

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239551**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424418**

(22) Data zgłoszenia: **30.01.2018**

(51) Int.Cl.

H01G 9/042 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

C30B 29/32 (2006.01)

(54)

Barwnikowe ogniwo słoneczne

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.08.2019 BUP 17/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.12.2021 WUP 37/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF LUKASZKOWICZ, Zabrze, PL

MAREK SZINDLER, Gliwice, PL

MAGDALENA SZINDLER, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 239551 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest barwnikowe ogniwo słoneczne, czyli urządzenie fotoelektrochemiczne, służące do przemiany energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną, w którym nie ma typowego złącza p-n, a jego działanie opiera się na odwracalnym procesie fotochemicznym, posiadające walory architektoniczne umożliwiające ich zastosowanie w budownictwie oraz motoryzacji.

Przez długi czas istniało przekonanie, iż efektywnie zjawisko fotowoltaiczne można wykorzystać tylko w ogniwach zawierających złącze p-n. Przełom nastąpił w 1991 roku, kiedy Michael Gratzel udowodnił, że zjawisko fotowoltaiczne można wykorzystać również w ogniwach fotoelektrochemicznych, czyli ogniwach w strukturze których nie występuje typowe złącze p-n. Ogniwa te stanowią odpowiednik naturalnych systemów fotosyntetycznych. Różnica polega na tym, że stosowane w nich układy donorowo-akceptorowe, energię światła przekształcają w prąd elektryczny, a nie w energię chemiczną jak ma to miejsce w procesie fotosyntezy. W wyniku absorpcji światła przez chemisorbowaną monowarstwę barwnika następuje wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Fotowzbudzone elektrony zostają „wstrzyknięte” do pasma przewodnictwa nieorganicznego półprzewodnika o szerokiej przerwie energetycznej, a następnie odprowadzone do elektrody. Przepływ elektronów pomiędzy elektrodami (fotoelektrodą i przeciwelektrodą) zapewnia elektryczny obwód zewnętrzny. Barwnik, w wyniku fotowzbudzenia, zostaje utleniony. Jego jony regenerowane są na powierzchni przeciwelektrody dzięki elektronom pochodzącym z elektrolitu zawierającego parę redoks. Elektrolit wypełniający powierzchnię między warstwą półprzewodnika, a anodą to zwykle roztwór zawierający układ redoks I^-/I_3^- . Zadaniem elektrolitu jest przekazanie elektronu do utlenionego barwnika, tak by wrócił on do stanu podstawowego. Aktualnie najczęściej stosowanym i najbardziej efektywnym jest ciekły elektrolit bazujący na związku pary redoks jodek/trójjodek zawierający różnego rodzaju organiczne rozpuszczalniki. Niedogodnością elektrolitu w stanie ciekłym jest możliwość jego odparowywania oraz wyciekania. Powoduje to znaczne obniżenie żywotności i sprawności barwnikowych ogniw fotowoltaicznych. W związku z powyższym nastąpiła intensyfikacja badań nad zastąpieniem ciekłego elektrolitu.

Dotychczas znane są próby zastosowania tytanianu litu w fotoanodzie barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego z publikacji [HU Xue-Mei, GU Zheng-Ying, LI Xiao-Min, GAO Xiang-Dong, SHI Ying, Hybrid Photoanodes Based on Nanoporous Lithium Titanate Nanostructures in Dye-sensitized Solar Cells, *Journal of Inorganic Materials*, 30/10 (2015) 1037]. Znane są również próby zastosowania tlenku niklu w fotoanodzie barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego [Gibson, Elizabeth A.; Awais, Muhammad; Dini, Danilo; Dowling, Denis P.; Pryce, Mary T.; Vos, Johannes G.; Boschloo, Gerrit; Hagfeldt, Anders, Dye sensitised solar cells with nickel oxide photocathodes prepared via scalable microwave sintering, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 2411–2420].

Wykonany przegląd zagadnienia (z ang. state of the art) wskazuje, że znane są przykłady zastosowania tytanianu litu jako fotoanody, jednak nie opublikowano zastosowania tytanianu litu domieszkowanego metalami przejściowymi jako elementu składowego fotoanody i w przedstawionej poniżej konfiguracji.

Celem wynalazku jest rozszerzenie możliwości zastosowania barwnikowego ogniwa słonecznego, zminimalizowanie strat konwersji energii słonecznej na elektryczną związanych z wyciekiem elektrolitu i poprawa stabilności pracy ogniwa.

Cel ten osiągnięto dzięki zastąpieniu ciekłego elektrolitu cienką warstwą tytanianu litu domieszkowanego metalami przejściowymi oraz zastąpienie cienkiej warstwy dwutlenku tytanu nanokrystaliczną warstwą tlenku niklu.

Barwnikowe ogniwo słoneczne według wynalazku charakteryzuje się tym, że fotoelektroda składa się ze szklanej płytki z warstwą transparentnego tlenku przewodzącego TCO oraz półprzewodnika typu n w postaci nanokrystalicznego tlenku niklu z zaadsorbowanym barwnikiem, korzystnie N3, do którego przylega cienka warstwa materiału transportującego dziury, którą stanowi warstwa tytanianu litu ($Li_4Ti_5O_{12}$) domieszkowanego niobem (Nb) z domieszkami metali przejściowych, na której umieszczona jest metalowa elektroda, przy użyciu której elektrony oddawane są do zewnętrznego obwodu.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest wyeliminowanie problemów związanych z użyciem ciekłego elektrolitu, ograniczenie zmian ruchliwości jonów w niskich temperaturach, co skutkowało spadkiem wydajności ogniwa, rozszerzenie możliwości zastosowania barwnikowego ogniwa słonecznego i poprawy stabilności pracy dzięki zastąpieniu ciekłego elektrolitu cienką warstwą tytanianu litu

domieszkowanego metalami przejściowymi, zmniejszenie kosztów «stwarzania ogniwa poprzez wyeliminowanie konieczności stosowania przeciw elektrody z drogą i kruchą platyną co doprowadziło do uproszczenia jego konstrukcji.

Przedmiot wynalazku został pokazany w przykładzie wykonania na rysunku, który przedstawia ogniwo słoneczne w przekroju w ujęciu schematycznym.

Promieniowanie słoneczne **1** oświetla fotoelektrodę, która składa się ze szklanej płytki **2** z warstwą transparentnego tlenku przewodzącego TCO **3** oraz półprzewodnika typu n w postaci nanokrystalicznego tlenku niklu z zaadsorbowanym barwnikiem **4**, następnie na fotoelektrodzie osadzona jest cienka warstwa materiału transportującego dziury **5**, którą stanowi warstwa tytanianu litu z domieszkami metali przejściowych, na której osadzona jest metalowa elektroda **6** przy użyciu której elektrony oddawane są do zewnętrznego obwodu.

Przykład

Na płytkę szklaną z warstwą TCO osadzono metodą wirową z prędkością 3000 obr./min warstwę tlenku niklu. Następnie na płytkę szkło/TCO/NiO osadzono barwnik N3 przez zanurzenie jej w $3 \times 10^{-3} \text{M}$ roztworze barwnika z alkoholem etylowym o temperaturze 40°C w czasie 4 godzin. Na tak przygotowane podłoże metodą rozpylania magnetronowego przy częstotliwości radiowej (RFMS) osadzono tytanian litu ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) domieszkowany niobem (Nb) stosując następujące warunki procesu:

- moc na zasilaczu $P = 250 \text{ W}$ (dla $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) oraz $P = 200 \text{ W}$ (dla Nb),
- ciśnienie w komorze urządzenia $p = 0,4 \text{ Pa}$,
- temperatura procesu $T = 200^\circ\text{C}$,
- czas nanoszenia warstwy wynosił $t = 2700 \text{ s}$

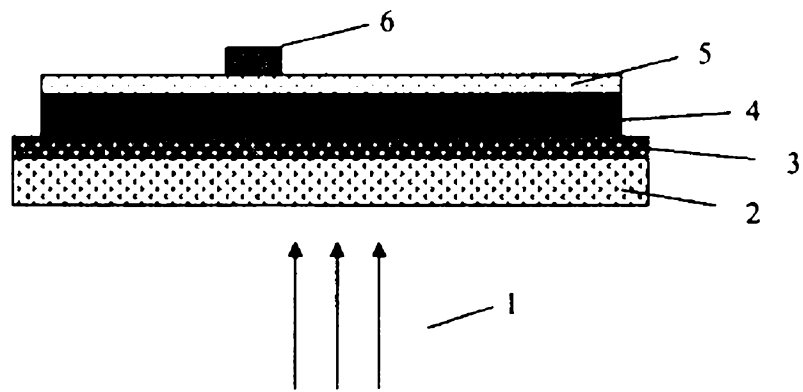
Na tak przygotowaną strukturę wielowarstwową naparowuje się kontakty metaliczne.

Efektem technicznym rozwiązania według wynalazku jest zmniejszenie kosztów wytwarzania ogniwa poprzez wyeliminowanie konieczności stosowania przeciwelektrody z drogą i kruchą platyną co doprowadziło do uproszczenia jego konstrukcji oraz rozszerzenie możliwości zastosowania barwnikowego ogniwa słonecznego i poprawy stabilności pracy dzięki zastąpieniu ciekłego elektrolitu cienką warstwą tytanianu litu domieszkowanego metalami przejściowymi.

Zastrzeżenie patentowe

1. Barwnikowe ogniwo słoneczne składające się z fotoelektrody, półprzewodnika typu n, elektrod, **znamiennie tym**, że fotoelektroda składa się ze szklanej płytki (2) z warstwą transparentnego tlenku przewodzącego TCO (3) oraz półprzewodnika typu n w postaci nanokrystalicznego tlenku niklu z zaadsorbowanym barwnikiem (4), korzystnie N3, do którego przylega cienka warstwa materiału transportującego dziury (5), którą stanowi warstwa tytanianu litu ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) domieszkowanego niobem (Nb) i domieszkami metali przejściowych, na której umieszczona jest metalowa elektroda (6), przy użyciu której elektrony oddawane są do zewnętrznego obwodu.

Rysunek



Rysunek