

Diagnosticering af moderne solceller

Af Anders Rand Andersen, Institut for Sensorer, Signaler og Elektroteknik, Syddansk Universitet og Teknologisk Institut

Farvestofsolcellen, kendt som Dye-sensitized Solar Cell, DSC, er en relativ ny type solcelle, der kan fremstilles af billige materialer, og som på nuværende tidspunkt yder en effektivitet på 11 % i laboratorieforsøg [1] Farvestof solcellen blev udviklet af B. O'Reagan og M. Grätzel og blev beskrevet for første gang i 1991 i tidsskriftet *Nature* [2] Siden da har adskillige forskere og udviklere arbejdet intenst for at opnå en dybdegående forståelse af virkemåden af denne moderne solcelle. I denne artikel skal vi se lidt på hvad farvestofsolceller kan bruges til, og vi skal se på hvordan man kan modellere solceller ved ækvivalente elektriske kredsløb.

Hvorfor farvestofsolceller?

Det er en kendsgerning at solen forsyner jorden med $3 \cdot 10^{24}$ Joule per år, hvilket svarer til 10^4 gange civilisationens samlede forbrug. Denne energi kan i praksis udvindes ved at dække 0,1% af jordens overflade med solceller, der yder en effektivitet på 10% [1] Et oplagt spørgsmål er derfor: "Hvorfor bruger vi ikke solenergi i større udstrækning end det er tilfældet?". Et udtømmende svar på dette spørgsmål er sandsynligvis en længere forklaring der forener politiske, økonomiske og naturvidenskabelige argumenter. Hvis vi derimod søger at forklare situationen med et simpelt udgangspunkt i praktiske problemstillinger, kan vi først og fremmest se, at konventionelle siliciumsolceller koster store mængder energi at fremstille. Dette betyder at en solcelle ofte må bruge flere års levetid på at indtjene sine egne produktionsomkostninger. Af denne årsag vil en forbruger ofte vælge en alternativ løsning, medmindre solceller er den eneste mulighed.

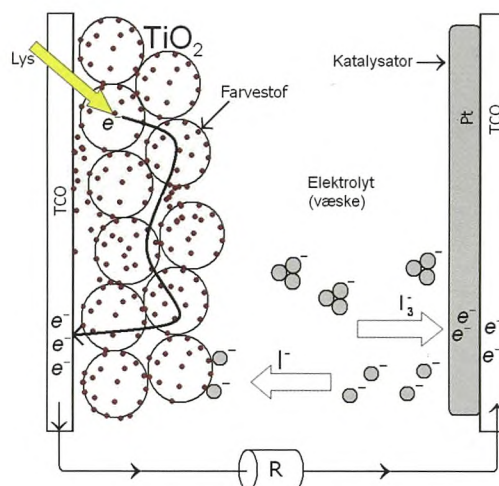
Med moderne solceller, som for eksempel farvestofsolcellen, er det muligt at løsrive sig fra den traditionelle kostbare siliciumteknologi. Farvestofsolcellen kan først og fremmest fremstilles uden brug af høj-temperatur og vakuum processer, og dernæst kan solcellen udfærdiges på glas eller på fleksible polymersubstrater. Farvestofsolcellen er tillige semi-transparent og kulørt, hvilket muliggør nye anvendelser, eksempelvis i form af intelligent solafskærmning eller indstrålingstilpassede solcellepaneler.

For at udvikle farvestofsolcellen yderligere er det derfor vigtigt at lette overgangen fra empiriske studier til detaljerede og målrettede undersøgelser, og denne overgang består delvist i at skabe en god model for farvestofsolcellen.

Farvestofsolcellens opbygning

Farvestofsolcellen kan som vist på figur 1 opbygges som en sandwichstruktur mellem to glasplader. Glassene påføres først en elektrisk ledende, transparent oxid film, en Transparent Conducting Oxide, TCO. Typisk bruges fluordoteret tinoxid ($\text{SnO}_2:\text{F}^-$) eller indiumdoteret tinoxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$). På den ene glasplade påføres et ca. $10 \mu\text{m}$ tykt lag af titandioxid TiO_2 partikler. Partiklerne har typisk en størrelse på 20-40

nm. Før indfarvning sintres TiO_2 -partiklerne til TCO-filmen, således at partiklerne binder kemisk og elektrisk til nabopartikler og til TCO filmen. Ved sintringen opnås desuden en porøs struktur, således at den rette kombination af partikelstørrelse og struktur vil give anledning til et enormt overfladeareal, hvorpå farvestoffet kan bindes kemisk. På denne måde opnås en kraftig absorption af sollys. Til indfarvningen anvendes som regel ruthenium-baserede farvestoffer, der udmærker sig ved en god foto-stabilitet samt en kraftig absorption i sollysets spektrum. Farvestoffet er kemisk bundet til et lille molekyle, et "ankermolekyle" der gør at farvestoffet kan binde sig til TiO_2 -partikler, samt muliggøre elektronoverførsel. Det indfarvede lag af TiO_2 kaldes fotoelektroden.



Figur 1. Principiel opbygning af en farvestofsolcelle. Når lys trænger ind i cellen vil farvestoffet anslås og injicere elektroner ind i ledningsbåndet på TiO_2 -partiklerne. Herfra løber elektroner gennem den ydre modstand R og optages igen i cellen ved platinkatalysatoren. Slutteligt transporteres elektronerne via elektrolytten retur til farvestoffet

Den modstående ledende glasplade påføres en katalysator, eksempelvis platin eller kulstof, der således udgør modelektroden. De to glasplader kan nu hæftes sammen og volumenet mellem dem kan påfyldes en flydende elektrolyt. I praksis anvendes ofte en ramme af termoplast, der ved opvarmning kan lime glassene sammen og herefter fungere som forsegling. Forseglingen fungerer også som *spacer*. Dette betyder at glas-

pladerne fikseres med en fast indbyrdes afstand, typisk ca. 50 μm , således at ladningstransport i elektrolytten fungerer optimalt. Cellen må nødvendigvis forsegles grundigt, da flygtige opløsningsmidler i elektrolytten ellers vil fordampe.

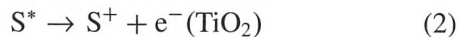
Som elektrolyt bruges i de fleste typer af celler et organisk opløsningsmiddel indeholdende et redox ionpar. Typisk anvendes en opløsning af iodid og triiodid (I^-/I_3^-) i acetonitril. Elektrolytten skal transportere ladning mellem farvestoffet i fotoelektroden og katalysatorlaget på modelektroden [4].

Virkemåde

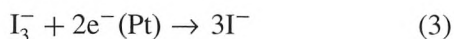
Når lys med den rette energi rammer et farvestofmolekyle S , vil der ske en excitation af farvestoffet:



h er Plancks konstant, og ν er lysets frekvens. Den exciterede elektron i S^* frigøres fra farvestoffet og injiceres i ledningsbåndet i TiO_2 elektroden via anker-molekylet mellem farvestoffet og elektroden, hvorved farvestoffet efterlades i oxideret tilstand:



Injektionsprocessen foregår øjeblikkeligt ($10^{-12} - 10^{-15}$ sek. [3]), og elektronen transporteres nu frem til TCO-filmen. Herefter transporteres ladningen ud af cellen, og efter at have afsat elektrisk effekt i en ydre modstand R returnerer elektronen til katalysatoren. Ved katalysatoren sker følgende overordnede elektrokemiske omdannelse:



I^- -ioner diffunderer retur til farvestoffet, hvorved farvestoffet regenereres (reduceres) og I^- -ionerne oxideres. Ved oxidationen af I^- dannes der I_3^- , som diffunderer tilbage til modelektroden, så processen kan begynde forfra. Når denne cyklus forløber, haves et system, der kan omdanne lysenergi fra solen til elektrisk energi uden selv at undergå en netto kemisk omdannelse [6].

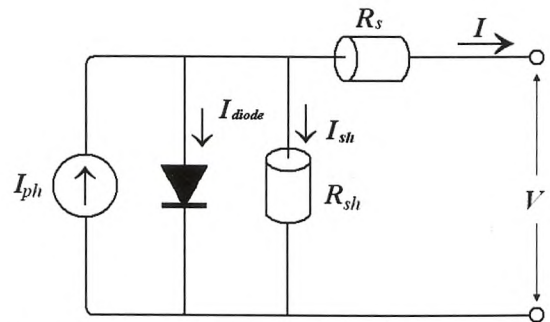
Sommetider omtales virkemåden som kunstig fotosyntese. Dette skyldes, at klorofylmolekyler i grønne blade optager lysenergi og udsender elektroner ved samme mekanisme som farvestoffet i solcellen¹.

En simpel model

Traditionelt modelleres en solcelles elektriske karakteristik i form af ækvivalente elektriske kredsløb. Hvis vi betragter en solcelle, må et simpelt ækvivalent kredsløb primært bestå af en strømgenerator, der danner en strøm, I_{ph} , på baggrund af de indkommende fotoner. En ideel solcelle udgøres alene af en effektiv strømgenerator, men i praksis vil der altid optræde uønskede spændingsfald og strømveje. Disse effekter kan vi nu betragte enkeltvis.

Solceller er opbygget omkring en halvleder, så ét af strømtabene kan vi beskrive ved at forbinde en diode

parallelt med strømkilden i det ækvivalente kredsløb, se figur 2. For silicium solceller er dette en rigtig god model.



Figur 2. Simpelt ækvivalentkredsløb for en solcelle. I_{ph} er den strøm, der produceres på baggrund af indkommende lys, diode modellerer et halvledermateriale med strømmen I_{diode} , og de to ohmske modstande R_s og R_{sh} beskriver henholdsvis seriel og shunt modstand.

Der forekommer også ohmske modstande i solcellen. Der må være en seriel modstand R_s for den strøm, der løber ud af cellen via terminalerne. I en optimeret solcelle skal R_s være så beskedent, som materialerne tillader, da der ellers vil opstå tab af elektrisk energi. Der må også forventes at være elektrisk modstand for strøm, der løber uden om diode, og retur til strømgeneratoren. Denne modstand kaldes R_{sh} . "sh" er en forkortelse for "shunt" og betyder i denne sammenhæng en "smutvej" for elektroner, der løber retur. Modstanden R_{sh} forhindrer generelt rekombinationsprocesser og derfor bør R_{sh} være stor. En rekombination er en proces hvor der tabes en elektron. I siliciumsolceller er der tale om direkte rekombination mellem huller og elektroner. For farvestofsolceller optræder rekombination bl.a. ved tab af elektroner til elektrolytten direkte fra elektroden, eller fra områder af TCO-filmen der ikke er dækket af TiO_2 . Således haves et ækvivalent elektrisk kredsløb, der har vist sig at være en god simpel model for solcellers elektriske egenskaber. Den samlede strøm til terminalerne kan nu skrives på følgende måde:

$$I = I_{ph} - I_{diode} - I_{sh} \quad (4)$$

Vi kan lave en kredsløbsanalyse for modellen på figur 2, og på denne måde opskrive et udtryk, der indeholder nogle af de vigtigste parametre for solcellen. Solcellens effektivt genererede strøm i terminalerne er givet ved:

$$I = I_{ph} - I_{sat} \left(\exp \left[\frac{q(V + R_s I)}{nk_B T} \right] - 1 \right) - \frac{V + R_s I}{R_{sh}} \quad (5)$$

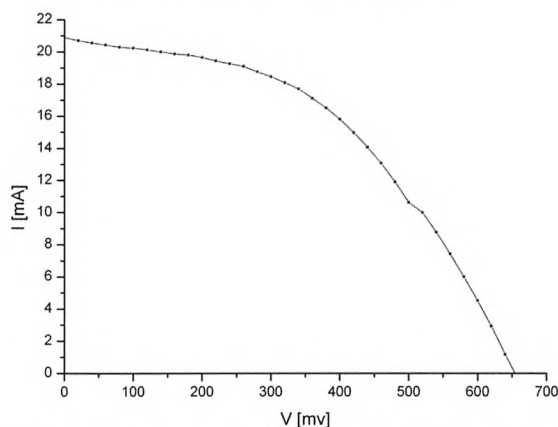
I ligning 5 er I_{diode} beskrevet ved Shockleys diode-ligning hvor I_{sat} er mætningstrømmen, q er elementarladningen, $V + R_s I$ er den samlede spænding over diode, n er diodes idealitetsfaktor, k_B er Boltzmanns konstant og T er absolut temperatur.

¹Klorofyl er farvestoffet i grønne blade. Klorofyl kan anvendes i farvestofsolceller, men det organiske molekyle nedbrydes hurtigt i kraftigt lys, og det gendannes ikke som det er tilfældet i levende blade.

Ekstraktion af solcellens elektriske parametre

Ligning 5 bruges enten som den er, eller i let modificerede udgaver, til at ekstrahere solcellens elektriske parametre i forbindelse med kvalitetskontrol af siliciumsolceller. Dette gøres i praksis ved at tilpasse målepunkterne fra cellens *fotostrom-spændingskurve* (sometider kaldet en *IV-karakteristik* eller en *belastningskurve*), se figur 3, til ligning 5 og derpå beregne solcellens elektriske parametre numerisk.

Hvis vi anvender den samme procedure på en farvestofsolcelle, opstår der imidlertid problemer i forbindelse med tolkningen af fotostrom-spændingskurven. Ligning 5 er bestemt et godt udgangspunkt for en beskrivelse, af hvordan farvestofsolcellen fungerer, men koblingen mellem strømligningens enkelte parametre er større i en farvestofsolcelle end i en siliciumsolcelle.



Figur 3. Fotostrøm-spændingskurve for en farvestofsolcelle. Solcellen er fremstillet i laboratoriet på Teknologisk Institut. De sorte prikker (·) er målepunkter, og den optrukne streg forbinder målepunkterne. Solcellens effektivitet er $\eta = 6,19\%$, ved en indstråling på $P_{ph} = 100 \text{ W/m}^2$.

Vi kan illustrere problemet ved at se nærmere på R_s . Hvis vi optager en farvestofsolcelles fotostrom-spændingskurve, som vist på figur 3, og tilpasser målepunkterne til ligning 5, får vi ganske vist en tilnærmet værdi for solcellens samlede R_s værdi, men fotostrom-spændingskurven afslører i sig selv ikke præcist, hvilke mekanismer eller processer der giver de spændingsfald, der bidrager til den samlede R_s -værdi. For en siliciumsolcelle går det an kun at bruge fotostrom-spændingskurven til analyse, for i dette tilfælde er R_s ikke sammensat af adskillige forskellige resistans-bidrag, men hidrører i det væsentlige kun fra spændingsfald i de ydre kontakter. For farvestofsolcellen må man derimod forestille sig, at R_s er en sum af bidrag, som det netop er tilfældet for de fleste af farvestofsolcellens overordnede parametre. Det viser sig at de væsentligste bidrag til R_s består af følgende:

$$R_s = R_{TCO} + R_{CE} + R_{diff}. \quad (6)$$

Her er R_{TCO} flade-modstanden i TCO-lagene, R_{CE} er den elektriske modstand for ladningsoverførsel ved

katalysatoren på modelektroden og R_{diff} er modstanden forbundet med diffusion af ioner i elektrolytvæsken.

Man kan eksperimentelt adskille nogle af de forskellige processer i farvestofsolcellen ved at måle solcellens impedans, $Z = R + iX$ ved forskellige frekvenser ω . Impedansen er groft sagt den elektriske modstand, som en komponent yder overfor vekselstrøm.

Impedansen er en kompleks størrelse der består af et rent ohmsk bidrag R samt reaktansen X , således at Z giver information om både størrelsen af den strøm, som solcellen producerer ved en given påtrykt vekselspænding og belysning, men også information om faseforskydningen mellem strøm og spænding. Disse informationer kan nu anvendes til at skelne rent resistive bidrag fra eksempelvis diffusion og ladningsoverførsel, og samtidig kan man i kraft af $X(\omega)$ estimere på hvilken tidskala en given process finder sted og således identificere processen [5].

Denne form for undersøgelse kaldes Elektrokemisk Impedans Spektroskopi, *EIS*, og teknikken kan for eksempel anvendes til levetidstudier af farvestofsolceller. Hvis der optages *EIS*-spektre på en given farvestofsolcelle før, under og efter en holdbarhedstest² vil det være muligt at sammenligne disse målinger og efterfølgende identificere og følge eventuelle ændringer i cellen.

Litteratur

- [1] M. Grätzel (2005), Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, *Inorganic Chemistry* bind 44, nr. 20, s. 6841-6851.
- [2] B. C. O'Regan and M. Grätzel (1991), A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature (London)* bind 353, nr. 6346, s. 737-740.
- [3] A. Yartsev (2008), Photoinduced interfacial electron injection in RuN₃-TiO₂ thin films, *Chemical Physics Letters* bind 462, nr. 4-6, s. 205-208.
- [4] Antonio Luque and Steven Hegedus (2002), Handbook of photovoltaic science and engineering, Wiley.
- [5] Liyuan Han, Naoki Koide, Yasuo Chiba and Takehito Mitate (2004), Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells, *Applied Physics Letters*, bind 84, nr. 13, s. 2433-2435.
- [6] Laurence M. Peter (2007), Dye-sensitized nanocrystalline solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* bind 9, s. 2630-2642.



Anders Rand Andersen er fysiker og ph.d.-studerende. Projektet er et samarbejde mellem SENSE – Institut for Sensorer, Signaler og Elektroteknik ved Syddansk Universitet, og Center for Plastteknologi ved Teknologisk Institut.

²En sådan test kunne være opvarmning til 85 °C i 1000 timer