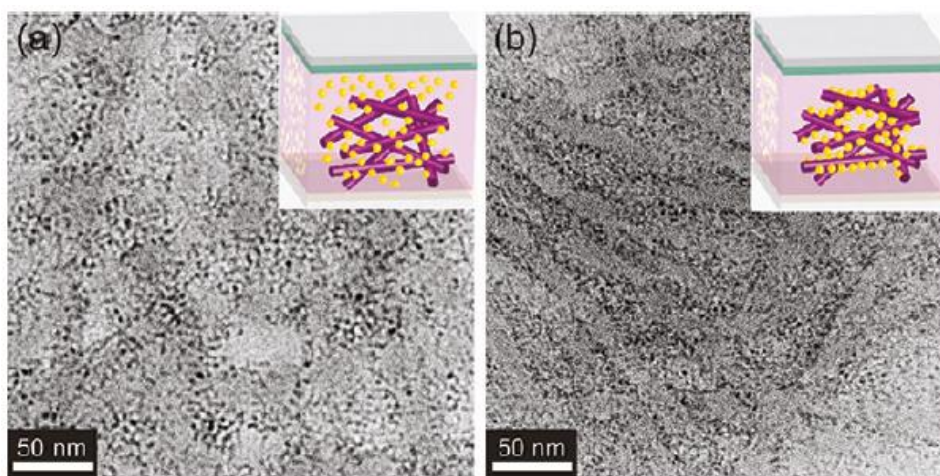
2.4 Hibrid napelemek előállítása

A hibrid napelemek előállításának legáltalánosabban használt módja, hogy az egyes komponenseket külön-külön hozzuk létre, majd ezeket összekeverjük. Ennél az eljárásnál arra kell figyelni, hogy a nanorészecskéket homogénen kell eloszlatni a polimer mátrixában annak érdekében, hogy a töltés szeparáció és a vezetési tulajdonságok minél jobbak legyenek. Ezt a homogén eloszlást nehéz elérni, mivel a szervesetlen nanorészecskék általában hidrofíli tulajdonságokkal, míg a szerves félvezetők hidrofób tulajdonságokkal rendelkeznek: így összekeverésük gondot jelenthet. Továbbá általában kell valamilyen segédanyag, ami stabilizálja a nanorészecskéket, ezáltal megelőzi azok aggregációját. Hátránya az ilyen előállítási módszereknek, hogy a polimer/nanorészecske határfelület között így csak gyenge kölcsönhatások jönnek létre, és ez befolyásolhatja hatékonyságukat. További hátrány, hogy ezzel az eljárással nem lehet a keletkező hibrid szerkezetét megfelelően kontrollálni.

Erre lehet példát találni a szakirodalomban is, pl. nanoszálaz poli(3-hexiltiofén) (P3HT)CdS-t tartalmazó kompozitját állították így elő. A P3HT nanoszálaz oldatának elkészítésekor felhasználták a polimer önrendezőző képességét 1,2-diklórbenzol (1,2-DCB) oldószerben. Kétféleképpen készítették el a kompozitot:

- az elkészített CdS-t és a polimert 1,2-DCB-ban feloldották külön-külön, és ezt követően keverték össze (beoltás nélküli oldat).
- a CdS-ot oktánban diszpergálták, és ezt keverték össze a nanoszálaz oldattal.

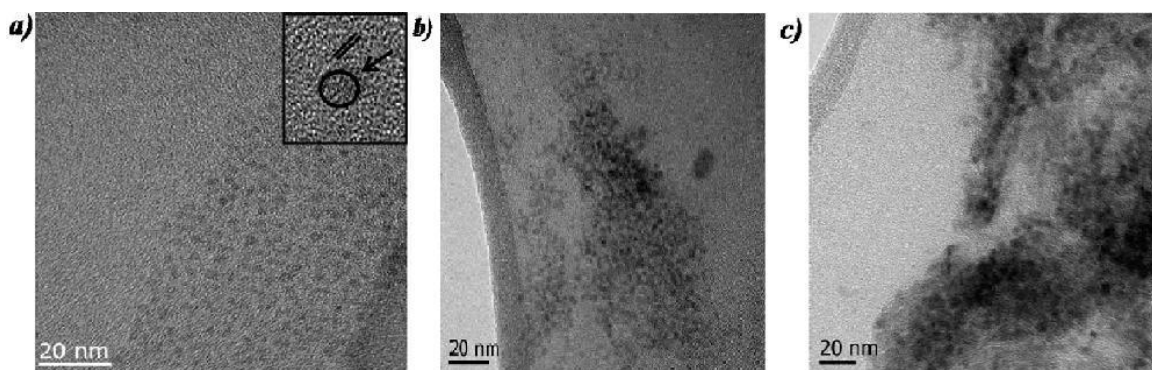
Előbbi oldatban a polimer szálak és a nanorészecskék között nem volt tapasztalható kölcsönhatás, míg utóbbi esetben a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeken jól látható a nanorészecskék orientációja a polimer szálakhoz (10. ábra).[28]



10. ábra P3HT-CdS összekeveréskor keletkező kompozit szerkezete: azonos oldószerben diszpergálva (a), különböző oldószerben (b).[27].

Az előzőekben ismertetett módszer hátrányait ki tudjuk küszöbölni, amennyiben az egyik félvezetőt (pl. a polimert) in situ módon, a másik félvezető felszínén hozzuk létre. Így nem kell segédanyagokat alkalmaznunk ahhoz, hogy a p/n átmenet minél nagyobb határfelületen valósuljon meg. További előnye ezen eljárásoknak, hogy a körülmények befolyásolásával közvetlenül tudjuk változtatni a szerves/szervetlen határfelület tulajdonságait. In situ előállításra szintén lehet találni példát a szakirodalomban, azonban ezen eljárások során legtöbb esetben a szervetlen félvezető (általában oxid) felszínére választják le a polimert.[29,30]

Az irodalomban a szervetlen félvezető részecskék in situ létrehozására lehetőség, hogy a Cd és a S prekursoraként kadmium-dodekánetiltilátot ($\text{Cd}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$) használták, melynek termolízisével CdS nanorészecskék állíthatóak elő. Ehhez keverték a P3HT-t a majd különböző hőmérsékletű hőkezelésnek tették ki (240, 265, 300 °C) a mintákat. Azt tapasztalták, hogy hőkezelés hatására a CdS létrejött a polimeren, és a hőmérséklet emelkedésével a nanorészecskék mennyisége, illetve mérete is növekedett (11.ábra).[31]

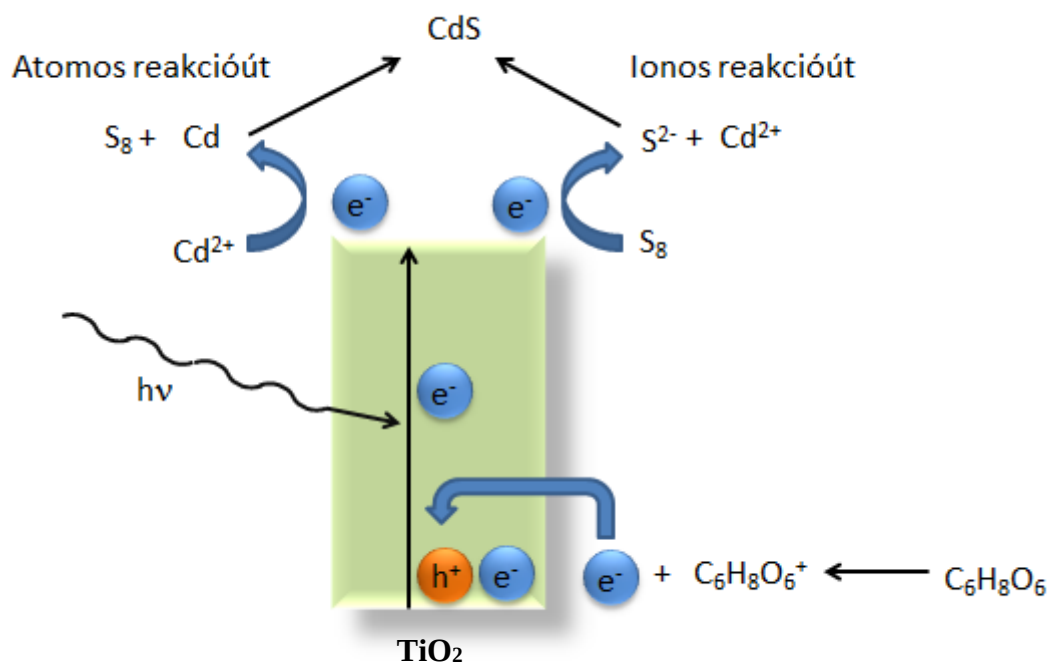


11. ábra CdS a polimeren (P3HT) különböző hőkezeléseket követően a) 240°C b) 265°C c) 300°C[31].

További lehetséges in situ előállítási mód a kompozit létrehozására, hogy nagy hőmérsékletet alkalmaznak a szintézis során. Erre egy példa amikor CdSe-et borítottak be P3HT-el. A Cd-ot tartalmazó prekursorzt feloldották egy oldószerkelegben. Ehhez az elegyhez polimert adtak hozzá, majd kevertetés közben felmelegítették a rendszert. A kevertetés során oldószerben diszpergált Se-t adtak hozzá. A reakció lejátszódásáig egy adott hőmérsékleten tartották az elegyet, majd lehűtötték. Az oldattól való elválasztást követően kapták a kész kompozitot. [32]

Egy másik lehetséges megoldás, hogy a kompozitot egy kevert eljárás során hozzuk létre. Ezen eljárásnál CdS - poli(3,4-dioktiloxitiofén) módosított elektródot készítettek. Ehhez először magát a polimert hozták létre egy elektródon, majd erre $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ oldatából fém Cd-ot választották le. A leválasztott Cd-t oxidálták $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -dá, majd Na_2S vizes oldatába többször mártották, aminek hatására CdS-dá alakult át a $\text{Cd}(\text{OH})_2$. [33]

A szakirodalomban található példa arra, hogy TiO_2 felületére választottak le CdS-t fotokatalitikus úton. Cd^{2+} -sót és elemi kenet diszpergáltak etanolban. TiO_2 -ot hozzáadták az oldathoz, majd megvilágították olyan hullámhosszúságú fénnel, amely gerjesztette a félvezetőt (UV tartomány). Ennek következtében CdS jött létre a TiO_2 felszínén. A leválasztás sematikus mechanizmusát mutatja a 12. ábra. Az UV tartományba eső hullámhosszúságú fény hatására a félvezető gerjesztődött, és fotoelektronok léptek ki a vegyértéksávból a vezetési sávba. A fotoelektronok az átmeneti fémiont vagy a S_8 molekulákat redukálják (atomos, illetve ionos reakcióút), és így lehetőség van arra, hogy a megfelelő partnerrel ezek a komponensek CdS létrejöttét eredményezzék.



12. ábra CdS fotoindukált keletkezésének sematikus ábrázolása.

Ahhoz, hogy az redukció végbemehessen, a fotoelektronok élettartalmát meg kell növelni. Ehhez könnyen oxidálódó, ún. lyukfogó anyagokat szoktak alkalmazni, ilyen lehet például Na-formiát vagy az aszorbinsav.[34]

3. Célkitűzés

Az előzőekben ismertetett módszer [34] egy lehetséges variánsaként egy szerves félvezető felszínére (pl. vezetőpolimer) fotokatalitikusan is leválaszthatjuk közvetlenül a kívánt szerves félvezetőt. Ennek a megoldásnak előnye, hogy így kihasználjuk a szerves félvezető saját fotoaktivitását, ezáltal közvetlen elektronikus kapcsolat lesz a két komponens között. A kapott hibrid napelemek esetén a szerves/szervesetlen határfelület tulajdonságai változtathatóak a körülmények befolyásolásával, ezáltal a félvezető mennyisége és mérete is szabályozható.

Munkánk során célul tűztük ki egy nanoszálaz vezető polimer (P3HT) CdS és Sb₂S₃ nanorészecskékkel képzett kompozitjainak fotokatalitikus előállítását és széleskörű jellemzését. Az irodalomban található előállítási technikákkal ellentétben nem a szervesetlen félvezetőre kívántuk leválasztani a polimert, hanem a nanorészecskéket in situ módon, a polimer saját fotokatalitikus aktivitását kihasználva, annak felületén kívántuk létrehozni.

További fontos feladat volt az előállítás során a különböző paraméterek optimálása, hogy ezáltal minél jobb fotoelektromos sajátsággal rendelkező kompozitot hozzunk létre. A kompozitok jellemzésére különböző mérési módszereket kívánunk használni, mint például az UV-látható spektroszkópia, fotoelektrokémiai módszerek (pl. lineáris voltammetriával kombinálva), illetve az energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDX).

4. Kísérleti módszerek

4.1 Felhasznált vegyszerek

3-hexil-tiofén monomer	$C_{10}H_{21}S$ $M_r = 173$ (99% Sigma-Aldrich)
Kloroform	$CHCl_3$ (99%) $M_r = 119,38$ (99% Reanal)
Tetrahidrofurán	C_4H_8O (99%), $M_r = 72,11$ (Molar)
Anizol	C_7H_8O (99%), $M_r = 108,14$ (99% Sigma-Aldrich)
Acetonitril	C_2H_3N $M_r = 41,05$ (99,9% Carlo-Erba)
Lítium-perklorát trihidrát	$LiClO_4 \times 3H_2O$ $M_r = 160,44$ (Sigma-Aldrich)
Abszolút Etanol	C_2H_6O $M_r = 46,07$ (VWR Chemicals)
L-Aszkorbinsav	$C_6H_8O_6$ $M_r = 176,12$ (Reanal)
Kadmium-nitrát tetrahidrát	$Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$ $M_r = 308,47$ (Reanal)
Antimon-klorid	$SbCl_3$ $M_r = 228,11$ (Reanal)

4.2 UV-látható spektroszkópia

Az UV-látható spektroszkópia során a különböző hullámhosszúságú fénnel besugározzuk a vizsgálandó anyagot, ami jellemző hullámhosszúságú fényt képes elnyelni. Ezzel a vizsgálandó anyag elektronrendszerét tudjuk gerjeszteni, aminek következménye, hogy különböző elnyelési sávok jelennek meg az UV-Vis spektrumban. Az ultraibolya-látható spektroszkópiai vizsgálatokat HPUV 8452 UV-Vis diódasoros spektrofotométer segítségével végeztem szobahőmérsékleten, 330-820 nm tartományban vékonyrétegeken. A spektrumok felvételéhez minden esetben üveg/indium-ónoxid (ITO) üveget használtunk háttérként.

4.3 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A TEM olyan mikroszkóp, amely egy elektronsugár-nyalábot használ a megfigyelendő tárgy kétdimenziós leképezéséhez. Ez a berendezés a mintán áthaladt sugárnyalábot detektálja. A mintát egy nagyon vékony lemezre feszített rostély, úgy nevezett gridre kell felvinni.

A TEM felvételeket egy Philips CM 10 típusú berendezéssel készítettük. Mintáinkat az Electron Microscopy Sciences cég által gyártót CF200-Cu típusú rézre feszített szénhártyás

griden mértük, mert az oldószerelegyünk nagyon erőlyesen reagált volna más típusú gridekkel.

4.4 Energiadiszerzív röntgenspektrometria (EDX)

Amennyiben kellően nagy energiájú elektronnyalábot állítunk elő, akkor az a minta anyagában röntgensugárzást fog gerjeszteni. Amennyiben a rendelkezünk egy olyan detektorral, amely a röntgensugár energiájának mérésére alkalmas, úgy a mintánkon elemanalízist is végezhetünk, azaz megállapíthatjuk a minta anyagát felépítő atomok kémiai minőségét.

Vizsgálataink során a karakterisztikus röntgensugárzás fontos számunkra, mivel ez hordoz analitikai információt. Az EDX méréseket a SZTE TTIK Elektronmikroszkóp Laboratóriumában, egy Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal vettük fel, 15 kV gyorsító feszültséggel.

4.5 Fotoelektrokémiai eljárások

4.5.1 Lineáris voltammetria alkalmazásával

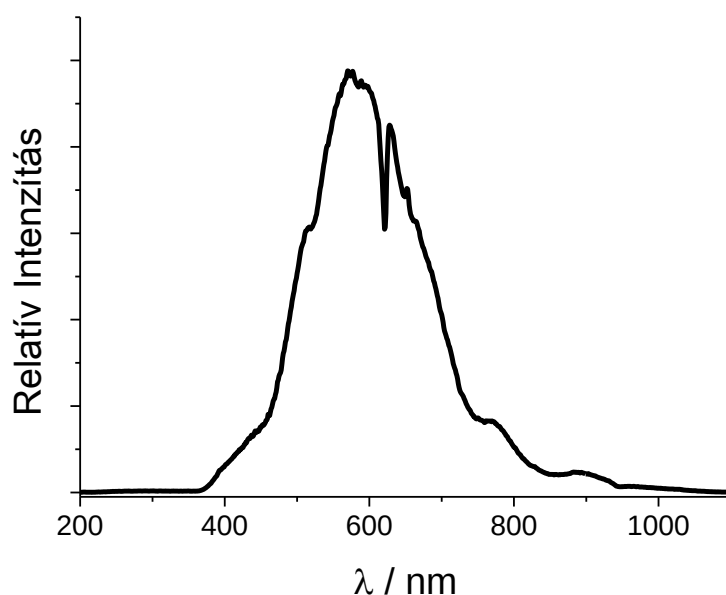
A lineáris voltammetria lényege az, hogy két feszültségérték között időben lineárisan változtatjuk a munkaelektrod potenciálját, és mérjük az áthaladó áram erősségét, így vizsgálva az adott potenciál-ablakban lejátszódó elektrokémiai folyamatokat.

A potenciál kezdeti értékét úgy állítjuk be, hogy ott még elektrokémiai reakció ne játszódjon le, majd ezt követően állandó sebességgel változtatjuk a másik határértékig, miközben regisztráljuk az áramot. Amennyiben a mért áram pozitív előjelű (anódos áram), azt valamely, az elektródon (pl. vezető polimer) rögzített vagy az oldatban lévő komponens oxidációjához rendelhetjük, míg negatív áramok (katódos áram) esetén elektrokémiai redukció lejátszódásával kell számolnunk. A lineáris voltammogramon megfigyelhető csúcsok, illetve a mért áramerősség értékekkel fontos információkat szerezhetünk az adott rendszer redoxi tulajdonságairól. (14. ábra)

Amennyiben méréseinket mind az elektródot megvilágítva, mind a sötétben elvégezzük, akkor lehetőség van arra is, hogy a vizsgálandó minta fotoelektrokémiai viselkedését is megfigyeljük. A mintát először fénytől elzárva, majd megvilágítás mellett ugyanazon a potenciál tartományon vizsgálva fotoelektrokémiaailag aktív elektródok esetén a

két görbe lefutása különbözni fog. A mért áramok különbsége megadja a megvilágítás hatására keletkező áram (fotoáram) nagyságát.

Méréseinket egy Metrohm AUTOLAB PGSTAT10-es potenciosztát/galvanosztát segítségével végeztük szobahőmérsékleten ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) ITO üvegen. A P3HT/CdS (foto)elektrokémiai viselkedését vizes közegben, $0,5 \text{ mol/dm}^3$ Na_2S kénnel telített oldatában (poliszulfid oldatban), $(-0,9) - (+0,3) \text{ V}$ potenciáltartományon vizsgáltuk. Méréseinkhez referencia elektródként egy Ag/AgCl/3M NaCl elektródot használtunk amelynek, a standard hidrogén elektródehoz képest $+200 \text{ mV}$ a potenciálja. Fényforrásként egy Fiber Lite A3000-es 150W teljesítményű lámpát használtunk. (13. ábra)



13. ábra Fiber Lite A3000 lámpa emissziós spektruma 200-1100 nm hullámhossz tartományon.

4.5.2 Kronoamperometria alkalmazásával

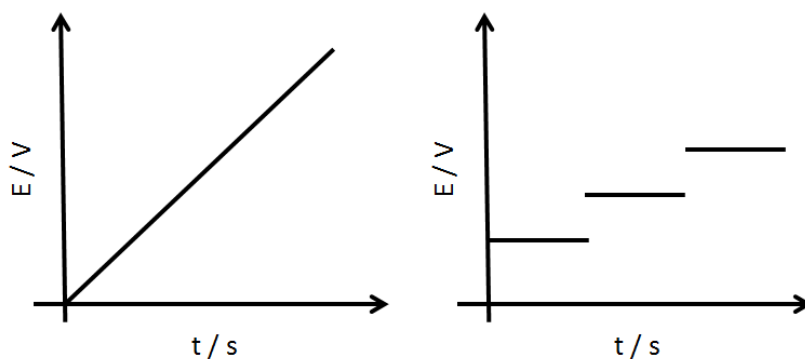
A fotoelektrokémiai viselkedés jellemzésére egy másik lehetséges módszer a megvilágítással kombinált kronoamperometria alkalmazása lehet, mivel itt állandó (stacionárius) körülmények között tudjuk vizsgálni az adott rendszert. Ennek lényege, hogy a vizsgálandó mintát egy adott ideig állandó potenciálra polarizáljuk, és mérjük az ekkor áthaladó áram nagyságát. (14. ábra)

A mérés során először észlelhetjük az elektrokémiai kettősréteg áttöltéséhez rendelhető kapacitív áram, melynek nagysága az idő előrehaladtával közel nullára változik, ezért megfelelő idejű várakozás után elhanyagolható kapacitív áram mellett mérhetünk. Az elektródot – a lineáris voltammetriánál leírtakhoz hasonlóan – mind sötétben, mind

megvilágítás mellett vizsgálva a mért áramok különbsége adja meg a fotoáram nagyságát. Az elektród adott potenciálra való polarizálása után a fény ki-bekapcsolásával közvetlenül mérhető a fotoáram nagysága, és vizsgálható annak stabilitása, reprodukálhatósága.

Méréseinket egy Metrohm AUTOLAB PGSTAT10-es potenciosztát/galvanosztát segítségével végeztük szobahőmérsékleten, acetonitril oldószerben, $0,1 \text{ mol/dm}^3$ lítium-perklorát vezetőso használatával. Az előzetesen ITO üvegre elkészített P3HT/CdS mintákat $-0,6 \text{ V}$; $+0,1 \text{ V}$ és $+0,4 \text{ V}$ potenciálokon vizsgáltuk, úgy, hogy adott potenciál értéken 150 másodpercen keresztül 30 másodperc hosszú megvilágítás nélküli és megvilágítási szakaszokat váltogatva mértük az áthaladó áram értékét.

Referencia elektródként AgCl-dal bevont Ag szál kvázi-referenciaelektrodot alkalmaztunk. Mivel nemvizes közegben nem használható a standard hidrogén elektród mint referencia pont, ezért szerves oldószerek esetén referenciaként a ferrocénben található a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ átalakulást használják. A ferrocén redoxi pontenciálja $+210 \text{ mV}$ -tal pozitívabb az alkalmazott AgCl bevonatú ezüstsál kvázi-referenciaelektroddhoz képest. Fényforrásként egy Fiber Lite A3000-es 150 W teljesítményű lámpát használtunk.



14. ábra Lineáris voltametria (balról) és a kronoamperometria (jobbról) működési elvének sematikus ábrája.

5. Kísérleti eredmények bemutatása

5.1 Poli(3-hexiltiofén) szintézise és nanoszálás oldatának előállítása

A kísérleti részben leírtak alapján a polimert kémiai oxidációval állítottuk elő, vízmentes FeCl_3 oxidálószer alkalmazva. A reakcióelegy oldószereként kloroformot alkalmaztunk. Az oldószer 50 ppm-nél nagyobb víztartalommal nem rendelkezhet. A víztartalom ellenőrzésére egy Karl-Fischer elven működő Metrohm 684 KF típusú coulombmetriás titráló berendezést használtunk.

A végső reakcióelegyben a monomerre nézve a koncentráció 0,1 M, a FeCl_3 -ra nézve 0,25 M volt. A monomert és az oxidálószer külön-külön oldottuk fel az oldószerben, majd az oldatokat külön-külön lehűtöttük a megfelelő hőmérsékletre ($\sim 0^\circ\text{C}$, amit folyamatos olvadó jeges vizes hűtéssel értünk el). Erre azért volt szükség, hogy elkerüljük az esetleges mellékreakciókat, illetve a polimer minél szabályosabb szerkezetű legyen. A monomer oldatához folyamatos mágneses kevertetés közben adtuk az oxidálószer tartalmazó oldatot. A reakció körülbelül 24 óra alatt megy végbe teljesen. Ezt követően a FeCl_3 -ot többszöri etanollal való mosással távolítottuk el a polimerből. A polimer oxidálószer tartalmát berlini kék próbával ellenőriztük. 50 cm^3 reakció elegyből kb. 0,4 g polimert állítottunk elő (kitermelés 48,3%).

A kapott polimer 50 mg-ját 50 cm^3 tetrahydrofuranban átkristályosítottuk. Ezt követően 50 cm^3 anizol-kloroform 90%-10% elegyében 70°C -on feloldottuk, majd lehűtöttük, így kaptuk meg a nanoszálás polimer oldatot (15. ábra). Az oldószerkelet összetételét korábban kutatócsoportunkban már vizsgálták, mi az ideálisnak talált összetétel mellett dolgoztunk [35].

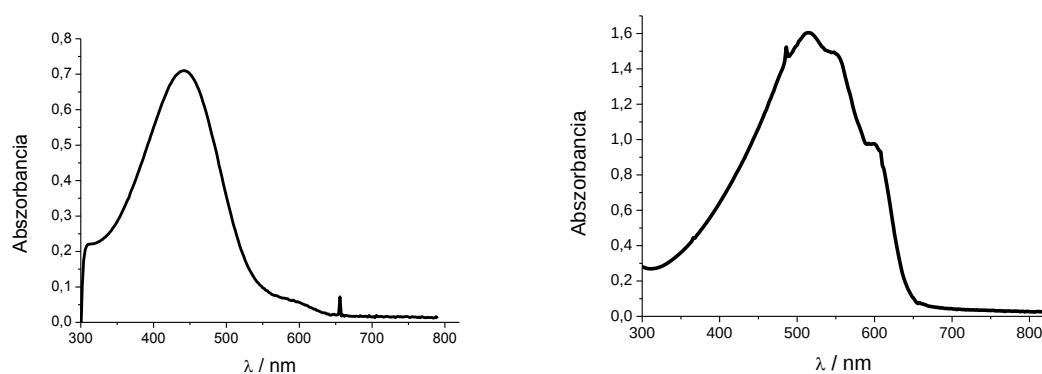


15. ábra Polimer oldat nanoszálás struktúra kialakulása előtt (balról) és után (jobbról).

5.2 Nanoszálás P3HT jellemzése

5.2.1 A P3HT UV-látható spektroszkópiás vizsgálata

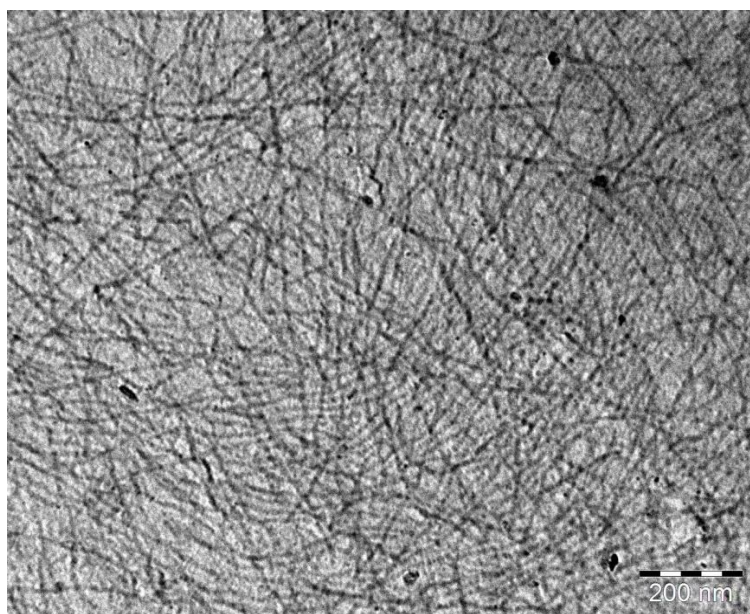
A polimer oldat 1 g/l koncentrációjú oldatát UV-látható spektroszkópiával vizsgáltuk meg a polimer nanoszál képzése előtt illetve után. (16. ábra)



16. ábra P3HT nanoszálasítás előtti (balról) és utáni (jobbról) oldatának UV-látható spektruma 300-820 nm tartományon 50-szeres hígítás mellett.

A polimer alap jele nanoszál képzés előtt 440 nm-nél, utána 514 nm-nél található, illetve 550 nm-nél illetve 594 nm-nél a polimer oldatban a nanoszálás szerkezetre jellemző vállakat is láthatjuk.[24]

5.2.2 TEM eredmények



17. ábra Nanoszálás P3HT TEM felvétele.

A nanoszálás polimer oldatából felcseppentett minta TEM képein jól látszik, hogy a vezető polimerekre általánosan jellemző amorf szerkezet helyett jól definiált szálak képződtek. Ezen szálak átlagos hosszúsága kb. 500 nm, míg az átlagos szálvastagság kb. 15 nm. A szálaknak nincs meghatározott irányultsága, véletlenszerűen helyezkednek el. (17. ábra)

5.3 P3HT/CdS kompozit előállítása

Munkám során a szakirodalomban TiO_2/CdS rendszerre leírt leválasztási technikát próbáltuk átültetni a P3HT/CdS rendszerre [34]. Ehhez először az üveglap 1 cm^2 felszínén két lépésben $35\text{-}35\text{ }\mu\text{l}$ térfogatú, 1 g/l koncentrációjú polimer oldatból polimerréteget alakítottunk ki. A következő lépésben a szakirodalomban talált koncentrációviszonyoknak megfelelően a leválasztás alapjául szolgáló etanol oldatba $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ -et, illetve elemi kenet diszpergáltunk olyan koncentrációban, hogy a keletkező félvezető részecskéhez az egyes komponensek sztöchiometrikus arányban legyenek. ($\text{C}_{\text{Cd}^{2+}} = 1,38 \times 10^{-3}\text{ M}$, $\text{C}_{\text{S8}} = 1,72 \times 10^{-4}\text{ M}$). Az oldatot homogenizálás érdekében 20 perc ultrahangos kezelésnek vetettük alá. Az etanolos elegyet egy nyitott cellába öntöttük, a polimer réteget belehelyeztük ebbe az oldatba, majd látható fénnel különböző időtartamokon keresztül megvilágítottuk. A kompozit kialakulását spektrofotométer segítségével követtük nyomon. Oxigén jelenlétében a megvilágítások időtartamától függetlenül a vizsgálatok azt mutatták, hogy nem sikerült a kívánt félvezető részecskék leválasztása a polimer felszínén. Ennek oka, hogy amennyiben oxigén jelenlétében hajtjuk végre a leválasztást, akkor az oxigén redukciója ment végbe, és nem a kívánt komponens redukálódott.

Ezt követően méréseinket oxigénmentes körülmények között ismételtük meg. Ehhez egy zárt cellát használtunk fel, amelyben úgy értük el az oxigénmentes körülményt, hogy megvilágítás időtartama előtt 20 percig N_2 gázt vezettünk be. Továbbá annak érdekében, hogy minél nagyobb eséllyel CdS képződjön, a koncentrációkat is megnöveltük. Mivel a $\text{C}_{\text{S8}} = 1,72 \times 10^{-3}\text{ M}$ volt az a koncentráció, amely telítési koncentrációnak tekinthető, ehhez igazítottuk a Cd^{2+} koncentrációját. Oxigénmentes körülmények között 2 óra megvilágítás után a kompozit réteg UV-látható spektrumán kismértékű változás volt tapasztalható, amelynek okaként CdS leválása valószínűsíthető.

Annak érdekében, hogy a megfelelő anyagok képesek legyenek redukálódni, a keletkező elektron-lyuk párok élettartalmát meg kell növelni. Ehhez különböző lyukfogók alkalmazása az egyik lehetséges út, mint pl. Na-formiát vagy aszkorbinsav [36]. Így az előző

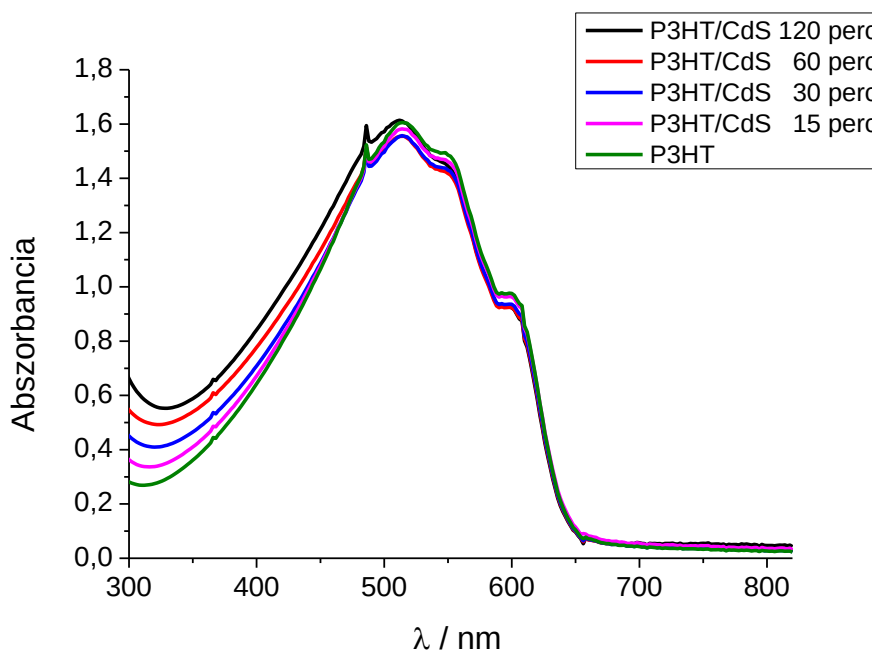
oxigénmentes kísérleti körülményeket úgy változtattuk meg, hogy az etanolos oldathoz 0,1 M koncentrációban lyukfogót (elektronodonort) adtunk. Mivel a Na-formiát nem oldódott etanolban, ezért lyukfogóként végül aszkorbinsavat alkalmaztunk.

Az előzőekben leírt kísérleti paraméterek mellett, megvilágítás hatására az oldat színe színtelenből halvány sárgára változott, aminek valószínűsíthető oka az, hogy a keletkező nanorészecskék egy része aggregáció következtében kiüledett az oldatból. A kompozit kialakulását, a CdS leválását UV-látható spektroszkópia segítségével követtük nyomon.

5.3.1 A P3HT/CdS kompozit kialakulásának követése UV-látható spektroszkópia segítségével

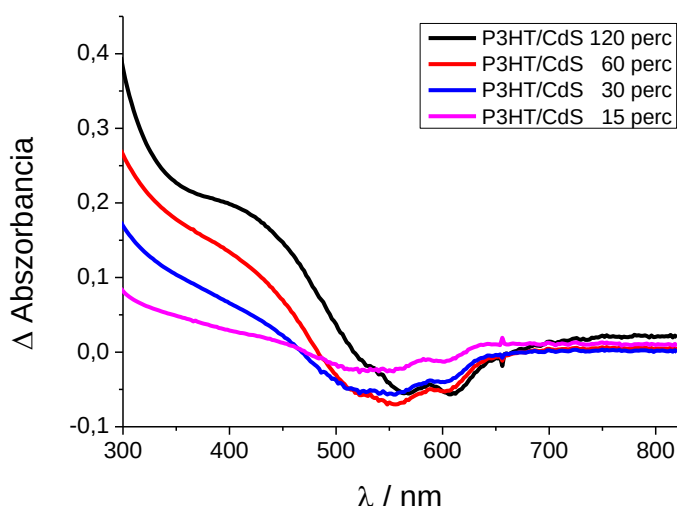
A kompozit kiépülésének UV-látható spektroszkópiás nyomon követése során úgy jártunk el, hogy a polimer réteg UV-látható spektrumát rögzítettük, majd oxigénmentesítés követően és 15 perc megvilágítás után újabb mérést végeztünk. Újabb oxigénmentesítést követően újból megvilágítottuk, és a spektrumát ismét rögzítettük. Így a spektrumokat 15, 30, 60, 120 perc megvilágítási idő után rögzítettük.

P3HT-CdS kompozitjának kiépülését a 18. ábra mutatja be:



18. ábra P3HT/CdS leválasztásának spektrum sorozata.

A spektrumsorozaton jól látható, hogy a 300-550 nm közötti tartományon abszorbancia növekedés tapasztalható, miközben 550 nm felett jelentős változás nem látható. Annak érdekében, hogy minél jobban láthatóak legyenek a kiépülés során bekövetkezett változások, az kompozit jeléből kivontuk az eredeti polimer spektrumát.

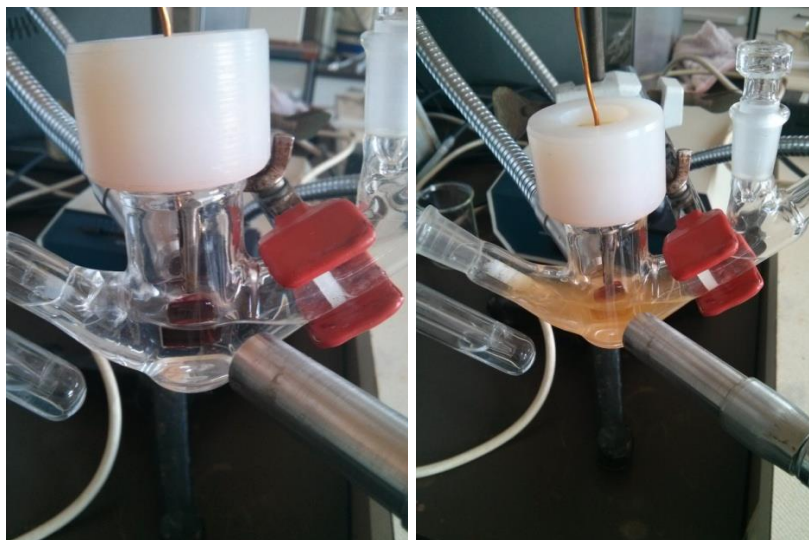


19. ábra P3HT/ CdS kiépülése során rögzített különbség spektrumok.

A különbségi spektrumokon látható (19. ábra), hogy egyre karakteresebbé válik abszorpciós csúcs a 440 nm környékén, amely egyezést mutat az irodalomban található CdS kiépülése során rögzített elnyelési spektrum sorozattal [34]. A széles elnyelés arra enged következtetni, hogy nem monodiszperz nanorészecskék vannak jelen a kompozitban. Továbbá az is jól látszik, hogy az 500-650 nm tartományon kismértékű abszorbancia csökkenés következett be, ennek oka valószínűsíthetően az, hogy a szintézis során a polimer réteg kismértékű degradációt szenvedett el.

5.4 P3HT/Sb₂S₃ kompozit előállítás

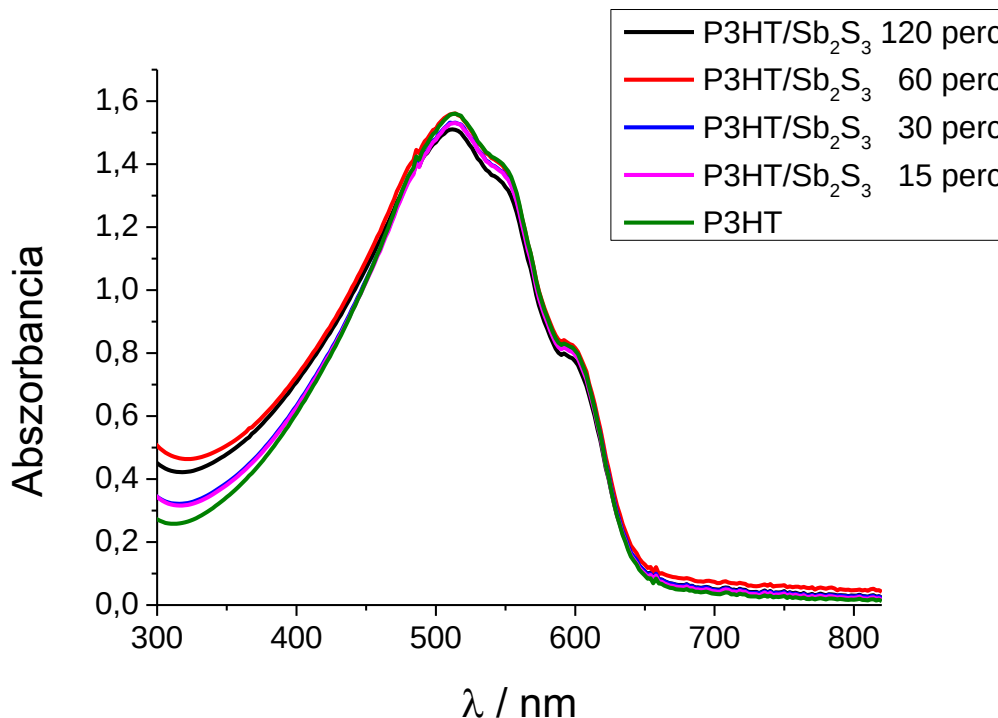
Ennél a kompozitnál a CdS fotokatalitikus leválasztása során nyert információk alapján, itt is oxigénmentes környezetben hajtottuk végre a leválasztást. Az antimon forrása SbCl₃ volt. Mivel ezen anyagnak nagy hajlama van arra, hogy hidrolizáljon, ezért a víz jelenlétének kizárásával hajtottuk végre a kompozit készítését. A koncentrációviszonyok igazodtak a sztöchiometrikus koncentrációkhoz ($c_{\text{Sb}^{3+}} = 9,10 \times 10^{-4} \text{ M}$, $c_{\text{S}_8} = 1,72 \times 10^{-4} \text{ M}$). A megvilágítás alatt az oldat színtelenből narancssárga színű lett, amelynek valószínűsíthető oka itt is az, mint a CdS minta esetén, hogy a keletkező nanorészecskék egy része az szuszpenzióba kerül. A kolloid részecskék egy része az aggregáció következtében kiülepedett az oldatból. A színváltozás sokkal intenzívebb, mint a CdS esetén, amely arra enged következtetni, hogy sokkal nagyobb mértékű a nanorészecskék oldatba kerülése, kevésbé stabilak a polimer felszínén. (20. ábra)



20. ábra P3HT-Sb₂S₃ kompozit két óra megvilágítás előtt (balról) és után (jobbról).

5.4.1 A P3HT/Sb₂S₃ kompozit kialakulásának követése UV-látható spektroszkópia segítségével

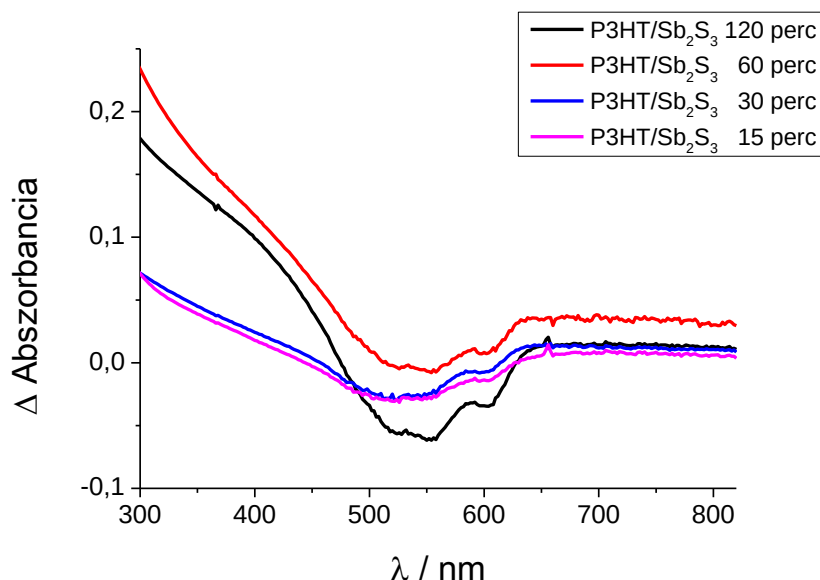
Az P3HT/CdS kompozitnál leírtakkal azonos módon készítettük el a minta spektrum sorozatát, amely a 21. ábrán látható.



21. ábra P3HT/ Sb₂S₃ leválasztásának spektrum sorozata.

Ennél a kompozitnál is jól látható, hogy 300-500 nm közötti tartományon abszorbancia növekedés következik be, amíg ennél nagyobb hullámhosszakon jelentős

változás nem tapasztalható. Ezen kompozit esetén is valószínűsíthető, hogy a szervesetlen nanorészecskék nem monodiszperz méreteloszlásban jöttek létre, amire a különbségi spektrumokból következtettünk. (22.ábra)



22. ábra P3HT/ Sb₂S₃ kiépülése során rögzített különbség spektrumok.

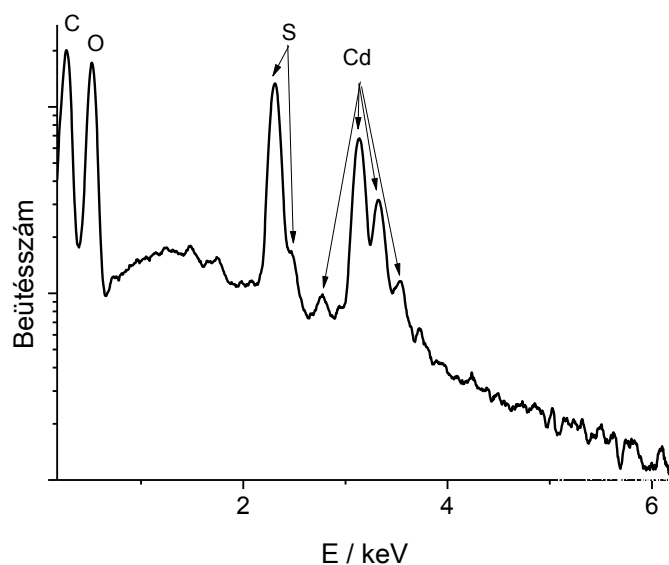
A különbségi spektrumok esetén itt is megfigyelhető, hogy az idő előrehaladtával relatív abszorbancia növekedés tapasztalható 300-500 nm tartományon, amely irodalmi adatok alapján a Sb₂S₃ keletkezését bizonyítja [37]. Két óra megvilágítást követően a nanoszálak polimer jelét lefedő 500-650 nm hullámhossz tartományon a jel csökkenése tapasztalható, amely ebben az esetben is a polimer réteg kismértékű degradációjára utalhat.

5.5 Kompozitok jellemzése

5.5.1 A kompozitok összetétele – energiadiszperzív röntgenspektrometriás vizsgálatok

Az EDX méréshez a mintákat a polimer 2,5 g/l koncentrációjú oldatából készítettük a vastagabb rétegek készítésének érdekében. Erre azért volt szükség, hogy az üveg felszínének a háttérjele minél kisebb mértékben zavarja a mérésünket. Ezen minták során 3 óra szintézis időt alkalmaztunk annak érdekében, hogy minél nagyobb mennyiségű félvezető váljon le a polimer felszínén.

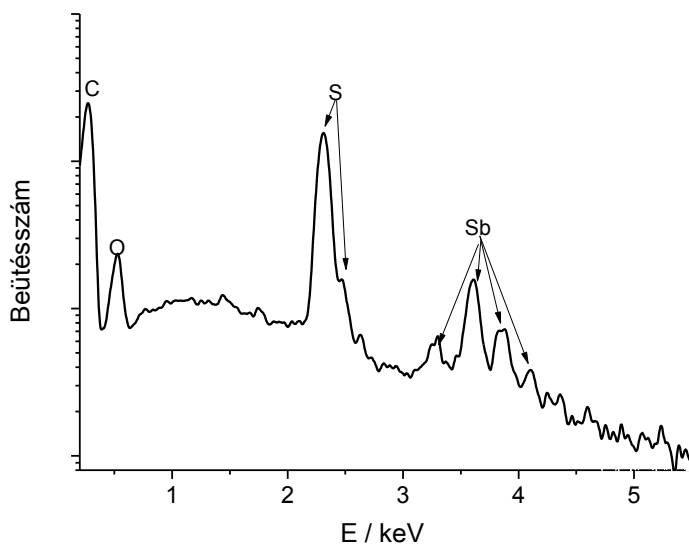
A P3HT/CdS kompozitjának EDX spektruma a 23. ábrán látható.



23. ábra P3HT/CdS EDX spektruma 15keV gyorsító feszültség mellett.

A spektrumon 2,77 keV, 3,14 keV, 3,32 keV, 3,54 keV-nál a Cd jele megjelenik. Ebből látszik, hogy a Cd jelen van a mintában, amely vélhetően a CdS jelenlétére utal.

A P3HT/Sb₂S₃ kompozitjának az EDX spektruma a 24. ábrán látható.



24. ábra P3HT /Sb₂S₃ EDX spektruma 15keV gyorsító feszültség mellett.

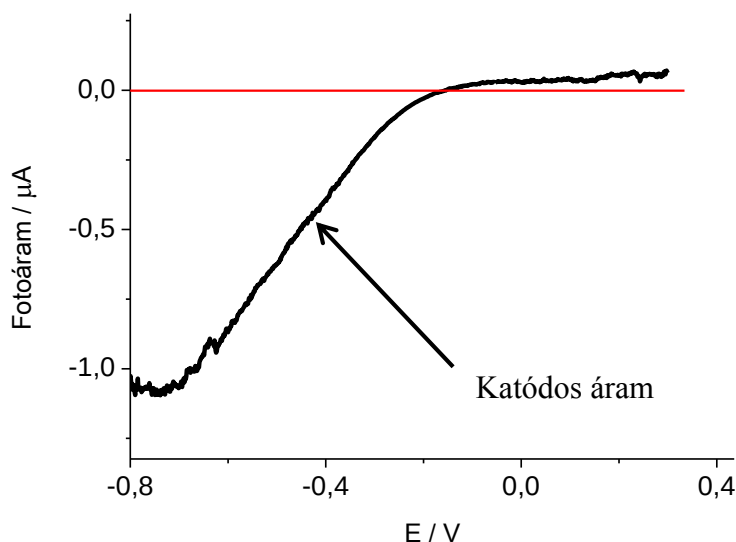
Az antimon szulfidos minta esetén a 3,29 keV 3,62 keV, 3,81 keV és 4,00 keV-nál megjelenik az Sb jele, ami itt a Sb₂S₃ jelenlétéhez köthető.

Méréseink alapján elmondható hogy a CdS-ot tartalmazó minták esetén a Cd tömeg aránya 10% fölött volt, addig az Sb₂S₃-t tartalmazó minták esetén az Sb a tömegarány néhány % volt.

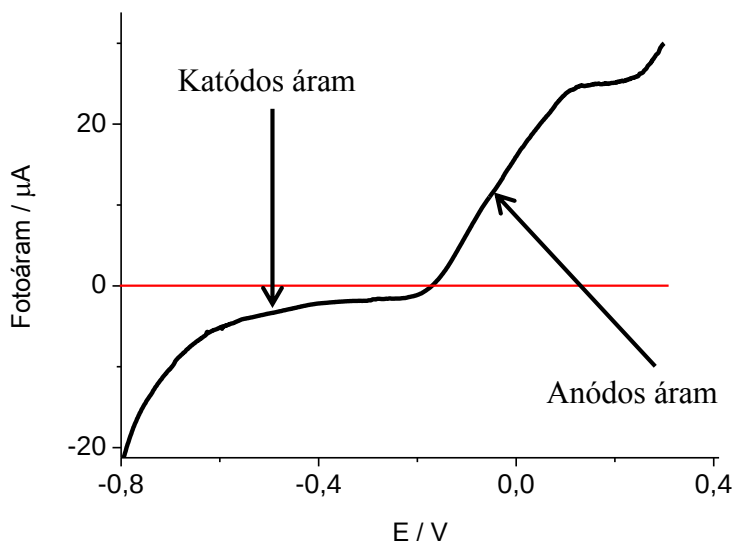
5.5.2 Fotoelektrokémiai vizsgálatok lineáris voltammetria alkalmazásával

Fotoelektrokémiai vizsgálatokhoz a kompozit alapjául szolgáló polimer réteget 1 g/l oldatból alakítottuk ki, mivel így spektrofotométer segítségével tudtuk követni a kompozit kiépülését. Méréseinkhez a kompozitot egy vezető felületre kellett létrehozni, ezért ITO bevonatú vezető üveget használtunk, mint hordozó. Méréseink során figyelembe kellett vennünk, hogy a CdS nanorészecskék fotokorróziót szenvednek, ezért olyan közeget kellett használnunk, amelyben ettől a jelenségtől meg tudjuk óvni. Ezért 0,5 M Na₂S oldat kénnel való telítésével kapott vizes poliszulfid oldatban végeztük el méréseinket.

A megjelenő fotoáramokat P3HT, illetve P3HT/CdS kompozit esetén 25-ös és 26-os ábra szemlélteti.



25. ábra P3HT-n áthaladó fotoáram (-0,8) – 0,3 V potenciál tartományon 0,5 M poliszulfid oldatában.



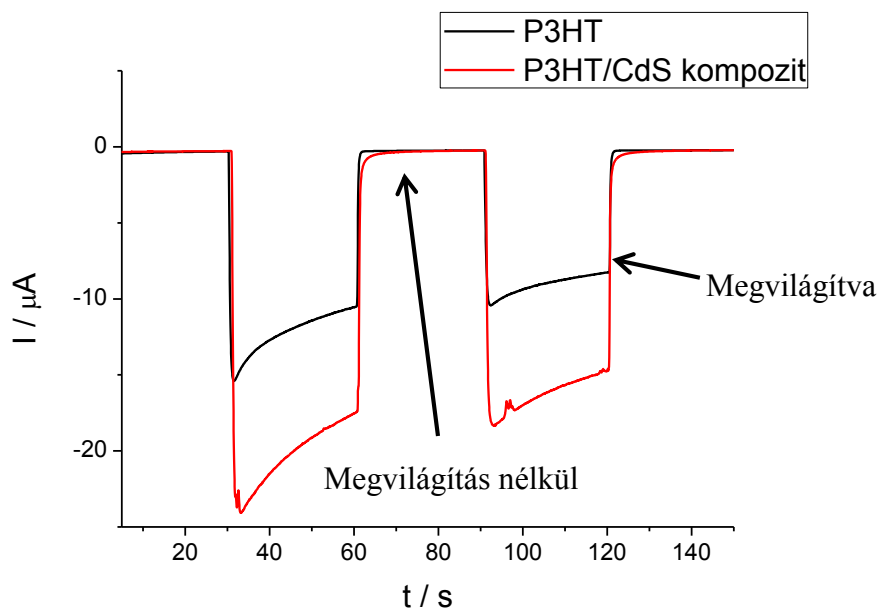
26. ábra P3HT/CdS kompoziton áthaladó fotóáram (-0,8) – 0,3 V potenciál tartományon 0,5 M poliszulfid oldatában.

Látható, hogy a P3HT esetében negatív potenciáltartományon negatív áramok (katódos áram) jelennek, meg amelynek nagysága közel nullára csökken a potenciál növelésével. Ez a megjelenő negatív áram egy p-típusú félvezetőhöz köthető, amely jelen esetben maga a polimer. A kompozit esetén szintén megfigyelhető, hogy negatív potenciál tartományon itt is katódos áram jelenik meg, viszont itt a potenciál növelésével a pozitívabb potenciál tartományon pozitív áramok (anódos áram) is megjelentek. Ez egy n-típusú félvezető jelenlétére utal, jelen esetben ez bizonyítja a CdS leválását a polimerre.

Az Sb_2S_3 minták fotoelektrokémiai jellemzése még folyamatban van, mivel ebben az esetben fokozottan jelentkezik a szervesetlen komponens leoldódása.

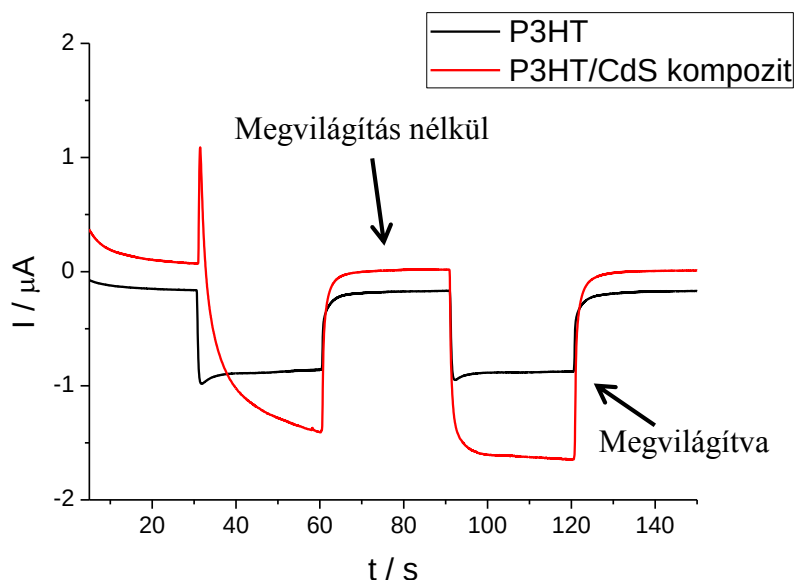
5.5.3 Fotoelektrokémia vizsgálatok kronoamperometria alkalmazásával

Mivel a kompozitok nem voltak elég stabilak az elektród felületén ahhoz, hogy kronoamperometria segítségével is tudjuk jellemezni poliszulfidos közegben, ezért egy olyan közeget kellett találni, amelyben a polimer réteg hosszú távon stabil. Előzetes kísérleteink alapján azt tapasztaltuk, hogy acetonitrilben elég stabil a polimer ezen mérés kivitelezéséhez. Mérésinket a következő ábrákon mutatjuk be.



27. ábra P3HT és CdS-al alkotott kompozit áram/idő görbéje -0,6 V potenciálon 0,1 M LiClO₄ vezetőső acetonitriles oldatában.

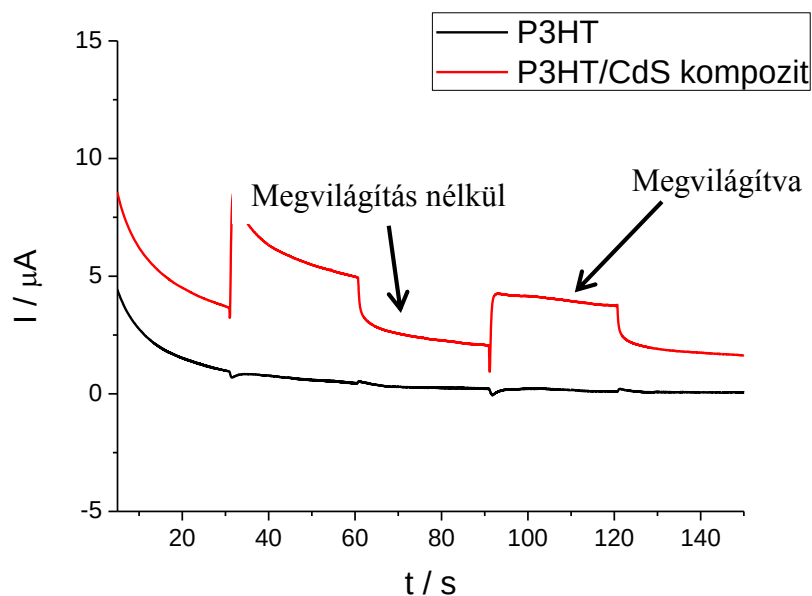
Látható, hogy ezen a potenciálon a megvilágítás hatására negatív áramok (katódos áram) keletkeznek mind a P3HT-ben, mind a kompozitban (27. ábra). Ez arra utal, hogy ezen a potenciálértéken a polimer p-típusú tulajdonsága dominál. Továbbá látható, hogy a keletkező fotoáram nagysága is megnövekszik, amely arra utal, hogy jobb vezetési tulajdonságokkal bír a kompozit, mint a tiszta polimer.



28. ábra P3HT és CdS-al alkotott kompozit áram/idő görbéje 0,1 V potenciálon 0,1 M LiClO₄ vezetőső acetonitriles oldatában.

E = 0,1V potenciálon (28. ábra) fény hatására a kompozit esetén pozitív áram (anódos áram) mérhető, amely az idő előrehaladtával negatív áramba fordul át. Ez a jelenség nem

figyelhető meg a polimernél. Ebből arra lehet következtetni, hogy ezen a potenciálon a p és az n típusú tulajdonságok versenyben vannak, de még továbbra is a polimer tulajdonságai a meghatározóak.



29. ábra P3HT és CdS-al alkotott kompozit áram/idő görbéje 0,4 V potenciálon 0,1 M LiClO₄ vezetőső acetonitriles oldatában.

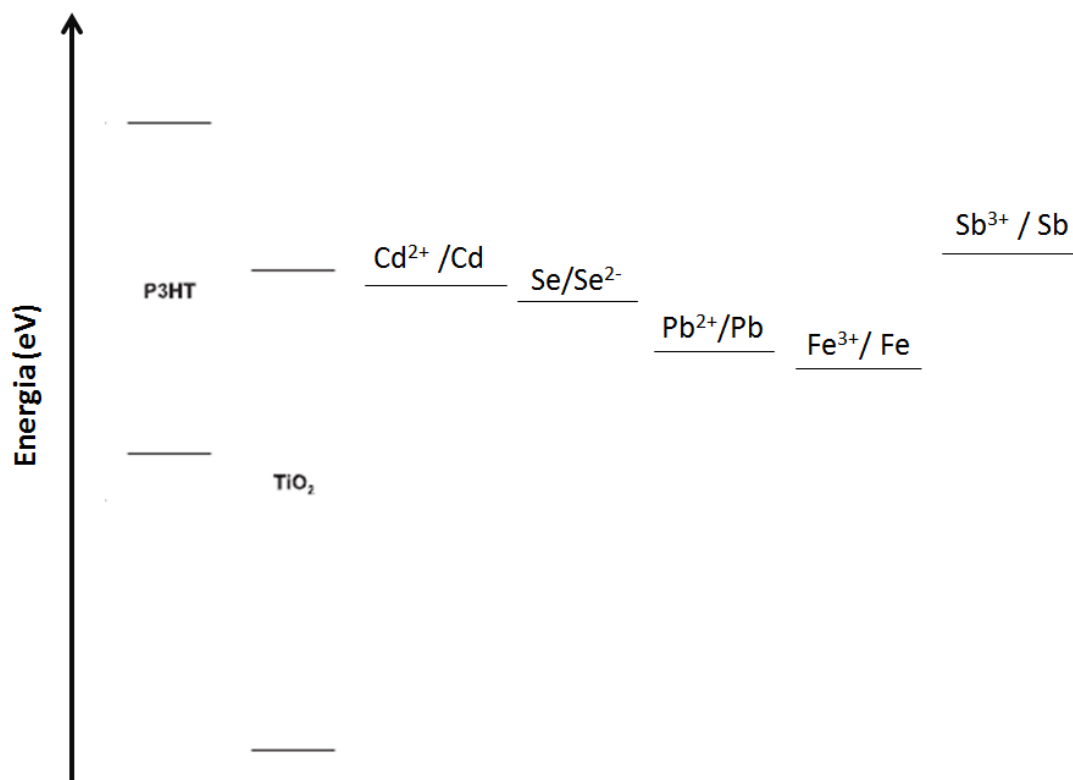
$E = 0,4 \text{ V}$ potenciálon (29. ábra) látható, hogy a kompozit esetén megvilágítás hatására anódos áram jelentkezik, amely nem tapasztalható a P3HT esetében. Ezen áram egy n-típusú félvezető jelenlétéhez köthet, amelyek a CdS keletkezését bizonyítja. Látható továbbá, hogy a megvilágítás hatására közel azonos nagyságú áramok keletkeznek, amiből arra lehet következtetni, hogy a nanorészecskék stabilak a polimer felszínén.

5.6 Folyamatban lévő vizsgálatok, kitekintés

A kompozitok röntgen fotoelektron spektroszkópiai vizsgálata folyamatban van (XPS), hogy fel tudjuk térképezni a keletkező nanorészecskék kémiai környezetét a polimer felszínén.

Későbbi transzmissziós elektron mikroszkópiás (TEM) vizsgálatok segítségével meghatározhatóvá válik a keletkező nanorészecskék méreteloszlása. Hasonlóképpen a fotokatalitikus leválasztás során keletkező, etanolos fázisban aggregálódott nanorészecskéket is jellemezni kívánjuk.

A kidolgozott szintézismódszer segítségével további félvezetők leválasztását szeretnénk végrehajtani, kiaknázva a polimer vezetési sávjának kedvező elhelyezkedését. A termodinamikai feltétele ezen leválasztás technikának, hogy a félvezetőben a gerjesztés során keletkező elektron nagyobb energiájú vezetési sávra kerüljön, mint a redukálni kívánt fém redoxi potenciálja, így a félvezető képes elektront donálni a fémionok (ezáltal redukálni azt). A 30. ábra a TiO_2 és a P3HT félvezetők sávszerkezetét foglalja össze. Összehasonlítva a sávpozíciókat néhány fémion a redukciós fémion potenciáljával. Jól látható, hogy pl. a TiO_2 képes redukálni a Cd^{2+} és Pb^{2+} ionokat, viszont nem alkalmas a Sb^{3+} redukciójára. Ezzel ellentétben a P3HT az Sb^{3+} iont is képes redukálni.



30. ábra P3HT, TiO_2 és néhány fém vezetési sávjának elhelyezkedése [10,38] alapján.

Összefoglalás

Munkám során sikeresen adaptáltuk az irodalomban található TiO_2/CdS rendszer előállítását $\text{P3HT}/\text{CdS}$, illetve $\text{P3HT}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ rendszerek szintézisére. Méréseink bizonyították, hogy oxigénmentes környezetben a CdS és az Sb_2S_3 fotokatalitikusan leválasztható a P3HT -re etanolos elegyből. A leválasztás során az oldatok színének változása arra utal, hogy a nanorészecskék egy része aggregálódik, szuszpenziót alkot. Ez a jelenség különösen nagymértékű az Sb_2S_3 esetén.

A kompozit kiépülését mindkét esetben nyomon tudtuk követni UV-látható spektroszkópia segítségével. EDX vizsgálatok bizonyították a Cd és az Sb jelenlétét a polimer film felszínén, amely valószínűsíthetően a CdS és Sb_2S_3 jelenlétéhez köthető. A lineáris voltammetriával és kronoamperometriás technikával kombinált fotoelektrokémiai vizsgálatok további bizonyítékot szolgáltatottak arra, hogy CdS vált le a polimer felszínére. Méréseink igazolták a kompozit stabilitását is. Az Sb_2S_3 kompozit fotoelektrokémiai vizsgálata folyamatban van.

Irodalomjegyzék

- [1] *Halász J., Hannus I., Kiricsi I.*, Környezetvédelmi technológia JATEpress,103-130 (2007)
- [2] *H. W. Hillhouse., M. C. Beard.*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 14, 245-259 (2009)
- [3] *A. Goetzberger., C. Hebling., H.-W. Shock.*, Materials Science and Engineering, 40, 1–46 (2003)
- [4] *X. Huang, S. Han. W. Huang, X. Liu*, Chemical Society Reviews, 42, 1-30 (2013)
- [5] *T. Kirchatz, U. Rau*, Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells; 3-29 (2011)
- [6] *C. L. Huisman,A. Goossens, J. Schoonman*, Chemistry of Materials., 15, 4617-4624 (2003)
- [7] *X. Wang, J.L Gray, M.A. Alam, M.S Lundstrom*, IEEE Journal of Photovoltaics, 3, 737-744 (2013)
- [8] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [9]: *M. Skompskam*, Synthetic Metals, 160, 1-15 (2010)
- [10] *J. Boucle, P. Ravirajan, J. Nelson*, Journal of Materials Chemistry, 17,3141-3153 (2007)
- [11] *T. Xu, Q. Qiao*, Energy&Environmental Science, 4, 2700-2720 (2011)
- [12] *W. U. Huynh, J. J. Dittmer, P. Alivasatos*, Science, 295, 2425-2427 (2002)
- [13] *S. Günes, N. S. Sariciftci*, Inorganica Chimica Acta, 361, 581–588 (2008)
- [14] *Hevessy I.*: Elektromosság, Nemzeti tankönyvkiadó, Budapest,404-413 (1998)
- [15] *K. Yu, J. Chen*, Nanoscale Research Letters, 4, 1–10 (2009)
- [16] *M. Gerard, A. Chaubey, B.D.* Biosensors & Bioelectronics 17 345–359 (2002)
- [17] *R. McCullogh, P. Ewbank*; Handbook of conducting polymers (szerkesztők: T. A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds.), IX. fejezet, 225-257. (1998)
- [18] *A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su*, Reviews of Modern Physics, 60, 783-790 (1988)
- [19] *L. Torsi, A. Tafuri, N. Cioffi, M.C. Gallazzi, A. Sassella, L. Sabbatini, P.G. Zambonin*, Sensors and Actuators B: Chemical, 93, 257-262 (2003).
- [20] *M.R Andersson, O. Thomas, W. Mammo, M. Svensson, M. Theander, O. Inganas*, Journal of Materials Chemistry, 9 ,1933-1940 (1999)

- [21] *D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager*, Chemical Reviews, 100, 2537–2574 (2000)
- [22] *L.Ugalde, J. C. Bernede, M. A. Del Valle, F. R.Di'az, P.Leray*, Polymer Science, 84, 1799–1809 (2002)
- [23] *R. McCullogh, P. Ewbank*, Handbook of conducting polymers (szerkesztők: T. A. Skotheim; J.R. Reynolds), IX. fejezet, 1-49. (2008)
- [24] *S. Samitsu,, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume, K. Ito*, Macromolecules, 41, 8000-8010, (2008)
- [25] *W. D. Oosterbaan, V. Vrindts, S. Berson, S. Guillerez, O. Douhéret, B. Ruttens,J. D'Haen, P. Adriaensens, J. Manca, L. Lutsen., D. Vanderzande*, Journal of Materials Chemistry, 19, 5424–5435 (2009)
- [26] *D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng,P. H. Holloway*, Materials, 3, 2260-2345 (2010)
- [27] *P. V. Kamat*, Journal of Physical Chemistry Letters, 4, 908–918, (2013)
- [28] *S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim, J. Zhao, M. Smith,N. Zhao,V. Bulovic, M. Bawendi, S.Gradecak* Nano Letters, 11, 3998–4002 (2011)
- [29] *C. Janáky, N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, K. Rajeshwar*, Journal of Physical Chemistry C, 116, 19145-19155 (2012)
- [30] *C. Janaky, G. Bencsik, A. Racz*, Langmuir, 26, 13697-13702 (2010)
- [31] *C. Borriello, S. Masala, V. Bizzarro, G. Nenna, M. Re, E. Pesce, C. Minarini, T. D. Luccio*, Journal of Applied Polymer Science, 122, 3624–3629 (2011)
- [32] *Y. Peng, G. Song, X. Hu, G. He, Z.Chen, X. Xu, J. Hu*, Nanoscale Research Letters, 8, 1-8 (2013)
- [33] *M. Refczynzka, J. Mieczkowski, M. Skompska*, Electrochimica Acta, 53, 2984–2993 (2008)
- [34] *M. Fujii, K. Nagasuna, M. Fujishima, T. Akita, H. Tada*, The Journal of Physical Chemistry C, 113, 16711–16716 (2009)
- [35] *Gresz K. Szakdolgozata* (2011)
- [36] *Hiroyuki N., Yasuhiro T., Susumu K.* Electrochimica Acta, 50, 749–754 (2004)
- [37] *W. Qing-Sheng, Z. Guo-Xin, D. Ya-Ping*, Journal of Nanoparticle Research, 8, 737-742 (2006)
- [38] *S. Somasundaram, C. R. Chenthamarakshan, N. R. de Tacconi, Y.Ming, K. Rajeshwar*, Chemistry of. Materials, 16, 3846-3852 (2004)

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Visy Csaba egyetemi tanárnak, hogy bekapcsolódhattam az elektrokémiai kutatólaboratóriumban folyó tudományos munkába, és a munkámmal kapcsolatos hasznos észrevételeit. Köszönöm témavezetőmnek Dr. Janáky Csaba egyetemi tanársegédnek a folyamatos támogatását és szakmai kérdésekben nyújtott segítségét. Köszönöm Endrődi Balázs és Samu Gergely PhD hallgatóknak a szakmai segítségét, illetve hogy kérdéseimmel mindig bátran fordulhattam hozzájuk.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani:

Ungor Ditta Anitának a folyamatos segítségét és támogatását.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.