

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244127 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436270**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.13 BUP 24/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.04 WUP 49/2023**

(51) MKP:

H01L 31/02 (2006.01)

H01L 31/042 (2014.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MAREK SZINDLER, Gliwice, PL

MAGDALENA SZINDLER, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Fotowoltaiczna ceramiczna płytką klinkierowa i sposób jej wytwarzania

PL 244127 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest fotowoltaiczna ceramiczna płytka klinkierowa i sposób jej wytwarzania, do przemiany energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną, mająca zastosowanie w fotowoltaice zintegrowanej z budownictwem i stanowiąca alternatywę dla tradycyjnych pokryw elewacyjnych.

Fotowoltaika jest dziedziną obejmującą zagadnienia pozyskiwania energii elektrycznej ze światła słonecznego oraz jej przetwarzaniem i magazynowaniem. Pierwsze wydajne (6%) ogniwa słoneczne z krzemu krystalicznego wykonali Chapin, Fuller i Pearson z Bell Laboratories w roku 1953, przez dyfuzję boru do krzemu typu n. Pięć lat później Maldenkom i współpracownicy z United States Army Electronics Research and Development Laboratories w Belmar, New Jersey otrzymali ogniwa typu n-p. Latem 1960 r. stwierdzono w RCA Laboratories, że te ogniwa są znacznie bardziej odporne na działanie promieniowania kosmicznego niż ogniwa p-n, co spowodowało niezwykle intensywny rozwój badań ogniw krzemowych, celem ich zastosowania jako źródeł energii w statkach kosmicznych. W latach siedemdziesiątych, kiedy zaostrzył się kryzys energetyczny, zaczęto myśleć o zastosowaniu ogniw słonecznych również do celów ziemskich, co sprawiło, że prace związane z doskonaleniem technologii krzemowych ogniw fotowoltaicznych stały się jednym z najbardziej atrakcyjnych kierunków badań. Historia modułów PV instalowanych na budynkach rozpoczęła się w latach 70. XX wieku. Początkowo moduły fotowoltaiczne podłączano bądź montowano na budynkach znajdujących się w fazie budowy, gdzie nie było dostępu do tradycyjnej energii elektrycznej. Dopiero w latach 80. XX wieku zaprezentowano pierwsze moduły montowane na dachach budynków jednorodzinnych. Koncepcja fotowoltaiki zintegrowanej z budownictwem (z ang. Building Integrated Photovoltaics BIPV) polega na bezpośrednim zastosowaniu modułów PV w budynkach, jako elementów stanowiących alternatywę dla tradycyjnych konstrukcji budowlanych takich jak pokrycia dachowe oraz systemy elewacyjne. Można wyróżnić kilka produktów w zakresie zintegrowanej fotowoltaiki. Jednym z nich są cienkowarstwowe ogniwa w postaci folii co opisano w *Jelle, B.P.; Breivik, C.; Røkenes, H.D. Building integrated photovoltaic products: A state-of-the-art review and future research opportunities. Solar Energy Mater. Solar Cells 2012, 100, 69–96. DOI: 10.1016/j.solmat. 2011.12.16 oraz patencie nr WO2003001602A3*. Powyższe rozwiązanie ma niewielki ciężar własny, jednak jest mało odporne na zewnętrzne czynniki atmosferyczne. Rozwiązanie to może być stosowane jako elementy elewacji.

Innym rozwiązaniem są ogniwa montowane na dachówkach lub częściowo zastępujące dachówki, oparte na bazie krzemowych ogniw fotowoltaicznych co opisano w *Yen-Chieh Huang i inni Development of building integrated photovoltaic (BIPV) system with PV ceramic tile and its application for building facade. Energy Procedia 2014, 61, 1874–1878. DOI: 10.1016/j.egypro. 2014.12.232 oraz patencie nr US9966898B1*.

Z polskiego opisu patentowego PL219944 znane są krzemowe fotoogniwa krystaliczne, które nie wymagają dodatkowego źródła zasilania oraz pozwalają na wykorzystanie odnawialnej zero-emisyjnej energii słonecznej, natomiast zastosowane w nich ogniwo Paltiera skutkuje wydzieleniem ciepła, który podwyższa sprawność krzemowego fotoogniwa.

Dostępne są również gotowe moduły fotowoltaiczne do zastosowania na dachu, które różnią się od klasycznych zastosowaniem elementów chroniących przed warunkami pogodowymi. Najczęściej są dopasowane do gotowych rozwiązań dachowych co opisano w *M. Debbarma i inni. Comparison of BIPV and BIPVT: A review. Resource-Efficient Technologies, 207, 3, 263–271. DOI: 10.1016/j.refit.2016.11.013 oraz US20100219304A1*.

Wykonany przegląd literatury wskazuje, że znane są przykłady zastosowania budowlanych elementów fotowoltaicznych i różnych prób ich integracji z budynkiem, jednak dotychczas nie wykazano w publikacjach próby wytworzenia struktury barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego bezpośrednio na płycie ceramicznej klinkierowej przedstawionej w poniższej konfiguracji.

Z amerykańskiego opisu zgłoszeniowego US20120085392A1 znany jest sposób wytwarzania dachówek fotowoltaicznych, poprzez kształtowanie płaskie laminatu fotowoltaicznego i jego zamontowanie do falistego podłoża polimerowego za pomocą prasowania w wysokiej temperaturze.

W innym amerykańskim opisie US2008135094A1 przedstawiono odprowadzenie ciepła z ogniwa fotowoltaicznego za pomocą radiatora.

Z polskiego opisu patentowego PL 169472 znane jest integralnie wbudowane ogniwo fotowoltaiczne w przezroczysty rdzeń przy jednoczesnym zabezpieczeniu powierzchni rdzenia, przez które światło dostaje się do jego wnętrza, warstwą przeciwo odbiciową oraz pozostałych, odsłoniętych powierzchni rdzenia warstwą odbijającą światło.

Ponadto z innego polskiego opisu zgłoszeniowego wzoru użytkowego W. 124414 znana jest dachówka fotowoltaiczna do krycia dachów oraz do dostarczania energii elektrycznej, o budowie dachówki typu reńskiego, charakteryzująca się tym, że na spodniej powierzchni szklanego korpusu dachówki znajduje się wzdłużne wyżłobienie, w którym umieszczone jest co najmniej jedno ogniwo fotowoltaiczne a na każdej z dwóch dłuższych ścian wzdłużnego wyżłobienia znajdują się otwory, w których umieszczane są blaszki stykowe ogniw fotowoltaicznych, ponadto pomiędzy wzdłużnym wyżłobieniem, a dolną powierzchnią czołową dachówki znajduje się wycięcie służące do chłodzenia powietrzem ogniw fotowoltaicznych.

Z francuskiego opisu patentowego FR2478167 znana jest dachówka fotowoltaiczna, lub solarna, w której pod panelem szklanym stanowiącym część dachówki umieszczony jest element fotowoltaiczny lub absorber ciepła. Dachówka ma absorber ciepła składający się z płytki z czarną powłoką z zamontowaną rurką, która połączona jest za pomocą tulejki z rurką sąsiedniej dachówki, tworząc nieprzerwany kanał przepływu wody. Płytką jest dopasowana do spodu dachówki, korzystnie górna powierzchnia płytki posiada szereg elementów fotowoltaicznych.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie ulepszonej, innowacyjnej i prostej konstrukcji ceramicznej płytki klinkierowej, jako integralnej części barwnikowego ogniwa słonecznego oraz zminimalizowanie kosztu wytwarzania aktywnych fotowoltaicznie elementów budownictwa i uproszczenie procesu ich wytwarzania.

Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie przeciwelektrody w postaci ceramicznej płytki klinkierowej oraz osadzenia wybranych warstw, w tym platyny metodą sitodruku. Sitodruk nie wymaga drogiego i skomplikowanego sprzętu oraz stosowania wysokich temperatur.

Fotowoltaiczna ceramiczna płytka klinkierowa zawierająca przeciwelektrodę, ciekły elektrolit i fotoanodę, charakteryzuje się tym, że fotoanodę stanowi szklana płytka połączona z warstwą transparentnego tlenku przewodzącego, nanowarstwą tlenku aluminium osadzoną metodą ALD oraz półprzewodnik typu n w postaci nanokrystalicznego tlenku tytanu z zaadsorbowanym barwnikiem, do której przylega warstwa ciekłego elektrolitu, połączona z przeciwelektrodą składającą się z warstwy platyny osadzonej sitodrukiem oraz warstwy transparentnego tlenku przewodzącego w postaci tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO osadzonej metodą atomizacji oraz ceramiczna płytka klinkierowa, która stanowi element przeciwelektrody barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego.

Sposób wytwarzania fotowoltaicznej ceramicznej płytki klinkierowej polega na tym, że na ceramiczną płytkę klinkierową, którą podgrzewa się w zakresie temperatur od 50°C do 200°C, nanosi się metodą atomizacji warstwę transparentnego tlenku przewodzącego w postaci tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO o grubości od 50 nm do 1000 nm, następnie na tak przygotowane podłoże osadza się metodą sitodruku warstwę platyny o grubości od 0,1 µm do 1 µm, suszy w temperaturze 50°C do 150°C i wygrzewa w temperaturze od 400°C do 500°C w czasie od 30 minut do 60 minut tworząc przeciwelektrodę, następnie tworzy się fotoanodę, gdzie na szklaną płytkę z warstwą tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO osadza się metodą ALD nanowarstwę tlenku aluminium o grubości od 5 nm do 50 nm w temperaturze od 150°C do 300°C oraz metodą sitodruku nanokrystaliczną warstwę tlenku tytanu o grubości od 5 µm do 20 µm, po czym wygrzewa się w temperaturze od 400°C do 500°C w czasie od 30 minut do 60 minut, następnie nanosi się barwnik N3 przez zanurzenie szklanej płytki z osadzonymi warstwami w 3x10⁻³M roztworze barwnika z alkoholem w czasie od 12 godzin do 24 godzin, otrzymaną przeciwelektrodę i fotoanodę łączy się razem warstwami skierowanymi do środka, a pomiędzy nimi umieszcza się metodą nakrapiania ciekły elektrolit.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest pełna integracja z budownictwem z równoczesną generacją energii elektrycznej, uproszczenie procesu technologicznego oraz minimalizacja kosztów wytwarzania poprzez zastosowanie metody atomizacji i sitodruku. Fotowoltaiczna ceramiczna płytka klinkierowa może znaleźć zastosowanie w fotowoltaice zintegrowanej z budownictwem (BIPV) jako element stanowiący alternatywę dla konwencjonalnych materiałów budowlanych na pokrycia elewacyjne.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia ceramiczną płytkę klinkierową ze zintegrowanym ogniwem fotowoltaicznym w przekroju w ujęciu schematycznym.

Ceramiczna płytka klinkierowa ze zintegrowanym ogniwem fotowoltaicznym według wynalazku składa się z fotoelektrody (2), na którą padają promienie słoneczne (1), którą stanowi szklana płytka (3) połączona z warstwą transparentnego tlenku przewodzącego (4), nanowarstwą tlenku aluminium (5) osadzoną metodą ALD oraz półprzewodnikiem typu n w postaci nanokrystalicznego tlenku tytanu (6) z zaadsorbowanym barwnikiem (7). Barwnik (7) połączony jest z warstwą ciekłego elektrolitu (8), który połączony jest z przeciwelektrodą (9) składającą się z warstwy platyny (10) naniesionej metodą sitodruku oraz warstwy transparentnego tlenku przewodzącego w postaci tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO (11) osadzonej metodą atomizacji oraz ceramicznej płytki klinkierowej (12).

W pierwszym etapie w celu wytworzenia przeciwelektrody (9) na płytkę klinkierową nanosi się metodą atomizacji warstwę transparentnego tlenku przewodzącego w postaci tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO (11). Następnie metodą sitodruku nanosi się warstwę platyny (10) przy użyciu sitodrukarki półautomatycznej otrzymując końcową postać przeciwelektrody (9). W kolejnym etapie w celu wytworzenia fotoelektrody na szklaną płytkę (3) z warstwą transparentnego tlenku przewodzącego w postaci tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO (4) metodą atomowego osadzania warstw ALD, przy użyciu reaktora ALD osadza się nanowarstwę tlenku aluminium (5), następnie metodą sitodruku przy użyciu sitodrukarki półautomatycznej nanosi się warstwę nanokrystalicznego tlenku tytanu (6). Następnie nanosi się barwnik (7) przez zanurzenie szklanej płytki (3) z osadzonymi warstwami w roztworze barwnika (7) z alkoholem etylowym otrzymując końcową postać fotoanody (2). W ostatnim etapie w celu otrzymania fotowoltaicznej ceramicznej płytki klinkierowej przeciwelektrodę (9) i fotoanodę (2) łączy się razem warstwami skierowanymi do środka, a pomiędzy nimi umieszcza się ciekły elektrolit (8) metodą nakrapiania.

Przykład

W celu wytworzenia przeciwelektrody (9) na ceramiczną płytkę klinkierową (12) nanosi się metodą atomizacji tlenek cyny domieszkowany fluorem FTO (4) stosując następujące warunki procesu:

- ilość natryśnięć $N = 3$
- czas pomiędzy kolejnymi natryśnięciami $t = 60$ s,
- temperatura podłoża $T = 100^{\circ}\text{C}$,
- odległość dyszy od podłoża $h = 10$ cm.

Na tak przygotowane podłoże osadza się warstwę platyny (10) metodą sitodruku i wygrzewa w temperaturze 450°C przez 30 minut tworząc przeciwelektrodę (9). Następnie na fotoanodę (2) w postaci płytki szklanej (3) z warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem (FTO) (4) nanosi się nanowarstwę tlenku aluminium (5) metodą ALD w temperaturze 250°C , przy liczbie cykli wynoszącym 500 oraz nanosi nanokrystaliczną warstwę tlenku tytanu (6) metodą sitodruku, po czym wygrzewa się w temperaturze 450°C przez 60 minut. W kolejnym etapie nanosi się barwnik (7) N3 przez zanurzenie szklanej płytki (3) z osadzonymi warstwami w $3 \times 10^{-3}\text{M}$ roztworze barwnika (7) z alkoholem etylowym w czasie 24 godzin w temperaturze $25\text{--}100^{\circ}\text{C}$. Przeciwelektrodę (9) i fotoanodę (2) łączy się razem warstwami skierowanymi do środka, natomiast pomiędzy przeciwelektrodę (9) i fotoanodę (2) umieszcza się ciekły elektrolit (8) metodą nakrapiania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Fotowoltaiczna ceramiczna płytka klinkierowa zawierająca przeciwelektrodę (9), ciekły elektrolit (8) i fotoanodę (2), **znamienna tym**, że fotoanodę (2) stanowi szklana płytka (3) połączona z warstwą transparentnego tlenku przewodzącego (4), nanowarstwą tlenku aluminium (5) osadzoną metodą ALD oraz półprzewodnik typu n w postaci nanokrystalicznego tlenku tytanu (6) z zaadsorbowanym barwnikiem (7), do której przylega warstwa ciekłego elektrolitu (8), połączona z przeciwelektrodą (9) składającą się z warstwy platyny (10) osadzonej sitodrukiem oraz warstwy transparentnego tlenku przewodzącego w postaci tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO (11) osadzonej metodą atomizacji oraz ceramiczna płytka klinkierowa (12), która stanowi element przeciwelektrody (9) barwnikowego ogniwia fotowoltaicznego.
2. Sposób wytwarzania fotowoltaicznej ceramicznej płytki klinkierowej **znamienny tym**, że na ceramiczną płytkę klinkierową (12), którą podgrzewa się w zakresie temperatur od 50°C do 200°C , nanosi się metodą atomizacji warstwę transparentnego tlenku przewodzącego w postaci tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO (11) o grubości od 50 nm do 1000 nm, następnie na tak przygotowane podłoże osadza się metodą sitodruku warstwę platyny (10)

o grubości od 0,1 μm do 1 μm , suszy w temperaturze 50°C do 150°C i wygrzewa w temperaturze od 400°C do 500°C w czasie od 30 minut do 60 minut, tworząc przeciwelektrodę (9), następnie tworzy się fotoanodę (2), gdzie na szklanej płytce (3) z warstwą tlenku cyny domieszkowanej fluorem FTO (4) osadza się metodą ALD nanowarstwę tlenku aluminium (5) o grubości od 5 nm do 50 nm w temperaturze od 150°C do 300°C oraz metodą sitodruku nanokrystaliczną warstwę tlenku tytanu (6) o grubości od 5 μm do 20 μm , po czym wygrzewa się w temperaturze od 400°C do 500°C w czasie od 30 minut do 60 minut, następnie nanosi się barwnik (7) N3 przez zanurzenie szklanej płytki (3) z osadzonymi warstwami w $3 \times 10^{-3}\text{M}$ roztworze barwnika (7) z alkoholem w czasie od 12 godzin do 24 godzin, otrzymaną przeciwelektrodę (9) i fotoanodę (2) łączy się razem warstwami skierowanymi do środka, a pomiędzy nimi umieszcza się metodą nakrapiania ciekły elektrolit (8).

Rysunek

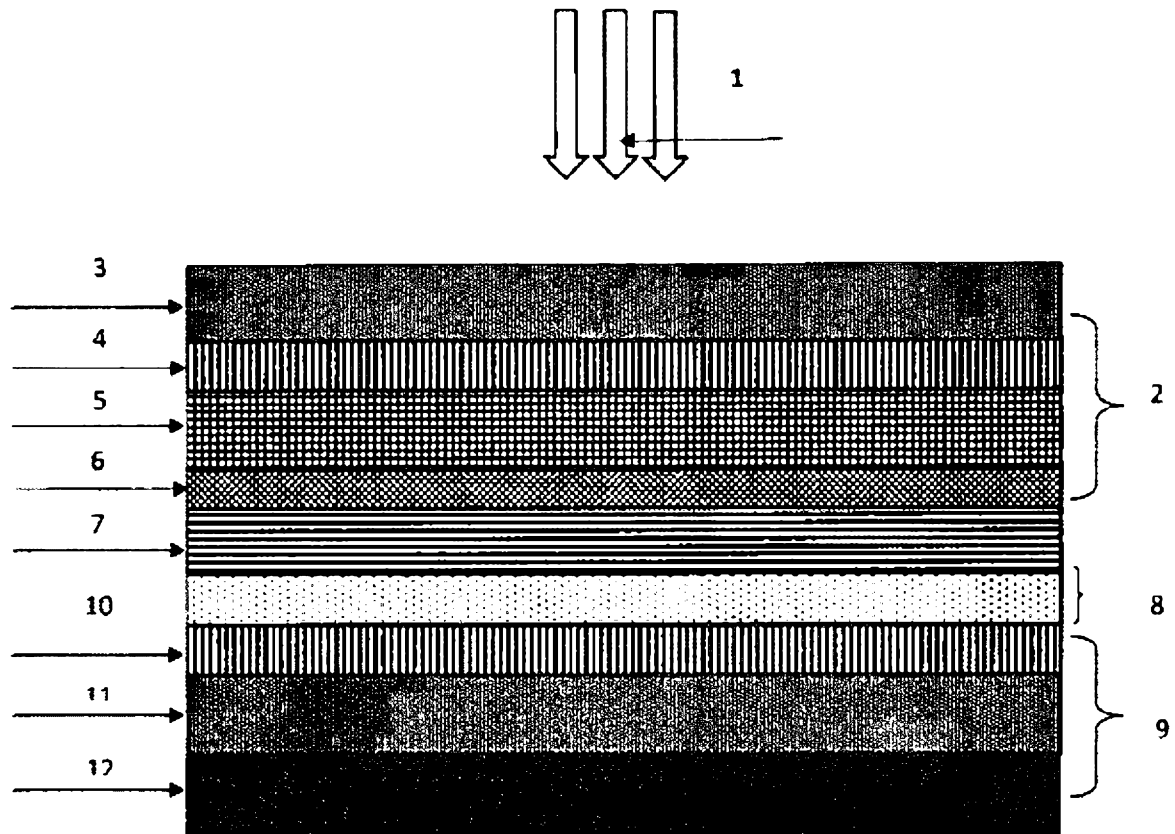


Fig.1