

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne z polielektrolitem

Streszczenie. W ramach pracy dokonano optymalizacji warunków osadzania cienkich warstw polimerowych oraz składu chemicznego nanoszonych roztworów. Zbadano możliwość zastąpienia ciekłego elektrolitu w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym cienką warstwą materiału polimerowego przewodzącego prąd elektryczny. Wytworzono i zbadano serię barwnikowych ogniw fotowoltaicznych o następującej budowie: ITO/TiO₂/barwnik/warstwa aktywna/Al oraz standardowe ogniwa barwnikowe DSSC z ciekłym elektrolitem. Wykazano, że w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym ciekły elektrolit można zastąpić cienką warstwą materiału polimerowego z dodatkiem jodku potasu.

Abstract The deposition conditions of polymer thin film and the solutions chemical composition were optimized. The possibility of replacing a liquid electrolyte in a photovoltaic cell with a thin film of an electrically conductive polymeric material was investigated. A series of solar photovoltaic cells with the following structure: ITO/TiO₂/dye/active layer/Al and standard DSSC with liquid electrolyte was prepared and tested. It has been shown that in a DSSC the liquid electrolyte can be replaced by a thin film of a polymeric material doped potassium iodide. **(Dye photovoltaic solar cells with polyelectrolyte)**

Słowa kluczowe: barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne, polielektrolit, materiał polimerowy, własności elektryczne, domieszkowanie

Key words: dye sensitized solar cell, polyelectrolyte, polymeric material, electrical properties, dopping

Wprowadzenie

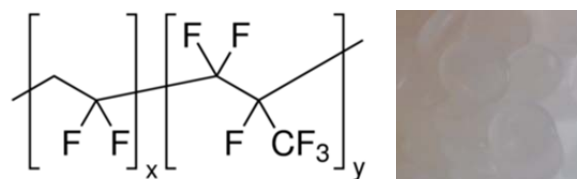
Mnogość dostępnych i wykorzystywanych urządzeń zasilanych prądem elektrycznym, rozwijająca się stale elektronika i inne gałęzie przemysłu powodują, iż zapotrzebowanie na energię elektryczną wciąż rośnie. Produkcja energii elektrycznej przy użyciu tradycyjnych nieodnawialnych źródeł wiąże się ze szkodliwym oddziaływaniem na środowisko naturalne, głównie przez emisję niebezpiecznych substancji, a zwłaszcza gazów cieplarnianych. Aby uniknąć tych negatywnych skutków coraz częściej wdraża się odnawialne źródła energii, których asoby uzupełniają się w naturalnych procesach. Produkcja energii ze źródeł odnawialnych cechuje się niewielką lub zerową emisją zanieczyszczeń, co zapewnia pozytywne efekty ekologiczne. Zwiększenie wykorzystania tych źródeł ma istotne znaczenie dla realizacji podstawowych celów polityki energetycznej i niesie ze sobą większy stopień niezależności się od dostaw energii z importu oraz zmniejszenie strat przesyłowych. Za sprawą postępu w dziedzinie materiałów i technologii oraz wdrożonych w wielu krajach programów, które mają na celu upowszechnienie fotowoltaiki, jako bezpiecznego i czystego źródła energii elektrycznej, produkcja ogniw fotowoltaicznych wciąż wzrasta [1-7].

Badania nad ogniwami fotowoltaicznymi kierowane są w stronę podniesienia ich sprawności i obniżenia kosztów produkcji, co realizuje się przez doskonalenie złącz, kontaktów i cech geometrycznych ogniw, metod obróbki ich powierzchni oraz stosowanie nowych materiałów inżynierskich o unikatowych właściwościach. Spośród czterech generacji ogniw fotowoltaicznych najciekawsze wydają się być barwnikowe, wykorzystujące do konwersji energii słonecznej w elektryczną, podobne procesy do tych zachodzących w przyrodzie (różnica polega na tym, że stosowane w nich układy donorowo-akceptorowe, energię światła przekształcają w prąd elektryczny, a nie w energię chemiczną jak ma to miejsce w procesie fotosyntezy). Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne charakteryzują się przede wszystkim prostotą wytwarzania i niewielką wrażliwością na zmiany temperatury, a materiały używane do ich produkcji są nietoksyczne [2,5-9]. Niestety w ich budowie znajduje się elektrolit w stanie ciekłym, którego istotną wadą jest możliwość odparowywania oraz wyciekania, powodując znaczne obniżenie żywotności i sprawności barwnikowych ogniw fotowoltaicznych a także znaczne ogranicza ich stosowanie. W związku z tym nastąpiła intensyfikacja badań nad zastąpieniem ciekłego

elektrolitu np. materiałem o przewodnictwie jonowym (HTM). Zaproponowano zatem materiały nieorganiczne (CuI, CuBr, lub CuSCN), które mimo dobrej konduktywności (10^{-2} S/cm) źle wpływały na stabilność pracy ogniw. Aktualnie badania skupiają się na materiałach organicznych i polimerowych, z uwagi na możliwość dużej modyfikacji ich własności.

Metodologia badań

W celu zastąpienia ciekłego elektrolitu w budowie barwnikowego ogniw fotowoltaicznego zbadano polimer (Rys. 1): poli(fluorek winylidenu-heksafluoropropylenu). PVDF-HFP jest polimerem termoplastycznym, elastycznym w ujemnych temperaturach. Jest stabilny termicznie, odporny na czynniki chemiczne i ścieranie oraz na działanie UV, odporny na pękanie i wydłużenie. Posiada własności samogasnące. Zazwyczaj stosowany jest na pokrycia przewodów i kabli a także na elastyczne i odporne na korozję przewody rurowe. Charakteryzuje się większą przerwą energetyczną niż polimery przewodzące, jest mleczno-przezroczysty, a w elektronice i optoelektronice stosowany głównie w ogniwach paliwowych polimerowych lub jako membrana, nośnik innych cząsteczek.



Rys. 1. Wzór strukturalny i zdjęcie makroskali badanego polimeru PVDF-HFP

Materiał polimerowy rozpuszczono w rozpuszczalniku N-metylpirolidonie (NMP). Roztwór osadzono metodą nanoszenia wirowego tzw. spin-coating na podłoże szklane, sterując czasem narastania warstwy, przyspieszeniem i szybkością wirowania. Osadzone warstwy badano przy użyciu spektrometru na podczerwień z transformacją Fouriera (FT-IR) Nicolet 6300 firmy Thermo Fisher Scientific. Badanie realizowano przy użyciu spektrometru wyposażonego w przystawkę ATR (Attenuated Total Reflectance) wykorzystującą zjawisko osłabionego całkowitego odbicia promieniowania IR. Rejestrowano widma absorbancji w zakresie środkowej podczerwieni, od 2,5 do 25 μm , czyli od 4000 do 400 cm^{-1} . Jest to najczęściej stosowany do identyfikacji związków zakres spektralny,

dzięki któremu możliwe jest także zarejestrowanie indywidualnego dla każdego materiału pasm z zakresu daktyloskopowego, $1500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ zwanego odciskiem palca (ang.: fingerprint). W celu charakterystyki własności optycznych cienkich warstw polimerowych wykonano badania absorpcji i transmisji światła ultrafioletowego (UV) i widzialnego (VIS) przy użyciu spektrofotometru Evolution 220 firmy Thermo Scientific, wyposażonego w lampę ksenonową o zakresie długości fali od 190 do 1110 nm. Optyczną przerwę energetyczną (E_g^{opt}) obliczono wykreślając na znormalizowanym widmie absorpcyjnym prostą wskazującą długość fali (λ_{onset}) dla zarejestrowanej krawędzi absorpcji i korzystając ze wzoru:

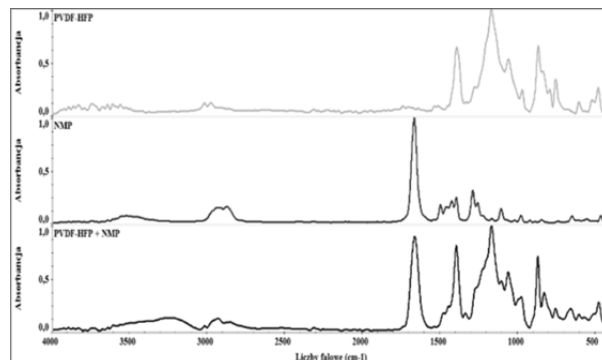
$$(1) \quad E_g^{\text{opt}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{onset}}}$$

Badania własności elektrycznych wytworzonych eksperymentalnie ogniw fotowoltaicznych, zawierających w swojej strukturze cienkie warstwy polimerowe PVDF-HFP, wykonano na skomputeryzowanym stanowisku SS I-V CT-02 do pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych (I-U) ogniw fotowoltaicznych wyposażonym w symulator światła słonecznego pracującego w klasie pomiarowej AAA określonej zgodnie z normą IEC 60904-09 oraz niskoprądowy miernik Keithley 2401 umożliwiające badanie barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. Pomiarów wykonano w warunkach STC (z ang. Standard Test Conditions) wg normy europejskiej IEC 61853-1 dla standardowego widma promieniowania AM 1,5 o natężeniu promieniowania 1000 W/m^2 i temperaturze ogniwa fotowoltaicznego 25°C .

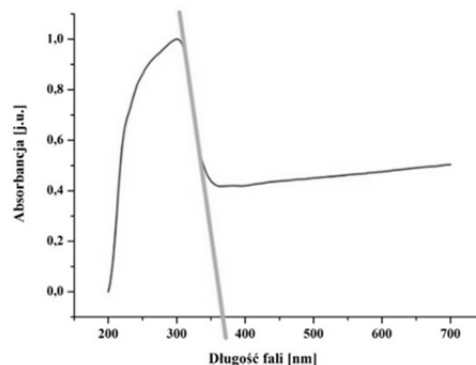
Wyniki badań

W ramach prowadzonych badań zoptymalizowano warunki osadzania cienkich warstw polimerowych oraz składu chemicznego nanoszonych roztworów. Optymalny czas narastania warstw wynosił 5-7 sekund, a szybkość wirowania 2000 obr/min . Analiza widm zarejestrowanych przy użyciu spektrometru FTIR pozwoliła na określenie wpływu rozpuszczalnika na rozpuszczony materiał. Do materiału polimerowego w czasie rozpuszczania przylaczają się grupy funkcyjne pochodzące z rozpuszczalnika, co potwierdzono badaniami FTIR (Rys. 2). Przy użyciu spektrofotometru UV-VIS zbadano własności optyczne wytworzonych cienkich warstw polimerowych PVDF-HFP. Cienka warstwa materiału polimerowego PVDF-HFP, rozpuszczonego w NMP, charakteryzuje się najwyższym pasmem absorpcji przy długości fali równej 300 nm . Dla warstwy osadzonej z PVDF-HFP rozpuszczonego w tym samym rozpuszczalniku, ale z dodatkiem 5% KI zarejestrowano najwyższe pasmo absorpcji przy długości fali 312 nm . Najwyższe pasmo absorpcyjne dla warstwy PVDF-HFP z dodatkiem 10% KI zarejestrowano przy długości fali 313 nm , a dla warstwy z dodatkiem 15% KI przy długości fali 335 nm . W analizowanych widmach zaobserwowano wraz ze wzrostem stężenia soli w materiale polimerowym bathochromowe przesunięcia pasm w stronę fal dłuższych. Wraz ze wzrostem stężenia soli w materiale polimerowym w zarejestrowanych widmach zaobserwowano efekt hiperchromowy pasm absorpcyjnych (wzrost intensywności). Analiza widm zmierzonych przy użyciu spektrofotometru UV-VIS umożliwiła obliczenie optycznej przerwy energetycznej i określenie przydatności badanych materiałów do budowy barwnikowych ogniw fotowoltaicznych (Rys. 3). W celu sprawdzenia przydatności opracowanych materiałów do budowy ogniw fotowoltaicznych wytworzono serię barwnikowych ogniw fotowoltaicznych o następującej budowie:

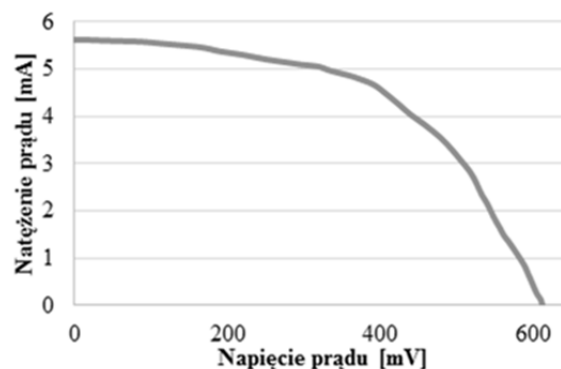
ITO/TiO₂/barwnik/warstwa aktywna/Al, gdzie warstwę aktywną wykonano z materiału polimerowego oraz domieszkowanego jodkiem potasu. Wykonano także standardowe ogniwo barwnikowe z ciekłym elektrolitem. Dla wszystkich ogniw zbadano charakterystyki prądowo-napięciowe (Rys. 4). Wyznaczono prąd zwarcia, napięcie obwodu otwartego i sprawność konwersji fotowoltaicznej (Tabela 1).



Rys. 2. Zestawienie widm IR: materiału polimerowego PVDF-HFP, rozpuszczalnika metylopirolidonu i wytworzonej warstwy z rozpuszczonego polimeru w tym rozpuszczalniku



Rys. 3. Znormalizowany wykres zależności absorpcji od długości fali dla cienkiej warstwy PVDF-HFP osadzonej na podłożu szklanym z zaznaczoną krawędzią absorpcji



Rys. 4. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa z warstwą polimeru PVDF-HFP z dodatkiem 10% KI

Tabela 1. Własności elektryczne wytworzonych ogniw fotowoltaicznych wyznaczone na podstawie zmierzonych jasnych charakterystyk prądowo-napięciowych

Typ elektrolitu w ogniwie	U_{oc} [mV]	I_{sc} [mA]	U_{max} [mV]	I_{max} [mA]	P_{max} [mW]	FF	η [%]
ciekły	638,84	5,48	425,32	4,46	1,89	0,54	3,2
PVDF-HFP	539,43	3,73	389,39	2,81	1,1	0,54	1,74
PVDF-HFP+5%KI	608,36	4,99	386,49	4,27	1,6	0,54	2,62
PVDF-HFP+10%KI	609,83	5,61	423,61	4,26	1,8	0,53	2,90

Dyskusja i podsumowanie

Stwierdzono, że możliwe jest zastosowanie polimerów PVDF-HFP w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym, a dodatek soli KI wpływa na polepszenie własności elektrycznych ogniw. Spośród wszystkich nowo opracowanych ogniw, największą sprawnością równą 2,9% i mocą maksymalną 1,80 mW, charakteryzuje się ogniwo z polimerem PVDF-HFP domieszkowanym w 10% jodkiem potasu, a jego własności są zbliżone do ogniw referencyjnego o sprawności 3,2% i mocy maksymalnej 1,89 mW (Tabela 1). Opracowana technologia wytwarzania barwnikowych ogniw fotowoltaicznych, zawierających w swojej strukturze półprzewodnikowe warstwy polimerowe PVDF-HFP domieszkowane jodkiem potasu, stanowi atrakcyjną alternatywę dla ogniw barwnikowego z ciełym elektrolitem, dzięki wyeliminowaniu problemów związanych z wyciekaniem i odparowaniem ciełego elektrolitu. Wiele różnych materiałów polimerowych jest w fazie badań wstępnych, a sprawności ogniw z ich użyciem nie przekraczają 3%. Najlepsze wyniki osiągnięto dla ogniw, zawierających w swojej strukturze polimer (2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-metoksy fenyl)amina) 9,9'-spirobifluoren, zwany spiro-OMeTAD, których sprawności wynoszą do 5% [12]. Najczęściej w literaturze pojawiają się doniesienia o badaniu polimeru przewodzącego prąd elektryczny poli(3-heksylotiofen) zwanego P3HT, w przypadku zastosowania którego sprawność ogniw sięga 3,5% [13]. Przestanki teoretyczne i oczekiwania rynkowe wskazują, że pożądanym jest opracowanie materiałów polimerowych, które umożliwią uzyskanie większej sprawności ogniw od dotychczas osiągniętych. Dalsze badania nad ogniwami ze spiro-OMeTAD oraz P3HT najpewniej nie doprowadza do zwiększenia sprawności ogniw ponad to, co już osiągnięto. Stąd też konieczne są poszukiwania nowych materiałów i badania ich szczegółowych własności.

Badania przedstawione w artykule zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, Polska, na podstawie decyzji nr 2017/01/X/ST8/00488.

Autorzy: dr inż. Magdalena Szindler Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, dr inż. Marek Szindler Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

LITERATURA

- [1] M. Gratzel, Dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4/2, 145-153, 2003
- [2] A. Kokorin, *Ionic Liquids: Theory, properties, new approaches*, InTech, 2011.
- [3] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte, *Chemical Communications* 24, 2972-297, 2002
- [4] J.H. Kim, M.S. Kang, Y.J. Kim, J. Won, N.G. Park, Y.S. Kang, Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silica nanoparticles, *Chemical Communications* 14, 1662-1663, 2004
- [5] H. Yang, M. Huang, J. Wu, Z. Lan, S. Hao, J. Lin, The polymer gel electrolyte based on poly (methyl methacrylate) and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Materials Chemistry and Physics* 110/1, 38-42, 2008.
- [6] J.M. Margolis, *Conductive Polymers and Plastics*, Chapman and Hall, Londyn, 1989.
- [7] H. Shirakawa, Synthesis and characterization of highly conducting polyacetylene, *Synthetic Metals* 69, 3-8, 1995
- [8] M.I. Stolka, J.A. Chilton, M.T. Goosey, *Special Polymers for Electronics and Optoelectronics*, Chapman and Hall, London, 1995.
- [9] I.Y.Y. Bu, T.H. Hu, The role of various carbon nanomaterials for dye-sensitized solar cells applications, *Solar Energy* 130, 81-88, 2016
- [10] Y.Y. Li, C.T. Li, M.H. Yeh, K.C. Huang, P.W. Chen, R. Vittal, K.C. Ho, Graphite with different structures as catalysts for counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 179, 211-219, 2015
- [11] M.U. Hassan, Y. Liu, K. Hasan, H. Butt, J. Chang, R.H. Friend, Charge trap assisted high efficiency in new polymer-blend based light emitting diodes, *Nano Energy* 21, 62-70, 2016
- [12] L. Yang, U.B. Cappel, E.L. Unger, M. Karlsson, K.M. Karlsson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, A. Hagfeldt, E.M.J. Johansson, Comparing spiro-OMeTAD and P3HT hole conductors in efficient solid state dye-sensitized solar cells, *Physical Chemistry* 14, 779-789, 2013
- [13] Q. Liu, C. Li, K. Jiang, Y. Song, J. Pei, A high-efficiency solid-state dye-sensitized solar cell with P3HT polymer as a hole conductor and an assistant sensitizer *Particulogy* 15, 71-76, 2014.