



Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych w technologii barwnikowych ogniw fotowoltaicznych

A. Mucha, L.A. Dobrzański

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: agnieszka.mucha@polsl.pl, email: leszek.dobrzanski@polsl.pl

Streszczenie: Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne od ponad 20 lat są bardzo intensywnie badane na poziomie laboratoryjnym. Cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem na całym świecie. Doskonałe własności fizyczne, które można dostosować do wymagań określonych produktów, sprawiają, że ich możliwości aplikacyjne są bardzo duże. W artykule opisano konwencjonalne barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne, ogniwa z nanorurkami węglowymi, technologię wytwarzania ogniw oraz ich wady i zalety.

Abstract: Dye solar cells for more than 20 years are being studied at laboratory (laboratory level). They enjoy great popularity all over the world. Thanks to their good physical property which can be adapted to the requirements of the specified products they make their application possibilities are very large. The conventional dye-based photovoltaic cells, cells with carbon nanotubes, cell manufacturing technology, and their advantages and disadvantages have been described in the article.

Słowa kluczowe: fotowoltaika, nanorurki węglowe, barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne

1. WPROWADZENIE

Energia jest wielkością skalarną, która określa stan danego układu fizycznego. Jest również miarą zdolności tego układu do wykonywania określonej, bardzo realnej pracy. Energia jest niezbędna dla życia i bytowania człowieka. Wszystkie nasze potrzeby bytowe mogłyby w całości być zaspokajane energią słoneczną, gdybyśmy tylko potrafili ją właściwie przekształcić i zmagazynować. Odnawialne źródła energii są niezbędne, aby powstrzymać zmiany klimatu oraz rosnące zapotrzebowanie na energię przez przemysł w perspektywie wyczerpujących się nieodnawialnych paliw organicznych [1,6].

Fotowoltaika uznana jest za jedną z najbardziej przyjaznych środowisku technologii wytwarzania energii elektrycznej, ponieważ podczas jej użytkowania nie są emitowane żadne

zanieczyszczenia do środowiska naturalnego w postaci szkodliwych gazów, odpadów czy hałasu. Należy pamiętać, że w traktacie akcesyjnym o przystąpieniu do Unii Europejskiej Polska zadeklarowała wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w produkcji energii elektrycznej do 7,5% w roku 2010 i 14% w roku 2020. Obecnie nie osiągnięto założonego progu procentowego pozyskiwania energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych. Z tego względu ważne jest położenie nacisku na rozwój technologii pozyskiwania energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych aby osiągnąć założony próg procentowy przy kolejnym terminie kontroli przez organy sprawdzające [1,6].

Intensywna eksploatacja i przeróbka bogactw naturalnych, rozwój przemysłu, transport oraz urbanizacja są niewątpliwie największym i najpoważniejszym problemem zanieczyszczenia powietrza, które negatywnie wpływa na zdrowie człowieka, klimat, przyrodę żywą, glebę i wodę. Pomimo, że warunki meteorologiczne w Polsce charakteryzują się nierównomiernym rozkładem promieniowania słonecznego w cyklu rocznym, Polska w porównaniu z resztą Europy posiada duże zasoby słoneczne. Około 80% całkowitej, rocznej sumy nasłonecznienia przypada od początku kwietnia do końca września, czyli dla miesięcy wiosenno-letnich. Średnie nasłonecznienie w Polsce, wynosi ponad 1000 kWh/m²/rok. Biorąc pod uwagę nasłonecznienie poszczególnych regionów, można stwierdzić, że [1,6]:

- tereny nadmorskie są dobrze nasłonecznione, np. Szczecin 1137 kWh/m²/rok, Gdańsk 1117 kWh/m²/rok,
- Polska środkowa, np. Warszawa 1022 kWh/m²/rok,
- południe kraju, np. dla Krakowa 1152 kWh/m²/rok, natomiast dla Województwa Śląskiego, miasta Katowice 1153 kWh/m²/rok.

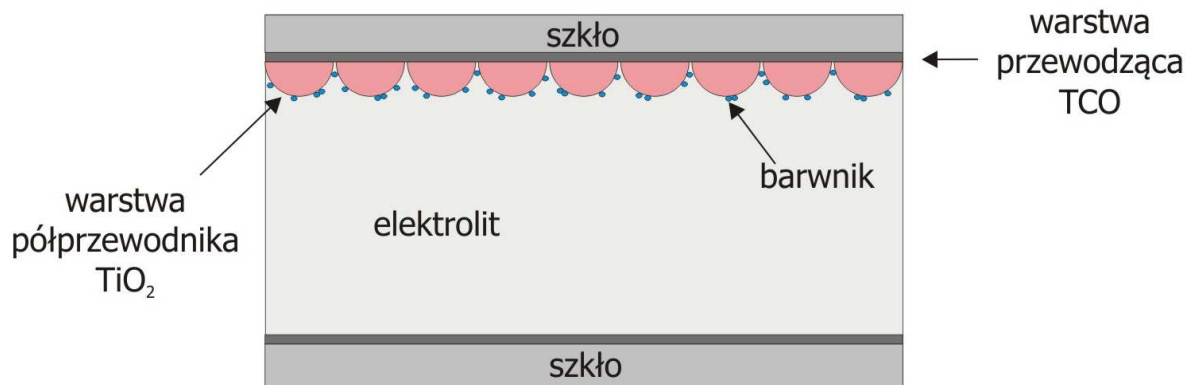
Nanotechnologia stwarza ogromne możliwości obniżenia kosztów wytwarzania energii elektrycznej bezpośrednio z promieniowania słonecznego. Koszty surowca jakim jest krzem oraz wysokie nakłady energii wykorzystywanej w procesie wytwarzania modułów fotowoltaicznych powodują, że czas zwrotu inwestycji wynosi kilkadziesiąt lat. Blokują to stosowanie technologii fotowoltaicznych na szerszą skalę. Z tego względu niezwykle atrakcyjne stały się badania nad wykorzystaniem materiałów nanostrukturalnych, takich jak nanorurki węglowe (ang. *Carbon Nanotubes*) czy grafen oraz rozwój nowych technologii ukierunkowanych na zastosowanie ich w fotowoltaice, np. w technologii barwnikowych ogniw fotowoltaicznych DSSC (ang. *Dye-Sensitized Solar Cells*) [1,4,5].

2. BARWNIKOWE OGNIWA FOTOWOLTAICZNE

Ogniwa barwnikowe są urządzeniami fotoelektrochemicznymi, składającymi się z dwóch elektrod naniesionych na przewodzące podłoże. Połączone są warstwą elektrolitu redox. Zasadniczo jednak fotowoltaiczne ogniwa barwnikowe składają się z pięciu elementów. Jest to mechaniczne podłoże, pokryte warstwą przezroczystych przewodzących tlenków TCO oraz warstwą półprzewodnika TiO₂, sensybilizatora zaabsorbowanego na powierzchni półprzewodnika, elektrolitu zawierającego nośniki redox oraz przeciwelektrody do regenerowania przenośnika redox, np. platyny. Rysunek 1 przedstawia budowę barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego [1,7].

Należy jednak pamiętać, że wydajność barwnikowych ogniw fotowoltaicznych zależy przede wszystkim od doboru sensybilizatora i warunków technologicznych. Stopień przekazu

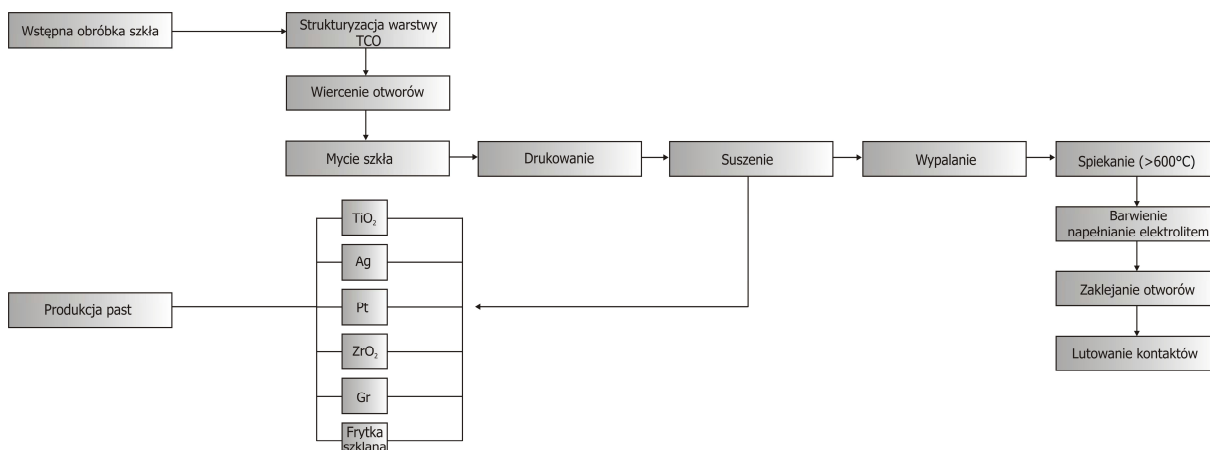
elektronu we wzbudzonych stanach elektronowych kompleksów nanocząstek TiO_2 z substancjami sensybilizującymi jest więc istotny dla wydajności tego typu ogniów [1].



Rysunek 1. Barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne [7]

Figure 1. Dye solar cells [7]

Produkcja barwnikowych ogniów fotowoltaicznych w porównaniu z ogniwami krzemowymi jest dużo tańsza. Związane jest to z wykorzystaniem metody sitodruku. Wszystkie warstwy, które tworzą ogniwo (poza barwnikiem i elektrolitem) powstają właśnie techniką sitodruku. Kolejne etapy produkcji barwnikowych ogniów fotowoltaicznych przedstawione zostały na rysunku 2 [7].



Rysunek 2. Schemat produkcji barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego [4]

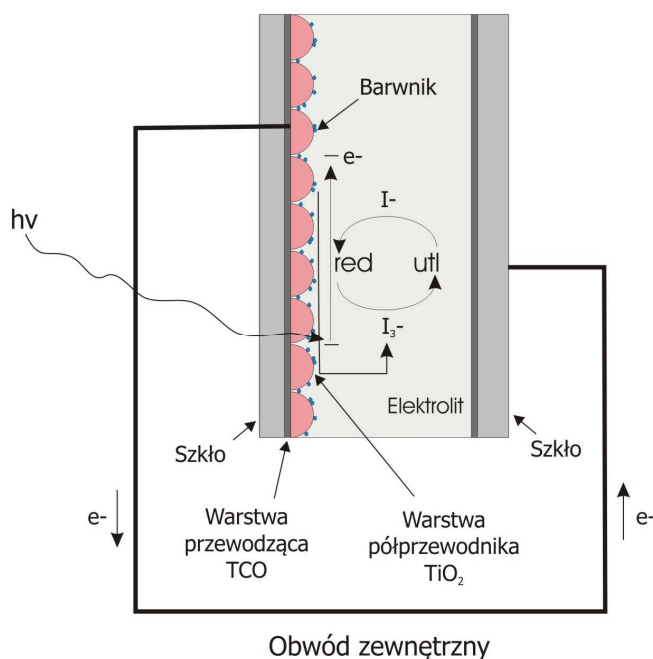
Figure 2. Diagram of dye solar cell production [4]

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne mają następujące zalety [1]:

- bardzo duża wydajność kwantowa (90%);
- wydajność energetyczna o rekordowej wartości 11%, czyli zbliżonej do wydajności ogniów optycznych na amorficznym krzemie;

- utrzymywanie wydajności nawet przy małym natężeniu światła, dzięki temu, że nośniki ładunku rozseparowano do dwóch różnych materiałów i akty rekombinacji nie zachodzą tak łatwo jak w półprzewodnikowym złączu p-n;
- prosta konstrukcja ogniwa;
- atrakcyjne możliwości instalacji modułów jako elementy zintegrowane z budynkiem ze względu na przezroczystość i różnorodne barwy;
- łatwość przeprowadzenia recyklingu, ponieważ warstwy osadzone na elektrodach można usunąć.

Zasadę działania barwnikowego ogniwa słonecznego przedstawia rysunek 3. Barwnik i elektrolit są podstawowymi elementami ogniwa. Gdy na jego powierzchnię pada światło, cząsteczki barwnika ulegają wyraźnemu wzbudzeniu do wyższego stanu elektronowego. Następnie tak wzbudzony barwnik oddaje elektron do warstwy półprzewodnika TiO_2 . Następnie elektron dociera do elektrody i przechodzi do obwodu zewnętrznego. W kolejnym etapie cząsteczka barwnika ulega redukcji do formy wyjściowej za pośrednictwem odpowiedniego układu redox. Jon jodku jest redukowany przez utlenioną cząsteczkę barwnika. Sam natomiast utlenia się do jonu trijodku, pobiera elektron z przeciwelektrody i przechodzi z powrotem w jon jodku, zamykając cały cykl [7].



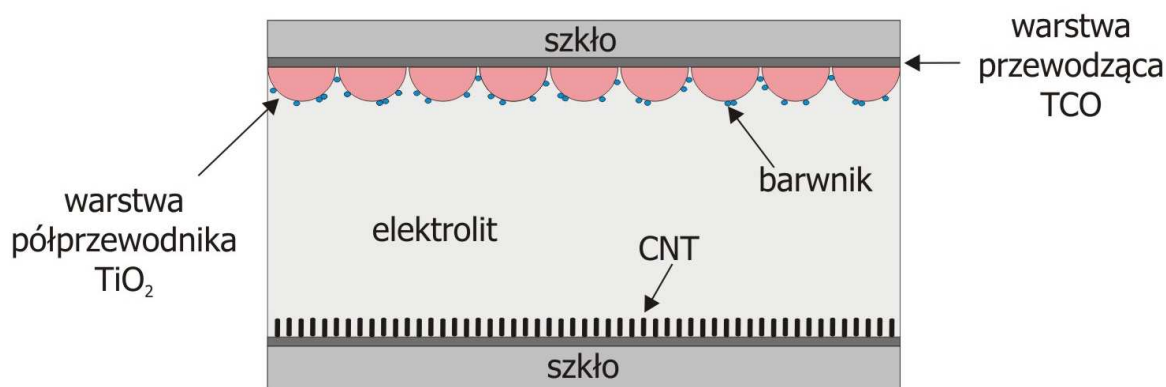
Rysunek 3 Zasada działania barwnikowego ogniwa słonecznego [7]

Figure 3. The principle of operation of dye solar cell [7]

3. BARWNIKOWE OGNIWA Z NANORURKAMI WĘGLOWYMI

Niezwykłe własności fizykochemiczne nanorurek węglowych wynikają z ich unikalnej węglowej cylindrycznej nanostruktury. CNTs łączą w sobie doskonałe własności optoelektryczne, dobre przewodnictwo elektryczne, stabilność chemiczną oraz dużą aktywną

powierzchnię, co powoduje, że są doskonałym materiałem do zastosowań w wielu gałęziach przemysłu. Połączenie trzech ich specyficznych cech: dużej wytrzymałości mechanicznej, specyficznego przewodnictwa elektronowego oraz dużej powierzchni właściwej określa szeroki zakres możliwych ich zastosowań w fotowoltaice jako jedną z elektrod (o własnościach silnie katalitycznych) baterii słonecznych typu DSSC, gdzie za przetwarzanie energii słonecznej w prąd elektryczny odpowiedzialne są nanocząstki TiO_2 pokryte warstwą specjalnego barwnika oraz aktywny elektrolit [4]. Budowę barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego zawierającego nanorurki węglowe jako elektrodę przedstawia rysunek 4 [2,3].



Rysunek 4. Schemat budowy barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego, zawierającego nanorurki węglowe [8]

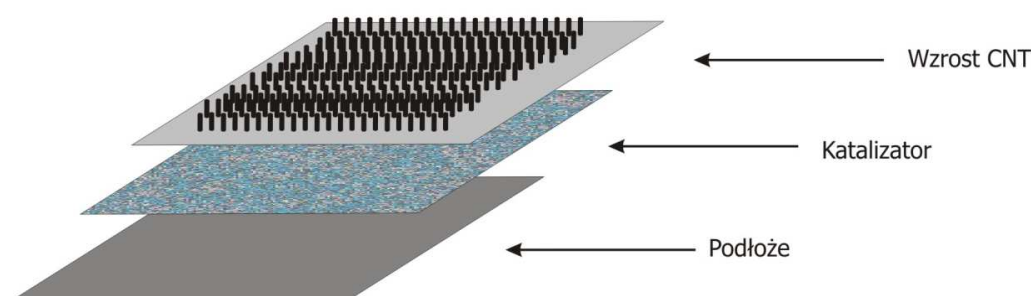
Figure 4. Schematic diagram of the dye solar cells containing carbon nanotubes [8]

Badania nad zwiększeniem wydajności barwnikowych ogniw fotowoltaicznych wykazały, że wykorzystanie nanorurek węglowych w produkcji ogniw jest w stanie istotnie zwiększyć wydajność ogniw [8,11,12].

3. TECHNOLOGIA WYTWARZANIA BARWNIKOWYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH Z NANORURKAMI WĘGLOWYMI

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne nowej generacji, które do prawidłowego działania wykorzystywać będą nanorurki węglowe stanowią nowoczesny i bardzo atrakcyjny kierunek rozwoju fotowoltaiki. We wszystkich typach ogniw fotowoltaicznych istotnym elementem konstrukcyjnym jest elektroda, przez którą jest oświetlane ogniwo. Z tego względu musi być ona wykonana z materiału przezroczystego, który jednocześnie będzie dobrym przewodnikiem elektrycznym. Z tego względu coraz większym zainteresowaniem cieszą się transparentne elektrody z nanorurek węglowych. Podłoże barwnikowego ogniwa stanowi płytką szklana, na której znajduje się naniesiona warstwa TCO. Następnie na warstwie TCO osadzane są wielościenne nanorurki węglowe, metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. *Chemical Vapor Deposition* – CVD), która jest najczęściej stosowaną metodą produkcji jednościennych i wielościennych nanorurek węglowych (rys. 5). Podstawą tej metody jest

katalityczny, temperaturowy rozkład węglowodoru (np. metanu, etylenu, acetyleny, benzenu, toluenu itd.) i/lub par różnych alkoholi zmieszanych z innymi gazami, np. argonem, helem, wodorem, azotem, amoniakiem czy parą wodną. Najczęściej jako katalizator stosuje się metale przejściowe (Fe, Ni, Co) osadzone na stałym podłożu (płytkach krzemowych, ceramice, szkłe i innych) lub na typowych nośnikach katalitycznych w postaci proszków (Al_2O_3 , SiO_2 i innych, które mogą być użyte w postaci koloidalnych zawiesin wtryskiwanych do reaktorów podczas syntezy CNTs). Typowa temperatura syntezy waha się w przedziale od 500 do 1000°C. Następnie na tak przygotowaną powierzchnię nanoszona jest transparentna warstwa przewodząca. W kolejnym etapie nanoszona jest warstwa, która nasycona zostaje odpowiednim elektrolitem [4].



Rysunek 5. Schemat wzrostu nanorurek węglowych z zastosowaniem chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) [9]

Figure 5. Diagram of growth of carbon nanotubes using chemical vapor deposition (CVD) [9]

4. ZASTOSOWANIE BARWNIKOWYCH OGNIW FOTOWOLTAEICZNYCH

Barwnikowe ogniwa fotowoltaiczne są w początkowej fazie wdrożenia do różnego rodzaju zastosowań oraz komercjalizacji. Jednakże wykonywane badania i testy wykazały zadowalające wyniki. Stwierdzono, że wydajność barwnikowych ogniw fotowoltaicznych nie jest zależna od zmiany temperatury w zakresie 25÷66°C, podczas gdy dla modułów krzemowych mono- i polikrystalicznych maleje nawet do 20%. Pomiar w warunkach zewnętrznych wykazały, że zależność kąta padania światła na ogniwo jest nieznaczna [1,10]. Ze względu na korzystną wydajność barwnikowych ogniw fotowoltaicznych, niewysoką cenę oraz ich stabilność mogą znaleźć zastosowanie jako [10]:

- fotowoltaiczne elementy szklanych powierzchni budynków, przedsionków, dachów, fasad (ściany osłonowe budynków), mała architektura itp.;
- mogą spełniać funkcję zaciemnienia;
- zastosowanie jako półprzezroczysty system okien dachowych z funkcją pozyskiwania energii, zaciemnienia, sterowania oświetleniem;
- część elewacji wielofunkcyjnej, oprócz różnych wzorów i kolorów zapewniają przejrzystość, wentylację i klimatyzację, zaciemnienie;
- zastosowanie w elektronice użytkowej.

5. PODSUMOWANIE

Rosnące ceny energii elektrycznej, która czerpana jest z sieci elektrycznej, wzrastające z roku na rok ceny paliw kopalnych oraz dbałość o środowisko naturalne sprawia, że zainteresowanie wynikami badań odnośnie nowych technologii pozyskiwania odnawialnych źródeł energii jest coraz większe, począwszy od małych do dużych przedsiębiorstw. Można więc stwierdzić, że nowa technologia ogniw barwnikowych słonecznych, które spełniałyby wszystkie kryteria stawiane przez przedsiębiorstwa stanowi priorytet nowych technologii materiałowych i procesów wytwarzania. Należy jednak pamiętać, że do efektywnego wykorzystywania prądu wytworzonego z energii słonecznej potrzebna jest instalacja, która oprócz baterii słonecznych składa się z innych elementów: akumulatorów, regulatora sterującego procesem ich ładowania i rozładowania, regulatora napięcia, a jeśli zachodzi konieczność zmiany prądu stałego na przemienny, także przetwornicy częstotliwości. Jeżeli zrezygnujemy z tych wszystkich części, instalacja będzie znacznie prostsza i tańsza, jednak zasilane z niej urządzenia będą funkcjonowały tylko wtedy, gdy do ogniw docierać będzie dostatecznie dużo światła [1,4,6,7].

INFORMACJE

Agnieszka Mucha jest stypendystą projektu nr POKL.04.01.01-00-003/09-00: „Otwarcie i rozwój studiów inżynierskich i doktoranckich w zakresie nanotechnologii i nauki o materiałach” (INFONANO) w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Kierownikiem projektu jest prof. dr hab. inż. L.A. Dobrzański.

LITERATURA

1. A. Zdyb, Badania nad zwiększeniem wydajności barwnikowych ogniw słonecznych, Politechnika Lubelska, Lublin, 2012.
2. Y. Huang, S. Feng, C. Chen, Nickel substrate covered with a Sn-based protection bi-layer as a photoanode substrate for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta* 99/1 (2013) 230-237.
3. H.C. Weerasinghe, F. Huang, Y.-B. Cheng, Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates, *Nano Energy* 2/2 (2013) 174-189.
4. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska (red.), *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, PWN, Warszawa, 2010.
5. I. Stępińska, M. Kozłowski, K. Sobczak, Badania metod PVD/CVD wzrostu nanorurek węglowych, *Elektronika* 8/2012 (2012) 98-101.
6. E. Klugmann-Radziemska, *Fotowoltaika w teorii i praktyce*, Wydawnictwo BTC, Legionowo, 2010.
7. K.A. Bialecka, H. Brandt, W. Veurman, K.F. Jensen, R.L. Aguirre, A. Hinsch, Prototyp barwnego modułu słonecznego, *Materiały konferencyjne, Projekt: „Upowszechnienie osiągnięć polskiej oraz światowej fotowoltaiki w procesie kształcenia na poziomie wyższym – II edycja”*, 87-99.

8. S.U. Lee, W.S. Choi, B. Hong, A comparative study of dye-sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counter electrodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 680-685.
9. G.V. Dubacheva, C.K. Liang, D.M. Bassani, Functional monolayers from carbon nanostructures – fullerenes, carbon nanotubes, and graphene – as novel materials for solar energy conversion, *Coordination Chemistry Reviews* 256 (2012) 2628-2639.
10. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu, Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1461-1470.
11. J.G. Nam, Y.J. Park, B.S. Kim, J.S. Lee, Enhancement of the efficiency of dye – sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode, *Scripta Materialia* 62 (2010) 148-150.
12. X. Li, Y. Jia, J. Wei, H. Zhu, K. Wang, D. Wu, A. Cao, Solar cells and light sensors based on nanoparticle – grafted carbon nanotube films, *ASCNano* 4/4 (2010) 2142-2148.