

Návrh nových kombinácií viacvrstvových fotocitlivých materiálov pre fotovoltaické technológie

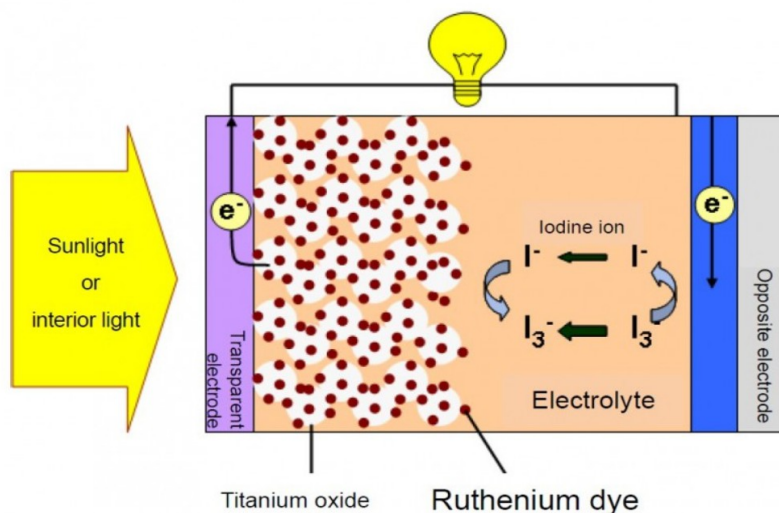
Na základe predošlého výskumu, v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Výskum charakteristík fotovoltaických komponentov pre efektívne projektovanie solárnych systémov, s ITMS kódom: 26220220080 navrhujeme, aby sa prototypy skladali sa z dvoch vrstiev aktívnych článkov:

- 1) farbivom senzitizedovaný článok (tzv. Grätzelov článok) DSSC
- 2) kryštalická kremíková vrstva

1 Popis vrstvy Grätzelovho článku – DSSC (z anglického Dye Sensitized Solar Cell) - farbivom senzitizedovaného slnečného článku

DSSC boli vynájdené Michaelom Grätzelom v roku 1991 a patria do skupiny tenko filmových solárnych článkov. Súčasný rekord ich účinnosti je 15% ktorý dosiahol Grätzelov vedecký team na [Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne](#) vo Švajčiarsku. [1] Tento rekord bol dosiahnutý novým dvojstupňovým postupom pomocou hybridného perovskiteového farbiva $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ následne nanoseného z oddelených roztokov $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ a PbI_2 .

Všeobecne atraktívnymi črtami DSSC sú transparentnosť, potenciálne nízka cena (price/performance) vyplývajúca z možnej masovej produkcie konvenčnými tlačiarenskými technológiami, ohybnosť a aktuálne aj vysoká konverzná efektivita.



Obr. č.1 Scématický popis činnosti DSSC článku

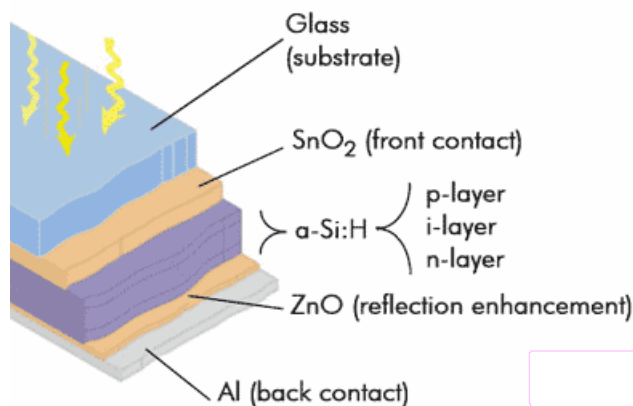
DSSC je založený na zachytení fotónov na farbivom senzitizedovanej polovodivej anóde s následnou

regeneráciou farbiva elektrolytom. Článok má tri časti. Na vrchu je transparentná anóda tvorená na sklo nanesenou vrstvou TCO (transparentného vodivého oxidu). Transparentnosť substrátu umožňuje svetlu preniknúť do vrstvy TiO_2 nanočastíc, ktoré tvoria poréznu vrstvu s povrchom tisíckrát väčším ako je daná plocha článku čo má za následok „uviaznutie“ svetla vo vnútri vrstvy. TiO_2 je polovodič, ktorý nie je citlivý na viditeľné svetlo. TiO_2 je senzitivovaný farbivom absorbujúcim viditeľné svetlo. Môžu byť použité lacné organické farbivá, ale v našom prípade budú použité syntetické farbivá Farbivo 535-bisTBA, Farbivo 505, Farbivo 620-1H3TBA pre vyššiu účinnosť a tiež nižšiu degradáciu a vyššiu stabilitu. Články budú mať preto rôzne farby. Červenú (Ruthenizer 535-bisTBA), oranžovú (Ruthenizer 505) a zelenú Ruthenizer 620-1H3TBA. Zároveň budú použité dve vrstvy TiO_2 o hrúbke 4 resp. 10 mikrometrov, ktoré budú viac resp. menej transparentné. Takto získame 6 typov rôznych prototypov.

2 Popis kryštalickej kremíkovej vrstvy

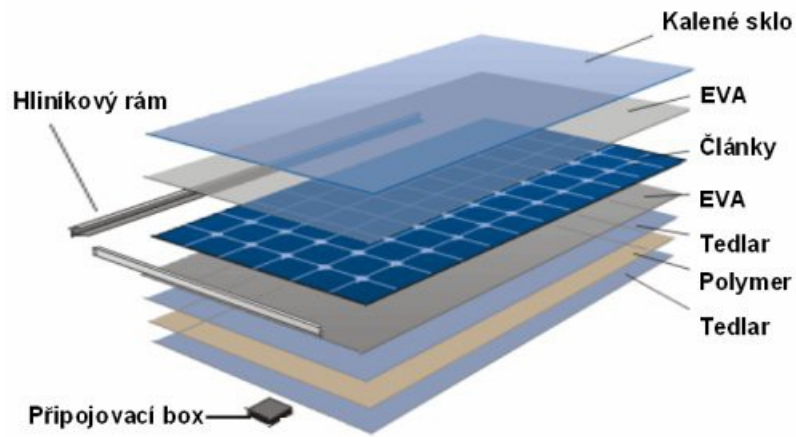
Pre prototypy bude kvôli čo najvyššej účinnosti použitá monokryštalická kremíková vrstva. Štrukturálny člen modulu bude umiestnený v zadnej časti. Modul používa membránu kryštalickej kremíkovej bunky na základe kremíka. Vodivé drôty, ktoré zberajú prúd z panelov budú obsahovať striebro, resp. meď.

Po dopade fotónu svetla príslušnej vlnovej dĺžky (korešpondujúcej so šírkou zakázaného pásma použitého polovodiča) je vďaka vnútornému fotoelektrickému javu vygenerovaný elektrón-dierový pár, ktorý je separovaný vnútorným elektrickým poľom pn-priechodu a pohybom k jednotlivým elektródam vytvárajú elektrický prúd.



Obr. č.2 Schématické zloženie kryštalickej vrstvy

Každý panel pozostáva zo spojenia šiestich buniek. Konštrukcia monokryštalickej vrstvy bude pozostávať zo šiestich sériovo zapojených buniek, usporiadaných v dvoch radoch pod sebou. Modul obsahuje diódy, aby sa predišlo spätnému prúdeniu, v prípade čiastočného alebo úplného zatienenia. Bunky budú chránené pred mechanickým poškodením a vlhkosťou sklom z hornej strany panelu a vrstvou polyméru zo spodnej strany. Z pripojovacieho boxu budú vyvedené dva kontakty, na ktorých svorkách bude generované výstupné napätie. Inštalovaný výkon kryštalickej časti bude 15W, pri STC (Standard Test Conditions), $1000\text{W}/\text{m}^2$, Solárne spektrum AM 1,5 a teplota modulu 25 stupňov celzia.



Obr. č.3 Zloženie vrstiev kryštalickej časti dvojvrstvového článku

Technické parametre monokryštalickej vrstvy:

Max. napätie naprázdno $V_{oc}=22V$

Max. zkratový prúd $I_{sc}=0,87A$

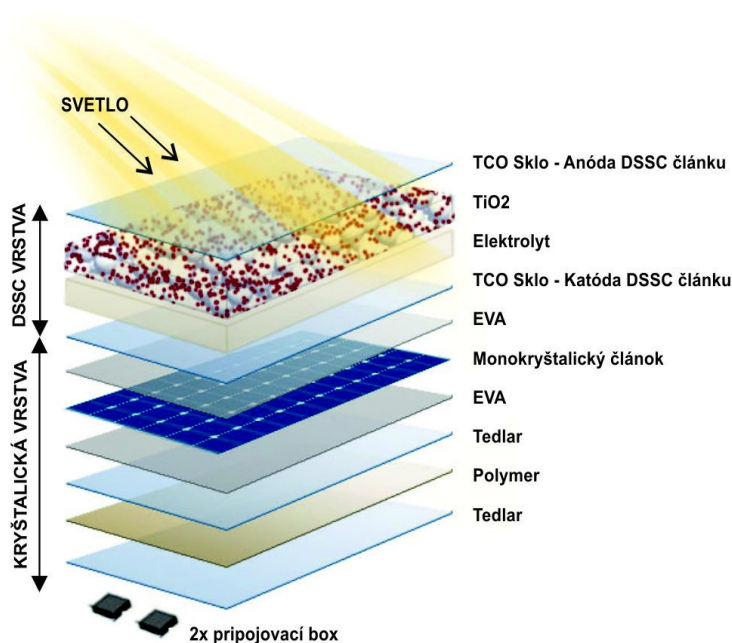
Max. napätie pri zataži 15W: $V_{mp}=18V$

Max. prúd pri 15W: $I_{mp}=0,84A$

Pracovná teplota $-40+85st.C$

3 Technický popis celého dvojvrstvového panelu

Celý panel bude pozostávať z integrovaných dvoch vrstiev článkov. Navrchu to bude článok DSSC a pod ním bude článok zložený z kryštalickej vrstvy. Celý prototyp bude zapuzdrený v hliníkovom ráme. Prierez panelov je uvedený na obrázku č.4. Na spodnej časti panelu budú dvakrát svorky pre možnosť izolovaného merania elektrických výstupných parametrov zvlášť pre každú vrstvu.

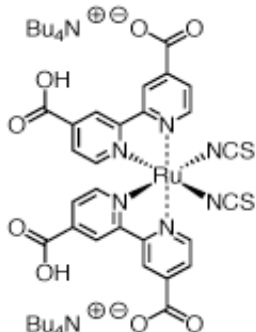


Obr. č.4 Prierez dvojvrstvovým článkom zloženým z vrstvy DSSC a monokryštalickej vrstvy

3.1 TYP článku 1

3.1.1 Vrstva DSSC článku

Farbivo 535-bisTBA



Farbivo 535 bis-TBA (tiež pod označením "N719")

Chemický názov: *cis*-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)

Skrátený vzorec: RuL₂(NCS)₂ : 2 TBA (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid ; TBA = tetrabutylammonium)

Molekulárny zápis: C₅₈H₈₆O₈N₈S₂Ru

Hmotnosť: 1188.6 g/mol

Vzhľad: Tmavomodrý prášok

TiO₂ vrstva 4 μm

3.1.2 Vrstva kremíkového článku vid'. popis bod 2 vyššie

Max. napätie naprazdno Voc=22V

Max. zkratový prúd Isc=0,87A

Max. napätie pri zataži 15W: Vmp=18V

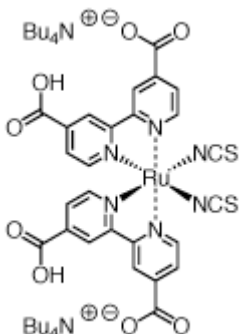
Max. prúd pri 15W: Imp=0,84A

Pracovná teplota -40+85st.C

3.2 TYP článku 2

3.2.1 Vrstva DSSC článku

Farbivo 535-bisTBA



Farbivo 535 bis-TBA (tiež pod označením "N719")

Chemický názov: *cis*-diisothiocyanato-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)

Skrátený vzorec: RuL₂(NCS)₂ : 2 TBA (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid ; TBA = tetrabutylammonium)

Molekulárny zápis: C₅₈H₈₆O₈N₈S₂Ru

Hmotnosť: 1188.6 g/mol

Vzhľad: Tmavomodrý prášok

TiO₂ vrstva 10 μm

3.2.2 Vrstva kremíkového článku vid'. popis bod 2 vyššie

Max. napätie naprazdno Voc=22V

Max. zkratový prúd Isc=0,87A

Max. napätie pri zataži 15W: Vmp=18V

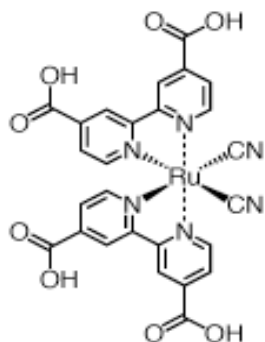
Max. prúd pri 15W: Imp=0,84A

Pracovná teplota -40+85st.C

3.3 TYP článku 3

3.3.1 Vrstva DSSC článku

Farbivo 505



Chemický názov: *cis*-dicyano-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II)

Skrátený vzorec: RuL₂(CN)₂ (L = 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)

Molekulárny zápis: C₂₆H₁₆O₈N₆Ru

Hmotnosť: 641 g/mol

Vzhľad: Tmavooranžový prášok

TiO₂ vrstva 4 μm

3.3.2 Vrstva kremíkového článku vid'. popis bod 2 vyššie

Max. napätie naprazdno Voc=22V

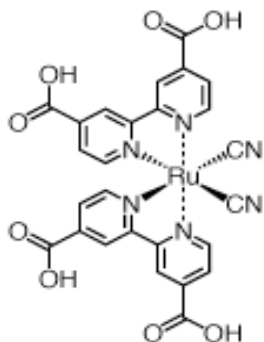
Max. zkratový prúd Isc=0,87A

Max. napätie pri zatazi 15W: $V_{mp}=18V$
Max. prúd pri 15W: $I_{mp}=0,84A$
Pracovna teplota $-40+85st.C$

3.4 TYP článku 4

3.4.1 Vrstva DSSC článku

Farbivo 505



Chemický názov: *cis*-dicyano-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid) ruthenium(II)
Skrátený vzorec: $RuL_2(CN)_2$ ($L = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)
Molekulárny zápis: $C_{26}H_{16}O_8N_6Ru$
Hmotnosť: 641 g/mol
Vzhľad: Tmavooranžový prášok

TiO₂ vrstva 10 μm

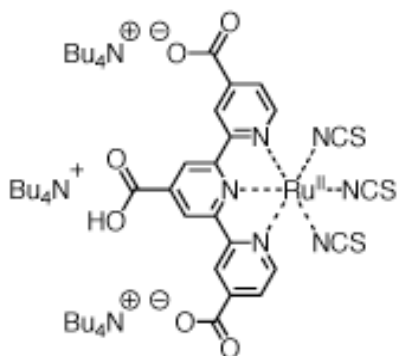
3.4.2 Vrstva kremíkového článku vid'. popis bod 2 vyššie

Max. napätie naprazdno $V_{oc}=22V$
Max. zkratový prúd $I_{sc}=0,87A$
Max. napätie pri zatazi 15W: $V_{mp}=18V$
Max. prúd pri 15W: $I_{mp}=0,84A$
Pracovna teplota $-40+85st.C$

3.5 TYP článku 5

3.5.1 Vrstva DSSC článku

Farbivo 620-1H3TBA



Farbivo 620-1H3TBA (tiež pod názvom "N-749")

Chemický názov: triisothiocyanato-(2,2':6',6''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylato) ruthenium(II) tris(tetra-butylammonium)

Skrátený vzorec: RuL'(NCS)₃ : 3TBA (L = 2,2',2'''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylic acid ; TBA = tetrabutylammonium)

Molekulárny zápis: C₆₉H₁₁₇O₆N₉S₃Ru

Hmotnosť: 1364.7 g/mol

Vzhľad: Čierne až tmavozelený prášok

TiO₂ vrstva 4 μm

3.5.2 Vrstva kremíkového článku vid'. popis bod 2 vyššie

Max. napätie naprazdno Voc=22V

Max. zkratový prúd Isc=0,87A

Max. napätie pri zataži 15W: Vmp=18V

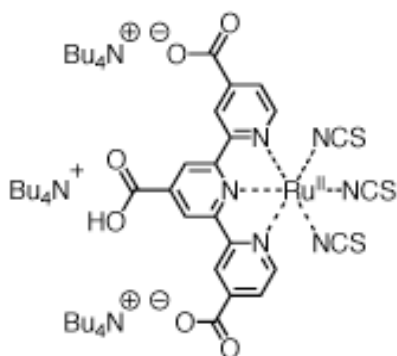
Max. prúd pri 15W: Imp=0,84A

Pracovná teplota -40+85st.C

3.6 TYP článku 6

3.6.1 Vrstva DSSC článku

Farbivo 620-1H3TBA



Farbivo 620-1H3TBA (tiež pod názvom "N-749")

Chemický názov:	triisothiocyanato-(2,2':6',6''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylato) ruthenium(II) tris(tetra-butylammonium)
Skrátený vzorec:	$\text{RuL}(\text{NCS})_3 : 3\text{TBA}$ (L = 2,2',2'''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylic acid ; TBA = tetrabutylammonium)
Molekulárny zápis:	$\text{C}_{69}\text{H}_{117}\text{O}_6\text{N}_9\text{S}_3\text{Ru}$
Hmotnosť:	1364.7 g/mol
Vzhľad:	Čierno až tmavozelený prášok
TiO ₂ vrstva	10 μm

3.5.2 Vrstva kremíkoveho článku vid'. popis bod 2 vyššie

Max. napätie naprazdno $V_{oc}=22\text{V}$
 Max. zkratový prúd $I_{sc}=0,87\text{A}$
 Max. napätie pri zataži 15W: $V_{mp}=18\text{V}$
 Max. prúd pri 15W: $I_{mp}=0,84\text{A}$
 Pracovná teplota $-40+85\text{st.C}$

Rozmery aktívnej plochy článkov budú identické približne 35 x 50 cm.

4 Záver

Vzhľadom na charakteristiky DSSC, ktorými sú transparentnosť a v budúcnosti v prípade masovej produkcie realizovateľnej konvenčnými tlačiarenskými technológiami aj nízka cena, je cieľom overiť v reálnych podmienkach potenciálne zvýšenie výnosov novonavrnutých kombinácií fotocitlivých materiálov oproti existujúcim FV štruktúram a určiť tie, ktoré majú najvyššiu šancu na reálne nasadenie prostredníctvom ďalšieho výskumu a vývoja.

5 Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Výskum charakteristík fotovoltaiických komponentov pre efektívne projektovanie solárnych systémov, s ITMS kódom: 26220220080, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.



Agentúra
 Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR
 pre štrukturálne fondy EÚ

Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku/Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ.

6 Literatúra

- [1] Julian Burschka, Norman Pellet, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Peng Gao, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel: Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells: <http://www.nature.com/nature/journal/v499/n7458/full/nature12340.html>
- [2] D. Muñoz, A.S. Ozanne, S. Harrison, A. Danel, F. Souche, C. Denis, A. Favier, T. Desrués, S. Martin de Nicolás, N. Nguyen, P.E. Hickel, P. Mur, T. Salvetat, H. Moriceau, Y. Le-Tiec, M. S. Kang, K. M. Kim, R. Janin, C. Pesenti, D. Blin, T. Nolan, I. Kashkoush, P.J. Ribeyron: Towards high efficiency on full wafer a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells: 19.6% ON 148cm
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5614179>
- [3] S. W. Glunz, J. Benick, D. Biro, M. Bivour, M. Hermle, D. Pysch, M. Rauer, C. Reichel, A. Richter, M. Rüdiger, C. Schmiga, D. Suwito, A. Wolf, R. Preu: n-type silicon – enabling efficiencies > 20% in industrial production <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5614203>
- [4] Martin A. Green, Gavin Conibeer, Dirk König, Santosh Shrestha, Shujuan Huang, Pasquale Aliberti, Lara Treiber, Robert Patterson, Binesh Puthen Veetil, Andy Hsieh, Yu Feng, A. Luque, A. Marti, P.G. Unares, E. Canovas, E. Antölln, D. Fuertes Marrón, C. Tabler, E. Hernandez, J-F. Guillemoles, L. Huang, A. Le Bris, T. Schmidt, R. Cladl, M. Tayebjee: Hot carrier solar cells: Challenges and recent progress:
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5614200>
- [5] A. Le Bris* and J-F. Guillemoles: Hot carrier solar cell efficiency simulation with carrier extraction through on ideal selective contacts: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5617331>
- [6] Michael Grätzel, René A. J. Janssen, David B. Mitzi, Edward H. Sargent: Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics:
<http://www.nature.com/nature/journal/v488/n7411/full/nature11476.html>

7 Adresy autorov

Ing. Dušan Medved', PhD., Dr.h.c. prof. Ing. Michal Kolcun, PhD., Ing. Jaroslav Petráš, PhD.,
Technická Univerzita Košice, Katedra elektroenergetiky, Mäsiarska 74, Košice, SK 04210,
Slovenská Republika, Dusan.Medved@tuke.sk, Michal.Kolcun@tuke.sk, Jaroslav.Petras@tuke.sk

Ing. Rastislav Stolárik, Ing. Štefan Vaško, VÁDIUM s.r.o., Plzenská 2, Prešov, Slovenská
Republika, stolarik@vadium.sk, vasko@vadium.sk