

Analiza właściwości hydrofilowych warstw TiO₂ i TiO₂-Ag w zależności od warunków atmosferycznych i modyfikacji syntezy dla zastosowań w fotowoltaice.

Streszczenie. W pracy przedstawiono metody otrzymywania warstw TiO₂ bez i z Ag w celu zastosowania jako warstwa samoczyszcząca w panelach fotowoltaicznych zainstalowanych na ekranach akustycznych, ułożonych wzdłuż linii kolejowych. Wytworzone warstwy TiO₂ poddano badaniom właściwości hydrofilowych w warunkach laboratoryjnych i atmosferycznych, uwzględniając jako zmienną technikę nanoszenia warstwy TiO₂ (nanoszenie wirowe, listy rozwijającej), parametry techniczne (szybkość wirowania, grubość warstwy) oraz ilość srebra.

Abstract. The paper presents methods of obtaining TiO₂ layers without and with Ag as the main layer component for self-cleaning layers on photovoltaic panels as an element acoustic screens arranged along railway lines. The hydrophilic properties of the produced TiO₂ layers were investigated in laboratory and atmospheric conditions, taking into account the technique used to apply the TiO₂ layer (spin-coating and doctor blade), technical parameters (spin speed, layer thickness) and the amount of silver. (The analysis of the hydrophilic properties of TiO₂ and TiO₂-Ag layers depending on weather conditions and synthesis modification for photovoltaic applications).

Słowa kluczowe: TiO₂, TiO₂ – Ag, właściwości hydrofilowe, ognia słoneczne,
Keywords: TiO₂, TiO₂ - Ag; hydrophilic properties, solar cells,

Wstęp

Od 1916r., kiedy to rozpoczęto komercyjną produkcję tlenku tytanu (IV) był on wykorzystywany w różnych dziedzinach życia, głównie w przemyśle budowlanym i farbiarskim. Dzięki rozdrobnieniu jego cząstek do skali nano, TiO₂ uzyskał nowe, zupełnie niespotykane właściwości, co znacznie rozszerzyło spektrum jego zastosowań. Oprócz zastosowań typowo przemysłowych (budownictwo, przemysł tekstylny, samochodowy), nanocząstki tlenku tytanu (IV) są wykorzystywane w medycynie, gdzie testuje się je w kierunku wykorzystania w terapiach nowotworów. Trwają prace nad ich zastosowaniem w terapii fotodynamicznej i sonodynamicznej glejaka [1]. Okazuje się, że nano-TiO₂ pod wpływem promieniowania UV czy ultradźwięków ma zdolność niszczenia komórek nowotworowych. Powszechnie wiadomo również, że TiO₂ może być stosowany w różnych generacjach ogniw fotowoltaicznych, tj. ogniwa barwnikowe, polimerowe ogniwa słoneczne, ogniwa słoneczne z kropkami kwantowymi, nieorganiczne półprzewodnikowe ogniwa słoneczne czy perowskitowe ogniwa słoneczne [2-4]. Największą zaletą TiO₂ jest jednak fakt, że jest to najskuteczniejszy i nieszkodliwy dla środowiska fotokatalizator, który od lat jest szeroko stosowany do fotodegradacji różnych zanieczyszczeń zarówno w powietrzu jak i wodzie [2,5,6]. Dlatego trwają intensywne prace nad wykorzystaniem TiO₂ (jak również jego różnych nanokompozytów) do rozwiązywania niektórych bieżących problemów globalnych, takich jak smog, kwaśne deszcze czy nawet COVID.

Prezentowane badania realizowane były w ramach projektu mającego na celu wykorzystanie ekranów akustycznych, ułożonych wzdłuż linii kolejowych, jako platformy nośnej dla modułów fotowoltaicznych. Z uwagi na dużą ilość wykorzystywanych ekranów akustycznych, zamontowanie na nich źródeł energii wydaje się mieć znaczny potencjał. Jednakże gromadzenie się kurzu na szkle (co jest istotnym problemem na trasie przejazdu pociągów) ogranicza przenikanie światła do ogniw słonecznych, a tym samym obniża sprawność ogniwa słonecznego. Zastosowanie samoczyszczącej warstwy

fotokatalitycznej powinno znacząco ograniczyć to zjawisko i zwiększyć długoterminową sprawność ogniw słonecznych.

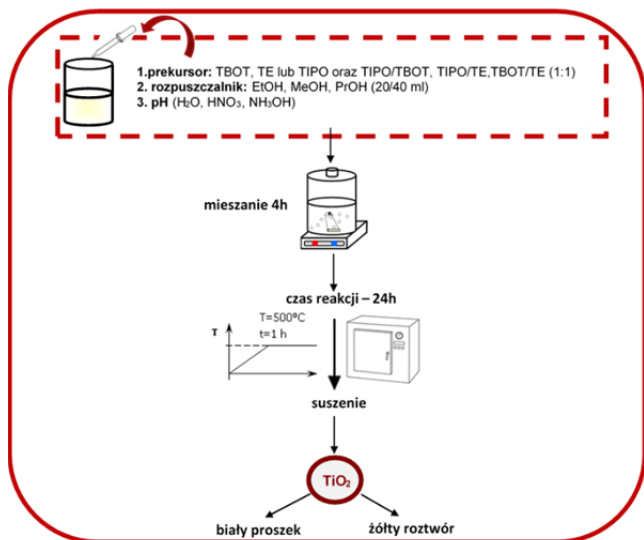
TiO₂ pomaga w oczyszczaniu atmosfery, czyli wypełnia zasady Zielonej Chemii poprzez obniżanie ilości tlenków azotu i siarki emitowanych np. przez silniki Diesla. Podczas naświetlania promieniami ultrafioletowymi tlenki azotu przechodzą w NO₂, a następnie dwutlenek azotu przechodzi w N₂O₃, który reaguje z wodą deszczową i zamienia się w kwas azotowy. Podobne reakcje chemiczne zachodzą w przypadku tlenków siarki. Powstałe kwasy azotowy i siarkowy zostają splukane przez deszcz.

Ponadto warstwa samoczyszcząca na szkle nie wpływa negatywnie na ekrany dźwiękochłonne. W związku z tym, jednym z celów prowadzonych badań było opracowanie metody otrzymywania proszków i warstw TiO₂ bez i z srebrem o właściwościach fotokatalitycznych do pokrycia paneli fotowoltaicznych jako materiału o właściwościach samoczyszczących. W tym celu konieczne było otrzymanie w sposób powtarzalny niezaglomerowanych proszków i homogenicznych warstw, poprzez opracowanie i optymalizację parametrów i warunków syntezy TiO₂ oraz TiO₂-Ag metodą zol-żel. Ważnym czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę przy tworzeniu warstw, jest zwilżalność. W celu oceny zwilżalności wodą utworzonych warstw wykonano pomiary kąta zwilżania kilku warstw TiO₂ przygotowanych dwoma różnymi technikami (spin-coating i doctor blade) dla proszków i zolu. Szczegóły dotyczące opracowanych rozwiązań opublikowano w [7].

Synteza TiO₂ w postaci proszków

Jako prekursor tytanianowy zastosowano: izopropanolan tytanu(IV) (TIPO), butanolan tytanu(IV) (TBOT) oraz etanolan tytanu(IV) (TE). Syntezy przeprowadzono przy użyciu mieszaniny prekursorów: TIPO/TBOT, TIPO/TE, TBOT/TE w stosunku 1:1. Jako rozpuszczalnik dla użytych prekursorów zastosowano etanol (99,8% i 96%), metanol, izopropanol lub butanol. Syntezy proszków prowadzono przy stosunkach objętościowych zastosowanych rozpuszczalników 20 lub 40 ml i ilości prekursora 5 lub 7 ml. Syntezy prowadzono w środowisku obojętnym (H₂O), zasadowym (NH₃) oraz kwaśnym (HNO₃) mieszając składniki na mieszadle magnetycznym przez 4 godziny. W zależności od

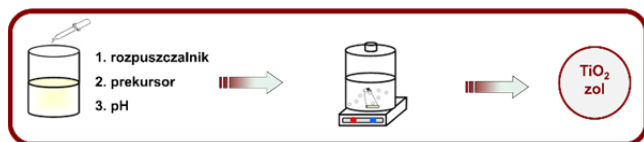
warunków reakcji otrzymywano biały osad w postaci proszku, bezbarwny roztwór lub żelowany roztwór w postaci tzw. galaretki o kolorze żółtym. Do dalszych badań wytypowano tylko proszki. Otrzymany biały osad suszono w temperaturze 500°C w celu otrzymania TiO_2 o strukturze anatazu. W przypadku proszków wykonano 90 syntez TiO_2 , które pozwoliły na wytypowanie 4 proszków, które poddano modyfikacji w obecności AgNO_3 . Schematycznie syntezę proszków TiO_2 przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Schemat syntez TiO_2 w postaci proszków

Synteza TiO_2 w postaci zolu

W kolejnym etapie prowadzonych prac badawczych zoptymalizowano warunki syntez TiO_2 w postaci zolu poprzez modyfikację rozpuszczalnika i prekursora. Jako prekursor zastosowano TBOT, TE i TIPO oraz TIPO/TBOT, TIPO/TE, TBOT/TE w stosunku 1:1. Jako rozpuszczalnik dla użytych prekursorów zastosowano etanol, metanol oraz izopropanol, zaś jako stabilizator acetyloacetone. Schematycznie syntezę TiO_2 w postaci zolu przedstawiono na rysunku 2.



Rys.2. Schemat syntez TiO_2 w postaci zolu

Synteza TiO_2 modyfikowanego srebrem

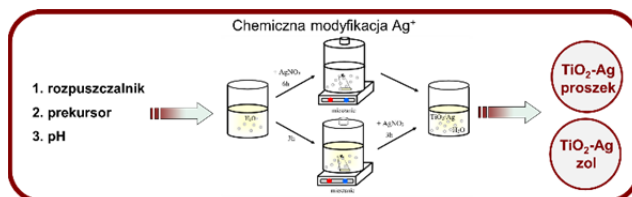
Zsyntezowano proszki TiO_2 modyfikowane srebrem w różnym stosunku wagowym (0,1, 0,5, 1% wagowych). Opracowano dwie metody otrzymywania $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ w postaci proszków: „fizyczną” oraz chemiczną. Przy czym pojęcie modyfikacja „fizyczna” oznacza, w naszym przypadku, mieszanie TiO_2 z AgNO_3 w odróżnieniu od modyfikacji chemicznej, gdzie wytwarzanie proszków rozpoczyna się od mieszania z AgNO_3 prekursora a nie TiO_2 .

W metodzie „fizycznej” TiO_2 (około 0,25 g) dodano do wody destylowanej (40 ml) z dodatkiem 0,1 M AgNO_3 i 5 ml 0,1 M HCl . Reakcję prowadzono w temperaturze 70°C przez 3 godziny z mieszaniem. Po schłodzeniu do 25°C reakcję kontynuowano przez dodatkowe 3 godziny. Proszek oddzielono od roztworu przez wirowanie, a następnie zubożono przez przemycie wodą destylowaną. Schematycznie modyfikację „fizyczną” TiO_2 atomami srebra przedstawiono na rysunku 3.



Rys.3. Schemat modyfikacji „fizycznej” TiO_2 atomami srebra

Modyfikację chemiczną TiO_2 atomami srebra prowadzono na dwa sposoby, gdzie w pierwszym przypadku AgNO_3 (azotan srebra) dodano w początkowym etapie syntezy i mieszano wszystkie składniki 6 godzin. W drugim przypadku podstawowe składniki syntezy mieszano 3 godziny, następnie dodano AgNO_3 i mieszano kolejne 3 godziny. Schematycznie dwa warianty modyfikacji chemicznej przedstawiono na rysunku 4. Sumarycznie otrzymano 25 proszków TiO_2 modyfikowanych srebrem. W wyniku modyfikacji chemicznej otrzymano także $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ w postaci zolu.



Rys.4. Schemat modyfikacji chemicznej TiO_2 atomami srebra

Przygotowanie warstw TiO_2 oraz $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ na podłożu szklanym

W celu przygotowania warstw TiO_2 na podłożu szklanym, do fiolki odważono odpowiednio TiO_2 (lub $\text{TiO}_2\text{-Ag}$) w formie proszku i dodano etanolu (99,8%), uzyskując stężenie 10 mg proszku na 1 mL rozpuszczalnika. Tak przygotowaną mieszaninę umieszczono w łaźni ultradźwiękowej na 40 minut. Proszki zostały naniesione metodą spin-coating (10 000 obr/min, 60 s). W celu dokładnego pokrycia warstwy zawieszynę nakładano metodą statyczną zapewniając zwilżenie całej powierzchni podłoża przed rozpoczęciem procesu rozwirowania. W celu zapewnienia homogeniczności zawiesiny, bezpośrednio przed pobraniem odpowiedniej porcji zawiesiny roztwór znajdował się w łaźni ultradźwiękowej.

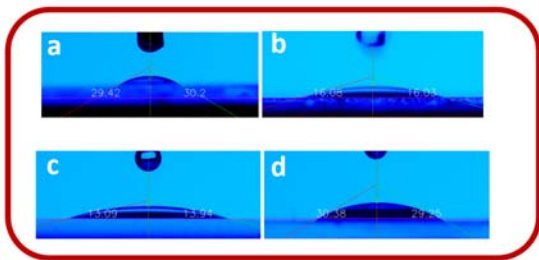
Warstwy TiO_2 (lub $\text{TiO}_2\text{-Ag}$) z zolu nanoszono na podłoże szklane przy użyciu dwóch metod: spin-coating oraz doktor blade. W przypadku metody spin-coating na szkiełka wkroplono 5 kropli hydrolizatu i wirowano przez 25 sekund z prędkością 4000 i 10000 obrotów na minutę. Natomiast, w przypadku techniki doktor blade 10 kropli hydrolizatu rozprowadzono listwą o wysokości 10 μm i 20 μm .

Warstwy suszono następnie w temperaturze 500°C przez 1 godzinę z szybkością narostu temperatury 10°C, rozpoczynając proces suszenia od 30°C.

Pomiar właściwości hydrofilowych

Wytworzone warstwy TiO_2 bez i z Ag poddano testom na pomiar właściwości hydrofilowych w warunkach laboratoryjnych i atmosferycznych. Statyczny kąt zwilżania wodą dejonizowaną na powierzchni warstwy zmierzono za pomocą przyrządu do pomiaru kąta zwilżania Ossila L2004A1-EU wyposażonego w manualną pipetę. Pomiar wykonano natychmiast po umieszczeniu kropli wody (10-15 μl) na powierzchni warstwy. Warstwy nanoszono na podłoże szklane przy użyciu techniki nanoszenia wirowego (spin-coating) oraz techniki listwy rozwijającej (doctor blade)

zarówno dla proszków jak i zolu. Pomiary kąta zwilżania przeprowadzono także w warunkach rzeczywistych po ekspozycji na słońce, deszcz, mgłę oraz ujemną temperaturę. Przykładowe zdjęcia kropli na powierzchni warstwy TiO₂ przedstawiono na rysunku 5.



Rys.5. Przykładowe zdjęcia kropli na powierzchni warstwy TiO₂, przy różnej szybkości nanoszenia warstw metodą spin-coating: a) proszek: TIPO/TBOT, izopropanol, 3000 obrotów/s; b) proszek: TIPO/TBOT, izopropanol, 10000 obrotów/s oraz c) zol: TBOT, acetyloacetone, izopropanol, 4000 obrotów/s; d) zol: TBOT, acetyloacetone, izopropanol, 10000 obrotów/s;

Wszystkie przygotowane próbki wykazywały bardzo podobny hydrofilowy charakter niezależnie od techniki użytej do wytworzenia warstw czy ustawionych parametrów wytwarzania warstw. Uzyskane wyniki kąta zwilżania kropli wody mieściły się w przedziale od 13° do 33°, co jest zgodne z naturą samego tlenku tytanu (IV) i zbliżone do wyników literaturowych dla warstw wykonanych techniką ALD [8]. W tabeli 1 zestawiono wartości kąta zwilżenia dla reprezentatywnych warstw TiO₂ w zależności od techniki nanoszenia warstwy.

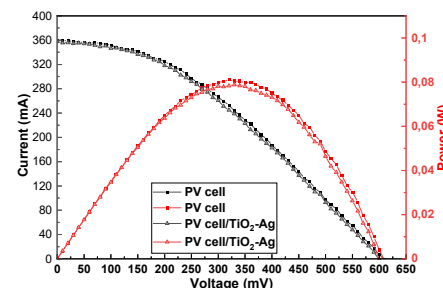
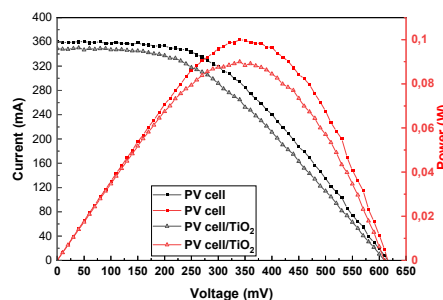
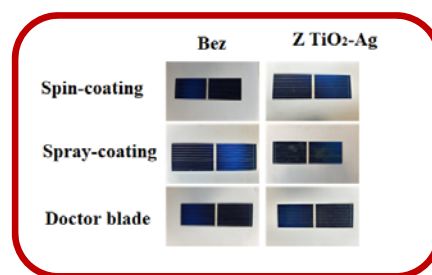
Tabela 1. Wartości kąta zwilżenia dla warstw TiO₂ w zależności od techniki nanoszenia warstwy.

Próbka	Metoda nanoszenia warstwy	Kąt zwilżenia [°]
TiO₂ (proszek) (TIPO, EtOH, H ₂ O)	spin coating (4000 rpm)	26.6 ± 0.1
	spin coating (10000 rpm)	29.8 ± 0.4
	doctor blade (10 μm)	17.7 ± 0.3
	doctor blade (20 μm)	17.7 ± 1.4
TiO₂ (zol) (TBOT, EtOH, acetyloacetone)	spin coating (4000 rpm)	19.4 ± 1.9
	spin coating (10000 rpm)	25.1 ± 1.6
	doctor blade (10 μm)	29.8 ± 0.6
	doctor blade (20 μm)	13.5 ± 0.5

Dodatkowo obserwowano szybki proces zwilżalności warstwy TiO₂ na podłożach szklanych, niezależny od grubości wytworzonej warstwy. Na efekt hydrofilowy niektórych próbek wpłynęło również tworzenie się nierównomiernego rozkładu cząstek na powierzchni oraz powstawanie mikropęknięć, co skutkowało szybkim rozprzestrzenianiem się kropli wody na powierzchni. Dlatego różnicę między próbkami przypisywano raczej niedoskonałej morfologii powierzchni, a nie różnicy między metodami tworzenia warstw, warunkami wytwarzania warstw czy rodzajem stosowanego prekursora. Ze względu na szybkie zwilżanie powierzchni w niektórych przypadkach uzyskiwano obrazy rozmyte, gdyż do obliczeń kąta wykorzystano pojedynczy kadr z nagrania. Proces zwilżania następował szybko i uzyskanie wyraźnego obrazu kropelek na powierzchni stało się prawie niemożliwe. Czynnikiem, który ma istotne znaczenie w pomiarze kąta zwilżania jest

topografia wytworzonej warstwy. W przypadku nanoszenia warstw z zolu negatywnym efektem są mikropęknięcia powstałe na etapie wygrzewania, które w efekcie mogą zwiększać obserwowany efekt hydrofilowy.

Analiza wyników uzyskanych dla tlenku tytanu (IV) wzbogaconego nanocząstkami srebra o trzech różnych stężeniach: 0,1%, 0,5% i 1% wykazała bardzo podobne zachowanie jak warstwy czystego TiO₂. Wartości kąta zwilżania z wykorzystaniem wody dejonizowanej mieściły się w przedziale między 7° a 55°. Nie zaobserwowano ogólnej zależności między rodzajem próbki lub rodzajem zastosowanej techniki wytwarzania warstw na właściwości hydrofilowe badanych warstw TiO₂. Zaobserwowano natomiast jedną interesującą prawidłowość. Pomiary statycznego kąta zwilżania mogą wskazywać na jakość przygotowanej powierzchni: stwierdzono, że w przypadku słabo zawieszonych nanocząstek TiO₂ w roztworze etanolu warstwy zawierały mniejszą ilość TiO₂ w porównaniu z zawiesiną o dobrej homogeniczności. Również w przypadku wystąpienia wad powierzchni, takich jak pęknięcia, można zaobserwować niższe kąty zwilżania, w granicach poniżej 10° - przykładowo dla warstw TiO₂ z 0,5% zawartością Ag przygotowanych techniką doctor blade (10 μm). Z drugiej strony obecność aglomeratów, prawdopodobnie utworzonych przez nanocząstki srebra, mogła spowodować uzyskanie wartości kąta zwilżania w granicach 50°. Można wykorzystać tę zależność jako prosty, niedrogi i szybki pomiar jakości przygotowanych warstw.



Rys.6. Zdjęcia ogniw słonecznych z naniesioną warstwą TiO₂-Ag o rozmiarze 50 mm x 20 mm oraz przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe dla ogniw z TiO₂ i TiO₂-Ag.

Właściwości fotowoltaiczne

Opracowane rozwiązania materiałowe skutecznie zaimplementowano do zastosowań praktycznych

pokrywając warstwą TiO_2 i $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ komercyjne ogniwa krzemowe. Przeanalizowano wpływ techniki nanoszenia warstw na parametry fotowoltaiczne ogniw. Przeprowadzone badania nie uwidoczniły istotnych różnic w wartości parametrów fotowoltaicznych ogniw bez i z naniesioną warstwą TiO_2 czy $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ (rys. 6).

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań kąta zwilżania nie zaobserwowano znaczącego wpływu któregośkolwiek z czynników atmosferycznych na zmianę właściwości hydrofilowych badanych warstw TiO_2 i $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ naniesionych na podłoże szklane. Pomiary kąta zwilżania wykazały, iż wszystkie badane próbki TiO_2 bez i z Ag posiadają właściwości hydrofilowe, wartości kątów są zależne od techniki nanoszenia warstwy TiO_2 oraz obecności srebra. Analizując zwilżalność powierzchni szklanych z naniesioną warstwą TiO_2 bez i z Ag stwierdzono, że niezależnie od grubości wytworzonej warstwy oraz obecności srebra wytworzona warstwa ulega szybkiemu zwilżaniu. Bardziej odporna na warunki atmosferyczne jest warstwa TiO_2 naniesiona na podłoże z zolu, gdzie proces tworzenia odpowiedniej struktury krystalicznej ma miejsce bezpośrednio na powierzchni podłoża szklanego. Zwiększa to trwałość przytwierdzenia powłoki do powierzchni oraz ściślej oddziaływanie tlenku tytanu(IV) z grupami hydroksylowymi na powierzchni podłoża szklanego.

Przedstawione badania opracowano w ramach projektu pt. „Samoczyszczące, wydajne panele fotowoltaiczne na podłożu elastycznym zintegrowane z ekranem akustycznym i inteligentnym systemem monitorowania” (akronim FLEXPVSCREEN) otwartego w ramach konkursu Nr 1/4.1.1/2017 Priorytet IV Zwiększenie potencjału naukowo-badawczego Poddziałanie 4.1.1 Strategiczne programy badawcze dla gospodarki, Wspólne Przedsięwzięcie BARIK - Badania i Rozwój w Infrastrukturze Kolejowej ogłoszonego wspólnie przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) oraz PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. (PKP PLK).

Autorzy: dr Agnieszka Gonciarz, Akademia Wojsk Lądowych, Wydział Nauk o Bezpieczeństwie, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, E-mail: agnieszka.gonciarz@awl.edu.pl; dr Krzysztof Bogdanowicz, Wojskowy Instytut Techniki Inżynierskiej, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, E-mail: krzysztof.bogdanowicz@outlook.com; dr inż. Robert Pich, Akademia Wojsk Lądowych, Wydział Nauk o Bezpieczeństwie, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, E-mail: robert.pich@awl.edu.pl; dr hab. inż. Adam Januszko, Akademia Wojsk Lądowych, Wydział Nauk o Bezpieczeństwie, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, E-mail: adam.januszko@awl.edu.pl; prof. dr hab. Agnieszka Iwan, Akademia Wojsk Lądowych, Wydział Nauk o Bezpieczeństwie, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, E-mail: agnieszka.iwan@awl.edu.pl;

LITERATURA

- [1] Smith L., Kuncic Z., Ostrikov K., Kumar S., Nanoparticles in Cancer imaging and therapy. *Journal of Nanomaterials*, 7 (2012) 891318
- [2] Chen. X.; Mao. S.S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis. Properties. Modifications. and Applications. *Chemical Reviews* (2007), 107, 2891-2959.
- [3] Bai Y.; Mora-Seró I.; De Angelis F.; Bisquert J.; Wang P., Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications, *Chemical Reviews* (2014), 114, 19, 10095–10130.
- [4] Yang P.; Zhong D.K.; Yuan M.; Rice A.H.; Gamelin D.R.; Luscombe C.K., TiO_2 nanowire electron transport pathways inside organic photovoltaics, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2013), 15, 4566-4572.
- [5] Ahmed S.; Rasul M.G.; Martens W.N.; Brown R.; Hashib M.A., Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* (2010), 261, 3-18.
- [6] Teh C.M.; Mohamed A.R., Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *Journal of Alloys and Compounds* (2011), 509, 1648–1660.
- [7] Gonciarz A., Pich R., Bogdanowicz K.A., Drabczyk K., Sypien A., Major Ł., Iwan A., TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ powders and thin layer toward self-cleaning coatings for PV panel integrated with sound-absorbing screens: Technical approaches, *Journal of Power Sources Advances*, (2021), 8, 100053.
- [8] Huang L., Jing S., Zhuo O., Meng X., Wang X., Surface Hydrophilicity and Antifungal Properties of TiO_2 Films Coated on a Co-Cr Substrate, *BioMed Research International*, (2017), 7, 2054723.