

ELEKTROKEMIJSKE SONČNE CELICE

Urša Opara Krašovec, Marko Berginc, Mateja Hočvar, Marko Topič

Fakulteta za elektrotehniko, Univerza v Ljubljani, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Elektrokemijske sončne celice so predvsem zaradi enostavne in cenene tehnologije, ki temelji na sitotisku, alternativa konvencionalnim sončnim celicam. Sedaj največji izkoristek elektrokemijske sončne celice v velikosti 1 cm^2 ob uporabi hlapnega elektrolita, potrjen v referenčnem laboratoriju pri standardnih preskusnih pogojih (100 mW/cm^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, AM 1.5), je 10,5 %. Razvoj paste za pripravo učinkovite plasti TiO_2 nam je omogočil izdelavo celic z učinkovitostjo pretvorbe 10,3 % ob uporabi hlapnega oziroma 7,3 % ob uporabi nehlapnega topila v elektrolitu, kar nas je uvrstilo v svetovni vrh.

Dye sensitized solar cells

ABSTRACT

Manufacturing of dye sensitized solar cells is based on cheap screen printing technology. The highest reported efficiency of small area (1 cm^2) dye sensitized solar cells based on acetonitrile electrolyte that has been confirmed in certified laboratory under standard test conditions (100 mW/cm^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, AM 1.5) is 10.5 %. The development of new paste for the preparation of efficient TiO_2 layers enabled us manufacturing of high efficient cells with the conversion efficiencies of 10.3 % for acetonitrile and 7.3 % for ionic liquid based electrolyte.

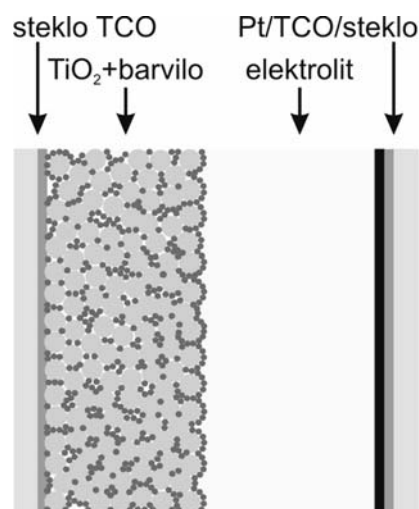
1 UVOD

Sončne celice kot ekološka alternativa klasičnim energijskim virom v svetu utrjujejo svoje mesto kot vir električne energije v splošni rabi in tudi s tržnega vidika postajajo vse bolj zanimive, kar dokazuje okoli 30-odstotna letna rast proizvodnje fotonapetostnih modulov. Poleg že ustaljenih fotonapetostnih modulov iz kristalnih silicijevih sončnih celic se z vedno večjim, sedaj že znatnim deležem na trgu ($>10 \%$), pojavljajo tudi moduli, osnovani na tankoplastnih sončnih celicah. Za tankoplastne sončne celice (oz. module) je značilna manjša poraba materiala in cenejši postopek izdelave le-teh, medtem ko je njihova učinkovitost pretvorbe sončne energije v električno navadno nižja. Tankoplastne sončne celice so lahko osnovane na siliciju z različno stopnjo kristaliničnosti, kadmijevem teluridu (CdTe), baker-indij-galijevem selenidu (CIGS), mednje pa uvrščamo tudi organske, kot tudi elektrokemijske sončne celice. V nadaljevanju je predstavljena tehnologija elektrokemijskih sončnih celic, katerih izdelava temelji na sitotisku. Nizka cena proizvodnje, optična polprepustnost celic in neobčutljivost njihove učinkovitosti pretvorbe za smeri vpadne svetlobe skupaj z dekorativnimi možnostmi, ki jih omogoča sitotisk, uvršča elektrokemijske sončne celice med kandidate tudi za različne arhitekturne rešitve steklenih površin v sodobnih stavbah.

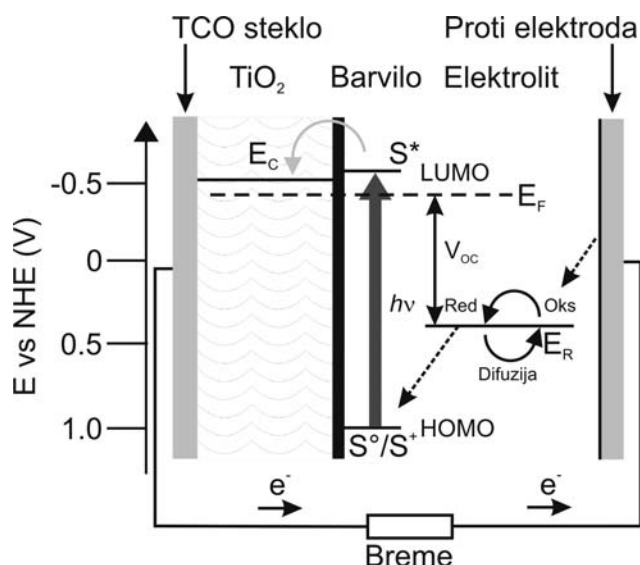
Elektrokemijske sončne celice (DSSC – dye-sensitized solar cell) sta leta 1991 v reviji Nature prvič opisala O'Regan in Grätzel ⁽¹⁾. Sledil je hiter razvoj novega področja in številne raziskave so bile usmerjene v izboljševanje učinkovitosti pretvorbe, njihove stabilnosti, kot tudi v preučevanje temeljnih zakonitosti in lastnosti njihovega delovanja. V zadnjem desetletju so raziskave vedno znova vodile do novih rekordnih učinkovitosti pretvorbe, izboljševala se je njihova stabilnost, zato so lahko te celice danes alternativa konvencionalnim sončnim celicam ⁽²⁾, in to predvsem zaradi enostavne in cenene tehnologije, ki temelji na sitotisku. Sedanji največji izkoristek elektrokemijske sončne celice v velikosti 1 cm^2 ob uporabi hlapnega elektrolita (acetonitril ali propionitril), potrjen v referenčnem laboratoriju pri standardnih preizkusnih pogojih (100 mW/cm^2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, AM 1.5 [Standard IEC 60904-3]), je 10,5 % ⁽³⁾. V zadnjem letu se postavljajo prve proizvodne linije za izdelavo le-teh, kar napoveduje njihov bližnji prihod na trg.

Struktura in delovanje elektrokemijskih sončnih celic

Elektrokemijska sončna celica (slika 1) je sestavljena iz dveh elektrod, ki imata skupno optično prepustno in električno prevodno podlago, to je steklo ali polimerna folija, opláščena s tanko plastjo električno prevodnega in optično prosojnega oksida (TCO-transparent conductive oxide). Sprednja elektroda je fotoaktivna, na TCO-podlago je nanesena porozna plast TiO_2 debeline med $5 \mu\text{m}$ in $15 \mu\text{m}$ ⁽⁴⁾, ki



Slika 1: Prečni prerez elektrokemijske sončne celice z opisom posameznih materialov v celici



Slika 2: Energijski diagram elektrokemijske sončne celice z označenimi energijskimi nivoji posameznih materialov in reakcijami, ki v celici potekajo

jo sestavljajo med seboj dobro povezani nanodelci TiO_2 . Na površino nanodelcev so kemijsko vezane molekule barvila (rutenijevega kompleksa), na katerih poteka absorpcija vpadne svetlobe. Druga (zadnja) elektroda je TCO-podlaga, prevlečena s tanko plastjo platine (~5 nm). Prostor med obema elektrodama zapolnjuje elektrolit z redoks parom trijodid/jodid (I_3^-/I^-).

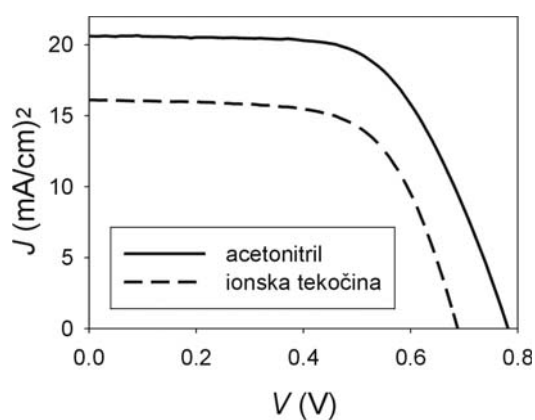
Poleg specifične zgradbe elektrokemijske sončne celice se tudi princip njenega delovanja močno razlikuje od drugih tipov. Energijski diagram elektrokemijske sončne celice je prikazan na sliki 2. Ob osvetlitvi celice molekula barvila (S^0) preide iz osnovnega v vzbujeno stanje (S^*), kar lahko označimo kot prehod elektrona iz najnižje zasedene molekulske orbitale – HOMO v najnižjo nezasedeno molekulske orbitale – LUMO). Sledi prenos elektrona iz energijskega nivoja LUMO v prevodni pas TiO_2 (E_c). Proces je zelo hiter in poteče v nekaj femtosekundah⁽⁵⁾. Prosti energijsko obogaten elektron nato preko mreže TiO_2 in TCO-plasti prehaja preko zunanega tokokroga, kjer opravi koristno delo, do zadnje elektrode. Pozitivno nabita molekula barvila se s prejemom elektrona od jodidnega iona v elektrolitu povrne v osnovno stanje v nekaj nanosekundah⁽⁶⁾. Oksidacija jodidnega iona vodi do nastanka trijodidnega iona ($3\text{I}^- \rightarrow 2\text{e}^- + \text{I}_3^-$), ki se s procesom difuzije giblje proti zadnji elektrodi, kjer s platino kot katalizatorjem in pri sočasnem dotoku elektronov iz zunanega tokokroga poteče nasprotna reakcija ($2\text{e}^- + \text{I}_3^- \rightarrow 3\text{I}^-$), to je redukcija trijodidnega iona v jodidnega. Ta se nato zaradi difuzije giblje proti sprednji elektrodi in s tem sklene električni tokokrog elektrokemijske sončne celice. Kot pri vseh sončnih celicah imajo tudi elektrokemijske optične in električne izgube. Električne izgube opi-

šemo kot rekombinacije svetlobno generiranih elektronov, ki večinoma potekajo med prostimi elektroni na površini TiO_2 ali TCO-plasti in ioni I_3^- v elektrolitu ali s pozitivno nabito vzbujeno molekulo barvila⁽⁷⁾. Najštevilnejše so prve rekombinacije in potekajo na časovni skali med 1 ns in 1 ms⁽⁸⁾. Med številnimi procesi v elektrokemijski sončni celici sta difuzija ionov I_3^- v elektrolitu in rekombinacije prostih elektronov z ioni I_3^- dva najbolj omejujoča in temperaturno odvisna procesa elektrokemijskih sončnih celic^(9,10).

2 ELEKTROLIT V ELEKTROKEMIJSKI SONČNI CELICI

Elektrolit visoko učinkovitih elektrokemijskih sončnih celic temelji na acetonitrilu, ki zaradi velikega difuzijskega koeficienta ionov I_3^- omogoča visoke učinkovitosti pretvorbe do 11,3 % na majhni DSSC-celici aktivne površine <0,2 cm^2 ⁽¹¹⁾, celice izdelane v našem laboratoriju pa dosegajo 10,3 %⁽¹²⁾. Tokovno-napetostni odziv slednje je prikazan na sliki 3. Zaradi velike hlapljivosti acetonitrila morajo biti te celice dobro zatesnjene, sicer je njihova trajnostna doba krajša. V želji po stabilnejših celicah je bilo v zadnjem desetletju mnogo raziskav usmerjenih v iskanje rešitev za zamenjavo acetonitrila z nehlapnimi ionskimi tekočinami, ki se sočasno odlikujejo tudi po veliki stabilnosti v širokem elektrokemijskem oknu.

Tipični predstavniki ionskih tekočin, ki so bili identificirani kot uporabni za aplikacijo v elektrokemijski sončni celici, so 1,3-alkilimidazolijeve soli z različnimi anioni (jodid, dicianoamid, tetrafluoroborat, tiocianid, triflorometansulfonat ...)^(13–17). Elektrolit za elektrokemijske sončne celice vsebuje tri komponente: topilo, vir jodida in jod. Ionske tekočine na osnovi 1,3-alkilimidazolijevega jodida združujejo lastnosti topila in vira jodidnega iona, vendar je njihova viskoznost majhna, kar se izraža na majhnem



Slika 3: Tokovno-napetostna karakteristika elektrokemijskih sončnih celic, pripravljeneh z dvema različnima elektrolitoma na osnovi acetonitrila (polna črta) oz. ionske tekočine (črtkana črta), izmerjena pri standardnih preizkusnih pogojih (100 mW/cm^2 , 25 °C, AM 1.5)

difuzijskem koeficientu ionov I_3^- v elektrolitu, zato je v tem primeru v elektrolitu potrebna višja koncentracija joda v primerjavi z elektrolitom na osnovi acetonitrila. Višja koncentracija jodidnega iona v elektrolitu veča verjetnost rekombinacij generiranih elektronov v sončni celici, kar posledično znižuje tok in učinkovitost pretvorbe sončne celice. Da bi se izognili problemu z rekombinacijami, so se uveljavile binarne mešanice ionskih tekočin, od katerih se ena z visoko viskoznostjo uporablja kot topilo, druga pa kot vir iona I^- . Do sedaj je najvišja objavljena učinkovitost pretvorbe take elektrokemijske sončne celice preseгла 7,3 % za majhno celico (0,158 cm²) z uporabo mešanice dveh ionskih tekočin 1-etil-3-metil-imidazolijevega tetracianoborata in 1-propil-3-metil-imidazolijevega jodida v volumenskem razmerju 7:13⁽¹⁶⁾. Z identičnim elektrolitom smo tudi v našem laboratoriju izdelali celice s 7,3-odstotno učinkovitostjo pretvorbe, pri čemer je bila ploščina celice 0,2 cm². Tokovno-napetostni odziv slednje je prikazan na sliki 3.

Razvoj elektrolita je šel tudi v smeri strjevanja elektrolita bodisi z organskimi^(18,19) in/ali organsko-anorganskimi mrežami⁽²⁰⁻²³⁾, bodisi z dodajanjem anorganskih nanodelcev v elektrolit^(10,24). V zadnjem primeru prihaja do organiziranja strukture elektrolita z nanodelcem v centru, ki mu sledijo imidazolijevi kationi, adsorbirani na površini anorganskega nanodelca, na zunanem robu pa sledi kontinuirna izmenjujoča veriga ionov I^- in I_3^- ⁽¹⁰⁾. Transport naboja preko take organizirane strukture ne temelji več le na difuziji, temveč tudi na t. i. reakciji izmenjave elektronov v organizirani strukturi v ionski tekočini. Tu prihaja do preskakovanja elektronov prek verige I^-/I_3^- , kar omogoča hitrejši prenos naboja v elektrolitu⁽²⁵⁾ in s tem do 20-odstotnega relativnega povečanja učinkovitosti pretvorbe tovrstnih sončnih celic^(10,24).

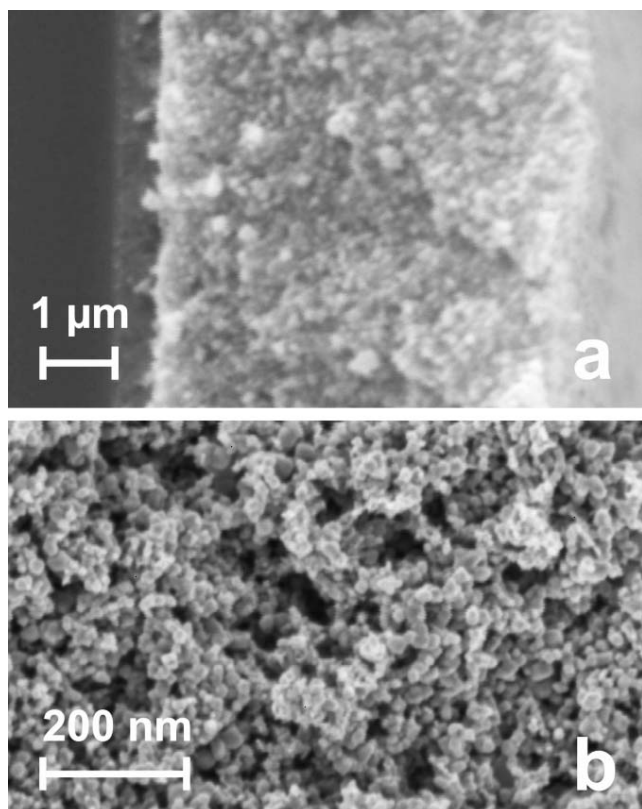
3 FOTOAKTIVNA PLAST

Znanstveni preboj sončnih EK-celic je bil dosežen z oplaščenjem nanokristalinične elektrode titanovega oksida z organokovinskim kompleksom barvila, v katerem poteče primarna pretvorba svetlobne energije v električno⁽¹⁾. Velika notranja površina plasti titanovega oksida, ki jo pridobimo z uporabo nanokristaliničnih delcev anatasa, omogoča adsorpcijo velike količine barvila in s tem zagotavlja odlično absorpcijo svetlobe. Poleg odlične absorpcije svetlobe, ki zagotavlja številčno generacijo prostih elektronov, je za učinkovito delovanje sončnih EK-celic pomemben tudi učinkovit prenos prostih elektronov v plasti titanovega oksida do prevodnega kontakta. Slednji zahtevi zadostimo z dobro medsebojno povezavo nanodelcev v plasti in dobro adhezijo plasti titanovega oksida na prevodno podlago.

Osnovno pasto TiO_2 , ki je primerna za nanos s sitotiskom, sestavljajo naslednje komponente: nanokristalinični delci TiO_2 , terpinovo olje (topilo), metilceluloza (vezivo) in metilhidroksi benzojska kislina, ki se uporablja kot dispergator za nanokristalinične delce TiO_2 ⁽²⁶⁾. Po nanosu plasti s sitotiskom ali "raklanjem" in po termični obdelavi plasti nad 350 °C dobimo porozno plast TiO_2 , ki se odlikuje po veliki notranji površini. Pomanjkljivost omenjene plasti je slaba medsebojna povezava nanodelcev in slab oprijem plasti na transparentno prevodno podlago, kar se neposredno pozna na manjši učinkovitosti pretvorbe sončne celice.

Za izdelavo visokoučinkovitih elektrokemijskih sončnih celic je P. Wang s sodelavci predlagal⁽²⁷⁾ izdelavo plasti TiO_2 v štirih korakih. V prvem se podlaga (steklo, prevelečeno s prevodno plastjo $SnO_2:F$) potopi v vodno raztopino titanovega (IV) klorida za 30 minut pri 70 °C. Pri tem se na podlagi izoblikuje tanka kompaktna plast titanovega oksida, ki zagotavlja dober kontakt med prevodno podlago in naslednjo plastjo titanovega oksida. V drugem koraku sledi nanos osnovne paste nanokristaliničnega titanovega oksida (delci TiO_2 velikosti 20 nm anatasne modifikacije), kot je opisana zgoraj, s sitotiskom. Tretja plast je prav tako nanesena s sitotiskom, le da so v tem primeru v pasti večji delci titanovega oksida (400 nm). Posamezne plasti so pred nanosom naslednje plasti termično obdelane s postopnim segrevanjem do 500 °C, kar omogoča ohranitev nanoporozne strukture TiO_2 -elektrode z veliko notranjo površino. Četrti korak je obdelava triplastne TiO_2 -elektrode z alkoholno raztopino titanovega (IV) klorida, ki zagotovi povezovanje nanodelcev titanovega oksida v porozni plasti. Ta rešitev je tehnološko zelo kompleksna in neekonomična, saj izdelava TiO_2 -elektrode poteka v štirih stopnjah, pri čemer so uporabljene različne tehnike nanosa plasti in različni izhodiščni materiali.

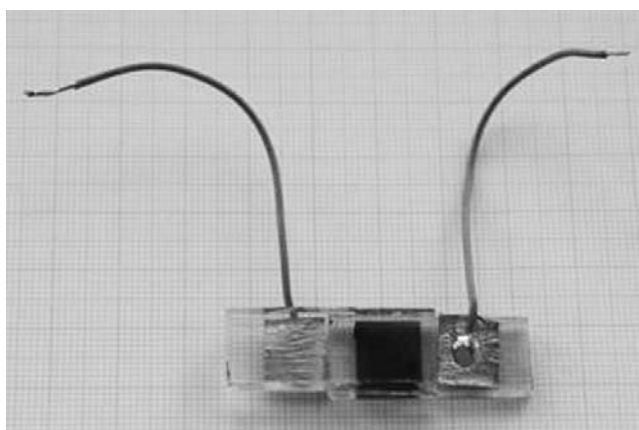
V našem laboratoriju smo za izdelavo visokoučinkovitih elektrokemijskih sončnih celic razvili pasto, ki zagotavlja pripravo plasti TiO_2 z veliko notranjo površino in sočasno dobro povezavo nanodelcev med seboj ter dobro adhezijo plasti na prevodno podlago v enem koraku⁽²⁸⁾. Problem je rešen z vmešanjem nanokristaliničnega prahu TiO_2 v TiO_2 -sol, pripravljen po Pechinijevi sol-gel-metodi^(29,30). Pechinijeva metoda temelji na pripravi sola na osnovi poliestra, ki nastane ob mešanju etilen glikola, citronske kisline in kovinskega alkoksida. Za učinkovito tvorbo poliestra mora biti molsko razmerje citronske kisline in etilen glikola 1 : 4, medtem ko količino kovinskega alkoksida lahko spreminjamo. To pomeni, da molsko razmerje med kovinskim alkoksidom, citronsko kislino in etilen glikolom lahko zapišemo kot 1 : X : 4X.



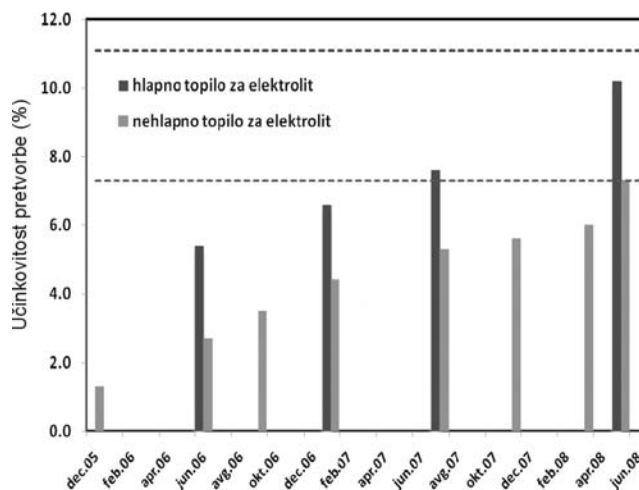
Slika 4: Posnetka prečnega prereza TiO_2 -plasti, narejen z vrstičnim mikroskopom ob uporabi različnih povečav

Ob dodatku nanokristaliničnega TiO_2 -prahu v TiO_2 -sol, ki je osnovan na Pechinijevi metodi, pri čemer smo uporabili titanov alkoksid, pridobimo TiO_2 -pasto primernih lastnosti za nanos na različne podlage s sitotiskom, "raklanjem" ali s čopičem oz. valjčkom.

Termična obdelava plasti pri temperaturi nad 400°C vodi do eksotermnega razpada poliestra, pri čemer nastane TiO_2 -plast z veliko notranjo površino. Optimizacija razmerja med alkoskidom in poliestrom (spreminjanje vrednosti X) nam je omogočila pripravo plasti s sočasno dobro povezavo nanodelcev med



Slika 5: Fotografija tipične elektrokemijske sončne celice, izdelane v našem laboratoriju



Slika 6: Pregled razvoja elektrokemijskih sončnih celic, izdelanih v Laboratoriju za fotovoltaike in optoelektroniko, v luči izboljševanja njihove učinkovitosti pretvorbe sončne energije v električno. Črtkani črti prikazujeta v svetu najvišji vrednosti učinkovitosti pretvorbe za dve vrsti uporabljenih elektrolitov v elektrokemijskih sončnih celicah.

seboj in dobro adhezijo le-te na prevodno podlago⁽³⁰⁾. Slika 4 prikazuje posnetek optimirane TiO_2 -plasti, narejen z vrstičnim mikroskopom ob uporabi več različnih povečav.

Za pripravo fotoaktivne elektrode, ki je primerna za uporabo v elektrokemijski sončni celici, je treba plast TiO_2 oplaščiti še z barvilom. Kot barvilo se uporabljajo predvsem rutenijevi kompleksi, katerih energijska vrednost LUMO-pasu je skladna z energijsko vrednostjo prevodnega pasu TiO_2 -plasti (slika 2) in se odlikujejo po odlični stabilnosti. Fotoaktivno elektrodo smo pripravili tako, da smo plast TiO_2 potopili v 10^{-4} M etanolno raztopino barvila (rutenijev kompleks, $\text{Ru}(2,2'$ bipiridil-4,4' dikarboksilat)₂ (NCS)₂, Solaronix). Barvilo se veže na površino TiO_2 le v monomolekulski plasti, tako da lahko iz količine vezanega barvila na volumensko enoto sklepamo na povečanje ali zmanjšanje velikosti notranje površine različnih TiO_2 -plasti. Iz omenjenih plasti nam je uspelo pripraviti visokoučinkovite elektrokemijske sončne celice (slika 5), njihova tokovno-napetostna karakteristika je prikazana na sliki 3⁽¹²⁾.

4 SKLEP

Z razvojem elektrokemijskih sončnih celic smo se v Laboratoriju za fotovoltaike in optoelektroniko pričeli ukvarjati v letu 2004. Slika 6 prikazuje pregled razvoja v luči izboljševanja učinkovitosti pretvorbe dveh vrst elektrokemijskih sončnih celic, ki se razlikujeta v vrsti uporabljenega elektrolita (hlapni – acetonitril in nehlapni – ionske tekočine). Koraki v napredku so bili postopni. Razumevanje delovanja celice, predvsem spoznanja o omejevalnih mehaniz-

mih, vpliva temperature celice na učinkovitost pretvorbe, študija različnih vrst elektrolitov, izboljševanje tehnologije izdelave elektrokemijske sončne celice, tako kot tudi vpetost v mednarodni raziskovalni prostor so bili tisti ključni koraki, ki so nam z razvojem nove paste za pripravo učinkovite TiO₂ plasti omogočili priključitev na svetovni vrh.

5 LITERATURA

- ¹B. O'Regan in M. Graetzel, *Nature* **353** (1991), 737
- ²A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, 2002
- ³M.A. Green et. al, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **16** (2008), 61
- ⁴S. Ito et al, *Adv. Mater.* **18** (2006), 1202
- ⁵J. B. Ashbury et al, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 3110
- ⁶S. A. Haque et al, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 1745
- ⁷L. M. Peter, *Phys. Chem. Phys.* **9** (2007), 2630
- ⁸A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000), 269
- ⁹M. Berginc et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1** (2007), 821
- ¹⁰M. Berginc et al, *Thin Solid Films*, **516** (2008)
- ¹¹M. Grätzel, *Prog. Photovolt.* **14** (2006), 429
- ¹²U. Opara Krašovec et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* doi:10.1016/j.solmat.2008.11.012
- ¹³H. Matsumoto et al, *Chem. Lett.* **30** (2001), 26
- ¹⁴P. Wang et al, *Chem. Commun.* **24** (2002), 2972
- ¹⁵P. Wang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 1166
- ¹⁶D. Kuang et al, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), 7732
- ¹⁷P. Wachter et al, *J. photochem. photobiol., A Chem.* **197** (2008), 25
- ¹⁸W. Kubo et al, *Chem. Commun.* **4** (2002), 374
- ¹⁹W. Kubo et al, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 4374
- ²⁰E. Stathatos et al, *Chem. Mater.* **15** (2003), 1825
- ²¹N. Grošelj, *Vibracijske, strukturne, električne in optične lastnosti organskih/anorganskih hibridov z gasokromnimi lastnostmi*, doktorska disertacija, Ljubljana (2001)
- ²²E. Stathatos et al, *Adv. mater.* **14** (2002), 354
- ²³B. Orel et al, *Electrochem. commun.* **7** (2005), 692
- ²⁴S. Yanagida et al, *Fujikura Tech. Rev.* (2005), 59
- ²⁵R. Kawano, M. Watanabe, *Chem. Commun.* (2003), 330
- ²⁶J. Wienke et al, *Proceedings of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (1997)
- ²⁷P. Wanget et al, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 14336
- ²⁸US Patent No. 3 330 697, (1967)
- ²⁹M. Hočevar et al, *J. sol-gel sci. technol.*, **48** (2008), 156
- ³⁰U. Opara Krašovec et al, *Patentna prijava številka P-200800128 (2008)*, Ljubljana: Urad RS za intelektualno lastnino