

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

BARVIVY SENZIBILIZOVANÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

PETRA SCHOVANCOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

BARVIVY SENZIBILIZOVANÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY

DYE SENSITISED SOLAR CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

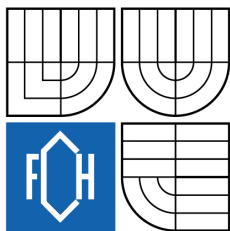
PETRA SCHOVANCOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0274/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Petra Schovancová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Barvivy senzibilizované solární články

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte fyzikálně-chemické principy solárních článků.
2. Zpracujte rešeršní přehled barviv používaných pro DSSC.
3. Seznamte se s měřením účinnosti solárních DSSC.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Petra Schovancová
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

V poslední době se výzkumné úsilí upíná k velmi slibné fotovoltaické technologii – barvivy senzibilizovaným solárním článkům. Technologie je založena na generaci elektronů v senzibilizujícím barvivu a jejich separaci na polovodivém materiálu (TiO_2). Bakalářská práce se zabývá souhrnem dosavadních znalostí o této technologii, přípravou solárních článků z běžných a komerčně dostupných komponent a základním studiem jejich vlastností.

ABSTRACT

Recent experimental effort is focused to a very promising photovoltaics technology – dye sensitized solar cell. This technology is based on the generation of electrons in a sensibilization dye and their separation on a semiconducting material (TiO_2). Bachelor thesis deals with the summary of present knowledge about this technology, the preparation of solar cells from generally and commercially available components and basic study of their properties.

KLÍČOVÁ SLOVA

Barvivy senzibilizované solární články, solární články, senzibilizace, barviva

KEY WORDS

Dye - Sensitized Solar Cells, solar cells, dyes, sensitization

SCHOVANCOVÁ, P. *Barvivy senzibilizované solární články*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis bakaláře

Poděkování:

Touto cestou bych chtěla poděkovat panu Ing. Petru Dzikovi Ph.D. za odborné vedení a poskytnutí hodnotných rad, dále za jeho ochotu a trpělivost.

OBSAH

Obsah.....	5
Úvod.....	6
1 Teoretická část.....	7
1.1 Fotovoltaika.....	7
1.1.1 Historie.....	7
1.1.2 Fotovoltaický jev.....	8
1.1.3 Přímý proces fotoelektrické přeměny sluneční energie.....	9
1.1.4 Nepřímý proces přeměny sluneční energie.....	10
1.1.5 Aplikace.....	10
1.2 Solární články.....	12
1.2.1 Historie.....	12
1.2.2 Generační vývoj.....	12
1.2.3 Materiály na výrobu solárních článků.....	13
1.3 Barvivy senzibilizované solární články.....	15
1.3.1 Historie.....	15
1.3.2 Základní prvky.....	15
1.3.3 Princip činnosti.....	16
1.3.4 Barviva použitelná pro senzibilizaci.....	17
1.3.5 Měření účinnosti.....	23
2 Experimentální část.....	25
2.1 Použité materiály.....	25
2.1.1 Chemikálie.....	25
2.1.2 Vybavení a zařízení laboratoře.....	25
2.1.3 Software.....	25
2.2 Příprava vzorků.....	25
2.2.1 TiO ₂	25
2.2.2 Barviva.....	26
2.2.3 Elektrolyt.....	26
2.2.4 Pracovní elektroda.....	26
2.2.5 Protielektroda.....	27
2.2.6 Sestavení solárního článku.....	27
2.3 Měření účinnosti.....	27
3 výsledky a diskuze.....	28
3.1 Účinnost konverze při shodné intenzitě osvětlení.....	28
3.2 Účinnost konverze pro vzorek č. 4 a různé intenzity osvětlení.....	31
Závěr.....	32
Seznam použitých zdrojů.....	33
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	35

ÚVOD

V dnešní době dochází k velké spotřebě energie, která je vyráběna z fosilních paliv. Mezi fosilní paliva patří ropa, zemní plyn a uhlí. Tyto zdroje musíme v našich podmínkách dovážet, a navíc jsou velmi těžko obnovitelné. Z toho důvodu dochází k obavě, jestli nenastane doba, kdy této energie bude nedostatek, lépe řečeno, jestli nenastane doba, kdy lidstvo všechny zdroje vyčerpá. Dalším problémem je, že při jejich spalování se uvolňují škodlivé látky, např. sloučeniny síry, dusíku a také CO_2 , který způsobuje skleníkový efekt. A proto je snaha ustoupit od těchto zdrojů a hledat jiné, obnovitelné zdroje energie, jako jsou např. voda, vítr, biomasa, bioplyn, geotermální zdroje a také Slunce.

Uvnitř Slunce je teplota 15–20 000 °C a dochází zde k termonukleární přeměně 4 jader vodíku na jedno jádro helia. Vlivem tohoto procesu dochází ke vzniku sluneční energie. K naší Zemi se dostává přibližně 175 miliard megawattů, část záření se ovšem odráží zpět do vesmíru a dochází k přeměně na energii tepelnou. Solární energii lze využít mnoha způsoby, hlavní je vědět jak. Dnes se již hojně využívá k ohřevu vody, ale již méně lidí ví, že je možné ji využít pro získání elektrického proudu pomocí solárních článků.

K přeměně sluneční energie na elektrickou se využívá tzv. fotovoltaického jevu. V dnešní době existuje již několik typů solárních článků. Od klasických křemíkových až po nové typy solárních článků, jako jsou barvivy senzibilizované solární články, které byly vyvinuty nedávno, v roce 1991. Na rozdíl od tradičních fotoelektrických křemíkových zařízení, barevný solární článek přeměňuje světelnou energii na elektřinu na molekulové úrovni, podobně jako přírodní fotosyntéza. Přestože tyto články nedosahují tak vysoké účinnosti jako klasické křemíkové, jsou výhodnější, protože jsou vyrobeny z levných a lépe dostupných materiálů. Nejlepší účinnosti bylo dosaženo s použitím barviv na bázi polypyridylových komplexů Ru a to až 11,2%, tato barviva byla však velmi drahá. Ru je vzácný kov, byla tedy snaha o výzkum nových, levnějších a nekovových barviv.

Bylo provedeno mnoho studií pro výzkum těchto barviv, ať už syntetizovaných nebo přírodních, avšak ne všechna barviva lze použít na senzibilizaci. Mnoho z nich po čase podléhá degradaci. Výběr barviva je jen jeden z problémů, dalším úskalím je použití vhodného elektrolytu, který poskytuje redoxní pár, který se účastní přenosu elektronů uvnitř článku. Tento elektrolyt musí být dostatečně stálý a nesmí rozkládat barvivo. Naposledním problémem je použití vhodné protielektrody.

Jako zdroje pro tuto práci byly použity články z dostupných databází a internetových stránek, dále také volně dostupné publikace, kde bylo mnoho důležitých informací a potřebných ilustrací, které jsou také v této práci.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Fotovoltaika

Fotovoltaika je odvětví [1], které se zabývá přeměnou sluneční energie v energii elektrickou, jak napovídá sám název. Foto znamená světlo a voltaika je odvozena od jména Alessandro Volta, který se proslavil svými objevy na poli elektřiny. Hlavním zařízením, díky kterému lze této přeměny dosáhnout, je solární článek. Tato zařízení mají dnes velké uplatnění v mnoha oblastech od pohonu solárních družic až po napájení kalkulaček. U budov mohou být fotovoltaické systémy součástí střešních krytin. Při jejich použití je potřeba brát v úvahu jejich funkčnost, technologické nároky a soulad se vzhledem budovy. Dále je také velmi důležitá zeměpisná šířka a geografická poloha a plocha místa.



Obr. 1: Příklady použití PV panelů [1]

1.1.1 Historie

Objev fotovoltaiky je přisuzován A. E. Becquerelovi, který v roce 1839 jako první pozoroval přímou přeměnu solární energie do elektrické. Téhož roku také W. Smith objevil závislost odporu selenu na intenzitě osvětlení. Následně roku 1887 Heinrich Rudolf Hertz pozoroval vznik, produkci a příjem elektromagnetických (EM) vln na přijímači z cívky s jiskřištěm. Své pozorování publikoval v žurnálu *Annalen der Physik*. Cívku uložil do tmavého boxu, aby bylo lépe vidět jiskru. Při důkladném zkoumání zpozoroval, že jiskra byla redukována. Sklo, které vložil mezi zdroj a přijímač těchto vln způsobilo pohlčení UV záření a tak i zkrácení jiskry. Když bylo sklo odstraněno, jiskra se prodloužila. Ke zkrácení jiskry nedocházelo ani v případě, že nahradil obyčejné sklo sklem křemenným. Toto své pozorování uzavřel a dále se mu již nevěnoval.

V roce 1899, J. J. Thomson studoval ultrafialové záření v Crookesových troubicích. Ovlivněn prací Jamese Clerk Maxwella, Thomson vydedukoval, že katodové paprsky se skládají z negativně nabitých částic, které byly později nazvané elektrony. Při výzkumu Thomson uzavřel kovovou desku (záporný pól) v elektronce, a vystavil ji velké intenzitě záření. Myslel, že kmitavé elektromagnetické pole způsobilo rozezvučení pole atomů, které po dosažení jisté amplitudy způsobilo vnitřní emisi elektronů, čímž vznikl elektrický proud. Množství tohoto proudu kolísalo se intenzitou a barvou záření. Větší intenzita ionizujícího záření vyprodukovala vyšší elektrický proud.

Nikola Tesla popsal fotoelektrický jev v roce 1901. Definoval záření, jako kmity éteru malých vlnových délek, které ionizují atmosféru. 5. listopadu 1901, dostal patent US685957 (aparát pro utilizaci zářivé energie). Patent specifikoval, že záření (nebo zářivá energie) zahrnuje různé formy. Tato zařízení byla označovaná jako „Fotoelektrické krokové motory střídavého proudu“.

V roce 1902 Philipp Eduard Anton von Lenard pozoroval závislost změny energie elektronu na množství světla. Užíval silnou elektrickou oboukovou lampu, která dovolila studovat velké změny v intenzitě záření a měla dostatečnou sílu k tomu, aby umožnila zjistit střídání potenciálu s množstvím světla. Jeho experiment přímo měřil potenciály, ne kinetickou energii elektronu: objevil energii elektronu týkající se maxima zastavení potenciálu (voltáž) ve fotonce. Také došel k závěru, že vypočítaná maximální kinetická energie elektronu je určena množstvím světla. Nicméně jeho výsledky byly spíše kvalitativní než kvantitativní. To bylo způsobeno vykonáním experimentů: experimentální provedení musí být na čerstvě oříznutém kovu, ale během jeho experimentu kov zoxidoval. Proud emitovaný povrchem byl určený intenzitou světla nebo jasem. Zdvojením intenzity světla se zdvojnásobil počet elektronů emitovaných z povrchu. Lenard ovšem ve své době ještě nevěděl o fotonech.[2]

Až roku 1917 Albert Einstein zavedl pojem foton a vysvětlil, jak funguje fotoelektrický jev. Za své vysvětlení získal roku 1921 Nobelovu cenu za fyziku.

1.1.2 Fotovoltaický jev

Jak již bylo uvedeno, fotovoltaický jev je princip přímé přeměny sluneční energie na energii elektrickou. V roce 1917 A. Einstein zavedl představu o světelném kvantu fotonů, které mají svou energii

$$\varepsilon = h \cdot \nu \quad (1)$$

a svou hybnost

$$p = \frac{h \cdot \nu}{c_0} \quad (2)$$

tyto fotony mají nulovou hmotnost.[3] Písmenem h je označena Planckova konstanta a c_0 je rychlost světla ve vakuu.[4]

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (3)$$

$$c_0 = 299\,729\,458 \text{ m}\cdot\text{s} \quad (4)$$

Počet elektronů vyzářených z materiálu je úměrný intenzitě dopadajícího světla. Rychlost elektronů je závislá pouze na frekvenci záření.

Energie fotonů je určena množstvím vyzařovaného světla. V průběhu fotoemise elektron absorbuje energii jednoho fotonu a má větší energii než výstupní práce. S rostoucí intenzitou světelného paprsku se zvyšuje počet fotonů ve světelném paprsku a tím pádem se zvyšuje i počet elektronů emitovaných bez zvýšení energie, kterou každý elektron má. Energie emitovaných elektronů nezávisí na intenzitě přicházejícího světla, ale na energii jednotlivých fotonů.

Při ozáření mohou elektrony absorbovat energii z fotonů. Následuje princip „všechno nebo nic“. Všechna energie z jednoho fotonu se musí pohltit a použít pro uvolnění jednoho elektronu z atomu. Pokud nedojde k dokonalému pohlcení, je energie znovu emitována.[2]

1.1.3 Přímý proces fotoelektrické přeměny sluneční energie

Přímá přeměna využívá princip, kdy vlivem fotonů dochází k uvolnění elektronů. K tomuto jevu může docházet například v polovodičích (křemík, selen, germanium atd.).

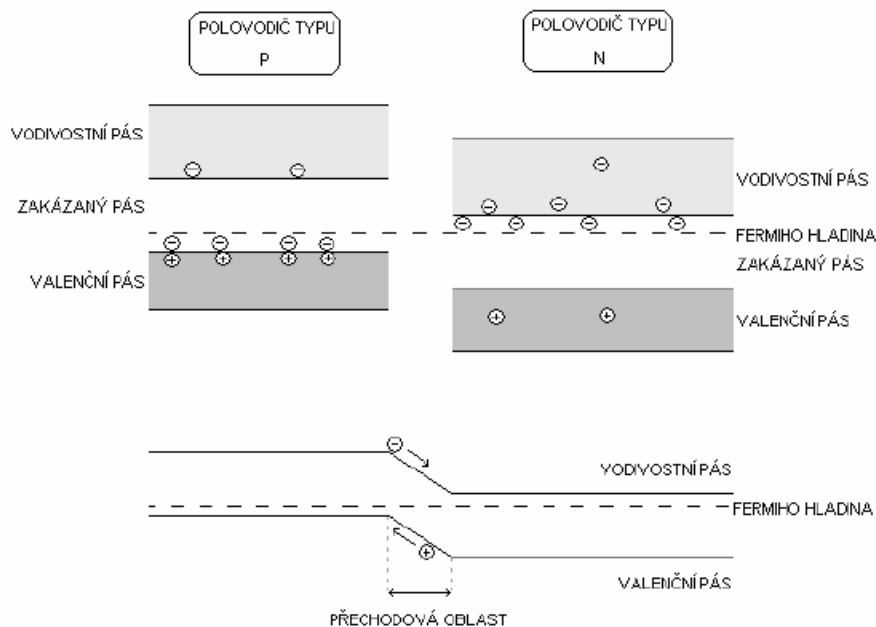
Fotoelektrický článek je vyroben z tenké destičky křemíku, která je z jedné strany obohacena atomy trojmocného prvku (například bórem) a z druhé strany atomy pětímocného prvku (například arzenem).[5] V momentě, kdy dopadají na tuto destičku fotony, dochází v uvolnění elektronů a vznikají kladně nabitě díry. Volné a vázané elektrony mají svou energii, která tvoří řadu diskrétních hladin. Jednotlivé elektronové hladiny v krystalické mřížce jsou v interakci a štěpí se na takový počet energetických podhladin, jaký je počet atomů v krystalu. Energetické hladiny vytváří tzv. dovolené pásy, je jich tolik, kolik je izolovaných hladin.

Mezi dovolenými pásy vznikají mezery nazývané zakázané pásy, zde se elektrony nesmí nacházet. Šířka dovolených a zakázaných pásů závisí na druhu atomů v krystalové mřížce. Počet dovolených pásů v krystalu je vždy mnohem větší, než počet elektronů, které je mohou obsadit. Elektrony se snaží obsazovat vždy nejnižší hladiny. Pravděpodobnost obsazení energetického stavu E se označuje $f(E)$ a je dána Fermiho funkcí

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E-E_F}{kT}\right\}+1} \quad (5)$$

kde E_F je energie Fermiho hladiny, k je Boltzmanova konstanta a T je absolutní teplota. Fermiho hladina je energetický stav, pro který platí $f(E) = 0,5$. Fermiho hladina zůstává spojitá při styku dvou různých materiálů.[2]

Přiložením elektrod a jejich spojením po obou stranách destičky zjistíme procházející elektrický proud. Tyto solární články se zapojují buď za sebou, když chceme dosáhnout určitého napětí, nebo vedle sebe, když chceme získat větší proud.



Obr. 2: Mechanismus vzniku elektromotorické síly ve fotovoltaickém článku [3]

1.1.4 Nepřímý proces přeměny sluneční energie

Nepřímý proces je založený na získání tepla pomocí termočlánků, které mění teplo na elektřinu.[5] Termoelektrická přeměna je založena na tzv. Seebeckově jevu, ze kterého vyplývá, že v obvodu ze dvou různých vodičů dochází ke vzniku elektrického proudu, pokud mají jejich spoje různou teplotu. Účinnost termočlánku závisí na vlastnostech obou kovů, z nichž je vodivý drát vyroben a také na rozdílu teplot mezi studeným a teplým spojením.

1.1.5 Aplikace

Podle účelu použití lze PV systémy rozdělit do 3 skupin. Nejvýznamnější jsou tzv. síťové systémy, které například v Německu tvoří více než 90 % všech aplikací.

1.1.5.1 Drobné aplikace

Skupina PV článků pro drobnou aplikaci tvoří nejmenší, ale za to nezanedbatelný podíl. Trh těchto aplikací nabývá na významu a to proto, že roste poptávka po zařízeních pro okamžité nabíjení akumulátorů na dovolených v kempech a podobně (například pro notebooky, mobilní telefony, fotoaparáty a další podobně potřeby).

1.1.5.2 Ostrovní systémy (off-grid)

Tyto systémy se používají v místech, kde není rozvodná síť a kde je třeba střídavého napětí 230 V. obvykle je to v místech, kde není možné vybudovat elektrickou přípojku jako je tomu například v případě odlehlých chat nebo karavanů. Možné je použití také u zahradních solárních svítidel, osvětlení reklamy apod. Tyto systémy dělíme na systémy s přímým napájením, hybridní systémy a systémy s akumulací elektrické energie.

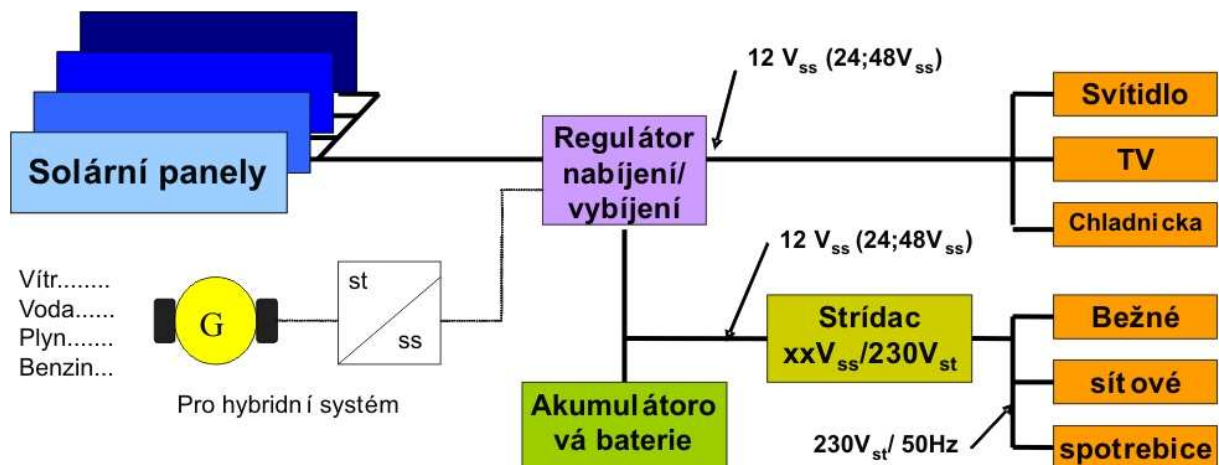
Systémy s přímým napájením jsou prakticky jen spojení solárního panelu se spotřebičem, který funguje pouze při dostatečné intenzitě slunečního záření. Jedná se například o napájení ventilátorů nebo akumulátorů malých přístrojů.

Hybridní systémy se používají tam, kde je nutný celoroční provoz. Nutné je jejich navržení i pro zimní období. Je nutné tyto systémy doplnit o alternativní zdroje energie jako je větrná elektrárna nebo malá vodní elektrárna.

Systémy prakticky nezávislé na síti jsou posledním typem *s akumulací elektrického proudu*. Vyžadují solární baterii, která uchovává energii po dobu, kdy je nedostatek slunečního svitu. Optimální vybíjení a dobíjení akumulátoru je zajištěno použitím regulátoru.

Ostrovní systém se poté skládá z:

- fotovoltaických panelů
- regulátoru dobíjení akumulátorů
- akumulátoru (v 95 % olovený)
- střídače = měniče (pro připojení běžných síťových spotřebičů 230V/~50Hz)
- indikačních a měřících přístrojů



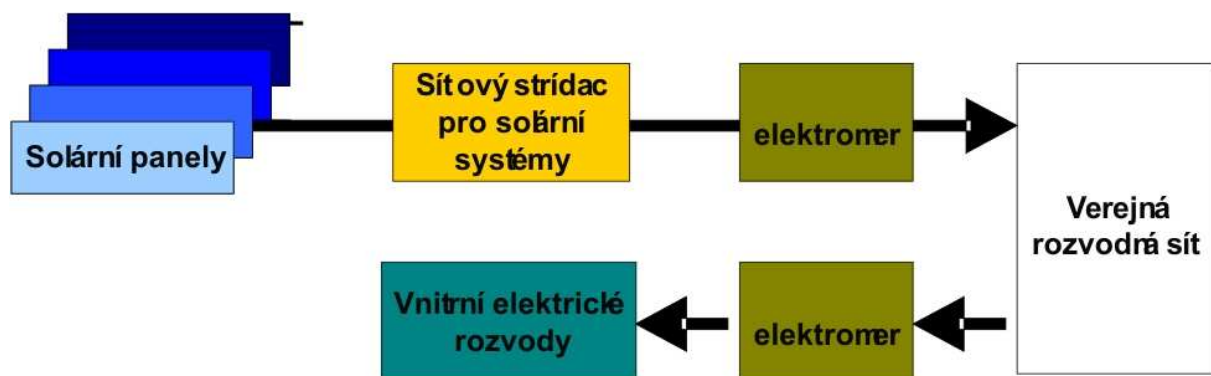
Obr. 3: Ostrovní systémy [6]

1.1.5.3 Síťové systémy (on-grid)

Nejvíce jsou uplatněny v oblastech s velmi hustou sítí elektrických rozvodů. Při dostatečném záření jsou spotřebiče napájeny solární energií a přebytek je dodáván do veřejné elektrické sítě. V opačném případě je odebírána elektrická energie z rozvodné sítě. Systémy fungují zcela automaticky, jejich výkon je v rozmezí kilowatt až jednotek megawatt.

Základními prvky on-grid PV systémů jsou:

- fotovoltaické panely
- měnič napětí (střídač), který ze stejnosměrného napětí vyrábí střídavé (230V/~50Hz)
- kabeláž
- měření vyrobené elektrické energie (elektroměr)
- popř. sledovač Slunce, indikační a měřící přístrojů [6]



Obr. 4: Síťové systémy [6]

1.2 Solární články

1.2.1 Historie

Historie solárního článku začíná roku 1839, kdy francouzský fyzik Edmund Becquerel provedl pokus se 2 kovovými elektrodami umístěnými ve vodivém roztoku a zjistil, že při ozáření vzrostlo na elektrodách napětí. Následně roku 1877 William Grylls Adams a Richard Evans Day pozorovali fotoelektrický jev na selenu a Charles Fritts roku 1883 vyrobil první solární článek. Jednalo se o selenový polovodič pokrytý jemnými plátky zlata pro vytvoření spojení. Tento článek měl účinnost rovnou 1 %.

Dalším důležitým krokem v historii byl objev způsobu růstu monokrystalu křemíku polským vědcem Czochralským v roce 1918. Přestože byl fotovoltaický efekt postupně objeven i u jiných prvků (sulfid kadmia, oxid mědi) bylo zjištěno, že křemík je nejvýhodnější. Za vynálezce křemíkového solárního článku bývá označován američan Russel Ohl, který roku 1946 získal patent (U. S. Patent 2,402,662, „Light sensitive device“).

Moderní věk technologie solární energie přijala do roku 1954 Bellovy laboratoř experimentující s polovodiči, náhodně našly křemík legovaný s určitými nečistotami, velmi citlivými na světlo. Patent na „převaděč solární energie“ dostali však 5. března 1954 D. M. Chapin, C. S. Fuller a G. L. Pearson, kteří o měsíc později předvedli křemíkové solární články s účinnostmi 4,5 % a později 6 %.

Další vývoj solárních článků urychlilo rozhodnutí použít je jako zdroj energie pro družice Země. Účinnost článků postupně stoupá, v roce 1958 dosáhla 9 %. [7] Vůbec první družicí využívající k získání energie sluneční paprsky byl ruský Sputnik 3, vypuštěný 15. května 1957.[8]

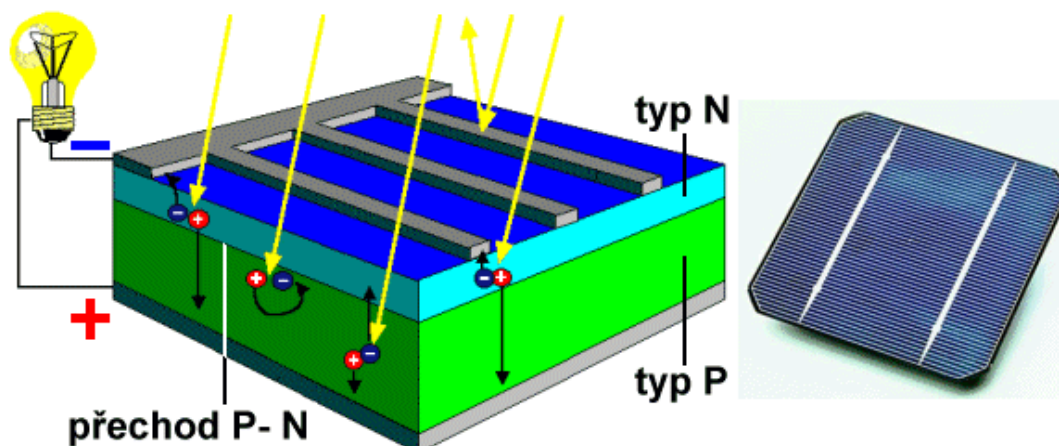
1.2.2 Generační vývoj

Solární články jsou rozdělené do tří generací, které signalizuje pořadí. Nyní je souběžný výzkum všech třech generací, první generační technologie jsou reprezentovány v komerční produkci nejvíce, čítají 89,6 % produkce za rok 2007.[9]

1.2.2.1 První generace

První generací se nazývají fotovoltaické články využívající jako základ křemíkové desky. Dosahují poměrně vysoké účinnosti přeměny, v sériové výrobě 16 až 19 %, speciální struktury až 24 %. Komerčně se začaly prodávat v sedmdesátých letech. Přestože je jejich výroba relativně drahá, a to zejména z důvodu drahého vstupního materiálu – krystalického křemíku, budou ještě v několika dalších letech na trhu dominovat.[9]

Solární článek je dioda, která má alespoň jeden P-N přechod. Je tvořen z vodivé části, což je materiál typu N, například křemík s příměsí fosforu, a z části, která je vodivá pro vzniklé díry P, jedná se například o křemík s příměsí boru. Dopadá-li na křemík foton o energii menší než 1,1 eV, projde křemíkem a není absorbován. Když je jeho energie větší než 1,1 eV (tato energie odpovídá šířce tzv. zakázaného pásu $E_g = E_c - E_v$ a tedy „absorpční hraně“ křemíku), pak je tento foton absorbován a v polovodiči vzniknou volné nosiče náboje - záporný elektron a kladná díra. Elektrony a díry jsou separovány elektrickým polem PN přechodu. Rozdělení těchto nábojů, způsobí rozdíl potenciálu mezi předním a zadním kontaktem solárního článku. Přední kontakt je kladně nabitý a zadní záporně. Vnější obvodem pak protéká stejnosměrný elektrický proud.



Obr. 5: Solární článek první generace [11]

1.2.2.2 Druhá generace

Podnětem pro vznik článků druhé generace byla hlavně snaha o snížení nákladů na výrobu a nalezení levnějších účinných materiálů. Tyto články jsou tzv. tenkovrstvé a jsou to například články z amorfního krystalického křemíku nebo směsné polovodiče z materiálů jako je Cu, In, Ga, S, Se. Tím, že nebylo třeba tolik materiálu, došlo ke snížení nákladů na výrobu. Nicméně účinnost byla obvykle nižší (okolo 10 %). Tyto články byly výhodné, protože byla velká možnost volby substrátu a flexibilní použití materiálů (organické, kovové nebo textilní folie). Tyto články se začaly vyrábět přibližně v 80. letech.

1.2.2.3 Třetí generace

Solární články třetí generace jsou pokusem o tzv. fotovoltaickou revoluci. Hlavním cílem je maximalizace využití energie dopadajících fotonů. Existuje řada principů, kterým je věnována pozornost:

- vícevrstvé solární články (z tenkých vrstev)
- články s vícenásobnými pásy
- články, které by využívaly „horké“ nosiče náboje pro generaci více párů elektronů a děr
- termofotonická přeměna, kde absorbér je nahrazen elektroluminiscencí
- články využívají kvantových jevů v kvantových tečkách nebo kvantových jamách
- prostorově strukturované články vznikající samoorganizací při růstu aktivní vrstvy
- organické články (např. na bázi objemových heteropřechodů)
- barvivy senzibilizované solární články [10]

1.2.3 Materiály na výrobu solárních článků

Všechny solární články vyžadují materiál, který pohlcuje světlo a musí být obsažený uvnitř struktury tak, aby absorboval fotony a generoval elektrony pomocí fotovoltaického jevu. Materiály použité v solárních článcích mají tendenci prioritně pohlcovat vlnové délky slunečního světla, které dosáhnou zemského povrchu. Nicméně, určité solární články jsou optimalizované pro absorpci světla za zemskou atmosférou. Materiály mohou být často použity v rozmanitých fyzikálních uspořádáních tak, aby využily různou absorpci světla a mechanismy odděluje náboje.

1.2.3.1 Křemík

Křemík je nejvíce rozšířeným materiálem pro výrobu solárních článků. Celkové množství křemíku je rozděleno do řady kategorií:

- Monokrystalický křemík
- Multikrystalický křemík tvořený ingoty, což jsou velké bloky roztaveného křemíku, který je následně pomalu ochlazen a ztužen.
- Páskový křemík tvořený kresbou tenké vrstvy z roztaveného křemíku multikrystalické struktury
- Tenké vrstvy uložené chemickým nánosem parou

1.2.3.2 CdS

Články, které jsou tvořeny Cu_2S a CdS dosahovali účinnosti až 10 %. Výhodná je malá hmotnost těchto článků, nevýhodou však je malá stabilita, proto se dnes již nepoužívají.

Další variantou byla kombinace CdS a CdTe , tyto články však byly vyráběny jen pro napájení zařízení s malým výkonem.

1.2.3.3 GaAs

Vysoce výkonné články vzniklé multispojením byly původně vyvinuté pro speciální aplikace jako družice a vesmírný výzkum, ale nyní by mohlo jejich použití v pozemních úpravách mít nejnižší alternativní cenu. Články trojně spojené se například smí skládat z polovodičů: GaAs , Ge , a GaInP_2 . Každý typ polovodiče bude mít charakteristickou energii odstupů pásem, která způsobuje, že nejvyšší absorpce nastane při určité barvě světla, respektive se bude absorbovat elektromagnetické záření části spektra. Polovodiče jsou pečlivě vybírané tak, aby absorbovali téměř všechna spektra slunečního záření, protože je tak možné vytvořit elektřinu a stejně tak solární energii. GaAs zařízení jsou doposud nejvíce účinné solární články, dosahují až 40,7 % účinnosti pod umělým zářením a v podmínkách laboratoře. Tato technologie je aktuálně využívána na misi na Marsu.[12]

1.2.3.4 Barviva absorbující světlo

Nejčastěji je využíváno metalorganické barvivo ruthenia v jednoduché vrstvě na materiálu pohlcujícím záření. Tento typ článků dovoluje více flexibilní použití materiálů a je vyráběný sítotiskem, s potenciálem pro nižší výrobní náklady. Barviva v těchto článcích také trpí degradací při teple a UV záření. Z důvodu použití rozpouštědel je ochrana článku obtížná. Mnoho výzkumných pracovišť se dnes zabývá možností použití nekovových, levnějších a dobře dostupných barviv. Bylo zjištěno, že lze využít i barviva přírodního původu.[13]

1.2.3.5 Organické materiály

Organické a polymerní solární články jsou vyrobeny z tenkých vrstev (typicky 100 nm) organických polovodičů, jako jsou polymery a malé molekuly sloučenin. Mezi malé molekuly je možné zařadit například ftalokyanin měďnatý, což je modrý nebo zelený organický pigment.

Účinnosti dosažené u doposud používaných vodivých polymerů jsou nízké ve srovnání s anorganickými materiály. Maximální zjištěná účinnost je 6,5 %. Nicméně, tyto články by mohly být přínosné pro aplikace, při kterých je důležitá mechanická flexibilita a jednorázové použití.[14]

1.3 Barvivy senzibilizované solární články

Barvivy senzibilizované solární články (DSSC = dye - sensitized solar cells) jsou jedinečné a velmi atraktivní zařízení pro přeměnu sluneční energie na elektrickou. Důležitou roli zde hraje barvivo, které je schopno absorbovat viditelné světlo. Je nezbytné, aby tato barviva měla dostatek energetických hladin pro převod elektronu, a musí mít vhodnou kotvící skupinu, která má vysokou afinitu k použitému polovodiči. Velká řada výzkumných pracovišť se zabývá problémem použití těchto barviv. [15]

1.3.1 Historie

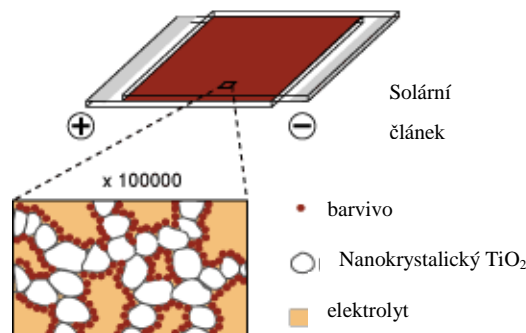
Základ pro techniku barevné senzibilizace DSSC přinesli pánové Vogel a Berlin roku 1873. Ovšem k porozumění mechanismu senzibilizace mohlo dojít až po vysvětlení elektrochemických vlastností monokrystalických elektrod používaných v tomto systému, k čemuž došlo až v 60. a 70. letech 20. století. Účinnost těchto solárních článků byla však velmi malá, a to zejména kvůli nízkému procházejícímu elektrickému proudu a nedostatečné schopnosti přeměny světla na elektřinu.

Roku 1991 Michael Grätzel a Brian O'Regan v École Polytechnique Fédérale de Lausanne oznamují objev prvního funkčního barvivového solárního článku, u něhož byla zjištěna účinnost konverze 7,1 %. Od této doby DSSC přitahují velkou pozornost výzkumných pracovišť.[16]

1.3.2 Základní prvky

DSSC [17] má několik základních prvků, bez kterých by nebylo možné zajistit správnou funkci. Mezi tyto prvky patří

- nanokrystalický TiO_2 usazený na substrátu, který vede elektrický proud
- monomolekulární vrstva senzibilizujícího barviva, která absorbuje dopadající záření
- elektrolyt
- protielektroda



Obr. 6: Části solárního článku [18]

Substrátem nejčastěji bývá ITO (indium thin oxide) sklo obsahující vodivou vrstvu složenou ze směsného oxidu india a cínu. Na vodivou vrstvu skla je nanesen nanokrystalický TiO_2 .

Nanostrukturní vrstvy TiO_2 se skládají ze vzájemně spojených koloidních částic o velikosti 15–30 nm a bývají tloušťky přibližně 5–15 μm . Tyto vrstvy jsou nanášeny nejčastěji metodou sítotisku a následně žíhány při teplotě 450–550°C. Během žíhání dochází k rozkladu nečistot a pojiv přítomných v suspenzi. Dále také k zesintrování struktury těchto vrstev. Po ochlazení následuje nasycení barvivem. Nasycením rozumíme sorpce molekul barviva do povrchu TiO_2 , k tomuto ději dochází pomocí tzv. kotvících skupin přítomných ve struktuře barviva, nejčastěji se jedná o karboxylové skupiny. Tato sorpce však závisí na afinitě daného barviva k samotnému TiO_2 .

Dnes nejvíce používaná *senzibilizující barviva* jsou Ru organická kovová barviva základního vzorce $RuL_xL'_ySCN_z$, kde L a L' jsou polypyridylové ligandy, tato barviva jsou běžně dostupná. Jejich použitím lze dosáhnout účinnost fotoelektrické konverze až 11 %. Obvykle jsou uváděny pomocí komerčních názvů například N3, N749 apod. V posledních letech však bylo vyvinuto velké množství nových senzibilizátorů.[19]

Elektrolyt nejčastěji bývá roztok složení 0,5 M KI a 0,05 M I_2 v acetonitrilu. Lze však použít i jiná rozpouštědla, která ovšem nesmí rozkládat elektrolyt a barvivo.[20]

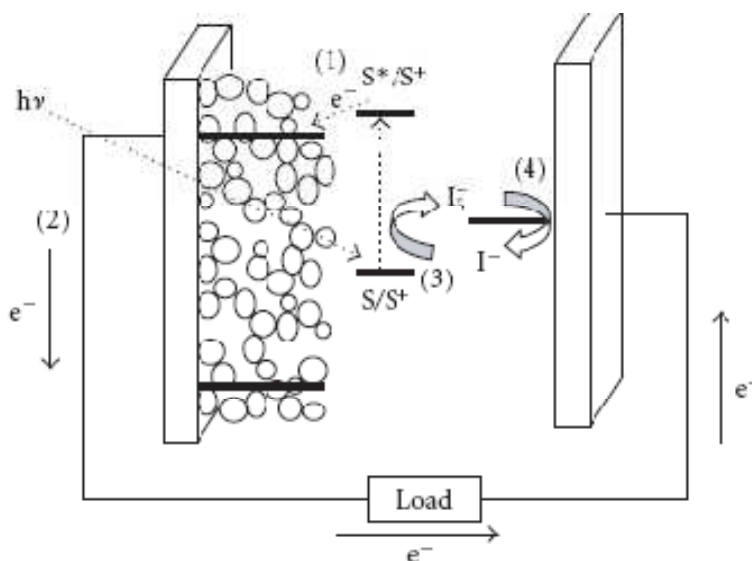
Opačná elektroda je opět ITO sklo, které má na vodivé straně nanesen vhodný prvek, v dnešní době je používána platinová protielektroda, Pt slouží jako katalyzátor redukce elektrolytu, poskytuje elektrony potřebné pro tento proces.[18] Lze však také použít pouze vrstvu uhlíku nanesenou na vodivé straně ITO skla.[20]

1.3.3 Princip činnosti

DSSC pracují na molekulární úrovni, což je velmi odlišné od ostatních solárních článků. Princip činnosti byl často popisován jako analogi umělé fotosyntézy.

Po vystavení článku slunečnímu záření dochází k absorpci fotonů a následně excitaci barviva. Barvivo tedy přechází ze svého základního stavu S^0 na vyšší excitovaný stav S^* . Redoxní potenciál tohoto páru S^0/S^* bývá v rozsahu -0,7, až -0,8 V. Následně dochází k injekci elektronů do vodivostního pásu TiO_2 . Asi 60 % elektronů je v singletovém stavu a zbytek v tripletovém. Energie tripletového stavu je jen velmi mírně nad okrajem vodivostního pásu TiO_2 , hnací síla pro injekci a přenos těchto elektronů je nižší, což je důvod zpomalení injekce. Aby byla injekce nábojů účinná, musí být energetická hladina barviva 0,2–0,3 V nad vodivostním pásem TiO_2 . Zpětná reakce redukce oxidovaných molekul barviva elektrony vodivostního pásu je pomalejší. Toto je hlavní důvod pro účinnou separaci náboje v zařízení. Elektrony protékají vnějším obvodem směrem k opačné elektrodě. V elektrolytu I_3^-/I^- dochází pomocí tohoto elektronu k redukci trijodidu na jodid, což je katalyzované přítomností Pt na elektrodě. Tento proces musí být rychlejší než rekombinace nábojů na rozhraní TiO_2 /elektrolyt. Současně také probíhá regenerace molekul barviva.[21]

Celý proces probíhá ve vratném režimu v čase řádu několika nanosekund.



Obr. 7: Schematické znázornění principu činnosti DSSC [19]

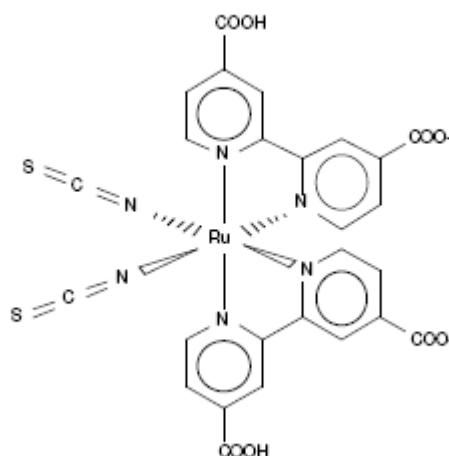
1.3.4 Barviva použitelná pro senzibilizaci

Barviva sorbovaná na povrch TiO_2 hrají klíčovou roli při konverzi sluneční energie. Dnes nejvíce používanými a zároveň nejúčinnějšími barvivy jsou polypyridylové komplexy Ru s ligandy obsahujícími karboxylovou skupinu. Vysoká účinnost konverze vyplývá z vhodných energetických hladin základního a excitovaného stavu barviva a také ze snadné sorpce barviva do povrchu TiO_2 pomocí karboxylových kotvících skupin. Tyto komplexy jsou sice velmi účinné, ovšem také velmi drahé a to z důvodu přítomnosti kovového Ru, což je vzácný prvek. Proto se mnoho výzkumných pracovišť soustředí také na výzkum přírodních barviv. [15]

Výhodou těchto barviv je jejich snadná dostupnost, příprava a nízká cena. Barviva nejsou toxická a nejsou tedy zátěží pro životní prostředí. Nevýhodou je však jejich nižší účinnost oproti Ru komplexům, což je však kompenzováno výše zmíněnými přednostmi. Proto je nyní velká snaha o výzkum a použití těchto barviv. [22]

1.3.4.1 N3 a N719

Klasickým barvivem používaným pro senzibilizaci DSSC jsou bipyridylové komplexy Ru, jedná se zejména o cis-dithiokyanato-bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dikarboxy)ruthenium (II), tato sloučenina je známá pod komerčním názvem N3, deprotonizovaná forma se nazývá N719.



Obr. 8: Struktura N3[23]

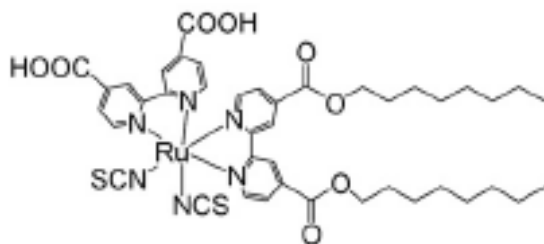
N3 je velice stabilní. Ve styku s povrchem TiO_2 dochází sorpci pomocí karboxylových skupin, zatímco skupiny NCS zajišťují absorpci viditelného světla.

Syntézu barviva lze provést reakcí dimeru (p-cymen)ruthenium dichloridu v N,N-dimethylformamidu s roztokem syntetizovaného 4-karboxy-4'-methyl-2,2'-bipyridinu.

Postupně je nutné přidat ještě 4,4'-dikarbonyl-2,2'-bipyridin a KSCN. Po ukončení reakce a odstranění vzniklého N,N-dimethylformamidu přidáme kyselinu dusičnou pro úpravu pH na hodnotu 2,5. Takto dojde ke vzniku sraženiny barviva N3. [24]

1.3.4.2 Barvivo S8

Barvivo S8 je pouze modifikací základních Ru komplexních barviv N3 a N719. Má však lepší vazebné schopnosti, alifatické hydrofobní řetězce zajišťující stabilitu proti desorpci vodou a barvivo také prokazuje vyšší tepelnou stabilitu.[25]



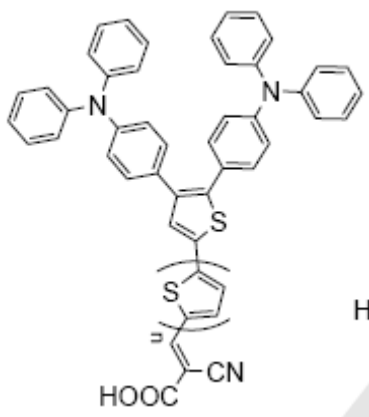
Obr. 9: Struktura S8[25]

Syntéza probíhá v několika krocích. V prvním kroku zreaguje $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymen})]_2$ v 50 ml DMF s 4,4'-dikarboxy-octyl-2,2'-bipyridinem. Poté postupně přidáme 4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridinu a NH_4SCN , vše provádíme pod refluxem a v přítomnosti dusíkové atmosféry. Po ochlazení sraženinu přefiltrujeme.[25]

1.3.4.3 Bis-trifenylaminová barviva

Bis-trifenylaminová barviva jsou novou skupinou uměle syntetizovaných barviv vhodných pro senzibilizaci DSSC. Molekuly barviv se skládají ze tří částí:

- bis-TPA donorové skupiny bránící přístupu elektrolytu k povrchu TiO_2
- oligothiopenový můstek s velmi dobrou stabilitou, délkou tohoto můstku lze ovlivnit absorpční spektrum barviva
- kotvící skupina kyseliny kyanokrylové sloužící jako akceptor elektronů a pro sorpci



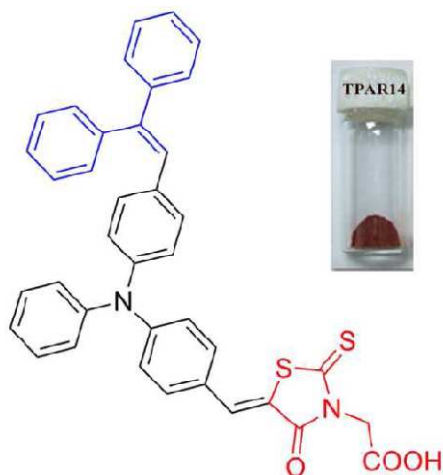
Obr. 10: Struktura bis-trifenylaminových barviv [26]

Tato barviva byla syntetizována s oligothiopenovým můstkem délky 0-2 jednotek. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo s barvivem, které ve své struktuře mělo 1 můstek. Hodnota účinnosti fotoelektrické konverze činila 5,06 %. [26]

Barviva lze získat reakcí směsi 4,5-bis(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-karbaldehydu, bis(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-karbaldehydu, kyseliny kyanooctové a CH_3Cl . Po zreagování přidáme CH_2Cl_2 , oddělíme organickou vrstvou a po promytí vodou, slanou vodou a vysušení bezvodým MgSO_4 získáme barvivo.

1.3.4.4 Barvivo TPAR14

TPAR14 je trifenylaminové barvivo charakteristické kombinací zavedení difenylvinylu a kyseliny rhodanin-3-octové do jádra TPA. Vlivem zavedení difenylvinylu dochází ke vzniku trojrozměrné struktury. Použitím tohoto barviva bylo dosaženo účinnosti 6,27 %.[27]

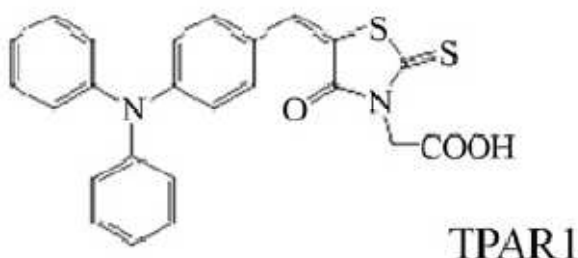


Obr. 11: Struktura barviva TPAR14[27]

TPAR14 je možno syntetizovat Knoevenagelovou kondenzační reakcí 4-(*N*-phenyl-*N*-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)amino)benzaldehydu a kyseliny rhodanin-3-octové. Tato směs se přidá k 15 ml ledové kyseliny octové a po přidavku 100 mg octanu amonného ponecháme směs 4 hodiny míchat pod refluxem. Po ochlazení nalijeme směs po ledové vody. Přefiltrujeme směs a usušíme. Barvivo TPAR14 získáme ve formě červených krystalků.

1.3.4.5 TPAR1, TPAR2 a TPA3

Další zástupci trifenylaminových barviv jsou barviva TPAR1, TPAR2 a TPAR3. V těchto barvivech je důležitým prvkem TPA skupina sloužící jako donor elektronů a rhodanin-3-octová kyselina, která funguje jako akceptor. Barviva se liší počtem rhodanin-3-octových skupin do jádra TPA.

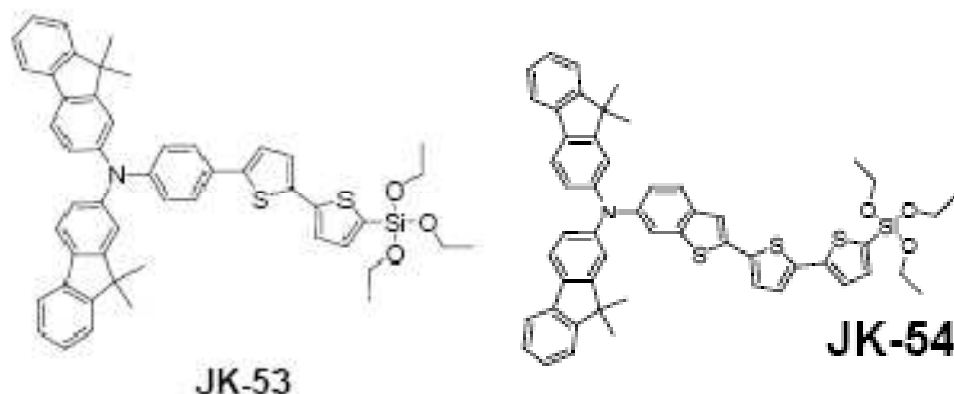


Obr. 12: Struktura barviva TPAR1 [28]

Syntézu lze provést TRAP1 lze provést reakcí ledové kyseliny octové, FTPA, rhodanin-3-octové kyseliny a octanu amonného. Po smísení pod refluxem a nalití do ledové vody získáme sraženinu, kterou zfiltrujeme a po rekrystalizaci z etanolu získáme žluté krystalky barviva. TPAR2 oranžové barvy připravíme stejným postupem ale namísto FTPA DFTPA. TPAR3 červené barvy připravíme použitím TFTPA.[28]

1.3.4.6 JK-53 a JK-54

Pod komerčním názvem JK-53 a JK-54 se skrývají uměle syntetizovaná barviva obsahující ve své struktuře trialkoxysilylovou kotvící skupinu. Použitím barviva JK-54 bylo dosaženo účinnosti fotoelektrické konverze 4,01 %.



Obr. 13: Struktura barviv [29][29]

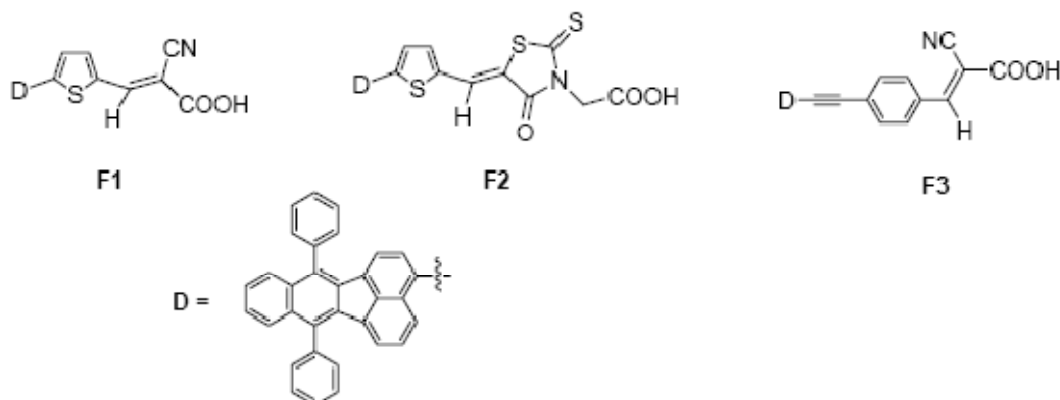
Syntéza těchto barviv probíhá podobně. Nejprve se podíváme na barvivo JK-53, které lze připravit reakcí směsi 5'-N,N-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)fenyl]-5-jodo-2,2'-bithiofenu, NEt_3 a triethoxysilanu se směsí NMP, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ a $\text{P}(\text{o-tol})_3$. Po extrakci benzenem, promytí a vysušení získáme žluté barvivo.

Při přípravě JK-54 místo 5'-N,N-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)fenyl]-5-jodo-2,2'-bithiofenu použijeme 6-[n,n-bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]-2-(5'-jodo-2,2'-bithiofen-5-yl)benzo[b]thiofen.[29]

1.3.4.7 Fluoranthenová barviva F1, F2 a F3

Tato barviva jsou charakteristická přítomností 7,12-difenylbenzo[k]fluoranthenové skupiny, která slouží jako elektronový donor a dále obsahují karboxylovou skupinu sloužící jako akceptor elektronů a také jako kotvící skupina sorpci na povrch TiO_2 . Fluoranthen je polycyklický aromatický uhlovodík, který vykazuje silnou fluorescenci.

Nejvyšší účinnosti fotoelektrické konverze 4,4 % bylo dosaženo použitím barviva F1, což je 2-cyano-3-(5-(7,12-difenyl-benzo[k]fluoranthen-3-yl)thiofen-2-yl)akrylová kyselina.



Obr. 14: Struktura fluoranthenových barviv [30]

Syntézu oranžového barviva F1 lze provést reakcí 5-(7,12-difenybenzo[k]fluoranthren-3-yl)thiofen-2-karbaldehydu, kyanoctové kyseliny, piperidinu a THF. Po zreagování provedeme pročištění organické vrstvy pomocí sloupcové chromatografie se směsí rozpouštědel CH_2Cl_2 /etanol v poměru 1:1.

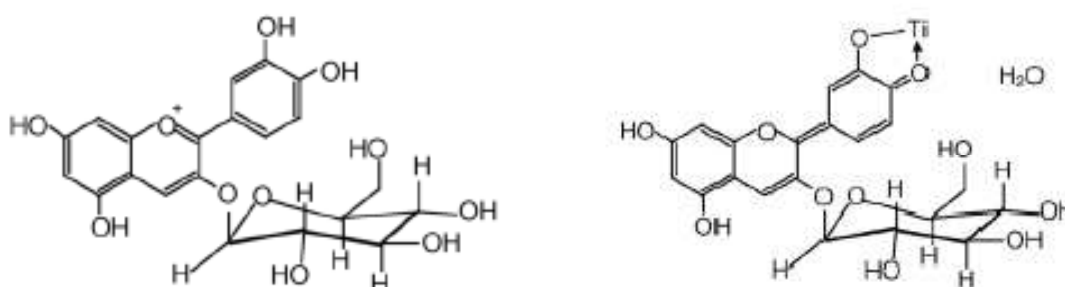
Červené barvivo F2 lze připravit reakcí 5-(7,12-difenybenzo[k]fluoranthren-3-yl)thiofen-2-karbaldehydu, rhodaninové kyseliny, piperidinu a metanolu. Po zreagování provedeme pročištění organické vrstvy pomocí sloupcové chromatografie se směsí rozpouštědel CH_2Cl_2 /etanol v poměru 1:1.

Barvivo F3 lze připravit naprosto stejně jako barvivo F1, čištění na sloupcové chromatografii však provádíme se směsí rozpouštědel v poměru 1:2.[30]

Výše popsaná senzibilizující barviva byla uměle připravená z volně dostupných organických látek. Studie však ukazují, že lze použít i přírodních barviv. [31]

1.3.4.8 Cyanin (flavylium)

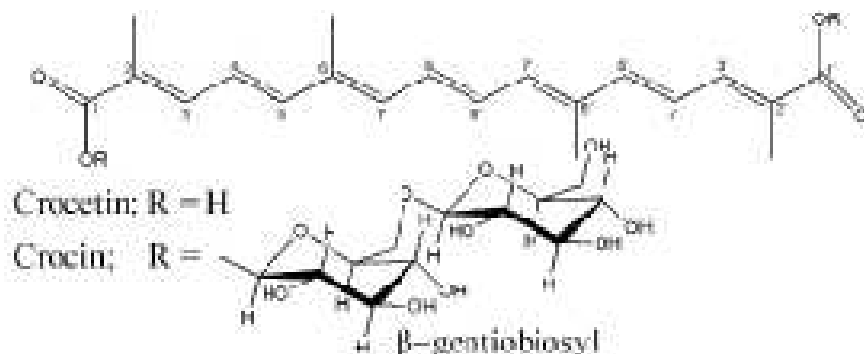
Jedním z přírodních barviv, které lze použít je cyanin.[31] Toto barvivo a jeho deriváty lze získat ze šťávy granátových jablek. Cyanin je červené barvy a při styku s povrchem TiO_2 dochází ke změně struktury na chinonovou formu, vzniká tak komplex Ti^{4+} .



Obr. 15: Struktura cyaninu a způsob navázání na TiO_2 [31] [31]

1.3.4.9 Krocetin a krocin

Dalším příkladem přírodních barviv je využití karotenoidů krocetinu a krocinu. Obě tyto barviva jsou podobné struktury, liší se však v přítomnosti karboxylové skupiny.



Obr. 16: Struktura karotenoidů krocetinu a krocinu [15]

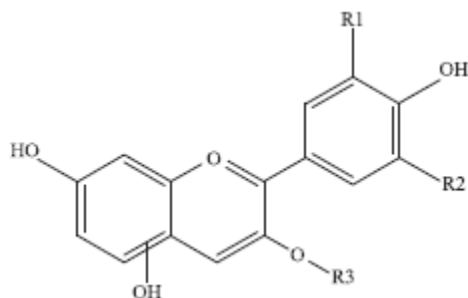
Žlutooranžový krocín lze získat přímo z plodů rostliny gardénie. Krocetin dostaneme následnou hydrolýzou krocínu s HCl při teplotě 95°C. Po 3 hodinách provedeme odstředění, oddělíme sraženinu a promyjeme ji vodou. Následně sraženinu rozpustíme ve vodě a provedeme lyofilizaci. Krocetin je cihlově červené barvy.

Testováním solárních článků s těmito barvivy bylo zjištěno, že krocetin má větší účinnost při přeměně sluneční energie na elektrickou, což je přisuzováno zejména silné interakci mezi molekulou barviva a povrchem TiO₂. Dosažení této pevné vazby je možné z důvodu přítomnosti karboxylových skupin, díky kterým může dojít ke vzniku kovalentní vazby s kovovým místem. Zatímco krocín se na povrch váže pomocí biosylických skupin a tato vazba není tak silná.

Karotenoidy nebylo možné používat ze dvou důvodů. Za prvé, jen velmi malé množství těchto molekul má účinnou reaktivní skupinu, a za druhé dlouhý alifatický řetězec slouží jako sterická zábrana pro sorpci na povrch TiO₂. [15]

1.3.4.10 Cyanidin, delphinidin

Pod názvy cyanidin a delphinidin [32] se ukrývají další z přírodních barviv, tentokrát ze skupiny anthocyaninů. Tato přírodní barviva lze získat z ibišku súdánského pěstovaného zejména v Číně, Indii a Tchaj-wanu. Barvivo získáme tak, že čerstvé rostliny extrahujeme pomocí rozpouštědla. Sraženinu následně filtrujeme a promýváme až do vzniku čistého barviva.



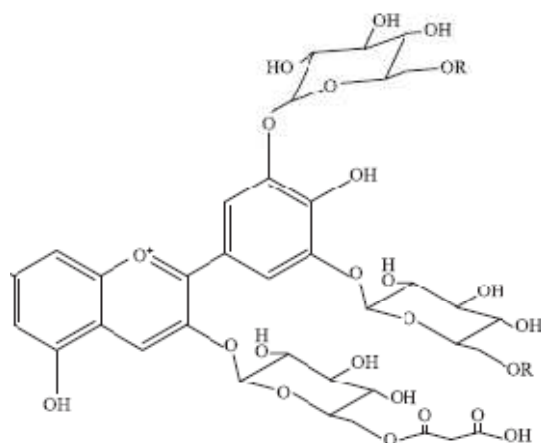
Obr. 17: Schematické znázornění struktury cyanidinu a delphinidinu [32][32]

V případě cyanidinu substituent R1 je OH skupina, R2 je samotný vodík a R3 je sambubioza, delphinidin se liší jen substituentem R2, který je v tomto případě skupina OH.

1.3.4.11 Ternatin

Dalším zástupcem anthocyaninů je ternatin [32], který lze získat stejným postupem jako výše uvedené pigmenty, ale z rostliny nazývané Klitoria, latinským názvem Clitoria Ternatea. Tato bobovitá, popínavá rostlina je původem z Asie, dnes ji lze nalézt v tropických pralesech.

Ve srovnání s barvivy cyanidinem a delphinidinem má ternatin ve své struktuře dlouhé alkylové řetězce, které způsobují silnou sterickou zábranu při sorpci na povrch TiO₂. Proto tato vazba není tak pevná a nelze použitím tohoto barviva dosáhnout tak velké účinnosti.



Obr. 18: Struktura ternatinu [32]

Substituent R je zde složen z (C) p-kumarové kyseliny a (G) glukózy. A to podle toho, jaký typ barviva používáme.

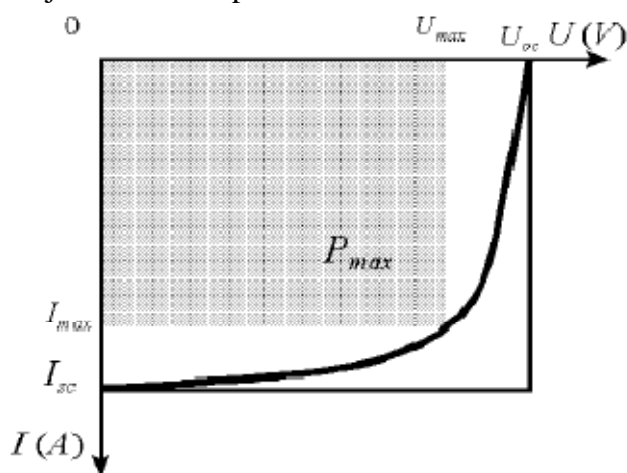
Tabulka 1: Substituenty ve struktuře ternatinu [32]

Ternatin	Substituent R
T-A1	-CGCG
T-A2	-CGCG nebo -CG
T-B1	-CGCG nebo -CGC
T-B2	-CGC nebo -CG
T-D1	-CGC
T-D2	-CGC nebo -C

1.3.5 Měření účinnosti

Solární články lze charakterizovat prakticky 4 parametry a to: proudem nakrátko, napětím naprázdno, faktorem plnění a účinností.

Proud nakrátko lze získat z vyhodnocení voltampérových charakteristik a jedná se o proud, který odpovídá momentu, kdy na článek není vloženo žádné napětí. Napětí naprázdno získáme také vyhodnocením voltampérové charakteristiky, jedná se o hodnotu napětí odpovídající nulovému proudu.



Obr. 19: Příklad V-A charakteristiky solárního článku [33]

FF (faktor plnění) je charakterizován rovnicí

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} = \frac{|I_{\max} \cdot U_{\max}|}{I_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (6)$$

kde P_{\max} je maximální výkon odpovídající součinu maximálního proudu a maximálního napětí, I_{sc} proud nakrátko, U_{oc} napětí naprázdno

Účinnost je poté charakterizována jako podíl maximálního výkonu a příkonu,

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_o} = \frac{|I_{\max} \cdot U_{\max}|}{S \cdot \int_0^{\infty} M(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda} = \frac{|I_{\max} \cdot U_{\max}|}{E \cdot S} \quad (7)$$

kde S je plocha článku, $M(\lambda)$ je spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření, člen hc/λ představuje energii jednoho fotonu o vlnové délce λ , příkon dopadajícího záření lze také spočítat jako součin intenzity záření (E) a plochy (S) solárního článku.[33]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály

2.1.1 Chemikálie

- Acetonový roztok barviva extrahovaného z ibišku
- Aceton, Penta Chrudim
- KI, Lachema Brno
- resublimovaný I₂, Lachema Brno
- etylenglykol, Penta Chrudim
- TiO₂ Aeroxide P-25, Degussa
- Polyvinylalkohol 8–88, Sigma Aldrich
- absolutní ethanol, Penta Chrudim
- Epoxidové lepidlo UHU plus
- Barvivo Ruthenium 535, Solaronix, Švýcarsko
- Pt katalyzátor, Platisol, Solaronix, Švýcarsko

2.1.2 Vybavení a zařízení laboratoře

- Analytické váhy Scaltec, SPB 32
- Muflová pec MF5 a regulátor teploty E5CN, Omron
- ITO sklo, Sigma Aldrich
- Halogenová lampa
- Přístroj na měření intenzity záření, Radiometer X97 with Radiometric Detector Head, Gigahertz – Optic
- Spektrofotometr Helios α

2.1.3 Software

- LabView[®] 8.5
- Vision V3.50
- Microsoft Excel

2.2 Příprava vzorků

2.2.1 TiO₂

Při přípravě pasty TiO₂ byl problém najít správné složení této směsi. Bylo připraveno 5 různých vzorků, složení vzorků je uvedeno v tabulce.

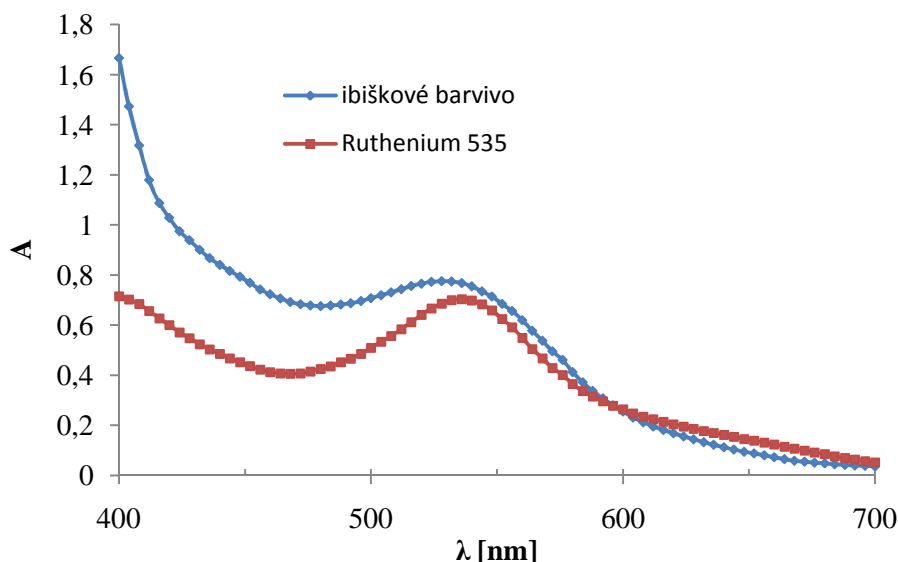
Tabulka 2: Složení vzorků TiO₂

Vzorek č.	TiO ₂ [g]	PVA	H ₂ O [g]
1	2	-	8
2	1	1	8
3	2	1	7
4	3	1	6
5	2	1,5	6,5

Hlavním problémem byla konzistence této směsi, kdy u prvních 3 vzorků byla směs velmi tekutá a pohyblivá, což znesnadňovalo nanesení na ITO sklo. U směsi č. 4 zase došlo vlivem velkého obsahu TiO_2 po kalcinaci k popraskání vstvy. Nakonec byla použita disperze vzorku č. 5 připravené tímto způsobem: v 6,5 g destilované vody bylo za tepla pomocí míchadla rozpuštěno 1,5 g PVA, tento roztok sloužil jako pojivo. Do roztoku byly přidány 2 g TiO_2 , směs byla rozdispergována pomocí ultrazvuku.

2.2.2 Barviva

Pro výrobu a testování účinnosti solárního článku byly připraveny dva vzorky barviv, přírodního extraktu z ibišku a komerčně používaného barviva od společnosti Solaronix. Přírodní barvivo z ibišku bylo získáno několika hodinovou extrakcí ze sušeného ibišku pomocí 75 ml acetonu. Bylo nutné pracovat pod refluxem, aby nedocházelo k odpařování acetonu. Druhým barvivem byl roztok Ruthenium 535 připraven rozpuštěním 20 mg barviva ve 100 ml absolutního etanolu. Ruthenium 535 je polypyridylové barvivo na bázi Ru, známé pod názvem komerčním názvem N3. Jehož chemická struktura je ukázána na *Obr. 8*.



Obr. 20: Absorpční spektra použitých barviv

2.2.3 Elektrolyt

Použitým nosným elektrolytem byl roztok 0,5 M KI a 0,05 M I_2 v ethylenglykolu.

2.2.4 Pracovní elektroda

Jako základní prvek pracovní elektrody bylo použito ITO sklo, na jehož vodivou stranu byla pomocí skleněné stěrky nanášena disperze TiO_2 . Vrstva byla kalcinována při teplotě 450°C po dobu 1 hodiny v muflové peci a následně pomalu ochlazená vypnutím pece. Po ochlazení bylo provedeno nasorbování barvivem. Nasorbování bylo provedeno ponořením elektrody opatřené TiO_2 do roztoku daného barviva, kde byla elektroda ponechána po dobu 24 hodin. Celkem byly připraveny 4 vzorky, vždy 2 od každého barviva.

2.2.5 Protielektroda

Byly připraveny 4 vzorky opačných elektrod, 2 elektrody byly pokryty tenkou vrstvou amorfního uhlíku. Zbylé dva vzorky byly připraveny použitím Platisolu, tato vrstva Pt byla nanášena pomocí štětečku a následně kalcinována v peci při 400°C po dobu 30 minut.

Platisol je transparentní alkoholový lak obsahující Pt prekurzor, přesné složení však nebylo nikde uvedeno.

2.2.6 Sestavení solárního článku

Na pracovní elektrodu opatřenou 2 vrstvami pásky byla opatrně přiložena protielektroda, páska byla použita kvůli zvětšení vzdálenosti mezi oběma elektrodami kvůli usnadnění nasycení elektrolytem. Obě elektrody byly přichyceny k sobě pomocí kovové spony a slepeny podél kratších stran pomocí lepidla UHU plus. Po vytvrzení byly pásky odstraněny, jedna z delších stran byla slepena. Po vytvrzení byl solární článek naplněn elektrolytem a po úplném nasycení dokončen slepením zbývajících stran.

Tímto postupem byly připraveny celkem 4 vzorky solárních článků lišící se druhem barviva na pracovní elektrodě a protielektrodou. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce.

Tabulka 3: Vzorky solárních článků

Vzorek č.	Pracovní elektroda	Protielektroda
1	ITO, TiO ₂ , barvivo extrahované z ibišku	ITO, Platisol
2	ITO, TiO ₂ , barvivo extrahované z ibišku	ITO, amorfní uhlík
3	ITO, TiO ₂ , Ruthenium 535	ITO, amorfní uhlík
4	ITO, TiO ₂ , Ruthenium 535	ITO, Platisol

2.3 Měření účinnosti

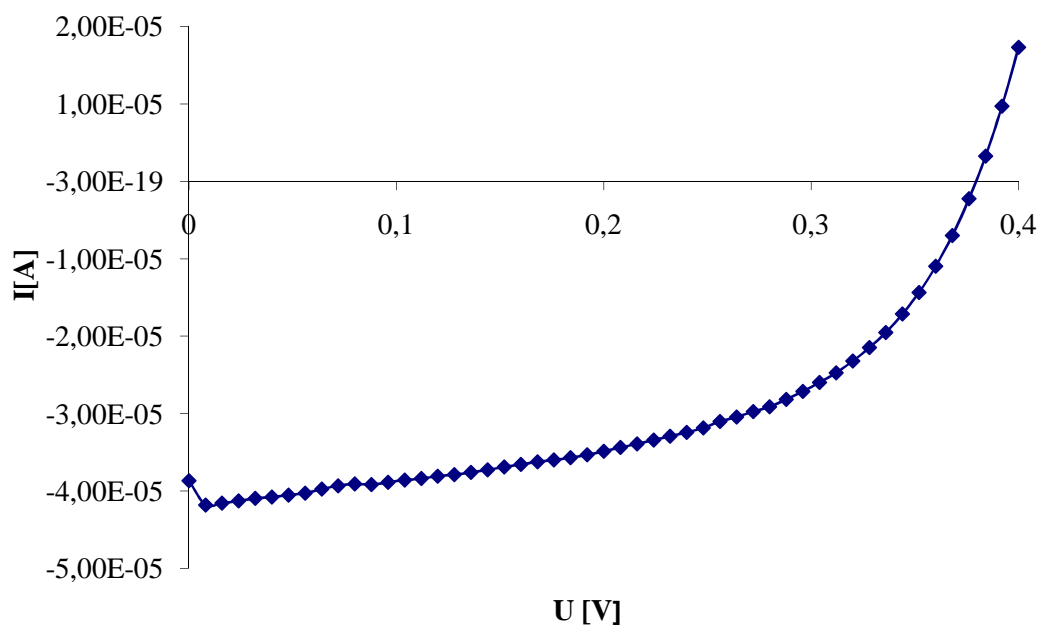
Účinnost konverze sluneční energie na elektrickou byla stanovena proměřením voltampérových charakteristik jednotlivých vzorků. Tyto charakteristiky byly stanoveny pomocí programu LabView[®] 8.5, při předem změřené intenzitě osvětlení.

Následně byly u vzorku č. 4 proměřeny V-A charakteristiky pro 5 různých intenzit osvětlení.

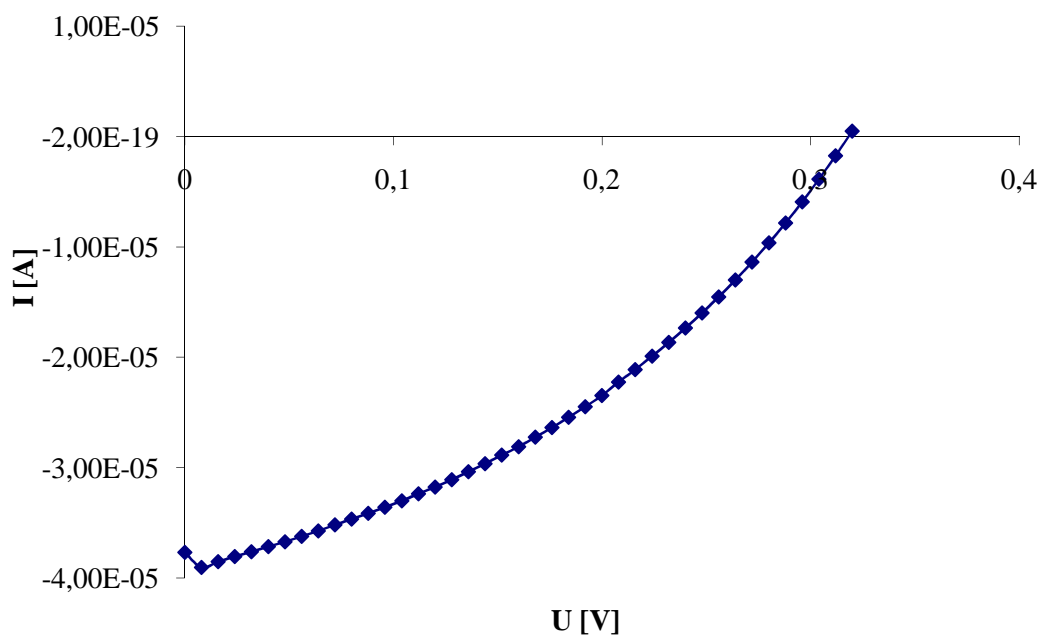
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Účinnost konverze při shodné intenzitě osvětlení

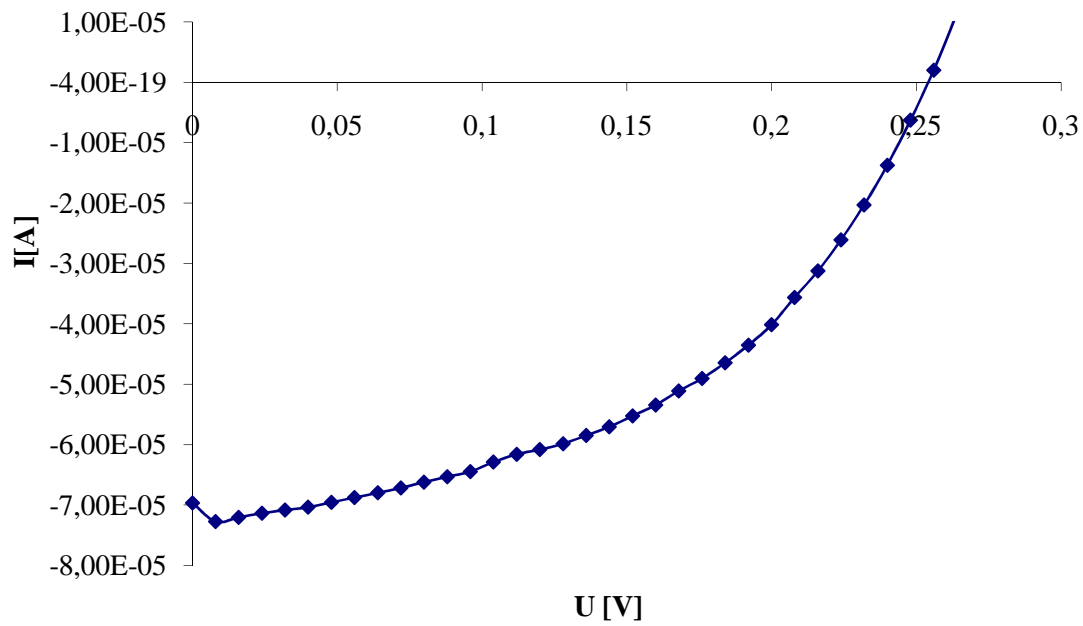
V programu LabView® 8.5 byl proměřeny V-A charakteristiky jednotlivých vzorků solárních článků. Tyto charakteristiky byly proměřeny při intenzitě osvětlení $I = 1,94 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



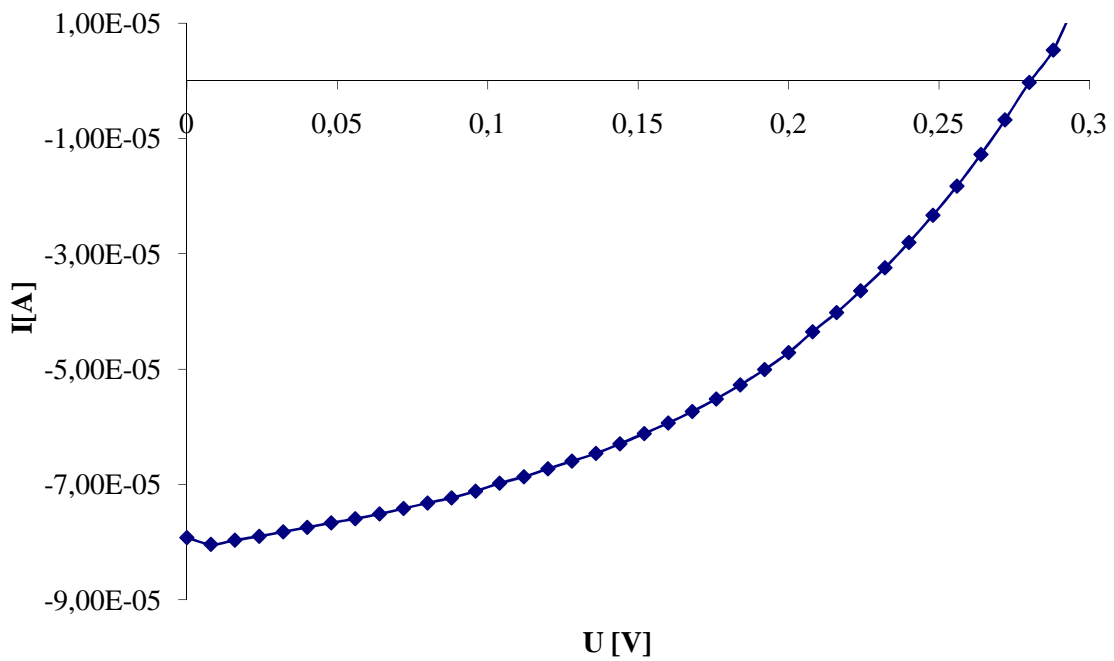
Obr. 21: V-A charakteristika pro vzorek č. 1 (ibišek – Platisol)



Obr. 22: V-A charakteristika pro vzorek č. 2 (ibišek – uhlík)



Obr. 23: V-A charakteristika pro vzorek č. 3 (Ruthenium 535 – uhlík)



Obr. 24: V-A charakteristika pro vzorek č. 4 (Ruthenium 535 – Platisol)

Z dat získaných z V-A charakteristik byly získány základní charakteristické veličiny a dle vzorců uvedených v kapitole 1.3.5 byly spočteny faktory plnění FF a účinnosti konverze pro jednotlivé vzorky solárních článků. Charakteristiky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 4: Základní charakteristické veličiny solárních článků

Vzorek č.	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]
Ibišek – Pt	0,0386	376	0,56	0,09
Ibišek – C	0,0377	312	0,40	0,06
Ruthenium 535 – C	0,0697	248	0,50	0,10
Ruthenium – Pt	0,0792	280	0,44	0,11

Z uvedených dat je patrné, že solární články s barvivem extrahovaným z ibišku poskytují nižší hodnoty proudu než je tomu u vzorků s Rutheniem 535. Hodnoty I_{sc} jsou velmi závislé na afinitě barviva k povrchu TiO₂, což znamená, že tedy Ruthenium 535 má vyšší afinitu a je schopné lepší a snadnější sorpce.

Zároveň je viditelný také rozdíl v hodnotách napětí, je tomu však naopak nežli v případě proudů.

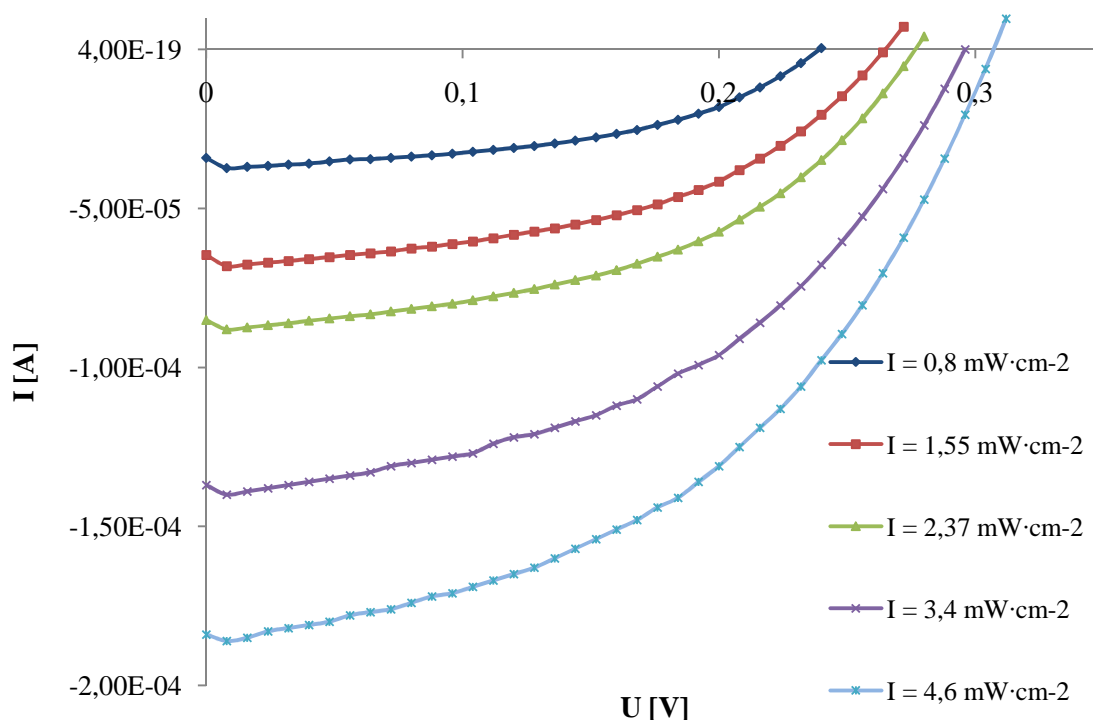
Z výsledků je dále viditelná vyšší účinnost solárních článků s použitím komerčně dostupného barviva Ruthenium 535 než s použitím barviva extrahovaného z ibišku. Použití Ruthenia však nemusí být úplně nejlepším, jak je viditelné u získaného napětí, vzorky právě s Rutheniem poskytují o dost nižší napětí. Je tedy pravděpodobné, že kdybychom zlepšili sorpci barviva extrahovaného z ibišku, došlo by i ke zvýšení proudu a také účinnosti konverze.

Účinnost dnes používaných solárních článků je v rozmezí 4–10%, což se velmi liší od hodnot získaných z měření vzorků vyrobených pro tuto práci. Tyto rozdíly jsou způsobeny tím, že se jedná o první zkušební solární články, u nichž je nutné provést optimalizaci při výrobě a měření intenzity osvětlení.

Stabilita barviv nebyla studována, nebyla zadáním této práce, ale bylo by vhodné se také na tento problém soustředit.

3.2 Účinnost konverze pro vzorek č. 4 a různé intenzity osvětlení

Po získání základních charakteristických veličin jednotlivých vzorků byl vybrán vzorek s nejvyšší účinností, tedy vzorek č. 4, u něhož byly proměřeny V-A charakteristiky při 5 různých intenzitách osvětlení. Následující obrázek ukazuje srovnání jednotlivých měření.



Obr. 25: V-A charakteristiky pro různé intenzity osvětlení

Uvedená data byla zpracována stejně jako v předchozím případě. Získané charakteristické veličiny jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka 5: Charakteristické veličiny

I_0 [$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$]	I_{sc} [mA]	U_{oc} [mV]	FF	η [%]
0,8	0,0341	232	0,54	0,120
1,55	0,0646	264	0,50	0,122
2,37	0,0851	272	0,50	0,111
3,4	0,1370	288	0,49	0,128
4,6	0,1840	304	0,47	0,129

Ze získaných hodnot a grafického zobrazení je patrné, že se zvyšující intenzitou dochází ke zvyšování napětí i proudu. Konverze a účinnost zůstávají v rámci chyby stejné. Výhodou tohoto druhu solárních článků je zejména to, že si zachovávají svou účinnost i při velmi nízkých intenzitách osvětlení. Proto je na ně soustředěna velká pozornost.

ZÁVĚR

Byla zpracována rešerše barviv použitelných pro DSSC, která je zaměřena v prvním řadě na uměle syntetizovaná organická barviva, ale zároveň také na organická přírodní a běžně dostupná barviva.

Samotná experimentální část byla rozdělena na několik kroků:

- příprava surovin – v tomto kroku byly připraveny základní roztoky pro přípravu solárních článků, jako jsou roztoky barviv, pasta TiO_2 , roztok elektrolytu
- následně bylo nutné provést optimalizaci postupů přípravy pasty TiO_2 , jejího nanášení, kalcinování
- celkem byly připraveny 4 vzorky solárních článků, u dvou bylo použito barvivo extrahované z ibišku a u zbylých dvou barvivo Ruthenium 535
- konečným krokem bylo proměření V-A charakteristik jednotlivých vzorků

Z výsledků měření vyplývá, že nejvyšší účinnosti konverze lze dosáhnout s použitím barviva Ruthenium 535 a Platisolu na protielektrodě, tato hodnota je 0,12 %, což se velmi liší od hodnot uváděných v literatuře. Je to způsobeno tím, že se jedná teprve o první vzorky vyrobené pro tuto práci a je nutné provést optimalizaci při výrobě a také například při měření intenzity dopadajícího záření.

V případě porovnání výsledků, kdy byla proměřena V-A charakteristika pro nejúčinnější vzorek vyplývá, že i při velmi nízkých hodnotách osvětlení si tyto články udržují svou účinnost konverze. Což je velmi velká výhoda oproti konvenčně používaným křemíkovým článkům, které při nízkých hodnotách osvětlení ztrácejí svou účinnost.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Fotovoltaika* [online], [cit. 2009–03–27]. Dostupný z WWW: <<http://fotovoltaika.fsv.cvut.cz/main.php?modul=uvod>>.
- [2] HEGEDUS, S.; LUQUE, A. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* [online]. John Wiley & Sons, 2003 [cit. 2009-03-27].
- [3] ČEPPAN, M.; LAPČÍK, L.; PELIKÁN, P. *Fotochemické procesy*. 1.st ed. Bratislava : Alfa, 1989. 424 p. ISBN 80-05-00049-9. [cit. 2009-03-27].
- [4] MIKULČÁK, Jiří, et al. *Matematické fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. 3. vyd. Praha: Prometheus, spol. s. r. o., 2002. 212 s. ISBN 80-85849-84-4.
- [5] *Fotovoltaika* [online], [cit. 2009–03–28]. Dostupný z WWW: <http://www.finvision.cz/webhosting90-126-3-551_Fotovoltaika>.
- [6] *Energie ze světla* [online], [cit. 2009–03–28]. Dostupný z WWW: <<http://fotovoltaika.org/>>.
- [7] *Solární článek* [online], [cit. 2009–03–28]. Dostupný z WWW: <<http://www.quido.cz/objevy/fotovolt.htm>>.
- [8] *Fotovoltaika v ČR* [online], [cit. 2009–03–28]. Dostupný z WWW: <<http://www.bvv.cz/i2000/Akce/b-ibf.nsf/WWWAllPDocsID/IEXP-7P8FJ4?OpenDocument&NAV=1>>.
- [9] Hirshman, William P; Hering, Garret; Schmela, Michael (March 2008), *Market Survey: Cell & Module Production, Photon International*], p. 152, Dostupný z WWW: <<http://www.photon-magazine.com>>.
- [10] *Czech RE Agency : Česká agentura pro obnovitelné zdroje energie* [online], [cit. 2009–03–28], Dostupný z WWW: <<http://www.czrea.org/cs/druhy-oze/fotovoltaika>>.
- [11] *Solární (fotovoltaické) články* [online], [cit. 2009–03–28]. Dostupný z WWW: <<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/solarni/k32.htm>>.
- [12] *Solární panely* [online], [cit. 2009–04–03]. Dostupný z WWW: <<http://www.suman-elektro.kvalitne.cz/panely.htm>>.
- [13] Haiying Wan, (November 2004), "Dye Sensitized Solar Cells", University of Alabama Department of Chemistry. Dostupný z WWW: <<http://bama.ua.edu> >.
- [14] Kim JY, Lee K, Coates NE, et al (2007). "Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing". *Science (journal)* **317** (5835): 222–5.
- [15] YAMAZAKI, Eiji, et al. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy* [online]. 2006 [cit. 2009-04-08]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [16] ZHANG, Rong. *ZINC OXIDE THIN FILMS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELL APPLICATIONS* . Miami University, Oxford, Ohio d, 2007. [cit. 2009-04-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.scribd.com/doc/11447057/Zinc-Oxide-Thin-Films-for-Dyesensitized-solar-cell>>. History on Development of DSSCs , s. 15.
- [17] *Sol Ideas - How to build Your Own Solar Cell* [online]. 2007 [cit. 2009-04-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.solideas.com/solrcell/english.html>>.
- [18] *Solaronix - Dye solar cell Technology* [online]. [cit. 2009-04-09]. Dostupný z WWW: <<http://www.solaronix.com/technology/dyesolarcells/>>.
- [19] LENZMANN, F. O., KROON, J. M. Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Research Center of the Netherlands (ECN)* [online]. 2007 [cit. 2009-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.hindawi.com/getarticle.aspx?doi=10.1155/2007/65073>>.

- [20] *Titanium Dioxide Raspberry Solar Cell* [online]. 2008 [cit. 2009-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/TiO2/index.html#Materials>>.
- [21] *Dye Sensitized Solar Cells (DYSC) based on Nanocrystalline Oxide Semiconductor Films* [online]. 1999 [cit. 2009-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://ipi.epfl.ch/solarcellIE.html>>.
- [22] CALOGERO, Guiseppe, DI MARCO, Gaetano. Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2008, [cit. 2009-04-10]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [23] Nazeeruddin M. K., Kay A., Rodicio I., Humphrybaker R., Muller E. and Liska P.(1993), Conversion of light to electricity by cis-X2-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN- and SCN-) on nanocrystalline TiO2 electrodes', *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6382–6390.
- [24] DYE AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL. EP 1 767 588 A1. EUROPEAN PATENT. 2007-03-28. [cit. 2009-04-10]
- [25] SONG, Hye-Kyung, et al. Synthesis of ruthenium complex and its application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2009 [cit. 2009-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.cheric.org/PDF/JIEC/IE15/IE15-1-0062.pdf>>.
- [26] ZHANG, Fan, et al. Triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* [online]. 2008, vol. 81, no. 3 [cit. 2009-04-11], s. 224-230. Dostupný z WWW:<www.sciencedirect.com>.
- [27] PEI, Juan, et al. Triphenylamine-based Organic Dye Containing the Diphenylvinyl, Rhodanine-3-acetic acid Moieties for Efficient Dye-sensitized Solar Cells. *Journal of Power Sources* [online]. 2008 [cit. 2009-04-11].
- [28] YANG, CHien-Hsin, et al. Characteristics of triphenylamine-based dyes with multiple acceptors in application of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* [online]. 2008 [cit. 2009-04-13]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [29] BAIK, Chul, et al. Organic dyes with novel anchoring group for dye-sensitized solar cell applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology* [online]. 2008 [cit. 2009-04-13]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [30] MA, Xuemei, et al. Novel fluoranthen dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Dyes and Pigments* [online]. 2009 [cit. 2009-04-16]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [31] SIRIMANNE, P. M., et al. Utilization of natural pigment extracted from pomegranate fruits as sensitizer in solid-state solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology* [online]. 2006 [cit. 2009-04-16]. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>.
- [32] WONGCHAREE, Khwanchit, MEEYOO, Vissanu, CHAVADEJ, Sumaeth. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. *Thailand Research Fund* [online]. 2007 [cit. 2009-04-16]. Dostupný z WWW: <<http://www.energy-based.nrct.go.th> >
- [33] *Měření účinnosti přeměny fotovoltaického článku* [online]. [cit. 2009-04-19]. Dostupný z WWW: <www.vutbr.cz/elearning/course/view.php?id=71571>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PV	fotovoltaický
DSSC	dye-sensitized solar cells, barvivy senzibilizované solární články
DMF	dimethylformamid
THF	tetrahydrofuran
n-BuLi	n-butyllithium
FTP	4 -formaltrifenyloamin
DFTP	4,4 -diformaltrifenyloamin
TFTP	4,4,4 -triformaltrifenyloamin
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
V-A	voltampérová