

Wpływ techniki nanoszenia warstw TiO₂ na parametry fotowoltaiczne krzemowych ogniw słonecznych

Streszczenie. W pracy przedstawiono trzy techniki nanoszenia warstwy TiO₂ jako powłoki samoczyszczącej na panelach fotowoltaicznych zainstalowanych na ekranach akustycznych, ułożonych wzdłuż linii kolejowych. Ogniwa słoneczne wraz z warstwą TiO₂ poddano w warunkach laboratoryjnych badaniom wpływu naniesionych warstw na wartość parametrów fotowoltaicznych.

Abstract. The paper presents three techniques of obtaining TiO₂ layers as the self-cleaning film on photovoltaic panels installed on acoustic screens arranged along railway lines. The solar cells with TiO₂ layers were investigated in laboratory testing of the dependence of the applied layers on photovoltaic parameters. (**Influence of the TiO₂ layer deposition technique on the photovoltaic parameters of silicon solar cells**)

Słowa kluczowe: TiO₂, spin-coating, spray-coating, doctor blade, ogniwa słoneczne

Keywords: TiO₂, spin-coating, spray-coating, doctor blade, solar cells

Wstęp

Celem realizowanego projektu, którego AWL jest jednym z wykonawców jest opracowanie oraz wdrożenie innowacyjnej technologii samoczyszczących, wydajnych paneli fotowoltaicznych na podłożu elastycznym zintegrowanych z ekranami akustycznymi oraz inteligentnym systemem monitorowania infrastruktury. Zadania związane z wytworzeniem innowacyjnych powłok samoczyszczących oraz konstrukcją czujnika prowadzone są na AWL.

Największą przeszkodą dla działania ekranów akustycznych jest unoszący się przy drodze kurz i pył. W celu eliminacji tych niedogodności oraz wykorzystania maksymalnie powierzchni ekranów akustycznych w ramach realizacji projektu zaproponowano i wykonano syntezę TiO₂ lub TiO₂-Ag.

Wiadomym jest fakt, iż z pośród wielu półprzewodników takich jak np. ZnO, CeO₂, SnO₂, ZrO₂, CdS, ZnS, WSe₂, α-Fe₂O₃, SrTiO₂, czy WO₃ badanych jako materiałów o właściwościach fotokatalitycznych, największym zainteresowaniem cieszy się TiO₂ wykazujący wysoką stabilność, brak toksyczności, oraz jest materiałem łatwo dostępnym i tanim [1-5].

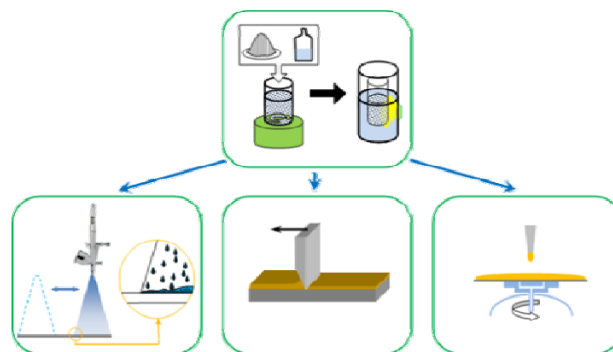
Istnieją trzy polimorficzne odmiany TiO₂ występujące w przyrodzie w postaci minerałów. Są to: tetragonalne rutil i anataz oraz romboidalny brokit. W badaniach fotokatalitycznych wykorzystuje się dwie odmiany polimorficzne TiO₂ anataz i rutil. Na ogół w procesach fotokatalitycznych najaktywniejszą formą TiO₂ jest anataz.

Proces powstawania fazy anatazu w nanokrystalicznych warstwach TiO₂ zależy między innymi od metody otrzymywania, temperatury kalcynacji jak również grubości filmu.

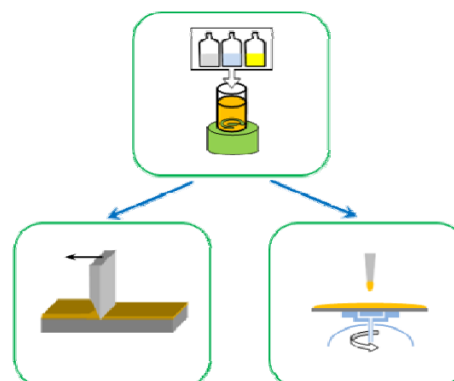
W związku z tym, jednym z celów prowadzonych badań było opracowanie techniki nanoszenia proszków i warstw TiO₂ bez i z srebrem na panele fotowoltaiczne jako materiału o właściwościach samoczyszczących. W tym celu zastosowano trzy techniki nanoszenia: nanoszenia wirowego (spin-coating), natrysku (spray-coating) i listwy rozwijającej (doctor blade), a następnie sprawdzono wpływ wytworzonych tymi technikami warstw na parametry fotokatalityczne i fotowoltaiczne krzemowych ogniw słonecznych. Szczegółowe informacje na temat proponowanych rozwiązań opublikowano w [6].

Techniki nanoszenia proszków i warstw TiO₂

Przeprowadzone badania obejmowały optymalizację parametrów techniki nanoszenia warstw TiO₂ na podłoża szklane i na krzemowe ogniwa słoneczne. Powłoki nanoszono na podłożu szklane trzema technikami wykorzystując TiO₂ w postaci proszków oraz zolu. W przypadku nanoszenia proszku zastosowanie znalazła technika spray-coating oraz doctor blade (rys. 1).



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie wariantów nanoszenia proszków TiO₂/TiO₂-Ag: spray-coating (lewa strona), doctor blade (środek) i spin-coating (prawa strona)



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie wariantów nanoszenia warstw TiO₂/TiO₂-Ag: doctor blade (lewa strona) i spin-coating (prawa strona)

Natomiast zole nanoszono głównie techniką spin-coating i doctor blade (rys.2). Technika spray-coating nie sprawdziła się w przypadku zoli ze względu na bardzo szybkie odparowywanie rozpuszczalnika ze strumienia

aerozolu zanim doszło do depozycji na podłożu szklanym. Skutkowało to bardzo słabą adhezją TiO_2 do podłoża. Przedstawionymi technikami były także tworzone powłoki TiO_2 zawierające domieszki srebra w stężeniach wagowych 0,1, 0,5 oraz 1%.

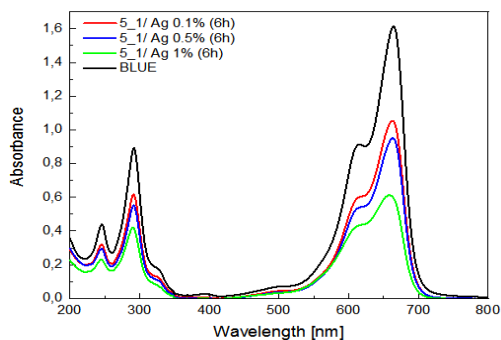
Proces tworzenia warstwy samoczyszczącej na ogniwach fotowoltaicznych różnił się nie tylko samymi technikami nanoszenia, ale także procesem wygrzewania naniesionej warstwy. W przypadku naniesionego TiO_2 (TiO_2 -Ag) w formie proszków podłoże szklane lub gotowe panele słoneczne były suszone w temperaturze $60^\circ C$ przez 20 godzin. Warstwy uzyskane z zoli były stopniowo ogrzewane a następnie wygrzewane w temperaturze $500^\circ C$ przez godzinę. Niestety ze względu na użyte materiały do budowy panelu słonecznego techniki nanoszenia zoli i ich końcowe wygrzewanie w wysokiej temperaturze zmuszają do zastosowania tego rozwiązania przed końcowym montażem.

Właściwości fotokatalityczne i fotowoltaiczne

Otrzymane warstwy na bazie TiO_2 i TiO_2 -Ag w pierwszym etapie prowadzonych badań analizowano pod kątem właściwości fotokatalitycznych. wobec błękitu metylowego (BLUE). Badania prowadzono wieloaspektowo uwzględniając podczas pomiarów absorpcyjnych w zakresie UV-Vis wpływ:

- zmiany pH=6, 8 i 11,
- rozmiar ziaren TiO_2 ,
- ilości Ag,
- maksymalnie 150 minutową ekspozycję na naświetlanie za pomocą symulatora słońca z lampą ksenonową o mocy $1000 W/m^2$,
- rodzaj techniki nanoszenia warstw.

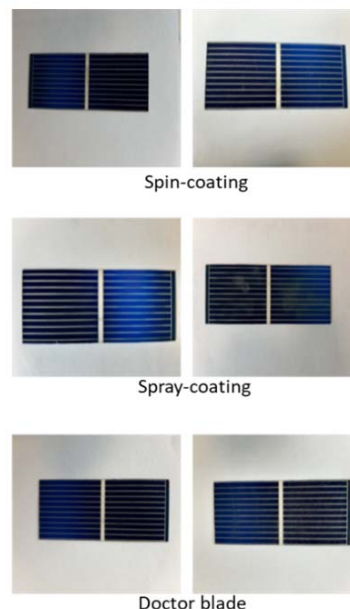
Zaobserwowano, iż wszystkie otrzymane warstwy wykazywały aktywność fotokatalityczną, przy czym intensywność obserwowanego efektu zależała od stężenia barwnika, ilości dodanego Ag i rodzaju modyfikacji TiO_2 -Ag. Największą aktywność wykazały proszki TiO_2 z 1% zawartością Ag w roztworze BLUE o stężeniu 8,75 ppm. Przykładowe widma UV-Vis przedstawiono na rys. 3.



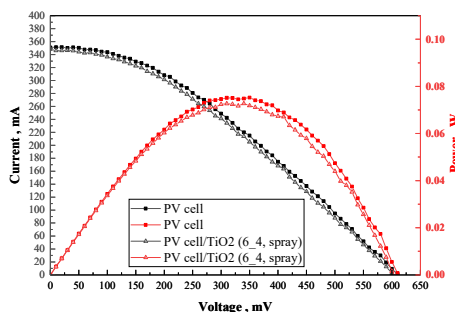
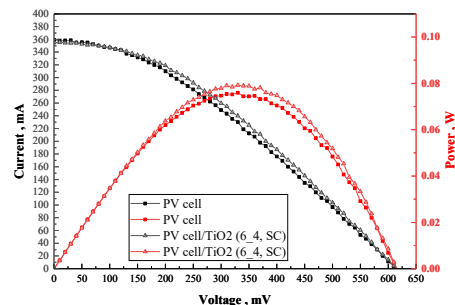
Rys. 3. Przykładowe widma absorpcji w zakresie UV-Vis dla TiO_2 modyfikowanego Ag w porównaniu z BLUE

Finalnym krokiem prowadzonych badań było określenie wpływu wytworzonych powłok na parametry fotowoltaiczne komercyjnych ogniw krzemowych (Soltec shop, Warszawa), gdzie naniesiono bezpośrednio na komercyjne krzemowe ogniwa słoneczne (rys. 4) za pomocą 3 technik (spin-coating, spray-coating i doctor blade) warstwy TiO_2 i TiO_2 -Ag oraz przeprowadzono pomiary fotowoltaiczne (SS150AAA, $1000 W/m^2$).

Przeprowadzone badania wykazały brak istotnych różnic w wartości parametrów fotowoltaicznych ogniw bez i z naniesioną warstwą TiO_2 czy TiO_2 -Ag, co jest wynikiem optymistycznym dla przyszłych zastosowań praktycznych. Otrzymane wyniki badań przedstawiono zbiorczo w tabeli 1. Przykładowe charakterystyki I-V przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 4. Zdjęcia komercyjnych krzemowych ogniw słonecznych ($50 mm \times 20 mm$) bez warstwy (strona lewa) oraz z naniesioną warstwą samoczyszcząca (strona prawa)



Rys. 5. Przykładowe charakterystyki I-V dla krzemowych ogniw słonecznych pokrytych (metodą spin-coating i spray coating) wytworzonym TiO_2

Podsumowanie

Podsumowując, wszystkie zastosowane techniki nanoszenia warstw TiO_2 niestety posiadają ograniczenia co do ich przemysłowego zastosowania. Najbardziej obiecującą techniką jest technika spin-coating. Jej jedyną wadą jest wysoka temperatura wygrzewania powłoki po jej naniesieniu w celu otrzymania TiO_2 o strukturze anatazu. Niestety, niektóre elementy gotowego panelu nie są odporne na tak wysoką temperaturę. Jednym z rozwiązań jest modyfikacja technologii produkcji i pokrywanie zewnętrznej warstwy panelu przed jego ostatecznym montażem. Wytworzone krzemowe ogniwa słoneczne z warstwą samoczyszcząca wykazują dobre parametry fotowoltaiczne i użytkowe dla zastosowań praktycznych.

Tabela 1. Parametry fotowoltaiczne krzemowych ogniw słonecznych z warstwą samoczyszczącą naniesioną trzema metodami (spin-coating: S.C., doctor blade: DB, spray-coating, TIPO: titanium(IV) isopropoxide).

Rodzaj warstwy samoczyszczającej	Technika	V _{oc} , mV	I _{sc} , mA	V _{max} , mV	I _{max} , mA	P _{max} , mW	FF, %	PCE, %	R _{so} , Ω	R _{sh} , Ω
-	-	616,5	359,4	350,4	284,1	99,5	45	10,03	0,833	199,0
TiO ₂	spin-coating	609,8	348,2	339,6	262,5	89,2	42	9,08	0,954	28,3
-	-	609,8	355,8	333,3	262,8	87,6	40	8,93	0,959	92,4
TiO ₂	spray	613,6	349,8	325,7	216,5	70,5	33	7,22	1,257	12,1
-	-	606,2	344,2	335,9	252,9	84,9	41	8,66	0,974	59,6
TiO ₂	doctor blade	603,9	332,0	325,4	224,9	73,2	36	7,48	1,160	27,7
-	-	608,1	359,3	327,4	246,4	80,7	37	8,09	1,110	351,1
TiO ₂ -Ag	spin-coating	599,9	357,8	322,7	243,2	78,5	37	7,99	1,060	8,3
-	-	609,7	355,3	342,8	261,7	89,7	41	9,20	0,909	40,1
TiO ₂ -Ag	spray	609,5	352,9	342,6	260,6	89,3	42	9,14	0,910	38,6
-	-	617,3	359,9	322,3	233,0	75,1	34	7,65	1,165	24,0
TiO ₂ -Ag	doctor blade	615,0	352,0	341,1	265,3	90,5	42	9,26	0,931	121,2
-	-	613,5	359,2	325,6	231,3	75,3	34	7,67	1,157	23,3
TiO ₂ -TIPO	spin-coating	615,2	355,9	329,6	239,9	79,0	36	8,09	1,113	21,3
-	-	612,9	351,8	325,2	231,2	75,2	35	7,69	1,162	30,2
TiO ₂ -TIPO	spray	604,6	348,4	321,6	225,6	72,6	34	7,42	1,171	10,3
-	-	614,1	357,7	343,6	277,9	95,5	43	9,70	0,859	45,5
TiO ₂ -TIPO	doctor blade	615,8	348,3	336,7	248,9	83,8	39	8,59	1,033	32,1
-	-	620,7	355,5	335,2	245,5	82,3	37	8,39	1,067	21,9
TiO ₂ -TIPO-Ag	spin-coating	610,9	353,5	339,9	266,4	90,5	42	9,26	0,929	61,5
-	-	603,5	359,9	333,5	266,4	88,8	41	9,07	0,918	140,1
TiO ₂ -TIPO-Ag	spray	610,7	356,3	332,4	249,8	83,0	38	8,51	1,021	56,6
-	-	612,0	355,9	347,2	273,2	94,9	44	9,69	0,841	13,2
TiO ₂ -TIPO-Ag	doctor blade	604,5	323,9	321,8	201,1	64,7	33	6,64	1,305	8,7

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 BRIK - Badania i Rozwój w Infrastrukturze Kolejowej ogłoszonego wspólnie przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) oraz PKP Polskie Linie Kolejowe S.A. (PKP PLK).

Podziękowania dla IMIM PAN (dr hab. K. Drabczyk) za harmonijną współpracę podczas realizacji projektu.

Autorzy: 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 Krzysztof Bogdanowicz, Wojskowy Instytut Techniki Inżynierijnej, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, E-mail: krzysztof.bogdanowicz@outlook.com; dr Agnieszka Gonciarz, Akademia Wojsk Lądowych, Wydział Nauk o Bezpieczeństwie, ul. Czajkowskiego 109, 51-147 Wrocław, E-mail: agnieszka.gonciarz@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] Chen. X.; Mao. S.S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis. Properties. Modifications. and Applications. *Chemical Reviews* (2007), 107, 2891-2959.
- [2] 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.
- [3] Yang P.; Zhong D.K.; Yuan M.; Rice A.H.; Gamelin D.R.; Luscombe C.K., TiO₂ nanowire electron transport pathways inside organic photovoltaics, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2013), 15, 4566-4572.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Gonciarz A., Pich R., Bogdanowicz K.A., Drabczyk K., Sypien A., Major Ł., Iwan A., TiO₂ and TiO₂-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.