

## ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГИБКИХ ОКСИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Снежко Н.Ю., Красиков М.А., Солдатов А.В.,  
Патрушева Т.Н. (научный руководитель)  
Сибирский федеральный университет

Солнечная энергетика является в настоящее время все более востребованной не только в космосе, но и на удаленных от центрального электроснабжения участках земной поверхности, а также в условиях чрезвычайных ситуаций. В настоящее время солнечные элементы, которые занимают 1% долю вырабатываемой энергии, выпускаются на основе монокристаллического кремния (80 %) и аморфного кремния (20%) и обладают конверсионной эффективностью с нижним и верхним пределом 14-28 % и 11-14 % соответственно. На космических аппаратах используются дорогостоящие ячейки из монокристаллического кремния, из 1 кв.м которого можно произвести более 2000 сложных микросхем для компьютеров. Аморфный кремний, не менее дорогой, используется для изготовления гибких солнечных батарей.

Небольшие **гибкие солнечные батареи**, изготовленные на основе аморфного кремния, преобразуют достаточно мощности для подзарядки мобильных телефонов, ноутбуков и других мобильных устройств. Они уступают по мощности кристаллическим кремниевым модулям, но незаменимы в походных условиях. Такие батареи компактны, их можно складывать и сворачивать в рулон.

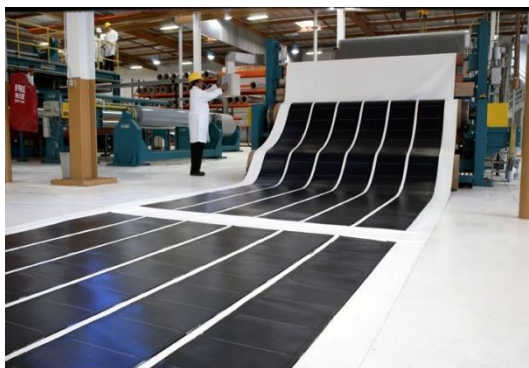


Рис. 1. Производство гибких солнечных ячеек в Национальном центре фотовольтаики , Колорадо, США

Травлением исходной кремниевой пластины с последующим допированием получали солнечные элементы, которые далее методом трансферной печати (transfer printing) переносились на гибкую полимерную подложку. Используемая методика значительно сокращает время производства массивов солнечных элементов на большой площади (порядка  $0,5 \text{ см}^2$ ). Печать производилась на специально сконструированном аппарате, который позволял позиционировать изображение с точностью до одного микрона. Визуальный контроль процесса осуществлялся с помощью оптического микроскопа. Готовые изделия представляют собой тонкие пленки толщиной менее 100 мкм. Отдельные солнечные элементы (рис. 1) имеют толщину порядка 100 нм и поперечные размеры  $0,1 \times 1,5 \text{ мм}$ . Они располагаются параллельно друг другу и соединены между собой золотыми контактами, которые связывают р и n зоны соседних ячеек [1].

Ученые Калифорнийского технологического университета предложили новый принцип создания солнечных батарей – в гибких панелях, где применена особая структура ячейки, что позволяет использовать меньше дорогостоящие полупроводниковые материалы и заметно увеличить КПД. Новый фотоэлемент отличается и чрезвычайно

высокой квантовой эффективностью – уровень преобразования фотонов превышает 90%, что, при последующей доработке, может дать очень высокий КПД. Такие необычные свойства достигаются за счет необычной структуры: прототип состоит из микроскопических стержней кремния («волосков»), установленных на полимерной подложке перпендикулярно основанию панели, поэтому кремниевое покрытие составляет 2– 10% площади поверхности и менее 5% объема рабочего слоя. Солнечные батареи на основе кремниевых стержней значительно эффективнее работают в инфракрасной части спектра электромагнитного излучения. Кроме того, новый фотоэлемент лучше классических поглощает свет, падающий под разными углами, и, следовательно, не требует точной ориентации на Солнце.

Несколько лет назад швейцарские ученые разработали легкие в производстве и дешевые фотоэлектрохимические солнечные ячейки, устойчивые к длительному воздействию света и тепла. Гретцель (Nature 414 (2001) 338) сообщил о фотоэлектрохимических солнечных ячейках, в которых тонкая плёнка на наночастицах  $\text{TiO}_2$  была сенсibilизирована более эффективным и стабильным красителем на основе  $\text{Ru(II)}$ -комплексов.

Типичные DSSC состоит из сенсibilизированных красителем нанопористых  $\text{TiO}_2$  пленок на прозрачных проводящих оксидных (TCO) стеклах (фотоанод), платинированного проводящего стекла или пленкой Pt покрытого электрода, и электролита, содержащего йодид / трииодида ( $\text{I/I}_3^-$ ) редокс-пары.

Фотоэлектрод из сенсibilизированной красителем ячейки PV представляет собой 10-20 мкм плёнку из нанокристаллических  $\text{TiO}_2$  частиц (10-30 нм в диаметре), которые содержат монослой адсорбированных молекул красителя; частицы покрыты красителем и поддерживаются на прозрачной проводящей стеклянной подложке (Sb или F-легированного  $\text{SnO}_2$ ) (рис.1 (а)). Поры нанокристаллической  $\text{TiO}_2$  плёнки заполнены жидким электролитом содержащим  $\text{I/I}_3^-$  окислительно-восстановительные пары в неводных электролитах, таких как ацетонитрил. Прозрачный противоэлектрод находится над нанокристаллической  $\text{TiO}_2$ , а края ячейки запечатаны.

Гибкие сенсibilизированные красителем солнечные ячейки на основе  $\text{TiO}_2$ , являются наиболее востребованными в различных областях индустрии, жилищного строительства и приборостроения. Однако, в настоящее время практически не встречается публикаций по технологии изготовления гибких DSSC, в то время как гибкие кремниевые солнечные панели выпускаются в промышленном масштабе.

Исследователи используют оксид олова индия (ITO)-покрытие на подложках поли (полиэтилентерефталата) (ПЭТ) [4-6] или поли-этиленанафталата (PEN) [7,8]. Однако существует предел температуры тепловой обработки для полимерной подложки.  $\text{TiO}_2$  пленка в DSSCs требует хорошего соединения между  $\text{TiO}_2$  наночастицами, которые обычно получают спеканием  $\text{TiO}_2$  пленки при температуре 450-500 °C. Термообработка ниже 200 °C приведет к слабым связям между  $\text{TiO}_2$  наночастицами, что замедлит перенос фото-индуцированных электронов в пленку и даст начало рекомбинации электронов [8].

Для того, чтобы найти новые материалы подложки с низкой стоимостью, гибкостью и высокой температурной стойкостью, Фан и др. [9] изготовили гибкие DSSC на основе проводящей нержавеющей стальной сетки для рабочего электрода и заменили прозрачное проводящее стекло, и получили общую эффективность преобразования энергии ( $Z$ ) 1,5% (100 мВт/см<sup>2</sup>). Кан и др. [2] сообщили о гибкой DSSC, которая была собрана с листовой нержавеющей сталью в качестве подложки и Pt-покрытием PET/ITO как электрода световой передачи из-за непрозрачности листа нержавеющей стали. Но жидкий электролит был использован в таких DSSC, которые могут значительно ухудшить ячейки и сократить срок службы.

Большая работа была проведена по поиску новых материалов с низкой стоимостью, хорошей гибкостью и высокой температурой обработки, которая улучшает свойства связей между  $\text{TiO}_2$  наночастицами.

Для того, чтобы избежать утечек электролита в DSSCs используются квазитвердые электролитические материалы. Полимерные гелевые электролиты могут обладать высокой ионной проводимостью, как и жидкий электролит.

Сетка из нержавеющей стали (SSM) была использована для замены прозрачных проводящих стекол, и прозрачная пленка ПЭТ была использована в качестве уплотнения для защиты гелевого электролита. Чтобы уменьшить стоимость DSSC, гибкая фольга из нержавеющей стали с покрытием полипиррол-наночастиц (SS-PPy) была использована для замены Pt электрода. По сравнению с полимерными/ITO подложками, сетка SSM обладает некоторыми очевидными преимуществами, такими как хорошая проводимость, высокая термостойкость, относительно хорошая гибкость и малые напряжения. Рис. 2 показывает SEM образ чистой сетки из нержавеющей стали (SSM). Диаметр провода металла составляет около 20 мкм, а ширина квадратного отверстия составляет около 25-30 мкм.

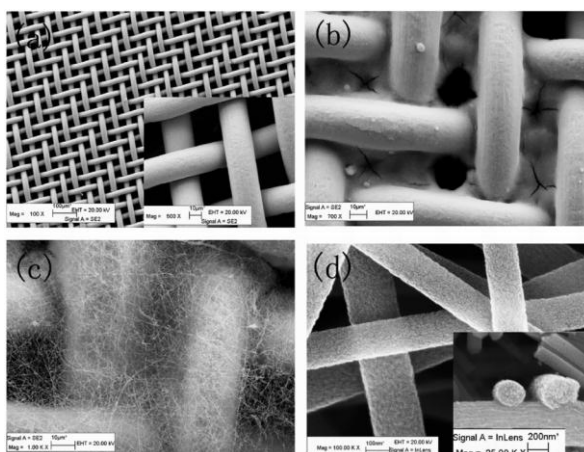


Рис. 2. РЭМ-изображения (а) SSM; (б) SSM покрытых  $\text{TiO}_2$  наночастицами; (с) электропряденных  $\text{TiO}_2$  нановолокон на SSM покрытых  $\text{TiO}_2$  наночастицами; (D) с большим увеличением РЭМ изображение электропряденных  $\text{TiO}_2$  массивов нановолокон.

Сетки были оклеены  $\text{TiO}_2$  наночастицами, но не полностью были закрыты. Размер оставшихся ячеек зависел от времени распыления и концентрации  $\text{TiO}_2$  коллоида. Если время распыления было продлено, квадратное отверстие будет практически закрыто  $\text{TiO}_2$  наночастицами. Существование сеток и мелких трещин очень важно, потому что свет, проходящий через сетки и трещины может быть рассеян и собран  $\text{TiO}_2$  нановолокнами. Результаты показали, что гибкие солнечные ячейки на нержавеющей стали с SS-PPy имеет хорошую тепловую стабильность и устойчивость к коррозии в  $\text{I}_3/\text{I}^-$  редокс электролите.

Обычно оксидные солнечные элементы на основе  $\text{TiO}_2$  изготавливают методом нанесения пасты, включающей порошок  $\text{TiO}_2$  в связующем, например в этилцеллюлозе. Для обеспечения адгезии  $\text{TiO}_2$  к подложке необходимо использовать нанопорошки, получение которых представляет собой весьма трудоёмкий процесс. При этом незначительные примеси оказывают большое влияние на свойства активного материала.

Наиболее перспективными методами нанотехнологии являются растворные методы. Однако, наночастицы, осажденные из растворов, также могут содержать примеси. Нами разрабатывается экстракционно-пиролитический метод получения наноструктурных пленок и порошков, которые свободны от примесей и могут быть получены в заданной стехиометрии.

Для экстракции металлов использованы катионообменные экстрагенты, в основном монокарбоновые кислоты, в частности *n*-каприловая кислота и  $\alpha$ -разветвленные кислоты фракций  $C_5 - C_9$ . Смесь  $\alpha$ -разветвленных монокарбоновых кислот фракции  $C_5 - C_9$  (ВИК). Для изготовления гибких солнечных ячеек получены экстракты In, Sn, Ti.

Полученные растворы экстрактов с уточненной методом атомно-абсорбционного анализа концентрацией смешивают в необходимой стехиометрии, либо используют индивидуально для нанесения пленок различной толщины. Варьируя концентрацию раствора экстрактов, можно регулировать толщину, микроструктуру и пористость пленок.

Гибкие солнечные элементы были изготовлены на подложках из стеклоткани, термостойкость которой аналогична стеклу. Очистку подложек осуществляли в ультразвуковой ванне с раствором моющего средства.

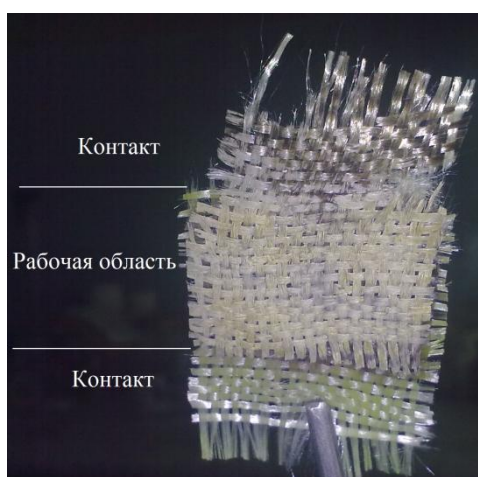
На очищенные и высушенные подложки методом погружения была нанесена смесь экстрактов In и Sn в соотношении 9:1. После подсушивания подложку помещали в печь для пиролиза и при температуре 450 °C происходило разложение органических солей с образованием на поверхности прозрачной пленки оксида InSnO. 10-кратным повторением циклов нанесение экстрактов – пиролиз толщина пленки увеличивалась до 300 нм.

Оптимизация по температуре и времени отжига была проведена для пленки толщиной 300 нм при температурах 20 – 650 °C. Исследования процессов получения прозрачных проводящих пленок InSnO показали, что пленки ITO с минимальным сопротивлением 3,4 кОм получаются по экстракционно-пиролитическому методу после отжига на воздухе при температуре 450 °C в течение 3 - 30 мин и дополнительного кратковременного отжига в вакууме при 300 °C не более 3 минут

Пленки InSnO показали более чем 80% коэффициент пропускания в видимом диапазоне, при этом на длине волны видимого света при 580 нм коэффициент пропускания близок к 100 %, что очень важно для практических применений проводящих покрытий.

Полученные прозрачные проводящие пленки были использованы в качестве электродов солнечной ячейки. На один из прозрачных электродов была нанесена пленка фотоактивного материала TiO<sub>2</sub>. Фотоанод солнечной ячейки изготовлен в виде многослойной структуры, включающей компактный слой, полученный 2% раствора экстракта титана и мезопористый слой, полученный из 20% суспензии экстракта, содержащего наночастицы. Полученный фотоанод обладал хорошей адгезией в отличие от фотоанода, полученного нанесением пасты диоксида титана.

Гибкая солнечная ячейка была сформирована соединением фотоанода, пропитанного красителем (экстракта рутения) с нанесенным полимерным электролитом и контр-электрода (стеклоткань с пленкой InSnO) (рис. 3).



#### Литература

1. <http://www.clearpower.ru/viewtitem.aspx?itemid=991&datais=allow>
2. Xianwei Huang, Ping Shen, Bin Zhao Stainless steel mesh-based flexible quasi-solid dye-sensitized solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 1005–1010