

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **232741**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426745**

(22) Data zgłoszenia: **27.02.2015**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
411268

(51) Int.Cl.

B05D 5/12 (2006.01)

H01L 31/101 (2006.01)

(54) **Sposób nanoszenia enkapsulantu warstw aktywnych
na podłoża elektrod ogniwo fotowoltaicznych III generacji**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.08.2016 BUP 18/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.07.2019 WUP 07/19

(73) Uprawniony z patentu:
**ML SYSTEM SPÓŁKA AKCYJNA,
Zaczerwie, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**EDYTA STANEK, Rzeszów, PL
DAWID CYCOŃ, Rzeszów, PL**

(74) Pełnomocnik:
rzec. pat. Tadeusz Warzybok

PL 232741 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia enkapsulantu warstw aktywnych na podłoża elektrod ogniw fotowoltaicznych III generacji zapewniając szczelne połączenia ze sobą tych elektrod.

Ogniwo fotowoltaiczne jest urządzeniem, które zamienia energię promieniowania słonecznego bezpośrednio w energię elektryczną metodą fotowoltaiczną.

Do ogniw fotowoltaicznych III generacji zaliczane są także ogniwa perowskitowe zbudowane na bazie technologii DSSC, w których jako aktywną warstwę sensybilizatora stosuje się metaloorganiczne halogenki o strukturze perowskitu na przykład $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$, dla którego sprawność wynosi około 20%. Perowskity bowiem podobnie jak krzem pochłaniają światło widzialne o długości od 300–800 nm w taki sposób, że można z nich odzyskać energię elektryczną, przy czym warstwa perowskitu może być dziesięć razy cieńsza od warstwy krzemu i wynosi od 200–300 nm.

Znane jest z publikacji na stronie internetowej <http://www.instsani.pl/foLOWOLT.htm> ogniwo barwnikowe III generacji (DSSC) zwane ogniwnem Grätzela bazujące na procesie fotochemicznym, w którym absorberem jest barwnik na bazie metaloorganicznych kompleksów na przykład rutenu, dobrze pochłaniający promieniowanie słoneczne poniżej 900 nm. Ogniwo to składa się z dwóch równolegle usytuowanych względem siebie płyt szklanych, z których jedna powleczona jest warstwą przewodzącego tlenku metalu – TCO (ang. Transparent Conductive Oxide) oraz warstwą tlenku tytanu (TiO_2) z zaadsorbowanym barwnikiem spełniająca funkcję elektrody ujemnej – fotoanody, a druga płyta szklana powleczona również tlenkiem metalu (TCO) oraz warstwą katalityczną platyny (Pt), spełniająca funkcję elektrody dodatniej a pomiędzy nimi znajduje się ciekły elektrolit stanowiący roztwór jodu i jodku potasu, przy czym pomiędzy obu tymi płytami szklanymi z warstwami aktywnymi umieszczona jest warstwa fryty szklanej z kontaktami srebrnymi. W ogniwie tym molekula barwnika, absorbująca foton ulega wzbudzeniu do wyższego stanu, energetycznego na skutek absorpcji fotonu. Wzbudzona molekula barwnika następnie oddaje elektron do pasma przewodnictwa TiO_2 . Przekazanie elektronu jest możliwe, ponieważ wzbudzony poziom elektronowy w cząsteczce barwnika znajduje się powyżej dolnej granicy pasma przewodnictwa TiO_2 . Elektrony wędrują między nanocząsteczkami ditlenku tytanu do szkła z przewodzącą warstwą TCO i przez obwód zewnętrzny do przeciw elektrody. Barwnik regeneruje się przejmując elektron od jonu I^- , a jon ten pozostaje utleniony do I_3^- .

Ostatnim etapem jest redukcja powstałego w poprzednim etapie anionu trójjodkowego do jodku elektronem z przeciw elektrody. Układ powraca do stanu równowagi energetycznej i jest gotowy na przyjęcie kolejnego fotonu, aby proces rozpoczął się na nowo.

Zaletą tego typu ogniw uczulanych barwnikiem jest mała wrażliwość na zmiany temperatury, natomiast podstawową ich wadą jest konieczność stosowania ciekłego elektrolitu ograniczającego znacznie żywotność tych ogniw oraz stosunkowo mała ich sprawność dochodząca do 11%.

Z kolei, znane perowskitowe ogniwo fotowoltaiczne zaliczane do ogniw III generacji (DSSC) składa się z dwóch elektrod: fotoanody oraz przeciw elektrody, przy czym materiałem bazowym do wytwarzania tych elektrod jest płyta szklana pokryta warstwą przewodzącą odpowiedniego tlenku metalu (TCO) na przykład cyny (FTO) lub indu (ITO) lub folia przewodząca. Na fotoanodzie naniesiona jest cienka warstwa tlenku tytanu (TiO_2), posiadająca strukturę porowatą o bardzo dużym rozwinięciu jej powierzchni. Jednakże mając na uwadze fakt, że ta warstwa TiO_2 pochłania małą ilość kwantów światła słonecznego jest ona pokrywana materiałem perowskitowym spełniającym funkcje absorbera promieniowania słonecznego, zdolnego do wychwytywania fotonów w szerokim zakresie spektrum tego promieniowania, przy czym jako materiał perowskitowy stosowane są wspomniane wyżej metaloorganiczne halogenki $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$. Z kolei, przeciw elektrodę tego ogniwa stanowi także szkło TCO (np.: FTO lub ITO) względnie folia z warstwą przewodzącą pokrytą nanokatalityczną warstwą platyny. Obie te elektrody połączone są ze sobą za pomocą enkapsulantu, który niezależnie od pełnionej przez niego funkcji uszczelnacza również zapewniać będzie odpowiedni dystans pomiędzy tymi elektrodami wynoszący od 10 μm do 40 μm , przy czym w przypadku ogniwa fotowoltaicznego barwnikowego III generacji przestrzeń pomiędzy obu elektrodami wypełniona jest ciekłym elektrolitem opartym na parze redox I_3^-/I^- .

Dotychczasowe wyniki potwierdzone praktycznym stosowaniem znanych ogniw fotowoltaicznych III generacji zbudowanych także w oparciu o metodę DSSC wykazują, że użyte w ich budowie enkapsulanty nie zapewniają zarówno wymaganej odległości pomiędzy ich elektrodami jak i długookresowej szczelności tych ogniw, a tym samym nie gwarantują ich długiego i bezawaryjnego czasu pracy, zwłaszcza w zmiennych warunkach atmosferycznych. Poza tym stosowany w ogniwach barwnikowych

materiał uszczelniający nie zapewnia należytej odporności na kontakt ze składnikami ciekłego elektrolitu, które cechują się wysoką reaktywnością i mogą doprowadzić do rozhermetyzowania się ogniwa jak również nie zapewniają trwałej izolacji ścieżek srebrnych, doprowadzających ładunki od elektrolitu zawierającego jony jodkowe, gdyż w przypadku dojścia do kontaktu par redokso- wych I_3^-/I^- z metalicznym srebrem tych ścieżek następuje szybka ich korozja, powodująca utratę ich przewodnictwa. Z kolei w przypadku przedostania się wilgoci i tlenu do wnętrza tego ogniwa następuje jego zniszczenie spowodowane degradacją warstw aktywnych, a rozhermetyzowanie ogniwa prowadzi do stopniowego spadku koncentracji nośników ładunku i w konsekwencji do utraty zdolności konwersji fotoelektrycznej.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu nanoszenia enkapsulantu warstw aktywnych na podłoża elektrod ogniwa fotowoltaicznych III generacji i szczelnego połączenia ze sobą tych elektrod, który pozwoli na wyeliminowanie przytoczonych wyżej wad znanych dotychczas rozwiązań technicznych.

Istota sposobu nanoszenia enkapsulantu na podłoża elektrod ogniwa fotowoltaicznych III generacji (DSSC) według wynalazku polega na tym, że sporządzoną uprzednio pastę drukarską składającą się z proszku fryty szklanej o ziarnistości $d_{50} = 0,4-0,5 \mu\text{m}$, tlenków krzemu (IV), cyny (IV) i bizmutu (III) o stosunku wagowym $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3 = (4,0:4,5):(0,8:1,0):(13,0:13,5)$ oraz z lepiszcza organicznego złożonego z α -terpineolu i etylocelulozy, przy czym stosunek wagowy tej fryty szklanej do α -terpineolu i etylocelulozy wynosi jak $(4,0:4,5):(3,0:4,0):(0,8:1)$ nanosi się na szklane podłoża TCO techniką sitodruku oddzielnie na każdą elektrodę tego ogniwa używając do tego celu sita z siatką PW posiadającą liczbę mesh = 63 oraz gumy rakłowej o twardości w skali „Shore'a” wynoszącej 75-90-75Sha, po czym tak zadrukowane podłoża TCO obu elektrod warstwą tej pasty umieszcza się w piecu komorowym i poddaje procesowi suszenia w temperaturze 140–160°C w czasie od 10 do 20 minut, a następnie w tym samym cyklu poddaje się je procesowi spiekania w temperaturze 470–490°C w czasie 40–50 minut, po czym tak dopasowane do siebie obie elektrody poddano procesowi enkapsulacji metodą fusingu w komorowym piecu w temp. 630–650°C i w czasie 40–50 minut, a następnie poddano je procesowi wolnego ochładzania.

Zastosowanie w ogniwie fotowoltaicznym III generacji (DSSC) według wynalazku enkapsulantu w formie pasty drukarskiej, o celowo dobranym w wyniku przeprowadzonych wielu prób i badań składzie jakościowo-ilościowym w tym proszku szklanego oraz sposobu jego nanoszenia na podłoża fotoelektrody i przeciwelektrody tego ogniwa w tym techniki sitodruku i jego oprzyrządowania oraz metody fusingu do stopienia proszku z fryty szklanej, zawartego, w tej paście spowodowało:

- zapewnienie żądanego stałego dystansu pomiędzy tymi elektrodami wynoszącego od 10 do 40 μm ,
- długotrwałą pewną szczelność tych ogniw,
- trwałą izolację ścieżek srebrnych doprowadzających ładunki elektryczne a także trwałą izolację wnętrza ogniwa od zmiennych warunków zewnętrznych,
- zapewnienie przez enkapsulant stabilności na promieniowanie UV i podwyższoną temperaturę: nawet do 85°C oraz uzyskanie wytrzymałości mechanicznej zbliżonej do wytrzymałości, pojedynczej tafli szklanej.

Ponadto zastosowanie odpowiedniego granulatu fryty szklanej i jego monodispersyjności okazało się niezawodnym w powolnym procesie spiekania i fusingu, a zastosowana metoda sitodruku do nanoszenia pasty fryty na podłoża TCO zapewniło hermetyczne zamknięcie całej struktury ogniwa. Z kolei- zastosowana metoda fusingu spowodowała, że stopione szkło (fryta szklana) zostało całkowicie pozbawione pęcherzy powietrza i mikropęknięć, wykazując: przy tym wymagany stopień transparentności i wytrzymałości mechanicznej.

Przedmiot wynalazku został bliżej objaśniony w przykładach jego wykonania, a w części dotyczącej procesu suszenia i spiekania warstwy enkapsulantu oraz prowadzenia procesu fusingu (stapiania proszku) na rysunku na którym fig. 1 przedstawia wykres liniowy obrazujący proces suszenia i spiekania warstwy enkapsulantu w układzie współrzędnych prostokątnych – obejmującym temperaturę w °C i czas w minutach, a fig. 2 – wykres liniowy obrazujący proces fusingu fotoelektrody z przeciwelektrodą również w układzie współrzędnych prostokątnych – obejmującym temperaturę w °C i czas w minutach.

P r z y k ł a d 1

Sporządzoną uprzednio metodą mieszania pastę drukarską zawierającą w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym frytę szklaną o uziarnieniu $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$ i $d_{90} = 0,8 \mu\text{m}$ zawierającą

w swym składzie tlenki krzemu (IV), cyny (IV) i bizmutu (III) o stosunku wagowym $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 4,5:1,0:13,5$ oraz lepiszcze organiczne złożone z α -terpineolu i etylocelulozy jako rozpuszczalników, a stosunek wagowy tej fryty szklanej do α -terpineolu i etylocelulozy wynosił 4,0:3,0:0,8 nanoszono na szklane podłoża TCO techniką sitodruku, oddzielnie na każdą z elektrod ogniwa fotowoltaicznego III generacji używając do tego celu (zadruku tej pasty) sita posiadającego następujące parametry i liczbę mesh = 63, określającą ilość oczek siatki na jeden cal bieżący sita, typ siatki PW i gumę rąklową o twardości w skali „Shore'a” wynoszącej 75-90-75Sha. Tak zadrukowane warstwą pasty podłoże szklane TCO obu elektrod umieszczono w piecu komorowym i poddano procesowi suszenia ogrzewając je w czasie 30 minut do temperatury 150°C utrzymując w tej temperaturze w czasie 15 minut, a następnie w tym samym cyklu poddano je procesowi spiekania podnosząc temperaturę do 480°C w czasie 60 minut, utrzymując je w tej temperaturze w czasie 45 minut, po czym poddano je swobodnemu wolnemu chłodzeniu, co dokładniej uwidoczniło na rysunku fig. 1.

W wyniku przeprowadzenia tej obróbki cieplnej, zwłaszcza spiekania nadrukowanych warstw enkapsulantów na obu elektrodach tego ogniwa zostały usunięte substancje organiczne z past sitodrukarskich spełniające funkcję rozpuszczalników, a zarazem nastąpiło trwałe połączenie ze sobą ziaren warstw aktywnych. Następnie tak dopasowane do siebie obie elektrody poddano procesowi enkapsulacji metodą fusingu w komorowym piecu fusingowym stosowanym powszechnie w przemyśle szklarskim w celu uzyskania szczelnego połączenia ze sobą fotoelektrody z przeciwelektrodą obrabianego ogniwa fotowoltaicznego. Proces fusingu tych elektrod w wyniku, którego nastąpiło stopienie proszku fryty szklanej, usunięcie pęcherzy powietrza i mikropęknięć prowadzono w temperaturze 640°C i w czasie 45 minut, przy czym do temperatury tej dochodzono w czasie 60 minut, a po wytrzymaniu ich w temperaturze 640°C w ciągu 60 minut powoli obniżano tę temperaturę w czasie 80 minut do temperatury 450°C, po czym poddano je swobodnemu wolnemu chłodzeniu, co dokładnie uwidoczniło na rysunku fig. 2.

Przykład 2

Sposób nanoszenia warstw aktywnych na- podłoża elektrod ogniwa fotowoltaicznych III generacji prowadzono analogicznie jak opisano wyżej w pierwszym przykładzie tego sposobu, a różnica pomiędzy obu tymi sposobami polegała tylko na tym, że w drugim przykładzie sposobie nanoszenia enkapsulatu użyto pastę drukarską zawierającą w swym składzie recepturowym jakościowo-ilościowym frytę szklaną o uziarnieniu $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ i $d_{90} = 1,19 \mu\text{m}$ zawierającą w swym składzie tlenki krzemu (IV), cyny (IV) i bizmutu (III) o stosunku wagowym $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3 = 4,0:0,8:13,0$ oraz lepiszcze organiczne złożone z α -terpineolu i etylocelulozy jako rozpuszczalników, a stosunek wagowy tej fryty szklanej do α -terpineolu i etylocelulozy wynosił 5,0:4,0:1,0.

Przy czym w tym sposobie proces suszenia prowadzono w temperaturze 140°C w czasie 50 minut oraz w temperaturze 160°C w czasie 10 minut, proces spiekania prowadzono w temperaturze 470°C w czasie 50 minut, oraz w temperaturze 490°C w czasie 40 minut, natomiast proces fusingu prowadzono w temperaturze 630°C w czasie 50 minut oraz w temperaturze 650°C w czasie 40 minut.

Poza tym w opisanych wyżej sposobach nastąpiło także dokładne i szczelne połączenie ze sobą fotoelektrody i przeciwelektrody tego ogniwa uzyskując jednocześnie porównywalne ze sobą wszystkie parametry techniczno-użytkowe stawiane tym ogniwom.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób nanoszenia enkapsulantu warstw aktywnych na podłoża elektrod ogniwa fotowoltaicznych III generacji (DSSC i Perowskitowych) oraz szczelnego połączenia ze sobą tych elektrod z wykorzystaniem techniki, sitodruku, procesu fusingu oraz komorowego pieca fusingowego, **znamienny tym**, że sporządzoną uprzednio pastę drukarską składającą się z proszku z fryty szklanej o ziarnistości $d_{50} = 0,4-0,5 \mu\text{m}$, tlenków krzemu (IV), cyny (IV) i bizmutu (III) o stosunku wagowym $\text{SiO}_2:\text{SnO}_2:\text{Bi}_2\text{O}_3 = (4,0:4,5):(0,8:1,0):(13,0:13,5)$ oraz z lepiszcza organicznego złożonego z α -terpineolu i etylocelulozy, przy czym stosunek wagowy tej fryty szklanej do α -terpineolu i etylocelulozy wynosi jak $(4,0:5,0):(3,0:4,0):(0,8:1,0)$ nanosi się na szklane podłoża TCO techniką sitodruku oddzielnie na każdą elektrodę tego ogniwa używając do tego celu sita z siatką PW posiadającą liczbę mesh = 63 oraz gumy rąklowej o twardości w skali „Shore'a” wynoszącej 75-90-75 Sha, po czym tak zadrukowane podłoża TCO obu elektrod

warstwą tej pasty umieszcza się w piecu komorowym i poddaje procesowi suszenia w temperaturze 140–160°C w czasie od 10 do 20 minut, a następnie w tym samym cyklu poddaje się je procesowi spiekania w temperaturze 470–490°C w czasie 40–50 minut, po czym tak dopasowane do siebie obie elektrody poddano procesowi enkapsulacji metodą fusingu w komorowym piecu w temp. 630–650°C i w czasie 40–50 minut, a następnie poddano je procesowi wolnego ochładzania.

Rysunki

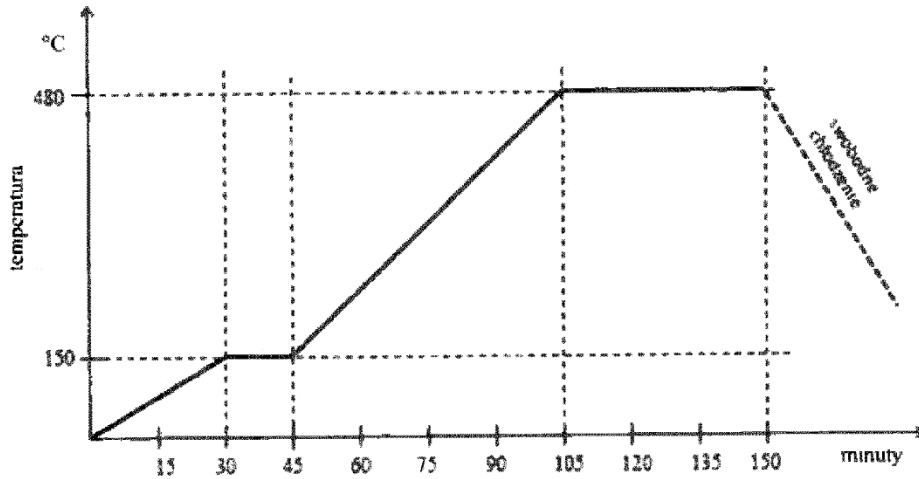


Fig. 1

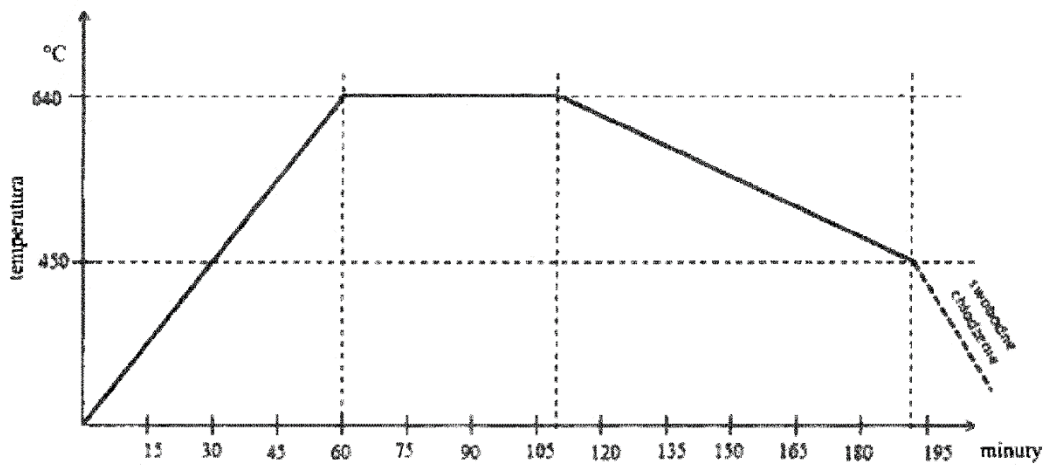


Fig. 2

