

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **225540**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410428**

(22) Data zgłoszenia: **08.12.2014**

(51) Int.Cl.

H01L 31/00 (2006.01)

H01L 31/042 (2014.01)

H01L 31/0236 (2006.01)

H01L 31/0288 (2006.01)

H01L 31/101 (2006.01)

(54) **Wielowarstwowe barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne i sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.06.2016 BUP 13/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.04.2017 WUP 04/17

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JAN WESZKA, Katowice, PL

TOMASZ TAŃSKI, Gliwice, PL

ALFRED BŁASZCZYK, Jasin, PL

MAGDALENA SZINDLER, Gliwice, PL

MAREK SZINDLER, Gliwice, PL

ALEKSANDRA DRYGAŁA, Bytom, PL

PAWEŁ JARKA, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 225540 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wielowarstwowe barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne, w którym następuje przemiana energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną w wyniku zjawiska fotowoltaicznego, które to działa podobnie do zjawiska fotosyntezy w roślinach i sposób jego wytwarzania.

Napędzane procesem fotosyntezy, ogniwa barwnikowe, konwertujące energię promieniowania słonecznego w elektryczną to obiecujący kierunek rozwoju fotowoltaiki. Zasada działania ogniwa barwnikowych opiera się na absorpcji fotonu promieniowania słonecznego i przeniesienia elektronu do pasma przewodnictwa transparentnego półprzewodnika. Zasadniczym elementem ogniwa barwnikowego jest nanokrystaliczny tlenek tytanu. Szeroka przerwa energetyczna TiO_2 o wartości 3,2 eV pozwala na absorbowanie promieniowania ultrafioletowego. Zadaniem dwutlenku tytanu jest przekazywanie elektronu do zewnętrznego obwodu elektrycznego. Warstwa TiO_2 ma strukturę porowatą w celu rozwinięcia jego powierzchni, umożliwiającej zwiększone pochłanianie fotonów. Dwutlenek tytanu słabo przewodzi prąd elektryczny, stąd też stosuje się go w połączeniu z cząsteczkami barwnika organicznego zwiększając przewodnictwo. Barwnik zwany jest inaczej sensybilizatorem (uczulaczem), który pochłania fotony promieniowania słonecznego w zakresie 400÷700 nm. Cząstki substancji uczulającej powinny zawierać grupy funkcyjne, które umożliwią ich adsorpcję na powierzchni półprzewodnika. Poziom energetyczny stanu wzbudzonego barwnika musi być wyższy od poziomu przewodnictwa półprzewodnika tak, aby doszło do przekazania elektronu oraz aby wartość potencjału redoks była wysoka a stanu podstawowego niska i by mogło dojść do regeneracji sensybilizatora. Najczęściej stosowanymi barwnikami są związki rutenu występujące w kolorze czerwonym lub czarnym. Czerwona odmiana rutenu absorbuje światło w zakresie 400÷800 nm, natomiast czarna do 900 nm. Zasadniczym elementem barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego, oprócz TiO_2 uczulonego barwnikiem, jest ciekły elektrolit. Wypełniający powierzchnię między warstwą półprzewodnik i anodą elektrolit, to zwykle roztwór zawierający rozpuszczony jod w jodku potasu. Zadaniem elektrolitu jest przekazanie elektronu do utlenionego barwnika, tak by wrócił on do stanu podstawowego. Wadą zastosowania elektrolitu w stanie ciekłym w barwnikowym ogniwie fotowoltaicznym są jego wycieki. Powoduje to znaczne obniżenie żywotności i sprawności barwnikowych ogniwa fotowoltaicznych. Alternatywę w stosunku do ciekłego elektrolitu stanowią ciecze jonowe, elektrolity żelowe i polimerowe.

Zasadniczym problemem w opracowaniu barwnikowych struktur fotowoltaicznych, jest odpowiednie dobranie poziomów energetycznych poszczególnych materiałów, w celu zapewnienia uporządkowanego przepływu elektronów.

Znane są próby zastosowania barwników organicznych o krzyżowej formie typu donor- π -akceptor jako materiały absorbujący światło w ogniwach fotowoltaicznych, chemiczne sensory, nieliniowe urządzenia optyczne, organiczne diody elektroluminescencyjne, organiczne tranzystory połowę oraz przełączniki molekularne [1–7]. Znane są również próby użycia metaloorganicznych ftalocyjanin w barwnikowych ogniwach fotowoltaicznych [8] oraz z patentów [9, 10] jako materiału transportującego dziury elektronowe.

Wykonany przegląd zagadnienia (z ang. state of the art) wskazuje, że znane są przykłady zastosowania pojedynczo materiałów barwników organicznych o krzyżowej formie struktury z podwójną grupą kotwiczącą oraz metaloorganicznych ftalocyjanin. Jednakże obecnie brak jakichkolwiek doniesień na temat zastosowania tych materiałów jednocześnie i w przedstawionej poniżej konfiguracji.

Wielowarstwowe barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne według wynalazku charakteryzuje się tym, że na fotoelektrodzie znajduje się warstwa półprzewodnika typu n uczulona barwnikiem o krzyżowej formie donor- π -akceptor z podwójną grupą kotwiczącą, na której z kolei znajduje się warstwa materiału transportującego dziury, którą stanowi ftalocyjanina niklu lub tytanu, na górze której umieszczone są elektrody.

Sposób wytwarzania wielowarstwowego barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego, polega na tym, że nanosi się metodą zol-żel, techniką doctor-blade nanokrystaliczną warstwę TiO_2 o grubości 0,5–4 μm na komercyjne podłoże szklane z warstwą TCO, przy czym warstwę TiO_2 wytwarza się przy użyciu prekursora tetraizopropanolu tytanu (IV), po naniesieniu warstwę TiO_2 wygrzewa się w temperaturze 100–500°C przez czas 20–180 min następnie, nanosi się barwnik o krzyżowej formie struktury z dwoma grupami kotwiczącymi przez zanurzenie płytki szklanej z naniesioną warstwą TiO_2 w $3 \times 10^{-3} \text{M}$ roztworze barwnika w dichlorometanie o temperaturze 40–100°C i w czasie 2–10 godzin, po czym osadza się warstwę ftalocyjaniny tytanu lub niklu z roztworu metodą wirową z prędkością obrotową

podłoża w zakresie 1000–5000 obr/min, a na tak przygotowaną strukturę wielowarstwową naporowuje się kontakty metaliczne.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala na zwiększenie sprawności ogniwa dzięki wymuszeniu ruchu elektronu stosując barwniki organiczne o krzyżowej formie struktury donor- π -akceptor z podwójnym akceptorem kotwiczącym oraz metaloorganicznych ftalocyjanin. Każdy element formy krzyżowej barwnika zbudowany jest z układu donor- π -akceptor- π -akceptor kotwiczący. Dzięki powyższemu układowi możliwe jest zoptymalizowanie poziomów energetycznych HOMO/LUMO barwnika organicznego do budowy wysokosprawnego ogniwa fotowoltaicznego. Poza tym schemat krzyżowy barwnika umożliwia zastosowanie dwóch grup kotwiczących cząsteczkę do nanokrystalicznego tlenku tytanu (IV) co zapewnia dobrą komunikację elektronową w ogniwie. Największą zaletą zastosowanych barwników organicznych o krzyżowej formie donor- π -akceptor z podwójną grupą kotwiczącą jest ich modularność pozwalająca na projektowanie barwników o wymaganych poziomach energetycznych orbitali molekularnych oraz żądanym paśmie absorpcji światła słonecznego. Dodatkowo zastąpienie ciekłego elektrolitu metaloorganicznymi ftalocyjaninami powoduje wydłużenie stabilności pracy ogniwa.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony na rysunku, który przedstawia schemat ogniwa.

Promieniowanie słoneczne 1 oświetla fotoelektrodę 2, którą stanowi płytka szklana z osadzoną warstwą TCO 3 na której znajduje się warstwa półprzewodnika typu n 4 uczulona barwnikiem o krzyżowej formie donor- π -akceptor z podwójną grupą kotwiczącą 5, na której z kolei znajduje się warstwa materiału transportującego dziury, którą stanowi ftalocyjanina niklu lub tytanu 6, na górze której umieszczone są elektrody 7.

Sposób wytwarzania polega na tym, że nanosi się metodą zol-żel, techniką doctor-blade nanokrystaliczną warstwę TiO_2 o grubości 0,5–4 μm na komercyjne podłoże szklane z warstwą TCO, przy czym warstwę TiO_2 wytwarza się przy użyciu prekursora tetraizopropanolu tytanu (IV), po naniesieniu warstwę TiO_2 wygrzewa się w temperaturze 100–500°C przez czas 20–180 min następnie, nanosi się barwnik o krzyżowej formie struktury z dwoma grupami kotwiczącymi przez zanurzenie płytki szklanej z naniesioną warstwą TiO_2 w $3 \times 10^{-3}\text{M}$ roztworze barwnika w dichlorometanie o temperaturze 40–100°C i w czasie 2–10 godzin, po czym osadza się warstwę ftalocyjaniny tytanu lub niklu z roztworu metodą wirową z prędkością obrotową podłoża w zakresie 1000–5000 obr/min, a na tak przygotowaną strukturę wielowarstwową naporowuje się kontakty metaliczne.

P r z y k ł a d

Na płytkę z warstwą ITO naniesiono metodą zol-żel, techniką doctor-blade warstwę TiO_2 , a następnie wygrzewano ją w temperaturze 450°C przez 20 min. Na płytkę szklaną z warstwą TiO_2 osadzono barwnik o krzyżowej formie struktury z dwoma grupami kotwiczącymi przez zanurzenie jej w $3 \times 10^{-3}\text{M}$ roztworze barwnika w dichlorometanie o temperaturze 40°C i w czasie 4 godzin. Metodą wirową z prędkością 3000 obr/min osadzono warstwę ftalocyjaniny tytanu, przy zadanym czasie obracania 30 sekund. Na tak przygotowane ogniwo nałożono srebrne kontakty elektryczne metodą naporowania termicznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Wielowarstwowe barwnikowe ogniwo fotowoltaiczne zawierające fotoelektrodę, elektrody, **znamiennie tym**, że na fotoelektrodzie znajduje się warstwa półprzewodnika typu n uczulona barwnikiem o krzyżowej formie donor- π -akceptor z podwójną grupą kotwiczącą, na której z kolei znajduje się warstwa materiału transportującego dziury, którą stanowi ftalocyjanina niklu lub tytanu, na górze której umieszczone są elektrody.

2. Sposób wytworzenia wielowarstwowego barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego, **znamienny tym**, że nanosi się metodą zol-żel, techniką doctor-blade nanokrystaliczną warstwę TiO_2 o grubości 0,5–4 μm na komercyjne podłoże szklane z warstwą TCO, przy czym warstwę TiO_2 wytwarza się przy użyciu prekursora tetraizopropanolu tytanu (IV), po naniesieniu warstwę TiO_2 wygrzewa się w temperaturze 100–500 °C przez czas 20–180 min następnie, nanosi się barwnik o krzyżowej formie struktury z dwoma grupami kotwiczącymi przez zanurzenie płytki szklanej z naniesioną warstwą TiO_2 w $3 \times 10^{-3}\text{M}$ roztworze barwnika w dichlorometanie o temperaturze 40–100°C i w czasie 2–10 godzin, po czym osadza się warstwę ftalocyjaniny tytanu lub niklu z roztworu metodą wirową z prędkością obrotową podłoża w zakresie 1000–5000 obr/min, a na tak przygotowaną strukturę wielowarstwową naporowuje się kontakty metaliczne.

Rysunek

