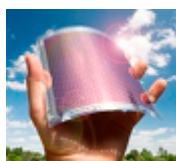


Farbivom senzitizedované slnečné články na báze prírodných organických farbív

Kaiser Michal · Elektrotechnika, Študentské práce

09.11.2011



Táto práca zahrňuje základné poznatky v oblasti organickej fotovoltaiky. Zameriava sa na farbivom senzitizedované slnečné články (DSSC články). Popisuje ich štruktúru a procesy premeny slnečnej energie v týchto článkoch. Práca je zameraná na meranie absorpčných spektier prírodných organických farbív a meranie parametrov DSSC článkov senzitizedovaných prírodným farbivom s vhodným absorpčným spektrom. Cieľom práce je navrhnúť vhodné prírodné organické farbivo na senzitizedáciu DSSC článkov.

1. Úvod

V dôsledku vzrastajúcej svetovej spotreby elektrickej energie a využívania vyčerpatelných zdrojov energie narastá záujem o využívanie obnoviteľných zdrojov energie. Jedným z obnoviteľných zdrojov energie je slnečná energia. Slnečnú energiu možno využiť na výrobu elektrickej energie prostredníctvom fotovoltaických článkov. V súčasnosti sú najpoužívanejšími slnečnými článkami anorganické kremíkové články. Ich výroba si však vyžaduje veľké finančné náklady spojené jednak s náročnosťou výroby veľmi čistých kremíkových polovodičov a tiež s veľkými materiálovými stratami.

Organická fotovoltaika ponúka možnosť výroby oveľa lacnejších slnečných článkov. Výhodou organických materiálov je popri ich nízkej cene veľké množstvo týchto materiálov a ich modifikácií ako aj ich výhodné mechanické vlastnosti ako je ich ohybnosť. Príkladom týchto článkov sú svetelne senzitizedované slnečné články (DSSC články), ktoré využívajú senzitizedačné farbivá schopné absorbovať svetlo a vytvárať voľný elektrický náboj s vysokou kvantovou účinnosťou. Vhodnú inšpiráciu pre vývoj týchto slnečných článkov možno nájsť v prírode.

Jedným z najstarších a najdôležitejších prírodných procesov je prírodná fotosyntéza. Významnou vlastnosťou tohto procesu je vysoká účinnosť premeny energie, ktorá takmer dosahuje teoretické limity. Úplný proces fotosyntézy pozostáva z veľkého množstva reakcií a procesov. Z hľadiska fotovoltaického využitia je dôležitý proces absorpcie svetla a vzniku a separácie elektrického náboja. Dôležitú úlohu v tomto procese zohráva organické farbivo chlorofyl, a ďalšie pomocné farbivá. Ich úlohou je absorpcia kvánt slnečného žiarenia, fotónov, prenos zachytenej energie a excitácia elektrónu a jeho injekcia do akceptora. Okrem chlorofylu existujú rôzne prírodné a umelé organické farbivá s týmito vlastnosťami.

Napriek veľkej kvantovej účinnosti DSSC článkov, ktoré tieto články dosahujú vďaka týmto farbivám, celková účinnosť týchto článkov je v porovnaní s anorganickými slnečnými článkami oveľa nižšia. Okrem účinnosti je u slnečných článkov dôležité brať do úvahy aj životnosť materiálov a výrobné náklady. Hoci DSSC články nevynikajú účinnosťou a životnosť ich materiálov je veľmi malá, ich veľmi nízke výrobné náklady im dodávajú veľkú nádej stať sa konkurencieschopnými a široko využívanými slnečnými článkami. Nízke výrobné náklady týchto článkov súvisia aj s nízkou cenou organických farbív. Prírodné organické farbivá sú lacné vďaka ich širokej dostupnosti, napr. v ovocí či zelenine a jednoduchému procesu ich extrakcie.

2. Slnečné články

Slnečné články sú zariadenia, ktoré premieňajú energiu slnečného žiarenia na elektrickú energiu. Elektrická energia v nich vzniká pomocou fotovoltaiického efektu. Slnečné články sa v súčasnosti využívajú ako zdroj elektrickej energie v mnohých oblastiach. Využívajú sa na zemskom povrchu ako aj v družiciach či iných zariadeniach umiestnených mimo Zeme. Používajú sa ako zdroj elektrickej energie rovnako pre energeticky nenáročné zariadenia, napríklad kalkulačky, ako aj na premenu veľkého množstva energie v podobe fotovoltaiických elektrární.

Slnečné články využívajú ekologický, nevyčerpatelný a na mnohých miestach dobre dostupný energetický zdroj, slnečnú energiu. Slnečné články sú preto v mnohých prípadoch preferovaným zdrojom elektrickej energie a predmetom mnohých výskumov. Vyvinulo sa niekoľko druhov slnečných článkov. Najlepšie namerané účinnosti niektorých druhov slnečných článkov sú uvedené v tab.1. Ako vidieť z tab.1 účinnosť anorganických slnečných článkov je väčšia v porovnaní s účinnosťou organických slnečných článkov.

Účinnosť premeny energie je len jedným z parametrov slnečných článkov, ktoré ovplyvňujú ich konkurencieschopnosť. Ekonomickú výhodnosť slnečných článkov možno vyjadriť ako súčin účinnosti a životnosti slnečných článkov vydelený ich celkovou cenou [4]. Možnosť zvýšenia ekonomickej výhodnosti vďaka zníženiu výrobných nákladov ponúka organická fotovoltaiika.

Tab. 1. Najlepšia nameraná účinnosť rôznych druhov slnečných článkov [7]

typ slnečného článku	účinnosť [%]	odkaz
GaInP/ GaInAs/ Ge	41,6	King, 2009
CdTe	16,7	Wu et al., 2001
Cu(In, Ga)Se ₂	19,9	Repins et al., 2008
DSSC	11,1	Chiba et al., 2006
iné organické	7,9	Green et al., 2010

3. Organické slnečné články

Organické slnečné články sú slnečné články, ktoré na absorpciu slnečného žiarenia alebo vznik a separáciu elektrického náboja využívajú organické materiály. Existujú tri základné typy organických slnečných článkov:

1. Farbivom senzitivované fotoelektrochemické slnečné články (DSSC)
2. Molekulárne slnečné organické články
3. Polymérové články

Tieto články majú veľký potenciál využitia na rozsiahlu výrobu elektrickej energie. Výhodou organických slnečných článkov je možnosť zníženia výrobných nákladov, výroba ohybných článkov a neobmedzená rozmanitosť organických zlúčenín [2]. Mechanická ohybnosť plastových materiálov umožňuje organickým slnečným článkom byť aplikované aj na zakrivené povrchy. Nízke výrobné náklady súvisia najmä s malými požiadavkami na čistotu materiálov, možnosť výroby pri nižšej teplote a atmosférickom tlaku a celkovo nízkymi cenami výrobných materiálov.

4. Farbivom senzitivované slnečné články

Farbivom senzitivované slnečné články, nazývané tiež DSSC články (z angličtiny „Dye Sensitized Solar Cells“), sú typom organických slnečných článkov, ktoré ako absorpčný materiál využívajú prírodné, alebo umelo pripravené farbivá s vhodnými optickými a elektrickými vlastnosťami. DSSC články sa vyznačujú týmito črtami:

- Ako absorpčný materiál slúži farbivo, ktoré je aplikované ako monomolekulová vrstva.
- Ako elektrónový vodič nepriepustný pre diery slúži vrstva TiO_2 , ktorá má pórovitú štruktúru.
- Ako dierový vodič nepriepustný pre voľné elektróny slúži roztok jódového elektrolytu.

DSSC články boli vynájdené Michaelom Grätzelom v roku 1991 [1]. Maximálna účinnosť 11,1% bola dosiahnutá v roku 2006 pod osvetlením 1,5AM [7]. Tieto články boli vyvinuté vďaka aplikácií mechanizmu podobnému procesu fotosyntézy na slnečné články. Dnes sú jednou z najslubnejších alternatív konvenčných slnečných článkov navrhovaných v posledných rokoch. DSSC články sú atraktívne z nasledujúcich dôvodov [6]:

1. Nízke výrobné náklady, jednoduchý proces výroby.
2. Môže byť dosiahnutá účinnosť väčšia ako 10%.
3. Nízke obmedzenie materiálových zdrojov pre DSSC články.
4. Možnosť použitia rôznych druhov farbiva, podľa požiadaviek. Možnosť umiestnenia DSSC článkov na oknové sklá.
5. Menšie množstvo emisií a znečistenia životného prostredia. TiO_2 , farbivá ani jódový elektrolyt nie sú toxické s výnimkou organických rozpúšťadiel použitých v roztoku elektrolytu.
6. Možnosť recyklácie. Adsorbované organické farbivo môže byť odstránené alebo oddelené alkalickými roztokmi, alebo žíhaním, umožňujúc opätovné použitie fotoelektród.

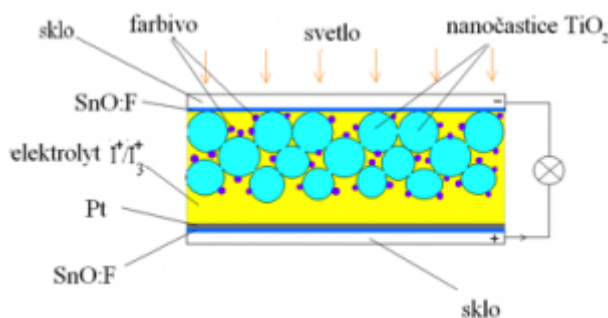
4.1. Stavba DSSC článkov

DSSC článok sa skladá z týchto častí:

1. TCO sklo (katóda)
2. porézna vrstva nanočastíc polovodiča (TiO_2)
3. monovrstva farbiva

4. jódový elektrolyt
5. vrstva platiny
6. TCO sklo (anóda)

Štruktúra DSSC článku je na obr. 1. Ako z obrázku vidieť, molekuly farbiva sú naviazané na povrchu poréznej vrstvy TiO_2 , ktorej póry vyplňa jódový elektrolyt. Porézna štruktúra TiO_2 vrstvy umožňuje nanosenie farbiva na väčší povrch, čím sa kompenzuje malá absorpcia monovrstvy farbiva [3].



Obr. 1. Štruktúra DSSC článku

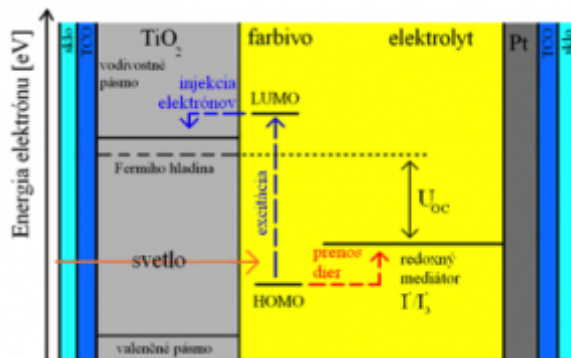
4.2. Procesy premeny slnečnej energie v DSSC článkoch

Proces fotovoltajickej premeny energie vo všeobecnosti prebieha v týchto krokoch [4]:

1. Proces absorpcie elektromagnetického žiarenia s následným prechodom absorpčného materiálu (absorbéra) zo základného do vzbudeného stavu.
2. Vznik voľných nosičov elektrického náboja (voľného elektrónu a diery).
3. Separácia elektrického náboja pomocou výberového prenosu náboja (jeden druh náboja je prepúšťaný len jedným smerom a opačný náboj len opačným smerom).
4. Rekombinácia voľných nosičov elektrického náboja a návrat absorbéra do základného stavu.

U DSSC článkov absorpciu elektromagnetického žiarenia a vznik voľných nosičov elektrického náboja zabezpečujú molekuly farbiva naviazané na povrch sinterizovaných (zrastených) nanočastíc TiO_2 . Separčný prenos elektrického náboja zabezpečuje polovodič TiO_2 a jódový elektrolyt. Výhodou TiO_2 polovodiča je veľká šírka zakázaného pásma väčšia ako 3eV, čo zabraňuje nežiaducemu prechodu dier z farbiva do valenčného pásma TiO_2 [3].

Kým TiO_2 prenáša len voľné elektróny jódový elektrolyt prenáša len diery k platinovej elektróde. Proces prijímania a odovzdávania diery elektrolytom sa uskutočňuje pomocou redukcie mediátora I^- na I_3^- a oxidácie I_3^- na I^- [6]. Elektrolyt tak vracia chýbajúci valenčný elektrón molekule farbiva, čím sa molekula farbiva vráti do základného stavu. Voľné elektróny prejdú z katódy do anódy elektrickým obvodom a na povrchu platinovej elektródy (anódy) zrekombinujú s dierami z elektrolytu. Energetická schéma týchto procesov je znázornená na obr. 2.



Obr. 2. Energetická schéma procesov v DSSC článku

5. Využitie prírodných organických farbív ako senzitizera v DSSC článkoch

Ako fotosenzitizery do DSSC článkov možno použiť rovnako ako umelé tak aj prírodné organické farbivá. Výhodou využitia prírodných organických farbív je ich hojný výskyt v prírode a ľahký proces ich extrakcie z rastlinných pletív.

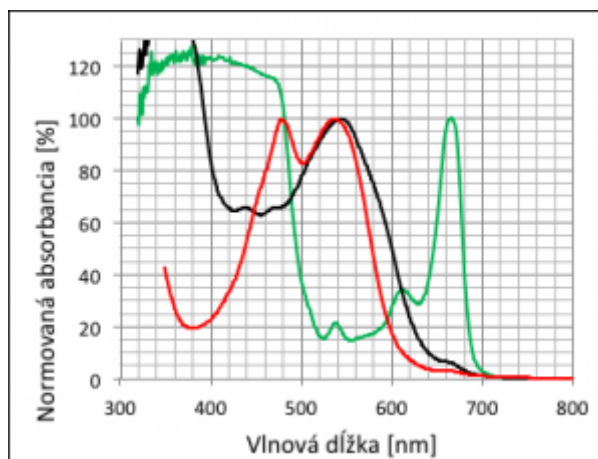
5.1. Extrakcia prírodných farbív

Proces extrakcie prírodných farbív je jednoduchý. Farbivá sme extrahovali týmto postupom:

1. Rozdrvenie mažiarom alebo rozpučenie časti rastliny obsahujúcej farbivo.
2. Riedenie takto získanej suspenzie etylalkoholom.
3. Filtrovanie suspenzie cez filtračný papier.

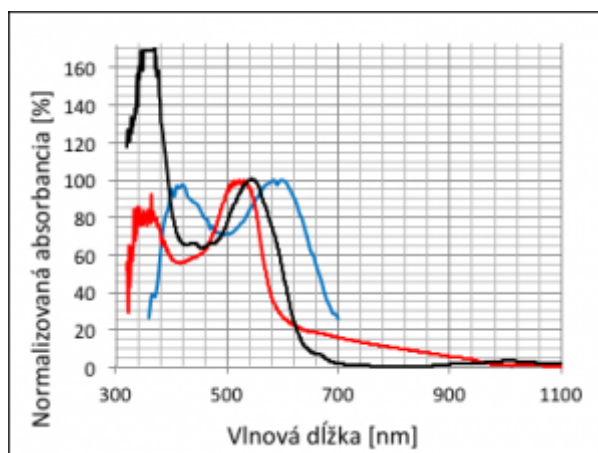
5.2. Absorpčné spektrá farbív

Pre rôzne druhy prírodných organických farbív sú charakteristické rôzne absorpčné spektrá. Na základe absorpčných spektier farbív možno vybrať vhodné farbivo pre DSSC články. Keďže slnečné žiarenie na povrchu Zeme je najviac zastúpené v oblasti viditeľného svetla, absorpčné spektrum vhodného farbiva pre DSSC články by malo mať čo najširší pík (alebo píky) umiestnený v strednej časti oblasti viditeľného svetla. Namerané absorpčné spektrá niektorých farbív sú na obr. 3.



Obr. 3. Absorpčné spektrá farbív rozpustených v etylalkohole: 1. absorpčné spektrum chlorofylu z pažitky (zelenou farbou), 2. absorpčné spektrum antokyanínu z černice (čiernou farbou), 3. absorpčné spektrum betalainu z cvikly (červenou farbou)

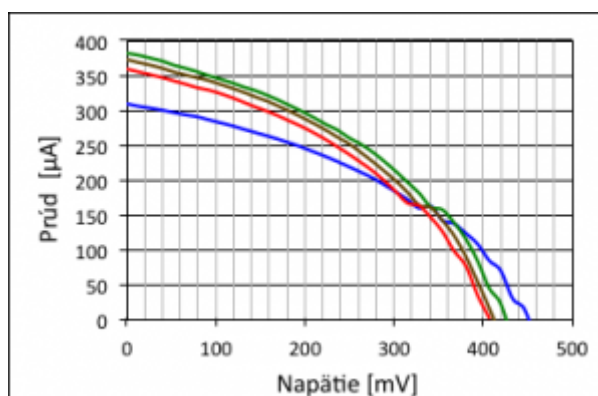
Je potrebné vziať do úvahy vplyv prostredia na absorpčné spektrá farbív. Pri nanášaní farbiva na TiO_2 elektródu môže dôjsť k výraznej zmene absorpčného spektra farbiva. Namerané absorpčné spektrá antokyanínu v rôznych prostrediach sú zobrazené na obr. 4. Ako z grafu vidieť po naviazaní antokyanínu na TiO_2 nanočastice dôjde k posunu jeho absorpčného spektra.



Obr. 4. Normalizované absorpčné spektrá antokyanínu v rôznych prostrediach: 1. absorpčné spektrum antokyanínu v etylalkohole (čiernou farbou), 2. absorpčné spektrum antokyanínu naviazanom na TiO_2 (modrou farbou), 3. absorpčné spektrum antokyanínu v roztoku etylalkoholu a octu (červenou farbou)

5.3. V-A charakteristiky DSSC článku

Presný postup výroby, merania a vyhodnocovania DSSC článku je uvedený v [8]. V-A charakteristiky zostaveného DSSC článku senzitivovaného antokyanínom pri osvetlení simulátorom slnečného žiarenia s referenčným spektrom AM 1,5G sú na obr. 5. Zmena parametrov zostaveného DSSC článku počas osvetlenia simulátorom slnečného žiarenia je uvedená v tab. 2.



Obr. 5. Namerané V-A charakteristiky zostaveného DSSC článku senzitivovaného antokyanínom z černice: hned' po osvetlení (modrá čiara), 5 minút po osvetlení (zelená čiara), 10 minút po osvetlení (hnedá čiara), 15 minút po osvetlení (červená čiara)

Tab. 2. Maximálny výkon, faktor plnenia a účinnosť DSSC článku v rôznych časoch od osvetlenia simulátorom slnečného žiarenia

t [min]	P_{\max} [µW]	FF [%]	η [%]
0	55,754	40,509	0,222

5	65,670	41,201	0,262
10	62,431	41,389	0,249
15	58,746	40,404	0,234

Na veľkosť výkonu a účinnosti DSSC článkov má veľký vplyv kvalita (súdržnosť medzi nanočasticami TiO_2) a hrúbka TiO_2 vrstvy. TiO_2 vrstva meraného článku sa miestami odlupovala, čo negatívne ovplyvnilo namerané výsledky.

6. Záver

Z meraných prírodných organických farbív má pre senzitiváciu DSSC článkov vhodné absorpčné spektrá antokyanín a betalain. Z nameraných výsledkov vyplýva posunutie absorpčného spektra antokyanínu po naviazaní na povrch TiO_2 smerom k väčším vlnovým dĺžkam. Týmto posunom sa oba absorpčné píky antokyanínu dostanú do oblasti viditeľného svetla. Farbivo je takto schopné efektívnejšie využívať prístupné slnečné žiarenie. Vzhľadom na jednoduchosť procesu extrakcie antokyanínu a vhodné absorpčné spektrum antokyanínu nanoseného na TiO_2 vrstve možno antokyanín považovať za veľmi vhodné farbivo na senzitiváciu DSSC článkov.

Namerané V-A charakteristiky potvrdzujú funkčnosť zostaveného článku. Hoci je účinnosť tohto článku veľmi malá, použitím kvalitnejšej a hrubšej TiO_2 elektródy by bolo možné dosiahnuť oveľa lepšie výsledky. Vzhľadom na veľmi dobrú dostupnosť prírodných organických farbív v prírode, jednoduchý proces ich extrakcie a nízke výrobné náklady DSSC článkov možno považovať DSSC články na báze prírodných organických farbív za vhodnú a perspektívnu alternatívu ku kremíkovým slnečným článkom.

Odkazy na literatúru

1. O'Regan B., Grätzel M., Nature, Vol. 353., 1991, pp. 737- 740
2. Brabec C.J., Dyakonov V., Parisi J., Sariciftci N.S. (Eds.), "Organic Photovoltaics, Concepts and Realization", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003
3. Würfel P., "Physics of solar cells: From principles to new concept", WILEY-VCH, 2005
4. Fonash S., "Solar Cell Device Physics", Academic Press, Inc., New York 1981
5. Gregg B. A., "The Essential Interface: Studies Dye-Sensitized Solar Cells, Semiconductor Photochemistry and Physics", Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vol. 10, 2003, pp. 51-88
6. [6] Arakawa H., Hara K., "Current Status of Dye-Sensitized Solar Cells Semiconductor Photochemistry and Physics", Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vol. 10, 2003, pp. 123-172
7. [7] Zeng X., Gan Y. X., "Nanocomposites for Photovoltaic Energy Conversion", Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology, Vol. 8, Brahim Attaf (Ed.), ISBN: 978-953-307-235-7, InTech, 2011, [citované 22.4.2011], pp. 219-220, Dostupné z: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/nanocomposites-for-photovoltaic-energy-conversion>
8. Sokolský M., Kusko M., Kaiser M., Cirák J., "Fabrication and Characterization of Dye-sensitized Solar Cells Based on Natural Organic Dyes", Elektroenergetika, Vol.4, ISSN 1337-6756, 2011, pp. 26-29

Spoluautori článku sú Ing. Michal Sokolský a prof. Ing. Július Cirák, CSc, Katedra fyziky, Fakulta Elektrotechniky a Informatiky, Slovenská Technická Univerzita, Ilkovičova 3, Bratislava 812 19

Práca bola prezentovaná na Študentskej vedeckej a odbornej činnosti (ŠVOČ 2011) v sekcii Fyzikálne inžinierstvo I, ISBN 978-80-227-3508-7
