

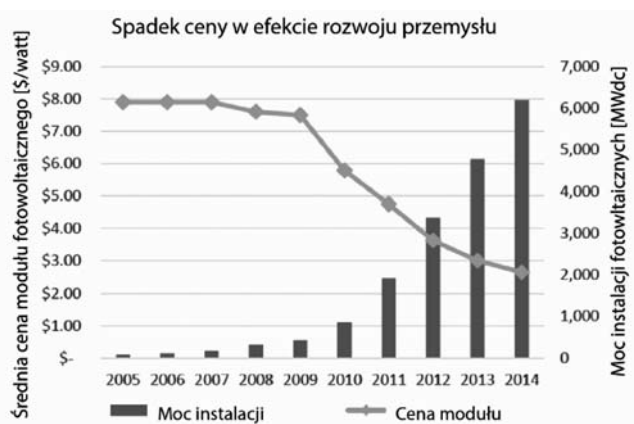
Wykorzystanie technik druku w produkcji tanich ogniw fotowoltaicznych

Poszukiwanie nowych źródeł energii jest jednym z najważniejszych wyzwań stojących przed współczesnymi społeczeństwami. Patrząc z szerszej perspektywy, konieczne jest utrzymanie równowagi biologicznej planety, dlatego ważne jest zachowanie różnorodności metod pozyskiwania energii lub poszukiwanie takich, które nie odbiją się negatywnie na środowisku naturalnym. Szacuje się, że w 2013 roku około 87% energii w Polsce pochodziło z elektrowni węglowych [1]. Wydobycie węgla kamiennego w Polsce spada od 1989 roku. Prognozuje się też spadek wydobycia węgla brunatnego już od 2020 roku.

Tanie źródła energii

Jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi energetyki jest energetyka słoneczna. Stanowi ona wprawdzie dopiero ułamek globalnej produkcji energii, niemniej wydajność produkowanych ogniw błyskawicznie rośnie, co przekłada się na wzrost popularności energetyki słonecznej i w efekcie na spadek cen. Rozwój tzw. „energetyki drukowanej” daje szansę na znaczne obniżenie kosztów produkcji. Przykładem najnowszych osiągnięć było uzyskanie pod koniec 2014 roku rekordowej sprawności ogniwa, sięgającej 46%, co udało się współpracującym zespołom z Francji i Niemiec. Badane były ogniwa wielozłączowe, który to typ ogniw wykazuje najwyższą wydajność w produkcji energii [2].

Co roku znacząco rośnie łączna moc elektrowni słonecznych. Pod koniec 2009 roku przekroczyła ona 23 GW, rok później było to już 40,3 GW, a pod koniec



Rys. 1.

Spadek cen produkcji związany z ciągłym wzrostem rynku. Opracowanie własne na podstawie [3]

2011 roku – 70,5 GW. W 2012 roku przekroczone granicę 100 GW i w 2013 roku osiągnięto prawie 138,9 GW, co jest ilością pozwalającą na wyprodukowanie 160 terawatogodzin (TWh) energii rocznie.

Jak przedstawiono na rys. 1, błyskawiczny wzrost produkcji modułów ogniw fotowoltaicznych jest powiązany ze znacznym spadkiem ceny tych modułów, co dodatkowo poprawia kondycję przemysłu [3].

Budowa ogniw

W artykule przedstawiono konwersję fotowoltaiczną, której produktem jest energia elektryczna. Najwięcej uwagi poświęcono ogniom trzeciej generacji, ponieważ potencjał ich produkcji z zastosowaniem technik druku wydaje się największy. Przyjęto podział ogniw fotowoltaicznych na trzy kategorie, zwane generacjami.

Generacja pierwsza to ogniwa krzemowe, które dodatkowo dzielą się na monokrystaliczne i polikrystaliczne. Ogniwa monokrystaliczne, zbudowane z pojedynczego kryształu krzemu, wykazują najwyższą wydajność – do 22%, a ich żywotność sięga nawet 25 lat. Koszty ich produkcji są jednak bardzo wysokie, co wynika z faktu wykorzystywania do tego celu najczęściej metody Czochralskiego. Ogniwa polikrystaliczne mają znacznie mniejszą od poprzednich sprawność, rzędu 15÷18%. Zarazem koszty ich produkcji są niższe dzięki zastosowaniu płytek krzemowych, które poddaje się szlifowaniu. Ze względu na znacznie mniejszy od poprzednich koszt wytworzenia są one obecnie najpowszechniej stosowanymi ogniwami.

Druga generacja ogniw – ze względu na grubość warstwy półprzewodnika, która wynosi zaledwie 1÷3 μm – nazywana jest ogniwami cienkowarstwowymi (z ang. *photovoltaic thin-film solar cells*, w skrócie PVTF). W ogniwach tych krzem krystaliczny dodatkowo zastąpiono innymi substancjami, jak np. tellurkiem kadmu CdTe czy mieszaniną miedzi, indu, galu i selenu (CIGS). Ogniwa te są tańsze, a ich produkcja jest łatwiejsza dzięki ograniczeniu ilości półprzewodnika.

Można wyróżnić dwa główne typy ogniw drugiej generacji: amorficzne i polikrystaliczne. Ogniwa amorficzne wykazują wydajność rzędu 6÷10%, a koszt ich produkcji – ze względu na stosowanie amorficznego, niekrystalicznego krzemu – jest stosunkowo niski. Podłoża wykorzystywane pod krzem to: szkło, stal nierdzewna, tworzywa sztuczne. Ogniwa polikrystaliczne są wykonywane z wymieszanych wcześniej mieszanin, np. CIGS. Ich sprawność zależy od rodzaju zastosowanej mieszaniny i najwyższa jest dla arsenku galu (GaAs), sięga bowiem 35%. Ze względu na wysoki koszt produkcji tego typu ogniw nie mają one obecnie praktycznego zastosowania.

W ostatnich latach w Japonii powstał jeszcze jeden typ ogniw cienkowarstwowym, zwanych skrótowo HIT – z ang. *heterojunction with intrinsic thin layer*, czyli heterozłącze z wewnętrzną cienką warstwą. Ich budowę najkrócej można przedstawić jako wykorzystanie warstwy monokrystalicznego krzemu typu n umieszczonej pomiędzy warstwami krzemu amorficznego – z jednej strony typu n , z drugiej strony zaś typu p . Wydajność tych ogniw osiąga wysoką wartość, rzędu

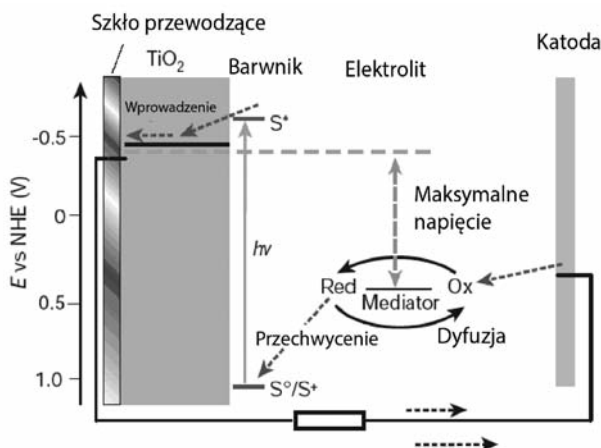
22,8%, a koszt ich produkcji, dzięki znaczącemu ograniczeniu grubości warstwy przewodzącej, jest niski.

Ogniwa trzeciej generacji dzieli się na: organiczne ogniwa fotowoltaiczne, z ang. organic photovoltaic (OPV) cells i barwnikowe ogniwa słoneczne, określane skrótami DYSC, DSC lub DSSC – z ang. *dye-sensitized solar cells*, czyli ogniwa słoneczne uczulane barwnikiem.

Organiczne ogniwa fotowoltaiczne można też zaklasyfikować jako cienkowarstwowe, jednak odróżnia je od ogniw drugiej generacji zastosowanie materiałów organicznych, takich jak małe molekuly organiczne i polimery.

Działanie barwnikowych ogniw słonecznych jest zbliżone do procesu fotosyntezy zachodzącego w roślinach, albowiem również polega na przekształcaniu energii słonecznej za pomocą barwnika, choć jest to proces sztuczny. Schemat takiego ogniwa przedstawia rys. 2.

Najkorzystniejszą metodą produkcji barwnikowych ogniw słonecznych wydaje się sitodruk, gdyż umożliwia znaczące obniżenie kosztów oraz przyspieszenie produkcji w porównaniu do wcześniej stosowanych metod. Zastosowanie sitodruku umożliwia również projektowanie rozmaitych wzorów oraz użycie barw, co jest istotne przy ewentualnym umieszczaniu tych ogniw np. w oknach. Osiągnięta sprawność to np. 12,3% dla ogniw testowych grupy Grätzel z École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) [4].



Rys. 2. Budowa, działanie oraz poziomy energetyczny barwnikowego ogniwa słonecznego. Opracowanie własne na podstawie [5]

Do trzeciej generacji zaliczane są również wielozłączone ogniwa słoneczne MJSC (z ang. *multi-junction solar cells*), będące obecnie na etapie eksperymentalnym. Osiągają one rekordową sprawność, przekraczającą 40%. Znaczny koszt ich produkcji wyklucza niestety obecnie komercyjne wykorzystanie tego typu ogniw.

Organiczne polimerowe ogniwa słoneczne mogą być tanio produkowane na masową skalę przy wykorzystaniu ogólnodostępnych, niedrogich materiałów. Można je wytwarzać powszechnie znaną metodą przemysłową, ze zwoju na zwój, zbliżoną do drukowania gazetowego. Wprawdzie wydajność oraz stabilność ogniw

trzeciej generacji jest nadal ograniczona w porównaniu z tymi z ugruntowanej już pierwszej i drugiej generacji, jednak mają one znaczący potencjał dla dalszych badań pod kątem masowego ich wykorzystywania.

Półprzewodniki organiczne stanowią tańszą alternatywę dla półprzewodników nieorganicznych, takich jak np. krzem. Mogą wykazywać bardzo wysoki współczynnik absorpcji optycznej, co daje możliwość produkowania bardzo cienkich ogniw słonecznych. Ponadto umożliwiają wykorzystanie techniki druku ze zwoju na zwój dzięki zastosowaniu cienkich, elastycznych podłoży, które mogą być zadrukowywane z dużą wydajnością i w niskiej temperaturze. Proces ten pozwala znacząco skrócić czas zwrotu energii koniecznej do wyprodukowania takich ogniw, co znacząco obniży ostateczny koszt ich produkcji.

Można wyróżnić wiele typów ogniw organicznych, np.: jednowarstwowe (singlelayer) i wielowarstwowe (multilayer). Obydwa wymienione rodzaje ogniw mają pewne zalety, a także wady. Obecnie są stosowane eksperymentalnie, na małej powierzchni [6]. Ich schemat przedstawiono na rys. 3.

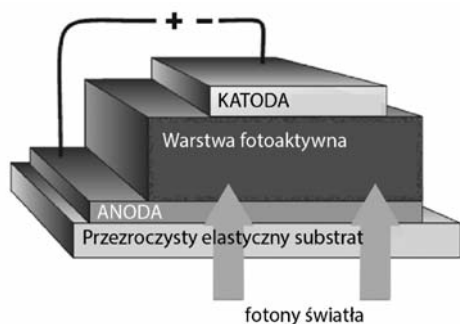
elektroda 1 (ITO, metal)	elektroda 1 (ITO, metal)
organiczny materiał elektryczny (małe molekuly, polimer)	donor elektronów
	akceptor elektronów
elektroda 2 (Al, Mg, Ca)	elektroda 2 (Al, Mg, Ca)

Rys. 3.
Budowa ogniwa
jednowarstwowego
i dwuwarstwowego
Opracowanie własne
na podstawie [6]

Ogniwa jednowarstwowe są najprostszą postacią fotowoltaicznych ogniw słonecznych. Zbudowane są z materiału organicznego umieszczonego pomiędzy warstwami przewodników, najczęściej tlenku cyny indu (indium tin oxide – ITO) z jednej strony oraz aluminium, magnezu lub wapnia (aluminium magnesium calcium – AMC) z drugiej. Pole elektryczne powstaje w warstwie organicznej dzięki różnicy pracy przewodników.

Ogniwa wielowarstwowe składają się z kilku warstw występujących pomiędzy przewodnikami. Na rys. 4. przedstawiono ogniwo dwuwarstwowe złożone z warstw donorowej i akceptorowej, różniących się powinowactwem elektronowym oraz energią jonizacji. Akceptor elektronowy wykazuje wyższą wartość zarówno energii jonizacji, jak i powinowactwa. Na miejscu styku obydwu warstw powstaje siła elektrostatyczna.

Kolejnym typem ogniw organicznych są wspomniane wcześniej heterozłącza objętościowe (BHJ) przedstawione na rys. 5. Różnią się one od ogniw wielowarstwowych zmieszaniem warstwy akceptorowej i donorowej. Większość używanych mieszanin polimerów składa się z dwóch składników, ale badane są również mieszaniny zawierające dodatkowo trzeci składnik, będący drugim polimerem do-



Rys. 4.
Schemat ogniw organicznego
Opracowanie własne
na podstawie [6]

norowym typu p. Zastosowanie trzeciego składnika pozwala poszerzyć obszar spektrum promieniowania o absorbowany przez dodatkowego donora.

Techniki drukowania ogniw słonecznych

Fotowoltaika organiczna (OPV) drukowana na cienkiej folii polimerowej ma potencjał, by stać się alternatywą dla krzemowej fotowoltaiki nieorganicznej. Główną jej zaletę stanowi możliwość produkcji z wykorzystaniem tanich procesów drukarskich, przebiegających z dużą prędkością i w niskiej temperaturze.

Do tej pory druk atramentowy okazał się efektywny w produkcji: organicznych diod elektroluminescencyjnych – z ang. organic light-emitting diode (OLED), drukowanej elektroniki, fotodetektorów nanokrystalicznych [7]. Użycie drukarki atramentowej do nakładania warstwy półprzewodnikowej na elastyczne podłoża daje możliwość produkcji ogniw słonecznych każdemu posiadaczowi takiej drukarki. Użytkownik otrzymuje cienkowarstwowe ogniwo fotowoltaiczne. Technika atramentowa stosowana jest również zastępczo dla sitodruku w produkcji połączeń między konwencjonalnymi ogniwami krzemowymi. Metoda ta może być również bardziej skuteczna i dokładna od wcześniej stosowanych w produkcji. Konwencjonalny sitodruk wymaga użycia tzw. „wafli” krzemowych o grubości rzędu minimum 200 μm , ponieważ cieńsze pękają. Dla techniki atramentowej tę grubość szacuje się na 100 μm . Z uwagi na fakt, że krzem stanowi około 75% kosztów produkcji ogniw, pozwala to znacząco zredukować całkowity koszt wytworzenia ogniw. Tusze stosowane w druku techniką atramentową do wytwarzania srebrnej sieci charakteryzują się większą przewodnością niż srebrna pasta sitodrukowa. W 2009 r. osiągnięto grubość nadruku rzędu 35÷40 μm , co stanowi znaczący postęp w porównaniu do 100÷125 μm grubości nadruku w wypadku techniki sitodrukowej. Z jednej strony oznacza to obniżenie kosztów produkcji, z drugiej zaś korzyść płynącą stąd, że cieńsza sieć zasłania mniejszą powierzchnią materiału światłoczułego przetwarzającego energię [8].

Bada się możliwość produkcji z zastosowaniem techniki sitodrukowej ogniw słonecznych najnowszych generacji. Należy do nich przykładowo ogniwo słoneczne uczulane barwnikiem (DSSC). Ogniwa tego typu działają na zasadzie sztucznej fotosyntezy, tzn. absorpcji barwnika na nanocząsteczkach tytanowych, co jest podstawą generowania energii w procesie naśladującym naturalną fotosyntezę. Nanocząsteczki tytanu tworzą dużą powierzchnię, do której barwnik zostaje che-

micznie przytwierdzony. Następnie barwnik absorbuje światło, żeby utworzyć wysokoenergetyczny stan, z którego wzbudzony elektron zostaje wchłonięty w przewodzącą taśmę tytanową. Po tym procesie utleniony barwnik zostaje zregenerowany [9]. W skład ogniwa uczulanego barwnikiem wchodzi transparentna elektroda – zazwyczaj indowo cynowo tlenowa (ITO) – umieszczona na szkle w celu umożliwienia dostępu światła dla interakcji z barwnikiem. Barwnik zostaje wchłonięty na nanokryształe TiO_2 , który musi tworzyć ciągłą sieć do transportu elektronów do elektrody.

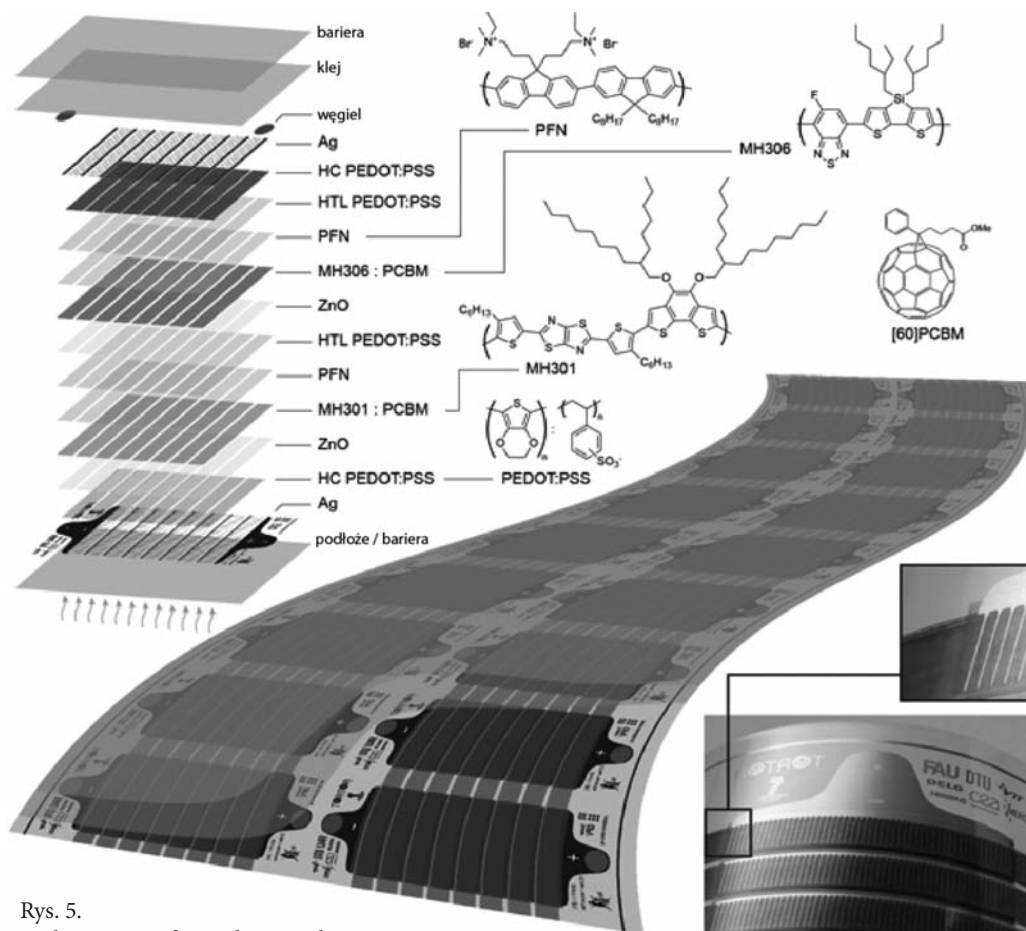
Prowadzone są również badania nad zwojowym drukiem ogniw słonecznych, gdzie w trakcie produkcji łączone są różne techniki druku. Naukowcom z Danii udało się opracować szybką, elastyczną oraz przemysłowo opłacalną metodę produkcji dużych arkuszy elastycznych organicznych tandemów ogniw słonecznych. Udana próba ich nadrukowania w procesie druku ze zwoju na zwój stanowi ważne osiągnięcie dla rozwijającej się technologii produkcji energii odnawialnej [10].

Zespoły modułów fotowoltaiki organicznej OPV składają się z 14 warstw, które zostają błyskawicznie nadrukowane, powleczone lub naniesione jedna na drugą przez urządzenie przywołujące sposobem działania maszynę drukującą. Eksperyment przebiegał w prostych warunkach, ze znaczącą szybkością drukowania. W każdej sekundzie nanoszono pojedynczy moduł ogniwa, a proces okazał się relatywnie tani oraz możliwy do powtórzenia na większą skalę z dużą wydajnością. Schemat budowy ogniw fotowoltaicznych przedstawiono na rys. 5 [10].

W wypadku tych ogniw nie zastosowano elektrod ITO, które od wielu lat były jedynymi powszechnie dostępnymi elektrodami transparentnymi, stosowanymi w wielu technologiach, to jest w ogniwach organicznych (OPV) i w diodach organiczno-polimerowych (OLED/PLED). Postanowiono wprowadzić tę zmianę, gdyż użycie indu w wypadku druku zwojowego byłoby niekorzystne ze względu na rzadkość jego występowania, a tym samym wysoką cenę. Zastąpiono go substratem otrzymanym na podłożu z PET w procesach: fleksodruku – tzw. srebrnej siatki, sitodruku – czyli warstwy PEDOT:PSS, powlekając na koniec metodą bezkontaktową, czyli slot-die, atramentem z tlenkiem cynku i nanocząsteczkami. Substrat ten jest dostępny bezpłatnie do badań akademickich [11].

Druk 3D daje wiele nowych możliwości usprawnienia procesów produkcyjnych, poczynając od małych urządzeń, przedmiotów czy protez, aż do drukowanych obecnie domów. Sam proces druku techniką 3D polega na wytwarzaniu, na podstawie projektu komputerowego, namacalnego obiektu trójwymiarowego poprzez nakładanie kolejnych warstw materiału, np.: tworzywa sztucznego, silikonu, szkła, ceramiki, żywicy.

Fotowoltaiczne panele słoneczne wydrukowane tą techniką mogą produkować więcej energii od konwencjonalnych. Według naukowców z Massachusetts Institute of Technology (MIT) mogą one wykorzystywać o 20% więcej energii słonecznej. Różnica polega głównie na wykorzystywanych do produkcji materiałach. W wypadku drukowania 3D stosowane są miedź, ind, gal i selen (CIGS). Zredukowana zostaje również strata materiałów związana z samym procesem produkcji.



Rys. 5.
Budowa ogniw fotowoltaicznych
wytworzonych w procesie druku ze zwoju na zwój [10]

Obniżenie kosztów produkcji szacuje się na 50%. Głównym źródłem oszczędności jest możliwość zadrukowywania nie tylko drogich szklanych płyt [12]. Technika 3D daje również możliwość projektowania zupełnie nowych typów ogniw słonecznych. Naukowcy z Holandii [13] uzyskali funkcjonalne i działające systemy paneli słonecznych w małej skali, które planują przenieść na większą skalę. Zaprojektowali oni zewnętrzne pułapki światła, składające się z parabolicznych koncentratorów skupiających i tulejki dystansowej, które kierują fotony odbite przez ogniwo słoneczne na powrót do ogniwa. Zastosowana metodyka budowy ogniw pozwala zwiększyć ich wydajność. Zaprojektowane pułapki są umieszczone na wierzchu organicznych ogniw słonecznych [13].

Podsumowanie

Po prześledzeniu ostatnich osiągnięć w dziedzinie technik zadrukowywania tanich ogniw fotowoltaicznych wyciągnięto wniosek, że największy postęp w naj-

bliższych latach osiągną organiczne ogniwa polimerowe, elastyczne i objętościowe, o strukturze wzbogacanej nanorurkami. Obszar ich zastosowania wydaje się niemal nieograniczony: mobilne źródła energii umieszczane np. w ubraniach, na opakowaniach, na dachach budynków, w oknach, żaglach lub w namiotach do zasilania militarnego wyposażenia żołnierzy oraz do małych urządzeń elektronicznych, np. telefonów komórkowych, laptopów, odbiorników GPS. Ich cena nie powinna stanowić specjalnej bariery dla przeciętnego użytkownika, dzięki czemu dostęp do tej technologii może być powszechny.

Wadą ogniw organicznych jest ich krótki, kilkuletni czas działania, jednak ich szerokie pole zastosowania uzasadnia prowadzenie dalszych badań nad wprowadzaniem nowych materiałów polimerowych dla poprawienia efektywności w celu osiągnięcia taniej, masowej ich produkcji. Na najbliższe lata celem jest wprowadzenie ogniw dostępnych komercyjnie. Ogniwa krzemowe – ze względu na drogą produkcję – będą stopniowo wypierane z rynku przez znacznie tańsze ich odpowiedniki.

Stosowanie jednocześnie różnych typów ogniw pozwoli tworzyć panele słoneczne generujące energię z bardzo szerokiego spektrum promieniowania słonecznego, ponieważ każdy ich typ pracuje z różnymi długościami fal.

Bibliografia

1. *Procentowy udział w krajowej produkcji energii elektrycznej poszczególnych grup elektrowni według rodzaju paliw w 2013 roku*. Dostępny w internecie: http://www.pse.pl/index.php?did=1717#r6_2, dostęp 5.11.2014.
2. *New world record for Solar Cell efficiency at 46 percent*. Dostępny w internecie: <http://www.ise.fraunhofer.de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent>, dostęp 29.04.2015.
3. *Solar industry breaks 20 GW barrier – grows 34% over 2013*. Dostępny w internecie: <http://www.seia.org/research-resources/solar-industry-data>, dostęp (9.05.2015).
4. Bialecka K., *Barwnikowe ogniwa słoneczne*. Dostępny w internecie: <http://www.kfm.p.lodz.pl/warsztaty/prezentacje/7-Bialecka.pdf>, dostęp 17.02.2015.
5. *Dye sensitised solar cells*. Dostępny w internecie: <http://physics.whu.edu.cn/green/?q=node/26>.
6. Askari M. B., *Introduction to Organic Solar Cells*. Dostępny w internecie: <http://pubs.sciepub.com/rse/2/3/2/>, dostęp 18.02.2015.
7. Berger M., *Complete solar cells printed by inkjet*. Dostępny w internecie: <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=36042.php>, dostęp 16.11.2014.
8. Rardrin T. E., Xu R., *Printing Processes Used to Manufacture Photovoltaic Solar Cells*. Dostępny w internecie: <http://scholar.lib.vt.edu/ejournals/JOTS/v37/v37n2/rardin.html>, dostęp 30.10.2014.
9. *Organic Solar Cells*. Dostępny w internecie: <http://www.vicosc.unimelb.edu.au/organicsolarcells.htm>, dostęp 4.01.2015.
10. Bergius W., *Organic solar cells reach manufacturing milestone*. Dostępny w internecie: <http://www.rsc.org/chemi-stryworld/2014/06/roll-roll-flexible-organic-tandem-solar-cells>, dostęp 30.11.2014.
11. Hosel M., Sondergaard R., Jorgensen M., Krebs F., *Fast inline roll-to-roll printing for Indium-Tin-Oxid-Free Polymer Solar Cell Using automatic registration*. Dostęp w inter-

necie: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.201200029/full>, dostęp 8.05.2015.

12. *Could 3D printing utterly change solar panel technology*. Dostęp w internecie: <http://www.energydigital.com/greentech/3793/Could-3D-Printing-Utterly-Change-Solar-Panel-Technology>, dostęp 15.05.2015.
13. *Solar cell the three generations*. Dostęp w internecie: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html>. Dostęp 20.06.2015.

Abstract

Implementation of printing techniques in production of inexpensive photovoltaic power sources

The text presents the basic issues of offset printing and shows instances of state of the art technological solutions from main three european manufacturers. The main objects of interest are solutions which will grant profitable production of packaging products. The modern machines allow to increase production flexibility. Innovative technology facilitates cheaper machine exploitation and reduces ecological impact. Automation in production processes lead to faster and cost-effective production which improves competitiveness in printing industry market.

