



TEKNOLOGISK  
INSTITUT

# TRANSPARENTE SOLCELLER – FREMTIDENS ELPRODUCERENDE SOLAFSKÆRMNING

Slutrapport for PSO F&U projekt 4770

Teknologisk Institut, PEC Group  
Gregersensvej  
2630 Taastrup

CVR nr. 5697 6116

# Transparente Solceller – fremtidens elproducerende solafskærmning

## 1. Indledning

## 2. Produktion

- 2.1 Laboratoriefremstilling af PEC celler
- 2.2 Struktureringsmetoder
- 2.3 Udvikling af produktionsscenarier for fremstilling af transparente solceller
- 2.4 Prototyper
- 2.5 Konklusion

## 3. Egenskaber

- 3.1 Karakteriseringsmetoder
- 3.2 Resultater
  - 3.2.1 Karakterisering af laboratoriefremstillede celler
  - 3.2.2 Karakterisering af PEC cellens delkomponenter
- 3.3 Konklusion og perspektiver

## 4. Arkitektur

- 4.1 Arbejdsmetode
- 4.2 Resultater og diskussion
- 4.3 Konklusion og perspektiver

## 5. Rapportens konklusion

## 6. Formidling

## Bilag

- Bilag 1. Udviklingen i referencecellen på Teknologisk Institut
- Bilag 2. Beskrivelse af referencecelle
- Bilag 3. "Termiske forhold ved anvendelse af Photosolar-produkter. Case: Nordea Domicil"
- Bilag 4. "Solceller i transparente facader"

23/2-'06 Søren Dahl Wedel

## 1. Indledning

Projektet "Transparente solceller – fremtidens elproducerende solafskærmning" bygger på visionen om et facadeelement, der på én gang er energiproducerende, solafskærmende og transparent. Denne solcelle kan opnås ved en såkaldt vinkelsektiv mikrostrukturering af cellen. Denne strukturering kan principielt benyttes til enhver solcelle, men i projektet er der fokuseret på arbejdet med en strukturering af PEC cellen, da dette passer til vores laboratorieforsættninger.

Kernen i projektarbejdet har været at forstå, hvordan en mikrostrukturering af solcellen påvirker cellens strømproduktion, og endvidere at udforske hvordan den mikrostrukturede solcelle kan udnyttes som et lysfilter i en transparent facade – et lysfilter som forbedrer både det termiske indeklima og lysforholdene bagved facaden.

Projektets vigtigste succesfaktorer er en demonstration af konceptet "Transparente solceller" for at sikre videre udvikling og produktion. Konkret betyder det, at der i projektet ønskes at opnå følgende:

- Identificere eventuelle forskelle i de elektriske egenskaber af strukturerede solceller i forhold til de ikke-strukturerede celler
- Sammenholde elektriske egenskaber, primært ydelse og stabilitet, med de optiske – og termiske egenskaber af den transparente, strukturerede solcelle.
- Undersøge potentiale for transparente solceller som arkitektonisk attraktivt element.
- Undersøge potentiale for transparente solceller som termisk attraktivt alternativ til eksisterende facadeelementer.
- Identificere mulige ruter for industriel fremstilling af transparente solceller

Projektet er bygget op omkring tre kerneaktiviteter: Produktion, Egenskaber og Arkitektur, som tilsammen beskriver den transparente solcelles kvaliteter indenfor disciplinerne arkitektur, optik, elektrokemi og materiale- og produktionsteknologi.

- **Produktion**, hvor målet er at anvise mulige metoder for industriel fremstilling af transparente solceller.
- **Egenskaber**, hvor der arbejdes med at bestemme hvordan en strukturering af solcellen påvirker cellens egenskaber.
- **Arkitektur**, hvor den transparente solcelle vurderes i forhold til hvorledes den kan – og bør integreres i byggeriet. Området indeholder desuden en vurdering af, hvorledes det termiske indeklima påvirkes ved brug af transparente solceller.

Til at understøtte aktiviteterne i de tre områder, er der fremstillet et større antal prototyper. Prototyperne består dels af PEC celler fremstillet i laboratoriet og dels af større modeller af strukturerede emner uden solcelleaktivt materiale. Størstedelen af PEC cellerne anvendes til karakterisering og sammenligning af egenskaberne for henholdsvis strukturerede - og ikke strukturerede referenceceller, som er hovedaktiviteterne i afsnittet Egenskaber. En mindre del af PEC cellerne er fremstillet som prototyper for afprøvningen af forskellige metoder til strukturering under Produktion. Prototyperne uden solcelleaktivt materiale er primært anvendt i Arkitektur til at vurdere de optiske egenskaber af transparente solceller, da der i denne aktivitet alene fokuseres på visuelle samt termiske værdier af facadeelementet, mens der ikke tages stilling til cellens elektriske karakteristika.

Projektet "Transparente Solceller" er udført som et samarbejde mellem Arkitektskolen Aarhus, Ångström Solar Center/Kungliga Tekniska Högskolan, RUC, Risø, PhotoSolar ApS og Teknologisk Institut. De respektive institutioner har bidraget til projektet på følgende vis:

#### Produktion:

- Laboratoriefremstilling af celler (ÅSC/KTH, Tekn. Inst.)
- Udvikling af produktionsscenarier (PhotoSolar)

#### Egenskaber:

- Karakterisering af celler med henholdsvis strukturerede - og ikke-strukturerede elektroder (ÅSC/KTH, Risø og Tekn. Inst.)
- Karakterisering af delkomponenter (Risø, RUC)

#### Arkitektur:

- Arkitektur (Arkitektskolen Aarhus, Tekn. Inst)
- Termisk indeklima (Teknologisk Institut)
- Lysfiltrering (PhotoSolar)
- Produktion af prototyper (PhotoSolar)

I projektets løbetid har der været mindre tilpasninger af projektgruppen.

Projektgruppen omkring PEC celler fra ÅSC på Uppsala Universitet flyttede til Kungliga Tekniska Högskolan, KTH, i Stockholm fra 1. januar 2005. Efter aftale med Eltra (jfr. brev af 10/12 2004), valgte vi at holde fast i den samme projektgruppe og skiftede derfor formelt partner til KTH. Solcellegruppen i Sverige kaldes i rapporten ÅSC/KTH. Indholdet af aktiviteterne ved ÅSC/KTH har ikke skiftet karakter undervejs i projektet.

Samarbejdet med udviklingsvirksomheden PhotoSolar blev efter aftale med Eltra (jfr. brev af 5/10 2004) ændret da PhotoSolar i efteråret 2004 trak sig ud af projektet på aktiviteten Produktion. PhotoSolars aktiviteter i indsatsområdet Produktion blev efterfølgende varetaget af Tekn. Inst. PhotoSolars engagement i aktiviteten Arkitektur er imidlertid fortsat i hele projektets varighed.

Parallelt med udviklingsarbejdet i dette projekt har PhotoSolar arbejdet med at anvende en anden solcelleteknologi baseret på amorf silicium. Med denne teknologi er det lykkedes at fremstille højtransparente solceller, der indtil videre har en effektivitet på 3.5 %. De ventes at nå en samlet ydelse på 6 %, uden at transmitansen ændres. PhotoSolar har desuden afprøvet markedet for den vinkelselektive solcelle og har erfaret stor interesse for dette produkt.

## Projektets resultater

I det følgende gøres dels rede for baggrunden for udførelsen af aktiviteter, dels for de konkrete resultater der er genereret i projektets løbetid indenfor de tre hovedområder, Egenskaber, Arkitektur og Produktion. Projektets resultater er rapporteret, så de tre afsnit kan læses individuelt.

## 2 Produktion

Formålet med aktiviteten "Produktion" er at anvise hvordan transparente solceller med vinkelselektive solafskærmende egenskaber kan fremstilles industrielt. For at opnå et produkt med disse egenskaber, skal solcellen fremstå som en regelmæssigt mønstret struktur. Kravet til mønsteret er:

- af det består af skiftevis transparente og lysblokerende områder
- at udstrækningen af de lysblokerende områder er mindre end øjets opløsningsevne, når produktet betragtes på de afstande som er relevante for produktet
- at tykkelsen af de lysblokerende områder er af samme størrelsesorden som udstrækningen af dem

Et sådant mønster kan i princippet fremstilles af tre forskellige veje:

- ved at strukturen bygges op af to grundelementer; et transparent og et lysblokerende, som organiseres i det ønskede mønster
- ved at en i udgangspunktet lysblokerende struktur perforeres med huller i et givet mønster
- ved at udvalgte områder i strukturen gøres transparente i en efterbehandling.

Vurderingen af hvilken af disse tre strategier som er mest hensigtsmæssig er tæt koblet til hvilken solcelle-type man arbejder med.

For en wafer-baseret celle, er udgangspunktet den lysblokerende wafer, og den eneste reelle mulighed er således en perforering af waferen.

For tyndfilmsceller kan man i udgangspunktet benytte flere strategier: enten ved at tyndfilmen lægges på et allerede perforeret substrat og dermed "arver" substratets perforering eller ved at tyndfilmen og substratet perforeres i et efterfølgende trin.

For PEC cellen er valget mere åbent, da man for det første kan vælge hvilken af de to elektroder, fotoelektrode eller modelektroden, man ønsker at give den mønstrede struktur. Kravet er imidlertid at det aktuelle elektrodemateriale er lysblokerende, mens cellens øvrige komponenter er transparente. I dette projekt er der alene arbejdet med strukturering af fotoelektroden. Endvidere er fremstillingsmetoder byggede på alle de tre nævnte principper mulige for PEC cellen.

I projektet er der arbejdet med at udarbejde scenarier som beskriver hvordan mikrostrukturerede PEC celler kan fremstilles. Den wafer-baserede celle er valgt fra allerede i udgangspunktet, da en overordnet betragtning viser at denne, af økonomiske årsager, ikke er egnet til det aktuelle produkt. Scenarierne er udført som skrivebordsstudier, suppleret med praktiske forsøg der undersøger kritiske trin i processen.

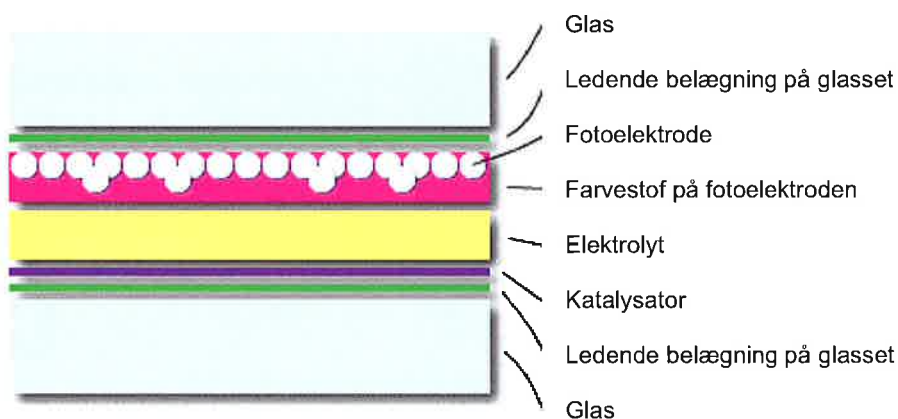
Sideløbende med vurdering af industriel produktion af transparente solceller, er der fremstillet prototyper bestående af laboratoriefremstillede PEC celler samt større modeller af strukturerede

emner uden solcelleaktivt materiale. Prototyperne fremstilles både for at understøtte aktiviteterne omkring karakterisering af PEC cellens elektriske egenskaber, men også til afprøvning i laboratoriet af forskellige metoder til strukturering.

## 2.1 Laboriefremstilling af PEC celler

### Kort om PEC cellen

PEC cellen er opbygget som en sandwichkonstruktion med de aktive lag mellem to lag glas, det vil sige de lag der udgør selve solcellen, se figur 2.1. De aktive lag er således fotoelektroden med et farvestof, der absorberer et bredt spektrum af sollyset, en katalysator, der sikrer den løbende regenerering af elektrolytten samt en elektrolyt der fungerer som ladningsbærer mellem de to elektroder. Oftest betegner termen fotoelektrode både den porøse halvleder og farvestoffet. I denne rapport benævnes alene den porøse halvleder, fotoelektrode. De passive lag er de lag der ikke er en del af selve solcellen og består af den elektrisk ledende belægning der findes på glassubstraterne, samt de sølvledere der påtrykkes begge substrater for at føre strømmen rundt i cellens kredsløb. Sølvlederne er ikke vist på nedenstående figur.



Figur 2.1. Principskitse af PEC cellens opbygning.1

Fotoelektroden består af en porøs struktur af titandioxid nanopartikler. Overfladen af elektroden er meget stor, så der kan absorberes så stor en mængde farvestof på som muligt. De elektroner der genereres på fotoelektroden, ledes gennem elektrodestrukturen ud til lederne på substratet. Farvestoffet er et kompleks af ruthenium hvis absorptionsspektrum er tilpasset, så der absorberes mest muligt af sollyset.

Modelektroden er en katalysator, der enten består af platin, eller en blanding af grafit og platin. Elektrolytten er cellens eneste væskeformige komponent og består af et solvent samt et redoxpar; iodid/triiodid, som kan regenerere farvestoffet.

### Laboriefremstilling af PEC celler

I projektet er følgende systemer og processer benyttet til at fremstille celler til den videre karakterisering:

#### Fotoelektrode:

- indkøbte, kommercielle TiO<sub>2</sub> partikler (Degussa P25) som opslemmes til en suspension og påføres substratet ved såkaldt tape casting
- indkøbt, kommerciel suspension af TiO<sub>2</sub> partikler (Solaronix "Nanoxide HT", eventuelt i kombination med Solaronix "Nanoxide D") som påføres substratet ved tape casting
- laboratoriefremstillede TiO<sub>2</sub> partikler som opslemmes til en suspension, der enten påføres ved hjælp af tape casting eller silketryk.

Efter påføring af suspensionen til substratet fikseres den porøse struktur ved enten en varmebehandling – en såkaldt sintring eller ved mekanisk presning. En eventuel mikrostrukturering af fotoelektroden foretages enten under mekaniske presning eller ved hjælp af laser.

#### Modelektrode:

- laboratoriefremstillet platin/grafit system som opslemmes og påføres substratet ved doctor blading
- indkøbt, kommercielt platinsystem (Solaronix "Pt-Catalyst T/SP") som påføres ved tape casting
- laboratoriefremstillet opløsning af platinsyre, der påføres substratet ved simpel spredning

Efter påføring på substratet underkastes modelektroden en varmebehandling, som giver det ønskede lag af enten grafit/platin eller ren platin.

#### Elektrolyt:

- laboratoriefremstillet system af iodid/triiodid samt tilstatsstoffet tert-butylpyridin, der ifølge litteraturen giver et mere stabilt system.
- indkøbt, kommercielt system (Solaronix "IodolytePMI-50")

#### Farvestof:

- opløsning af kommercielt farvestof (Solaronix "N719")

#### Forsegling:

Kanter og påfyldningshuller forsegles med kommerciel polymer (DuPont "Surlyn 1702")

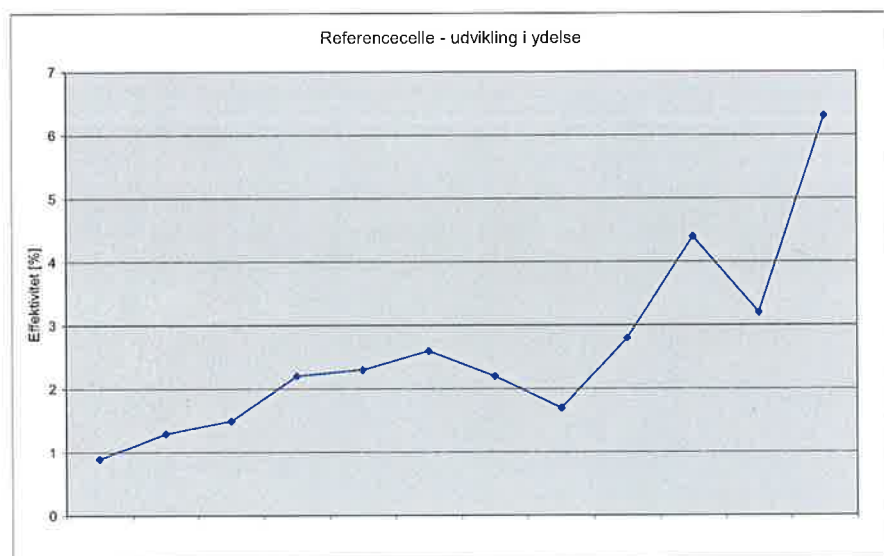
### **Udvikling af referencecelle**

Referencecellen skal kunne fremstilles med acceptabel og reproducerbar kvalitet, hvor reproducerbar kvalitet er det vigtigste krav. Cellens strømgenerering og elektriske tab skal være acceptable men ikke nødvendigvis optimale. Endvidere er det vigtigt, at cellens elektroder har en mekanisk stabilitet og en homogenitet der tillader den mikrostrukturering, som er kernen i udviklingsarbejdet. For at undersøge effekten af en strukturering, er det desuden nødvendigt at den ene elektrode der skal mønstres, er lysblokerende mens den anden er transparent.

For at sikre en tilstrækkelig reproducerbarhed, er der anvendt kommercielle delkomponenter i størst mulig udstrækning, hvilket har betydet en overgang for fotoelektroden fra Degussa P25 pulver opslemmet i laboratoriet til færdige suspensioner fra Solaronix samt fra egen grafit/platin modelektrode til et system fra Solaronix. En serie sammenlignende forsøg, med forskellige kombinationer af nye og gamle elektrodematerialer konkluderer at den oprindelige platin/grafit-modelektrode har en uheldig indvirkning på cellens stabilitet idet platin/grafit-modelektroden har en tendens til at falde af og en del af materialet blev i stedet afsat på fotoelektroden hvorved et lokalt kredsløb af modelektrode og fotoelektrode dannes. Dette betyder dels at der ikke dannes strøm til gavn for cellen i de områder, men også at elektrolytten regenererer i de lokale defekter i stedet for på modelektroden og ladningstransporten gennem cellen nedsættes.

Undersøgelser viser at den oprindelige TiO<sub>2</sub>-fotoelektrode baseret på en opslemning af det kommercielle pulver Degussa P25 i eget laboratorium er begrænsende for cellens effektivitet. Dette skyldes at Degussa P25 pulver indeholder et stort antal såkaldte "trapped states", som er defekter i selve materialet. "Trapped states" giver en betydelig lavere levetid af elektronerne i fotoelektronerne. I værste fald kan disse fangede elektroner give anledning til nedbrydning af farvestoffet.

Referencecellens fotoelektrode er blevet forbedret yderligere i projektet og der anvendes således nu en elektrode der består af to porøse lag: et transparent lag, hvor partiklerne er så små at lyset ikke brydes, og et diffuserende porøst lag med større partikler oven på det transparente. Dette har forbedret de optiske forhold i elektroden således at det lys der ikke absorberes i det mest transparente lag, bliver spredt i det andet porøse lag med større partikler, hvor ved en del af lyset sendes tilbage og absorberes i farvestoffet. Lyset bruges så at sige "mere end en gang" og man opnår således en større effektivitet, Figur 2.2 viser udviklingen i referencecellen på Tekn. Inst. gennem projektperioden. En nærmere beskrivelse af celledesigns ses i bilag 1.



Figur 2.2. Udviklingen af referencecelle på Tekn. Inst. i projektperioden

Cellerne fremstår mindre transparente end uden det diffuserende lag, men dette opvejes af den bedre ydelse. En transparent fotoelektrode åbner op for muligheden for at få en vinkelsektiv solcelle med en transparent fotoelektrode og en lysblokerende modelektrode. Dette design er ikke udforsket i indeværende projekt.

Celler fremstillet på ÅSC/KTH fremstilles ikke med kommercielle suspensioner som det gælder for Tekn. Inst's referenceceller. Dette skyldes at der anvendes en alternativ proces - presning - til elektrodefremstilling og denne proces er allerede optimeret i forhold til ét lag af det kommercielle produkt Degussa P25. Nedenstående tabel viser udviklingen i design af referencecellen på Tekn. Inst. gennem projektets løbetid. Til sammenligning er vist designet af referencecellen som den fremstilles på ÅSC/KTH.



	Tekn. Inst., version 1	Tekn. Inst. version 2	ÅSC/KTH
Cellens aktive areal	11 cm <sup>2</sup> 1,5 cm x 7,5 cm	11 cm <sup>2</sup> 1,5 cm x 7,5 cm	0.8 cm <sup>2</sup> Ø 1 cm
Fotoelektrode	2 lag: - transparent tæt bund (Tekn. Inst.) - lysblokerende porøs elektrode (Degussa P25)  Lagtykkelse 10-12 µm  Påføringsmetode: tape casting og termisk sintring	2 lag: - transparent TiO <sub>2</sub> (Tekn. Inst.) - diffuserende lag TiO <sub>2</sub> (Solaronix, Ti-Nanoxide D)  Lagtykkelse 10-12 µm  Påføringsmetode: tape casting eller silketryk og termisk sintring	1 lag - diffuserende, porøs (Degussa P25)  Lagtykkelse 5-25 µm  Påføringsmetode: Tape casting og mekanisk presning/sintring
Modelektrode	Lysblokerende grafit pulver (Printex) tilsat platin	Transparent platin (Solaronix "Pt-Catalyst T/SP")	Platin (KTH)
Elektrolyt	LiI/ I <sub>2</sub> /tert-butylpyridin i acetonitril.	"Iodolyte PMI-50" (Solaronix)	LiI/ I <sub>2</sub> /tert-butylpyridin/ tert-butyl ammoniumiodid i propionitril
Farvestof	N719 (RUC)	N719 (Solaronix)	N719 (Solaronix)

Tabel 2.1. Oversigt over udviklingen af de aktive komponenter i PEC cellen for Teknologisk Institut samt for ÅSC/KTH.

De væsentligste forskelle på referencecellens design ved Tekn. Inst. og ÅSC/KTH, er størrelsen af cellen samt metoden til fremstilling af cellernes fotoelektroder. Tekn. Inst.'s referencecelle har et aktivt areal på ca. 10 cm<sup>2</sup> mens en celle fra ÅSC/KTH er 0.8 cm<sup>2</sup>. Den svenske fotoelektrode består af kommercielt pulver der presses, men ikke nødvendigvis sintres, mens Tekn. Inst. arbejder med et to-lags system der lægges på ved tape casting og sintres efterfølgende. Referencecellerne er ikke ens og celledesignet kan derfor ikke sammenlignes direkte. Rapporten har dog sammenlignet ydelser og særligt ydelseskarakteristikker for de to typer PEC celler, da disse er mere almenlydige parametre, som alle solceller måles på. Der er desuden sammenlignet erfaringer fra karakterisering af enkeltkomponenterne, fotoelektrode baseret på Degussa P25, farvestofnedbrydning samt rent produktionstekniske overvejelser omkring industriel opskalering, da disse vurderes at være tilstrækkelig uafhængige af den enkelte celle.

Bilag 2 viser en detaljeret oversigt over udviklingen i formuleringen af Teknologisk Instituts referencecelle fra første halvår 2003 til det optimerede ved projektets afslutning december 2005 samt en beskrivelse af det aktuelle celledesign ved ÅSC/KTH. Bilaget anfører desuden hvorledes de enkelte lag fremstilles i cellen.

### Tæt barrierelag

For at forbedre referencecellens ydelse og design, er der arbejdet med fremstilling og karakterisering af et tæt og transparent lag titandioxid lagt på glassubstratet. Formålet er dels at nedsætte den uønskede rekombination af elektroner på substratet, dels at beskytte sølvlederne mod korrosion fra elektrolytten. Tidligere arbejde har vist, at rekombinationen er langt mindre på titandioxid end på den ledende belægning på glassubstratet. Kan rekombinationen gøres mindre, vil der være færre tab og effektiviteten af solcellen øges. For at undgå korrosion er det vigtigt at

laget af titandioxid er tæt, da selv små revner kan ødelægge effekten. For ikke at mindske lysgennemgang til fotoelektroden, må laget desuden være transparent.

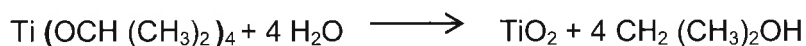
Der er i projektet arbejdet med to metoder til at fremstille den tætte bund: en kemisk, såkaldt sol-gel metode samt en fysisk metode, hvor laget fremstilles ved sputtering. Det er vist at det er muligt at fremstille tætte lag af titandioxid på substratet, men da overfladen af sølvlederne er meget inhomogen og ru, har det ikke været muligt at udvikle en metode, der giver et tilfredsstillende resultat med et rimeligt ressourceniveau.

Det tætte barrierelag under en referencefotoelektrode nedsætter rekombinationen med omkring en faktor 2 i forhold til elektroder uden det tætte lag. Rekombinationen er i begge tilfælde langt større end for ikke-belagte glassubstrater. Forskellen i modstand kan derfor ikke forklares med en simpel eliminering af reaktionen på substratet. Da effekten af den tætte bund ikke står mål med den relativt store indsats der kræves for at gennemføre fremstillingen i laboratoriet, er referencecellen ikke fremstillet med tæt titandioxidlag. I kommende versioner af PEC cellen beskyttes sølvlederne i stedet med en dækkende, transparent loddeglas.

### Silketrykte elektroder

Dette afsnit indeholder den særlige rapportering af projektet "Udvikling af TiO<sub>2</sub> pasta til silketryk af PEC cellens fotoelektrode" som er en videreførelse af projektet "Transparente solceller" og indeholder derfor alene de resultater der er opnået i perioden 1.juli – 31.december 2005. Da sigtet med projektet var at tilpasse fremstillingen af fotoelektroden til en industriel platform ved hjælp af silketryk, er resultaterne rapporteret i kapitlet Produktion.

Udgangspunktet for de silketrykte fotoelektroder er laboratoriefremstilling af en nanopartikulær, transparent TiO<sub>2</sub> suspension. De indkøbte suspensioner fra Solaronix er meget omkostnings-tunge. Suspensionen til det transparente lag fremstilles i laboratoriet ved hydrolyse af alkoxidet titan-isopropoxid efter følgende reaktion:



Under fremstillingen er temperatur, pH og tryk afgørende for størrelsen – og fordelingen af partiklerne i den resulterende suspension. Der er opnået en suspension med gennemsnitlig partikelstørrelse på 11 nm, som kan fremstilles reproducerbart. Størrelsen af partiklerne er tilfredsstillende. Suspensionen består for indværende af 2/3 anatase, som er den ønskede krystalform til solceller, samt 1/3 brookit. Dette er ikke optimalt, men da brookit ikke har en skadelig effekt på cellens ydelse, vil det videre arbejde med optimering af dette forhold være sekundært.

Projektgruppen er i stand til reproducerbart at fremstille cirka 500 g brugbar suspension om ugen svarende til en celleproduktion på 2 m<sup>2</sup>, som efter påføring og sintring, giver et transparent lag.

Den egenproducerede suspension er afprøvet i celler. Cellerne giver samme ydelse som celler fremstillet af den kommercielle suspension, hvilket bekræfter at suspensionen kan erstatte den kommercielle suspension i den daglige fremstilling af PEC celler på Tekn. Inst.

For at tilpasse den fremstillede suspension til en silketrykbar pasta ved tilsætning af diverse tilsætsstoffer, har der i projektperioden været løbende dialog med en virksomhed med speciale indenfor oparbejdning af materialer til industriel silketrykning. Det har desværre ikke været muligt i projektets løbetid at identificere den optimale sammensætning af pastaen, der muliggør fremstilling ved silketryk af den transparente suspension, men arbejdet fortsættes i udviklingen af PEC cellen på Tekn. Inst.

I stedet for industrielle tilsætsstoffer er der i første forsøg med silketryk tilsat en mængde industrielt  $\text{TiO}_2$  pulver (Degussa P25) til suspensionen som reologistyrende element. Af denne pasta er der fremstillet et mindre antal celler med silketrykte elektroder. Cellerne, der i første forsøg ikke fremstår transparente, er karakteriseret elektrisk og viser en ydelse lidt lavere end referencecellen, men forventes at kunne bringes på samme niveau i et videre arbejde. Effektiviteten af celler med silketrykte fotoelektroder er ca. 1 % på  $1000 \text{ W/m}^2$  og 3 % - 4.5 % ved  $100 \text{ W/m}^2$ . Årsagen til den lavere ydelse ved højere lysintensiteter, er tab på grund af serielle modstande. En højere serieel modstand var forventet af disse celler idet Degussa P25 vides at have mange defekter i form af såkaldte "trapped states", jfr. afsnittet Egenskaber. Selve silketryksprocessen er endnu ikke optimeret til fremstilling af netop denne pasta, hvilket også bidrager til et mindre optimalt resultat.

Samlet set er resultatet som forventet og optimeringen af såvel selve  $\text{TiO}_2$ -pastaen som silketryksprocessen vil blive videreført i anden sammenhæng.

## 2.2 Struktureringsmetoder

Der er arbejdet med at identificere, afprøve og vurdere potentielle produktionsmetoder for vinkelselektive PEC solceller. Metoderne falder i tre hovedgrupper, afhængig af hvordan den ønskede mikrostruktur fremkommer:

- Metoder hvor elektroden påføres som en homogen belægning og hvor elektrodematerialet efterfølgende fjernes, så det ønskede mønster fremstår. Aktuelle processer i denne gruppe er laserbehandling, "tape casting" ved hjælp af en tandspatel og valseprægning.
- Metoder hvor elektroden påføres direkte i det ønskede mønster ved hjælp af en maske. Her vil elektrodematerialet typisk påføres med velkendte teknikker som spin-coating, spraying, tape casting m.v. Aktuelle fremstillingsmetoder for mønstringen er mekanisk presseteknik samt strukturering af elektrodens substrat inden elektrodepåføring.
- Metoder hvor selve elektrodens fremstillingsproces efterlader en mikrostruktur der kan udnyttes til at give vinkelselektive egenskaber. I disse processer vil der typisk være tale om mindre regelmæssige mikrostrukturer end de øvrige teknikker giver, hvilket kan være interessant da det giver "bløde" overgange mellem lys og skygge. Aktuelle processer her er: kontrolleret opskumning, samt metoder baseret på en indblanding og efterfølgende afbrænding af pulver.

På baggrund af screeningen og den efterfølgende vurdering af ovennævnte metoder, er der ved fremstilling af prototyper fokuseret på anvendelse af presseteknikker og laserteknikker anvendt ved Risø og ÅSC/KTH henholdsvis Tekn. Inst. En beskrivelse af dels anvendte teknikker samt de opnåede strukturerede prototyper findes i de følgende afsnit.

## 2.3 Udvikling af produktionsscenarier for fremstilling af transparente solceller

På baggrund af de valgte strukturingsmetoder, er der udarbejdet scenarier for hvorledes en industriel produktion af transparente solceller kan gennemføres. Udviklingen af disse scenarier har været gennemført i to faser. En screeningsfase hvor der er arbejdet med at udvikle overordnede produktionsscenarier samt at identificere de kritiske processer. Efter denne første fase, er de overordnede scenarier evalueret med udgangspunkt i tekniske og markedsrelevante barrierer. Da denne evaluering kræver et indgående markedskendskab, er evaluering gennemført af PhotoSolar.

## Screening af produktionsteknologier

I den indledende screeningsfase er der arbejdet med tre forskellige produktionsteknologi-scenarier med udgangspunkt i PEC teknologi, PEC-A, PEC-B og PEC-C. De tre scenarier er kort beskrevet i Tabel 2.2 nedenfor.

Scenarie	Kort beskrivelse	Kritisk proces	Substrat	Celle- og modul-fremstilling på samme substrat
PEC-A	Der fremstilles en ordinær PEC fotoelektrode. Denne perforeres til ønsket mønstring med laser eller lignende. Cellen samles med gennemsigtig modelektrode og fyldes med klar elektrolyt.	Perforeringsproces med laser er vanskelig.  Metoden kræver en klar, ufarvet elektrolyt.  Kræver transparent modelektrode.	Glas	Ja
PEC-B	Fotoelektrodesubstrat belægges med transparent struktureret belægning, der udgør de gennemsigtige områder i Fotoelektrodemateriale presses ned i denne form. Cellen samles på vanlig vis med en transparent modelektrode.	Sintring af elektrodematerial foregå ved lavere temperatur end vanligt.  Kræver transparent modelektrode.	Glas	Ja
PEC-C	Der fremstilles en ordinær PEC fotoelektrode. Denne præges til ønsket mønstring med stempel eller lignende. Cellen samles med gennemsigtig modelektrode og fyldes med klar elektrolyt.	Transparente områder kan kun opnås hvis agglomerater kan brydes helt.  Metoden kræver en klar, ufarvet elektrolyt.  Kræver transparent modelektrode.	Glas eller plast	Ja

Tabel 2.2: Kort beskrivelse af produktionsscenarier og kritiske processer.

I de følgende tre afsnit beskrives det arbejde som der er gennemført med hver af disse produktionsmetoder.

### Scenarie PEC-A

I denne proces fremstilles den transparente solcelle ved strukturering af referencecellen. Fotoelektroden perforeres til ønsket design med en laser og samles på samme måde som øvrige PEC solceller, jfr. afsnit 2.1, Laboratoriefremstilling af celler.

Den kritiske proces i dette scenarie er strukturering af elektroden med laser. Arbejdet med laserstrukturering af  $\text{TiO}_2$  elektroden har fulgt to forskellige ruter – dels bearbejdning af et enkelt eller få samtidige huller med præcisionsbearbejdning, dels fremstilling af mange samtidige huller med en fladebearbejdning. Den første rute kræver en meget hurtig proces med høj præcision, mens den anden metode kræver en laser med større energi der kan "fejle" over et større areal igennem en maske.

Til arbejdet med den førstnævnte proces blev anvendt en lille excimer laser der kan bearbejde 6 til 20 huller samtidig ved at fokusere laserstrålen igennem en maske med tilsvarende huller. Når den første serie af huller er fremstillet, flyttes laseren til en ny position og proceduren gentages. Ved de gennemførte forsøg var det ikke muligt at fjerne hele den ønskede mængde  $\text{TiO}_2$  i et enkelt "skud". I stedet benyttedes en serie af mindre skud. Forsøgsarbejdet viste klart, at såfremt der anvendes skud med for høj energi vil kanterne af hullerne i elektrodematerialet fjernes ukontrolleret og der vil meget ofte ske skader på glasset nedenunder elektroden. Ved at benytte "skud" med mindre energiindhold fjernes mindre materiale, men til gengæld opstår færre skader og den samlede proces forbliver kontrolleret.

Ved det gennemførte arbejde er det vist muligt at fremstille små arealer af struktureret  $\text{TiO}_2$  elektrode på glas ved hjælp af laser. Arbejdet viste desuden at denne metode er uegnet til egentlig produktion, da den er meget langsom. Man kan naturligvis forestille sig en parallel produktion med mange lasere arbejdende parallelt, men denne løsning er investeringsmæssig urimelig.

Det andet udviklingsspor der er blevet afprøvet anvender en simplere laserteknologi. Heri belyses den fremstillede  $\text{TiO}_2$  elektrode igennem en tynd metalfolie hvori der er fremstillet huller svarende til den ønskede geometri. Til de gennemførte forsøg er der anvendt en  $\text{CO}_2$  laser med høj effekt til at feje henover overfladen i en jævn bevægelse.

Resultatet af dette forsøg er at det er muligt at fjerne  $\text{TiO}_2$  elektroden med denne behandling, men at der samtidig opstår væsentlige skader på glasset under  $\text{TiO}_2$  belægningen. Desuden viste disse forsøg, at det ønskede mønster kun i begrænset omfang kan overføres til elektroden ved denne teknik. Forklaringen er at elektrodematerialet netop spreder lyset, og dermed også spreder laserstrålen når den rammer elektroden. Dermed opnås ingen skarp afgræsning af de områder som ønskes fjernet, men i stedet en "ulden" kant. De gennemførte forsøg viser videre, at dette problem øges med øgende energitæthed i laserstrålen.

## **Resultat af scenarie PEC-A**

- Som anført ovenfor er det vist muligt at fremstille strukturerede elektroder med små arealer med en af de anvendte laserteknologier. Desværre er metoden meget langsom, og forventes ikke at kunne opskaleres til brugbar produktion indenfor en rimelig tidshorisont.
- Der opstår ofte skader på glasset under elektroden ved laserbearbejdning af  $\text{TiO}_2$ . Selv små skader kan have en stor negativ indflydelse på den optiske kvalitet igennem elektroden da de bryder lyset irregulært. Dette punkt kan dog formentlig løses ved at raffinere styringsmetoden under produktion.

## **Scenarie PEC-B**

I dette produktionsscenarie gøres elektroden transparent ved at strukturere det substrat hvorpå PEC solcellens fotoelektrode placeres. Reelt kan dette gøres ved at lave et positivt "dybtryk" (gravering) i glassets overflade som efterfølgende fyldes med elektrodemateriale, eller alternativt at lave et negativt "højtryk" ovenpå glassets overflade. Den første løsning er ikke hensigtsmæssig da den samtidig vil fjerne det ledende lag som findes på glassets overflade. I stedet er valgt at lave et negativt højtryk.

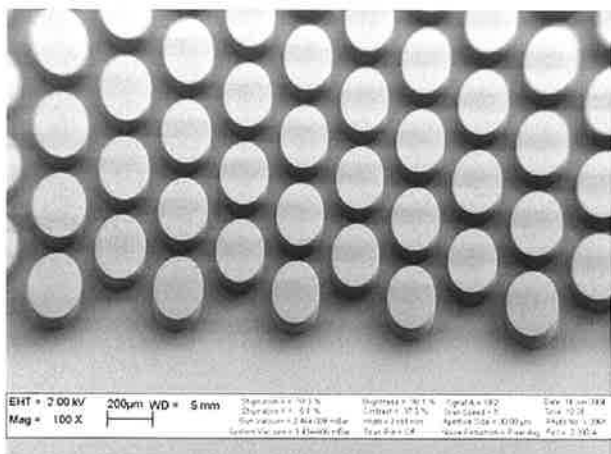
Litografiske "højtryk" kan dannes ved at påføre en UV følsom fotoresist på en plan overflade. Fotoresisten påføres i et lag svarende til den færdige tykkelse af elektroden, og belyses efterfølgende med UV lys igennem en optisk maske. De belyste områder fjernes i en kemisk fremkaldeproces og tilbage er den ønskede struktur eller "højtryk" på substratets overflade. Anvendelse af fotoresistmaterialer er almindelige i den grafiske og metallurgiske industri og der er en væsentlig industriel viden om hvordan disse systemer kan anvendes.

Til denne specifikke anvendelse er der tre forhold som adskiller sig fra den almindelige industrielle anvendelse af fotoresistmaterialer. Disse forhold er:

- *Langtidsstabilitet af materialet* – i denne anvendelse vil materialet udgøre en permanent del af cellen efter produktion, og den skal forblive optisk klar under påvirkning af elektrolyt igennem cellens levetid.
- *Optisk farvning af materialet* – i denne anvendelse udgør fotoresistmaterialet den optisk transparente del af elektroden, og det er nødvendigt med begrænset farvning af elektroden.
- *Aspect ratio* – dvs. forholdet mellem højde og bredde af de strukturer som dannes.

Som udgangspunkt for det udførte arbejde er valgt en optisk transparent fotoresist som især anvendes til at lave strukturer med høj aspect ratio, og som er kendt for sin gode kemiske stabilitet. Materialet kaldes SU-8 og er en polymerstruktur baseret på epoxy.

Der er fremstillet en række glassubstrater belagt med SU-8 fotoresist i forskellige tykkelser. De fremstillede emner er struktureret ved UV belysning og efterfølgende fremkaldt ved standard procedure. De fremstillede substrater med litografiske "højtryk" er baseret på et design udviklet af PhotoSolar kaldet PS5060. Figur 2.3 nedenfor viser et SEM billede af et sådant højtryk. Det viste mønster består af optisk gennemsigtigt SU-8 lagt ovenpå standard substrat.



Figur 2.3: SEM billede af PS5060 struktur udført i SU-8 på glas.

Efter fremstilling af de strukturerede substrater, er der to kritiske processer som begge er afgørende for effektiviteten af den strukturerede elektrode. Disse to kritiske processer er henholdsvis påføring af optisk ikke-transparent  $TiO_2$  materiale på det fremstillede substrat, samt sintring af titandioxidlaget uden at den fremstillede SU-8 struktur beskadiges.

Påføring af  $TiO_2$  elektrode imellem de fremstillede SU-8 "øer" er gennemført ved tape casting af en højviskøs suspension ovenpå den fremstillede struktur. De gennemførte forsøg viser, at det er ganske enkelt at presse en suspension ned imellem de fremstillede øer, og det er desuden vist at dette kan gennemføres automatisk. Når den påførte suspension efterfølgende tørrer op opstår der de sædvanlige svind-revner i strukturen, dette er særligt udtalt når fyldningsgraden af den fremstillede suspension er lav. Problemet kan løses blot ved at påføre endnu et lag elektrode, som fylder revnerne i det første lag. Ved anden påføring kan der med fordel anvendes en suspension

med lavere fyldningsgrad end ved første påføring. Processen kan eventuelt gentages med almindelig tørring imellem.

Sintring af  $\text{TiO}_2$  elektroden gennemføres almindeligvis ved  $450\text{ }^\circ\text{C}$  hvilket er for højt for den påførte SU-8 struktur. Denne tåler maksimalt  $320\text{ }^\circ\text{C}$  og kun i kortere tid. Det er dermed nødvendigt at finde en løsning for denne udfordring, f.eks. ved at presse partiklerne sammen i stedet, eller ved at anvende kemisk sintring med titan-isopropoxid. Begge metoder kan eventuelt kombineres med termisk sintring ved lavere temperatur. Teknikker til fremstilling af pressede  $\text{TiO}_2$  fotoelektroder er udviklet og patenteret af ÅSC ved Uppsala universitet (jfr. følgende scenarie, PEC-C), mens teknikker til fremstilling af kemisk sintrede elektroder hævdes anvendt af STI Pty i Australien til fremstilling af PEC moduler. Der er ikke gennemført eget udviklingsarbejde med nye sintringsteknikker i dette arbejde. Hertil er omfanget af det forventede arbejde for betydeligt.

### Resultater med scenarie PEC-B

- Der er fremstillet tilfredsstillende strukturerede substrater med SU-8 fotoresist på glas og det er vist at fotoelektroden efterfølgende kan deponeres imellem de fremstillede "øer".
- Det er vist at deponering af fotoelektrode kan gennemføres automatisk.
- Stabiliteten af SU-8 er indledende vurderet tilstrækkelig til at kunne indgå som blivende komponent i cellen – egentlig udredning vedrørende stabiliteten overfor elektrolyt er ikke gennemført.
- Der vurderes at kunne findes teknologiske løsninger på sintring af  $\text{TiO}_2$  laget ved  $320\text{ }^\circ\text{C}$  eller lavere. Vurderingen er baseret på arbejde med pressede elektroder og kemisk sintring som er gennemført af kendte institutioner og virksomheder.

Den samlede vurdering af denne metode er at strukturerede elektroder kan gennemføres ved denne metode, og alle de benyttede processer kan opskaleres til industriel fremstilling.

### Scenarie PEC-C

I dette scenarie tages udgangspunkt i en PEC solcelle med homogen foto- og modelektrode, dvs. fuldstændig identisk med referencecellen.

Mønstringen gennemføres ved at presse et negativt-form emne (f.eks. stempel eller maske) ned i den porøse fotoelektrode hvorved materiales sammenpresses i bestemte områder. Fotoelektroden vil efterfølgende fremstå med lysblokerende områder hvor elektroden ikke er presset, og næsten transparente områder hvor elektroden er sammenpresset.

Den optiske kvalitet af denne strukturingsmetode vil være afhængig af det valgte elektrode-materiale. Elektroder af  $\text{TiO}_2$  nanopartikler kan gøres helt transparente hvis partikelstørrelse og agglomeratstørrelsen er væsentligt mindre end lysets bølgelængde. For de pulvere som anvendes i nærværende projekt er dette opfyldt for enkeltpartikler, mens det ikke er opfyldt for agglomerater. Særligt indeholder pulveret Degussa P25 en stor andel af agglomerater der er større end lysets bølgelængde.

For at opnå en vinkelsektiv celle, har tidligere arbejde vist, forholdet mellem bredde og højde af belægningen skal være cirka en. Presseteknikken har en begrænsning i forhold til hvor fine strukturer der kan præges i porøse materialer. Erfaringerne fra prototypefremstillingen (jfr. afsnit 2.4, Prototyper) viser, at strukturer finere end  $200\text{ }\mu\text{m}$  er svære at håndtere. Med

højde/breddeforhold på 1 betyder det, at solcellens elektrode skal være 200 µm tyk, hvilket ikke er forligneligt med en velfungerende solcelle.

Ved presning af elektroderne vil disse lysabsorberende agglomerater helt eller delvist nedbrydes, og derved bliver elektroden transparent i de pressede områder. Som det er vist i afsnittet Egenskaber, er dette kun delvist opfyldt for Degussa P25 elektroder, og det er oplagt at dette produktionsscenarie kun kan gennemføres med et udgangspulver, hvor agglomeraterne kan nedbrydes ved den påførte presning.

Selve presningen er industrielt velkendt og kan foregå ved stempel- eller valseoperation. Enkeltakset presning med stempel er det enkleste og er den metode der er anvendt til prototyper i dette projektarbejde. Både enkeltakset stempelpresning og valsepresning er metoder der let kan opskaleres, og hvor der findes betydelige industrielle erfaringer, bl.a. også fra den keramiske industri.

En væsentlig udfordring ved presning i porøse materialer er at opnå tilstrækkeligt formslip, og dermed opnå et godt aftryk af stemplet i den porøse elektrode. Der er to forhold som modarbejder dette. Dels er styrken af den porøse elektrode ganske lille, og der rives let partikler ud af den porøse struktur, og dels er det uønskeligt at bruge slipmidler ved presningen af hensyn til forurening af elektroden. Slipmidler er normale ved presseoperationer, og de er normalt blot oliebaserede smøremidler som får partiklerne til at hænge mindre fast i formværktøjet.

I dette projekt er der arbejdet med enkeltakset presning af elektroder baseret på Degussa P25 kommercielt TiO<sub>2</sub> pulver. ÅSC/KTH har tidligere udviklet og patenteret et system til fremstilling af pressede TiO<sub>2</sub> elektroder dog uden strukturering. I dette projektarbejde har projektgruppen brugt samme fremgangsmåde til at opnå strukturerede, pressede elektroder.

## Resultater med scenarie PEC-C

- Det er vist at presseteknik er umiddelbart anvendeligt til produktion af strukturerede TiO<sub>2</sub> elektroder.
- Der kan umiddelbart overføres teknologi fra udvikling af pressede ustrukturerede elektroder foretaget af ÅSC/KTH. Dog vil elektroderne kun blive optisk helt transparente hvis der anvendes et pulver med færre og svagere agglomerater end Degussa P25.
- Tilfredsstillende formslip kan udgøre en potentiel barriere for anvendelse af presseteknik i stor skala.

## 2.4 Prototyper

Sideløbende med arbejdet omkring screening og udvikling af produktionsscenarier, er der fremstillet prototyper af strukturerede fotoelektroder til PEC celler i laboratoriet. Strukturering af elektroderne er gennemført ved hjælp af henholdsvis laser og presseteknik. PhotoSolar har desuden lavet indledende forsøg med strukturering af elektrodesubstratet, men da disse aktiviteter blev indstillet pga. omstrukturering i projektgruppens sammensætning, er resultatet ikke beskrevet i nærværende rapport.

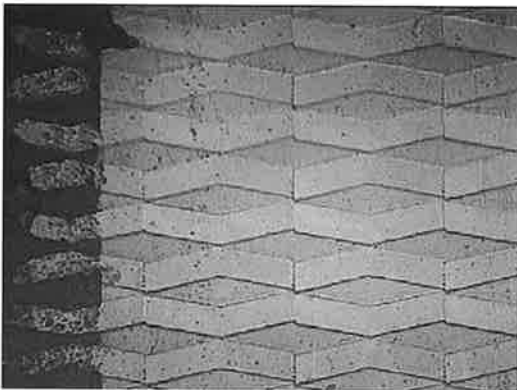
Prototyperne er fremstillet for dels at vurdere produktionsmetodernes anvendelighed i laboratorie-skalafremstilling, dels for at kunne karakterisere de strukturerede cellers elektriske egenskaber som solcelle, jfr. kapitel 3: Egenskaber.



## Strukturering af elektroder med laser

For at opnå en meget fin struktur er der arbejdet med at strukturere sintrede fotoelektroder ved hjælp af laser. Arbejdet var fokuseret mod bearbejdning af referenceelektroder fremstillet af industrielt Degussa pulver opslemmet i et passende solvent. Udfordringerne ved industriel fremstilling af denne rute beskrives indgående i afsnit 2.3, Udvikling af produktionsscenarier for transparente solceller, scenarie PEC-A, hvorfor dette afsnit alene beskriver resultater fra laboratoriefremstillede celler kort.

Den afprøvede struktur er valgt på basis af modeller for hvorledes geometri og kritiske størrelser influerer på lysfiltrering og vinkelselektivitet. Den valgte struktur er afbildet i nedenstående figur 2.4. De rudeformede arealer af mønstret i figur 2.4, er områder, hvor elektrodematerialet er fjernet. Elektroderne blev samlet til hele celler og cellerne efterfølgende karakteriseret. Laserbearbejdning fjerner sandsynligvis også en del af den ledende tinoxidbelægning på substratet, der leder elektronerne hen til de påtrykte elektriske ledere, hvilket giver en højere seriel modstand end tilsvarende, "normale" celler, hvilket samlet giver en lavere ydelse, jfr. kapitlet Egenskaber.



Figur 2.4. Eksempel på billede af struktureret fotoelektrode fremstillet med laser.

## Strukturering af elektroder med pressteknik

Den anden teknik til strukturering af elektroder der er arbejdet videre med i projektet er prægning ved hjælp af pressteknik, da denne har vist sig enkel at arbejde med i mindre serier. Teknikken udmærker sig ved at være fleksibel og billig at anvende. Pressefremstilling gør det muligt at fremstille emner i parallel, dvs. flere emner ad gangen modsat f.eks. laserbearbejdning der oftest foregår serielt. Desværre er reproducerbarheden af pressteknikken lav i laboratorieskala, hvilket har været tydeligt i projektet, særligt ved arbejdet med de fineste strukturer. En videreudvikling af pressteknikken kunne i industriel skala være valseteknik, hvor trykket overføres til emnerne med én bevægelse i stedet for flere som i den nuværende pressteknik. En anden udfordring har været arbejdet med at gøre struktureringen tilstrækkelig fin. De mest finmaskede strukturer der er lavet i projektet er tryk med en periode på 10  $\mu\text{m}$ .

Pressteknikken har i projektet været anvendt på alle typer referenceelektroder, dvs. elektroder fremstillet fra henholdsvis kommercielle suspensioner, suspensioner fremstillet af det kommercielle pulver Degussa P25 samt fra suspensioner fremstillet ved hydrolyse af titan-isopropoxid.

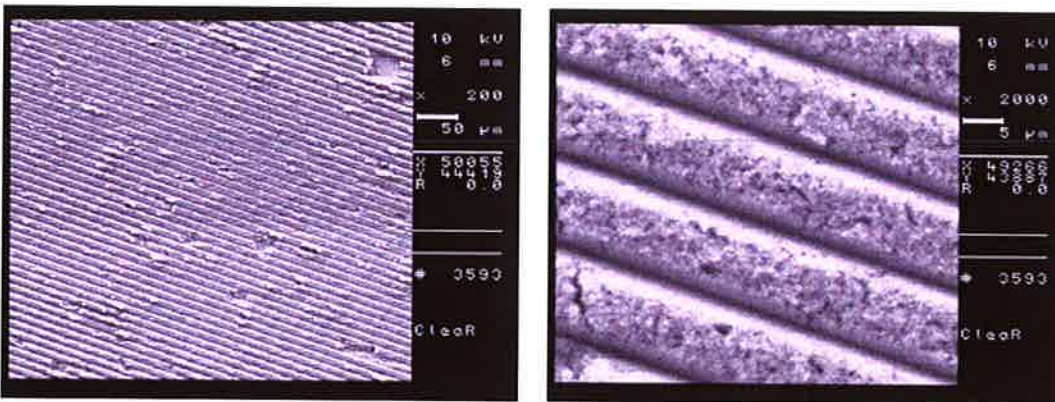
Der er anvendt to forskellige variationer af pressteknikken i projektet; en hvor struktureringen af elektroden præges med et stempel og efterfølgende sintres og den anden hvor der anvendes et

net og en presse til samtidig strukturering og fæstning af elektroden til substratet uden efterfølgende sintring.

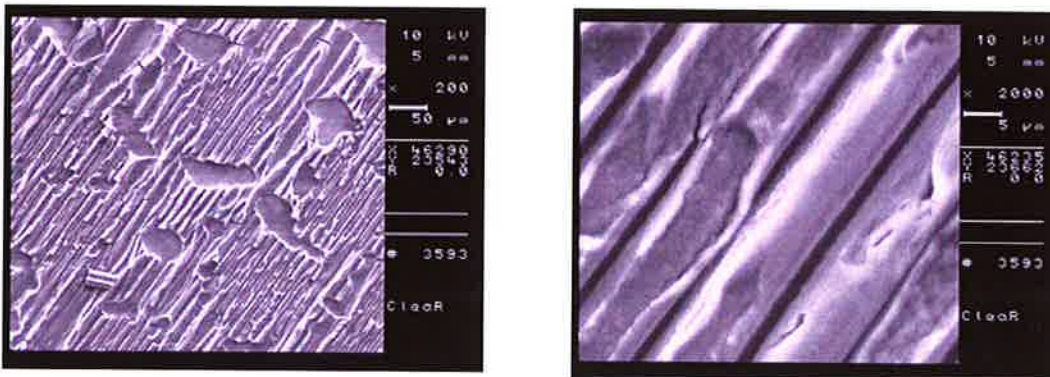
Figur 2.5 og figur 2.6 viser fotoelektroder, hvor struktureringen er foretaget ved presning med et fotolitografisk mønstret silicium stempel af elektroder af henholdsvis en kommerciel- og en egenudviklet suspension. Som det ses, er der valgt et rillet mønster med en afstand mellem rillerne på 10  $\mu\text{m}$ .

Der opnås bedre afformning med den kommercielle suspension som indeholder en del glycol. Glycol er et godt slipmiddel, som hindrer at suspensionen hænger fast på stemplet.

Det ses af figurerne, at det er muligt at fremstille tætte mønstre med denne teknik, selv om der skal arbejdes videre med teknikken før der opnås en perfekt afformning.

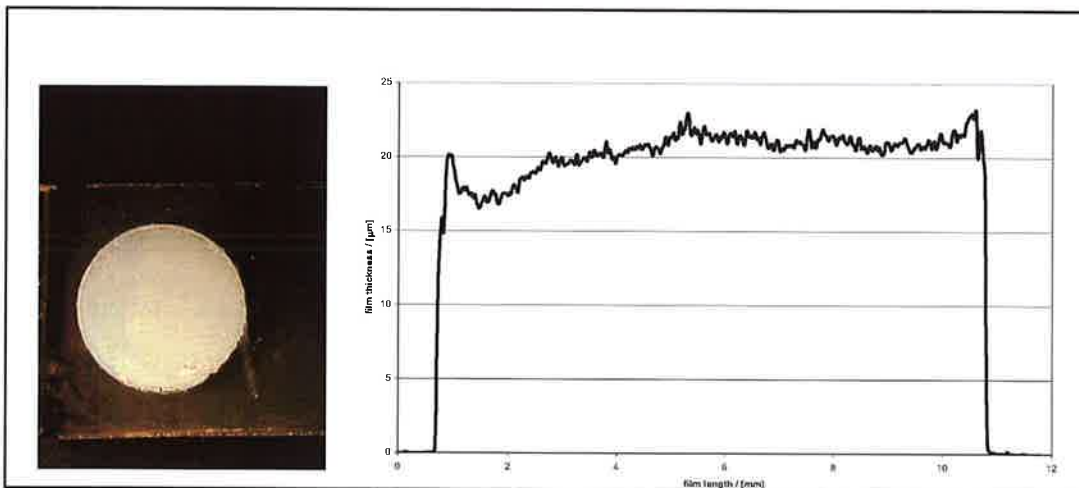


Figur 2.5. Billeder fra SEM mikroskop som viser en mønstret fotoelektrode lavet ud fra en kommerciel suspension.

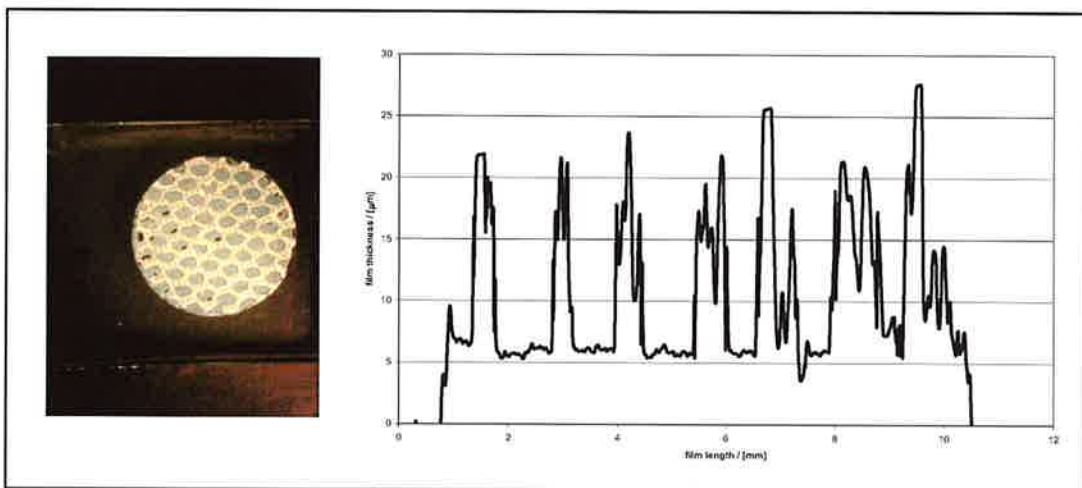


Figur 2.6. Billeder fra SEM mikroskop som viser en mønstret fotoelektrode lavet med egenudviklet suspension.

Strukturering med net eller maske er alene foretaget på elektroder fremstillet af en suspension af kommercielt  $\text{TiO}_2$  pulver (Degussa P25), der fikseres i den porøse struktur ved hjælp af en særligt udviklet presseteknik. For at opnå en strukturering af elektroden, lægges en maske eller net mellem to plane presseplader af stål og elektroden. På den vis overføres maskens mønster til elektroden. For at undgå adhæsion mellem pressepladen og filmen lægges en folie, f.eks. stanniol, ovenpå filmen. Trykket tilføres ved hjælp af en hydraulisk presse. Typisk tryk til fremstilling af  $\text{TiO}_2$  er 500 – 1000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .



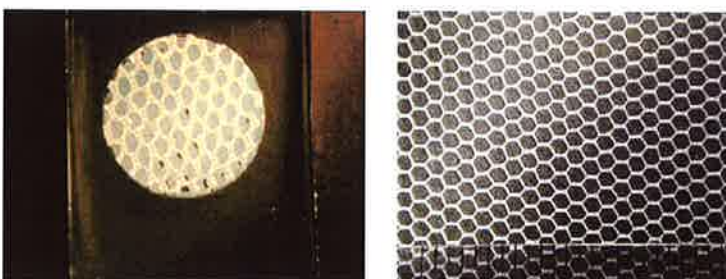
Figur 2.7. Venstre: Referencecellens  $\text{TiO}_2$ -elektrode, højre: Profil af referenceelektroden



Figur 2.8. Venstre: en struktureret  $\text{TiO}_2$ -elektrode, højre: Profil af den strukturerede elektrode

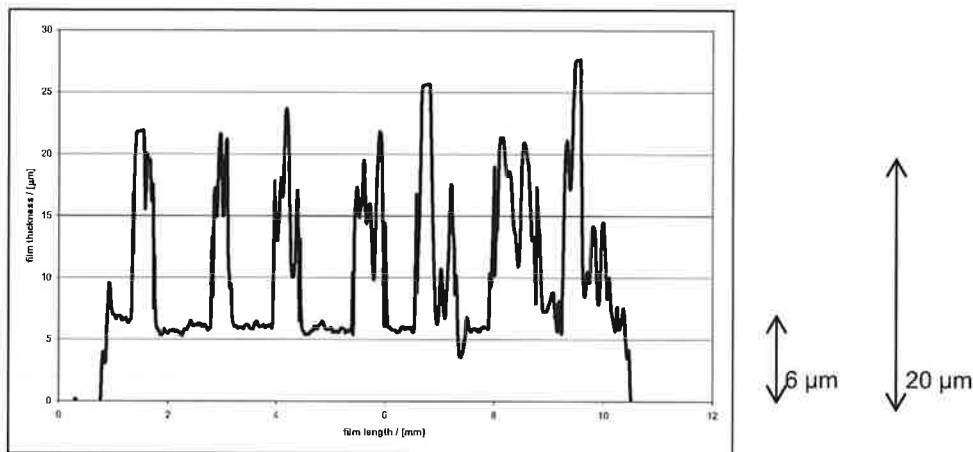
Figur 2.7 og figur 2.8 viser et billede samt profilen af henholdsvis en reference fotoelektrode og en struktureret fotoelektrode.

Mere end ti forskellige strukturerede folier er studeret ved at bruge adskillige tekstiler og metalnet. Figur 2.9 viser en elektrode struktureret med et tekstil samt den anvendte tekstilmåske. En opløsning i bredden på  $450 \mu\text{m}$  størrelse ' $\text{TiO}_2$  pixels' kan fremstilles.



Figur 2.9. En struktureret  $\text{TiO}_2$  film (venstre) fremstillet med en tekstilmåske (højre). Den fine struktur i tekstilet er overført til titandioxid elektroden.

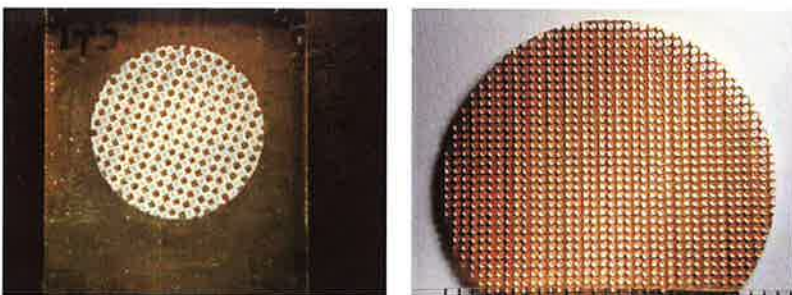
Optisk er struktureringen ikke optimal eftersom al  $\text{TiO}_2$ - materialet ikke kunne fjernes mellem pixels og der derfor ikke opnås de ønskede transparente områder, hvilket ses af figur 2.9. Dette er desuden eftervist i nedenstående overflade-profilmåling:



Figur 2.10. Profil af filmtykkelse ved brug af tekstilmaske som giver en  $450 \mu\text{m}$  opløsning.

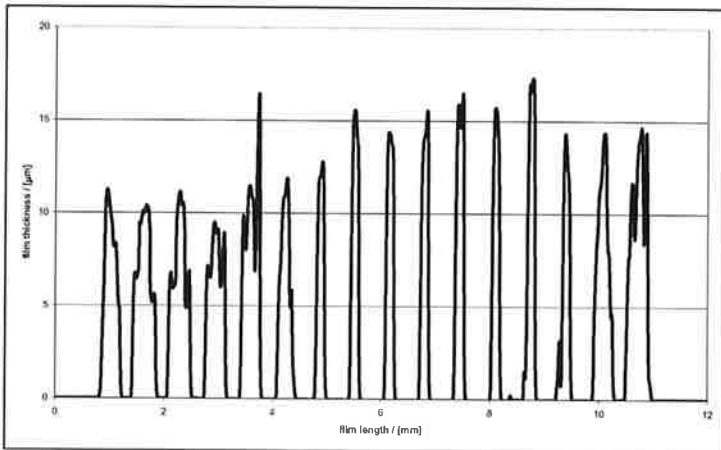
Det almindelige mønster af  $\text{TiO}_2$  filmen ses i overflade-profilmålingen med en højde af hver pixel  $> 20 \mu\text{m}$  svarende til referenceelektrodens tykkelse. De uønskede  $\text{TiO}_2$  lag mellem pixels viser en højde på omkring  $6 \mu\text{m}$ .

De optiske egenskaber og opløsninger er forbedret ved at designe mønstre i metalliske folier, som tilskæres med laser. Der er undersøgt forskellige opløsninger. En breddeopløsning af de strukturerede pixels på  $200 \mu\text{m}$  var mulig at fremstille samtidig med at opretholde tilstrækkelig god mekanisk kontrol med  $\text{TiO}_2$  filmene til at kunne fremstille solceller med reproducerbar effektivitet. Ved projektets afslutning var det også muligt at fremstille solceller med en opløsning i bredden lavere end  $150 \mu\text{m}$ . At fremstille disse solceller med reproducerbare resultater viste sig imidlertid at være vanskeligt. Det opfattes som muligt at opnå resultater med videre optimering.



Figur 2.11. En struktureret  $\text{TiO}_2$  film med en opløsning  $< 200 \mu\text{m}$  (venstre) og den metalmaske der bruges til at overføre strukturen (højre).

Den forbedrede optiske kvalitet af disse strukturerede elektroder ses i figur 2.11 og verificeres desuden af overflade-profilmålingen, se figur 2.12:



Figur 2.12. Profil af filmtykkelse af elektrode fremstillet med et metalnet, der giver en opløsning < 200 µm

Højden af hver pixel varierer mellem 10 og 5 µm, men mest væsentligt er, at der ikke findes nogen TiO<sub>2</sub> film mellem pixels.

Mikrostruktureringen af TiO<sub>2</sub> filmene blev lavet ved at designe en perforeret metalfolie. Det er muligt at fremstille sådanne folier med en opløsning ned til mikrometerstørrelse. Om sådanne strukturer kan overføres reproducerbart til nanostørrelse TiO<sub>2</sub> elektroder, er et åbent spørgsmål, men der findes så vidt vides ingen fundamentale forhindringer.

Sammenfattende har strukturering af fotoelektroder givet anledning til tre forskellige typer elektroder, jfr. tabel 2.3, hvor særligt de elektriske egenskaber adskiller dem, jfr. kapitlet Egenskaber.

	Mønster	Skala (µm)	Fremstilling	Kommentar
Type 1	Riller	10	Prægning	Tykkelsesvariation
Type 2	Rombeformede huller	100	Laser	gennemgående huller
Type 3	cirkulære huller	450	Prægning	Tykkelsesvariation

Tabel 2.3. Oversigt over forskellige elektroder fremstillet på laboratorieskala.

## 2.4 Konklusion

Der er i projektet arbejdet med at identificere- og afprøve forskellige metoder til fremstilling af transparente celler ved hjælp af en passende strukturering. Konkret er der sideløbende arbejdet med hvorledes en industriel produktion af transparente solceller kunne gennemføres og fremstilling af prototyper i laboratoriet.

Referencecellen er blevet løbende optimeret i projektperioden. Ved projektets afslutning består cellen af en fotoelektrode med to lag: et transparent og et diffuserende, samt en homogen transparent modelektrode. Elektroderne fremstilles i vid udstrækning af industrielle materialer, hvilket har løftet ydelsen af cellen markant. Arbejdet med at styrke referencecellen ved hjælp af tætte barrierelag har vist, at det er muligt at fremstille den tætte barriere, men at forbedringen for indværende ikke står mål med de ressourcer det kræver at fremstille barrieren.

Der er arbejdet med to teknikker til strukturering af prototyper på laboratorieniveau; laserstrukture-ring og prægning ved hjælp af presseteknik. Ved at bruge presseteknik til at fremstille strukturerede TiO<sub>2</sub> elektroder, er det muligt at opnå solceller af god optisk kvalitet med en opløsning af de fotoaktive pixels ned til 200 µm. Benyttes der derimod en maske med en opløsning på 150 µm, giver dette ikke reproducerbare resultater, hvilket vil sige at der ved den udviklede presseteknik synes at være en nedre grænse for strukturens finhed der ligger mellem 150 µm og 200 µm.

For at adressere hvorledes laboratorieproduktionen af transparente solceller kan overføres til industriel fremstilling, er der foretaget en screening af mulige teknikker, som har ført til at der er arbejdet videre med tre konkrete produktionsscenerier. Det første scenarie beskriver en industriel fremstilling af celler struktureret ved hjælp af laserperforering på samme vis som det er gjort i mindre skala i en af de valgte laboratoriefremstillinger. Dette scenarie vurderes ikke egnet til industriel produktion da laserteknikken er svær at styre tilstrækkeligt og er svær at opskalere.

I det andet scenarie fremstilles de transparente områder ved at lægge et gennemsigtigt materiale ud i det mønster hvor man ønsker en lysgennemskinnelighed, og titandioxidsuspensionen fordeles mellem de transparente områder. Titandioxidlaget bearbejdes således ikke efter påføringen. Dette scenarie vurderes muligt for industriel fremstilling, da processerne er enkle og alle kan opskaleres.

I det sidste scenarie opnås strukturering af fotoelektroden ved en presseteknik, hvor det udnyttes at lysblokerende områder kan fremstå transparente ved at knuse agglomerater i elektrodestrukturen tilstrækkeligt til at de ikke længere bryder lyset mere end øjets opløsnings-evne. Presseteknikken er demonstreret til prototypefremstilling og vurderes mulig til opskalering til industriel produktion.

### 3 Egenskaber

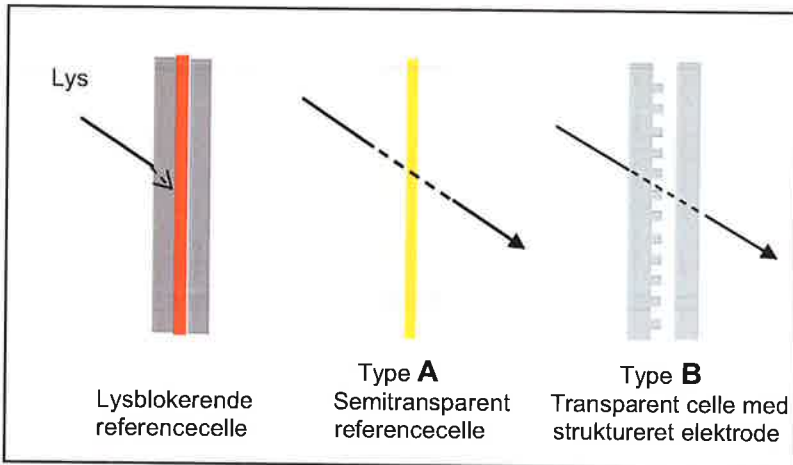
Den væsentligste indsats i dette kapitel er, at forstå hvorledes strukturering af solcellens elektroder påvirker solcellens egenskaber. Der er arbejdet videre med karakteriseringsteknikker udviklet i tidligere arbejde, til studier af komplette elektrokemiske solcellesystemer, som PEC cellen. I dette projekt arbejdes der med følgende metoder til karakterisering af hele celler samt enkeltkomponenter:

- $U_i$  test, som er en generel spænding-strøm karakteristisk af hele celler
- "Måling af strømtæthed som funktion af x,y position" til rummelig karakterisering af hele celler
- "Massespektroskopi (LC-UV-MS)" til karakterisering af farvestoffets nedbrydning
- "Intensitetsmoduleret fotospændingspektroskopi", som anvendes til vurdering af foto-genererede elektroners levetid – samt transporttid i fotoelektroden
- "Dynamisk impedans model" til vurdering af elektrolytten

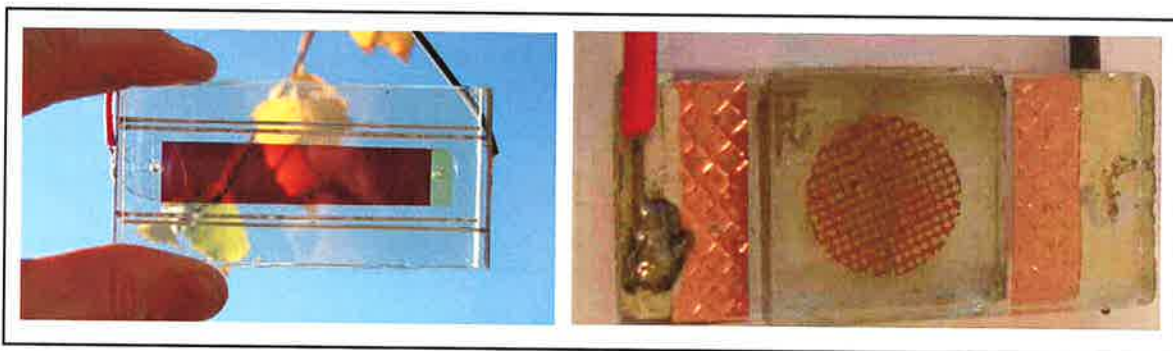
Elektrokemiske solceller er et eksempel på et system hvor den samlede funktion ikke er summen af de enkelte komponenter. Nanopartikler af  $TiO_2$  er isoleret set dårlige elektronledere. Farvestoffet  $RuL_2(NCS)_2$  er i opløsning ustabil ved belysning. Når disse komponenter samles i PEC cellen bliver den nanostrukturerede  $TiO_2$  film imidlertid en elektronacceptor og leder, og farvestoffet er stabilt over mange års belysning. For at forstå PEC cellen og den komplekse interaktion mellem dens komponenter, har projektgruppen valgt at studere den samlede solcelle i højere grad end de enkelte komponenter. For en detaljeret beskrivelse af PEC cellen samt dens fremstilling, se afsnittet Produktion.

For at opnå et billede af cellernes egenskaber som funktion af tid, er der arbejdet med at karakterisere et bredt spektrum af celler, dvs. celler lige efter fremstilling, celler der har været eksponeret til lys samt celler der har været lagret i mørke. Effekten af struktureringen på cellens egenskaber er undersøgt ved at sammenligne celler med strukturerede fotoelektroder med reference-fotoelektroder. Ved hver sammenligning er der testet så identiske celler som muligt – strukturering undtaget.

Der er i projektet arbejdet med transparente solceller på to niveauer. Den primære type transparente solcelle er den, hvor transparensen opnås på baggrund af en strukturering af den lysblokerende elektrode og netop den celle, som projektet mål rettes mod og følgelig den eneste type af celle, der arbejdes med i kapitlet Arkitektur og afsnittet. Den anden, såkaldte semitransparente, solcelle er en celle der uden strukturering fremstår semitransparent alene på grund af partikelstørrelsen i de suspensioner der anvendes. Figur 3.1 viser en illustration af de to typer transparens projektet arbejder med, markeret med A og B – samt den lysblokerende referencecelle. Figur 3.2 viser et billede af henholdsvis en semitransparent – og en transparent, struktureret celle.



Figur 3.1. Illustration af de forskellige typer transparens der arbejdes med i projektet.



a)

b)

Figur 3.2. Billeder af celler, hhv. en referencecelle og en struktureret celle.  
 a) semitransparent referencecelle fra Tekn. Inst, type A  
 b) celle med struktureret elektrode fra ÅSC/KTH, type B

I arbejdet med at få forbedret reproducerbarhed, en højere effektivitet og særligt en forbedret stabilitet af solcellen, er der opnået en semitransparent referencecelle. Cellen er lavet på basis af kommercielt tilgængelige materialer; dels en  $\text{TiO}_2$ -suspension til fotoelektroden og dels en platinsuspension til modelektroden, der pga. partikelstørrelse giver transparente elektrodelag, for detaljer, se kapitlet Produktion. Disse celler udviser god stabilitet over tid, samt en høj effektivitet. Den semitransparente referencecelle har en gennemsnitlig effektivitet på 3,1 % -3,5 % ved fuld solintensitet på  $1000 \text{ W/m}^2$  og 4,5 % ved  $400 \text{ W/m}^2$ .

	<i>Tekn. Inst., version 1</i>	<i>Tekn. Inst., version 2</i>	<i>ÅSC/KTH</i>
Optiske egenskaber	Fremstår lysblokkerende	Fremstår semitransparent <sup>1</sup>	Fremstår lysblokkerende
Metode til at opnå transparens	B	A	B
Elektriske egenskaber	Effektivitet 2.2 – 2.3 % v. $1000 \text{ W/m}^2$	Effektivitet 3.1-3,5 % v. $1000 \text{ W/m}^2$	Effektivitet 2,8-3.4 % v. $1000 \text{ W/m}^2$

Tabel 3.1. Oversigt over væsentligste egenskaber for referencecelle for hhv. Tekn. Inst. og ÅSC/KTH.



Der er så vidt muligt arbejdet med serier af ens celler, dvs. minimum tre ens celler, for at undgå at basere resultaterne på enkeltbestemmelser og således risikere resultater med stor spredning. Nedenstående tabel viser en oversigt over de strukturerede – og ustrukturerede celler der er fremstillet i projektets løbetid. Sideløbende er der arbejdet med udvikling af en semitransparent referencecelle.

	ASC/KTH	Tekn. Inst.
Ikke-strukturerede celler	2 serier a' hhv. 1 og 7 celler	En serie a'14 celler
Strukturerede celler	2 serier a' hhv. 5 og 6 celler	En serie a'14 celler
Semi-transparente celler	-	6 serier a' 6 celler

Tabel 3.2. Oversigt over celler fremstillet i projektperioden.

### 3.1 Karakteriseringsmetoder

#### Ui test af hele celler

Et væsentligt værktøj til at karakterisere og forstå cellerne er spænding/strøm-karakteristik. For at sikre gode og ensartede målinger, har Tekn. Inst. og Risø arbejdet videre med at opbygge målestande på begge institutioners laboratorier så der nu måles ens og homogene spænding/strøm ( $U_i$ ) karakteristikker for PEC solceller. Der er arbejdet med at karakterisere spektralindholdet af sol-simulatoren og variationen af solintensiteten over målearealet samt at sammenligne med standard sol-betingelser. Af den generelle  $U_i$  test kan aflæses værdier der fortæller om solcellens tilstand, som kan bruges til sammenligning med andre celler. De væsentligste værdier er:

- tomgangsspænding,  $U_{oc}$ , som er den spænding der er over cellen når strømmen er nul
- kortslutningsstrøm,  $I_{sc}$ , er strømmen hvor cellen er kortsluttet og spændingen er nul
- cellens maksimale effektivitet
- fill factor, FF, der beskriver hvor tæt cellen er på idealkurven for solceller

Ud fra  $U_i$ -kurvens form, er det muligt at vurdere cellens serielle – og parallelle modstande.

$U_i$  test af celler kan foretages både under belysning af cellerne og i mørke. Ved måling af cellen i mørke tvinges strøm gennem cellen. Ved sammenligning mellem cellens karakteristik i mørke og i lys, er det muligt at vurdere cellens seriemodstand, dvs. modstand fra det ledende lag på glasset, fra elektrolytten og i nogen grad fra modelektroden.

Det er værd at bemærke, at den effektivitet der måles på en given celle kan afhænge af lysintensiteten under  $U_i$  testen. Dette gælder især for celler med strukturerede elektroder og skyldes sandsynligvis øget transportmodstand gennem fotoelektroden samt flere muligheder for uønsket rekombination af elektroner med tab af strømstyrke til følge. Effekten ses illustreret i nedenstående tabel 3.3, som viser resultater fra målinger på én struktureret celle under forskellige lysforhold.

Intensitet ( $W/m^2$ )	Kortslutningsstrøm $I_{sc}$ ( $mA/cm^2$ )	Tomgangsspænding $V_{oc}$ (V)	Fill factor	Effektivitet (%)
100	0.77	0.73	0.67	3.8
200	1.54	0.76	0.633	3.7
500	3.67	0.79	0.55	3.2
1000	6.77	0.77	0.52	2.7

Tabel 3.3. Målt effektivitet for celle med strukturerede elektroder under forskellige lysintensiteter.

## Måling af strømtæthed som funktion af x,y-position

Der er i PSO projektet 3. Generations solceller, PSO F&U nr. 3301, opbygget en karakteriserings-facilitet, der giver mulighed for at måle strømtætheden lokalt over hele solcellen og som dermed kan give værdifuld information omkring blandt andet cellens homogenitet. Det opbyggede karakteriseringsudstyr kan analysere variationer i celleopbygning i cirkulære enkeltpunkter med diameter på 100  $\mu\text{m}$ . Herved opnås information om disses indflydelse på cellen, bl.a. en struktureret fotoelektrodes indflydelse på strømforholdene i cellen. Dokumentation for svaghed i design, der viser sig ladbegrænsede i den rummelige fotostrømskarakteristik, er et eksempel på det opbyggede værktøjs styrke. Følgende begrænsninger kan ses som svag strømtæthed:

- dårlig ledning gennem fotoelektroden
- utilstrækkelig farvestofindfarvning
- utilstrækkelig modelektrode
- utilstrækkelig regenerering af farvestoffet

## Massespektrosopi (LC-UV-MS)

I det tidligere projekt "F/U af 2. generations PEC solceller, PSO projektnr. 3629", er der udviklet en metode til kvalitativ- og kvantitativ analyse af nedbrydning af cellens farvestof. Metoden kan anvendes til at vurdere den kemiske stabilitet af en komponent i den samlede celle.

## Intensitetsmoduleret fotospændingspektroskopi (IMVS)

Denne metode anvendes i projektet til at karakterisere fotoelektrodens egenskaber med hensyn til de fotogenerede elektroners levetid, samt transporttid i fotoelektroden for henholdsvis strukturerede – og ikke-strukturerede elektroder.

For at sikre en vellykket elektrontransport, skal transporttiden gennem elektroden være mindre end levetiden af elektronen, ellers går elektronen tabt. Denne uønskede rekombination opstår når elektronen løber "baglæns" og derfor ikke transporteres gennem fotoelektroden. Tab af elektroner giver dels en lavere strøm ud af cellen, men også en reduceret holdbarhed af cellen, da den frie elektron er en reaktiv specie, der potentielt kan indgå i utilsigtede reaktioner i cellen.

## Impedans spektroskopi

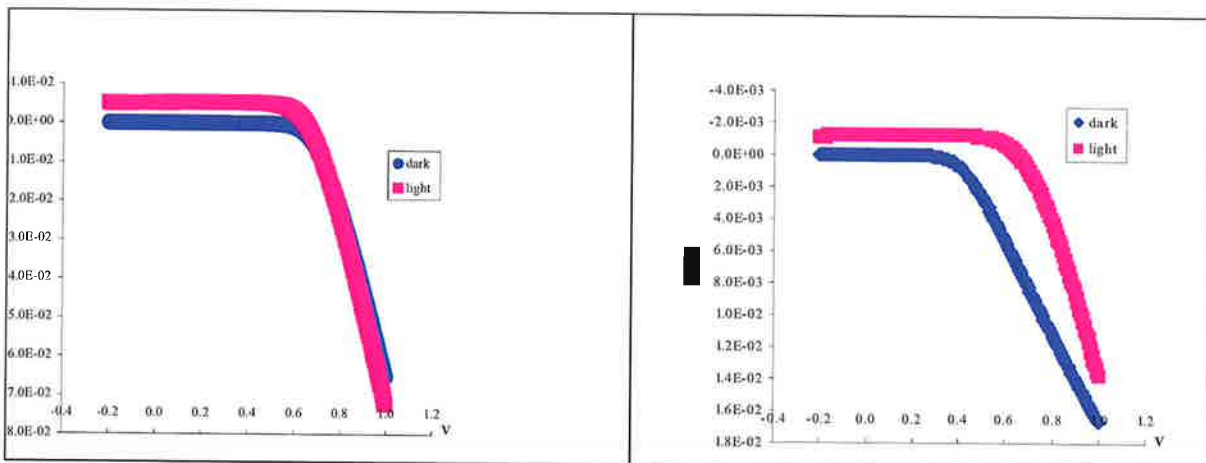
Metoden anvendes sammen med ledningsevne målinger til at vurdere hvilken indflydelse tilsætning af stoffet tert-butylpyridin til elektrolytten har på cellens stabilitet samt dynamik.

## 3.2 Resultater

### 3.2.1 Karakterisering af laboratoriefremstillede celler

Et større antal strukturerede solceller fremstillet ved Tekn. Inst. er blevet Ui-karakteriseret ved både Risø, Tekn. Inst. og ÅSC/KTH. Cellerne er karakteriseret både under lys og i mørke. Cellerne er struktureret ved at fjerne elektrodematerialet ved hjælp af laser. Denne form for strukturering fjerner sandsynligvis en del af den ledende belægning på glasset samtidig med elektrodelaget, jfr. Produktion. Testene viser, at Ui karakteristikkene af celler med strukturerede elektroder afviger markant fra ellers sammenlignelige referenceceller. Der er en tydelig forskel på

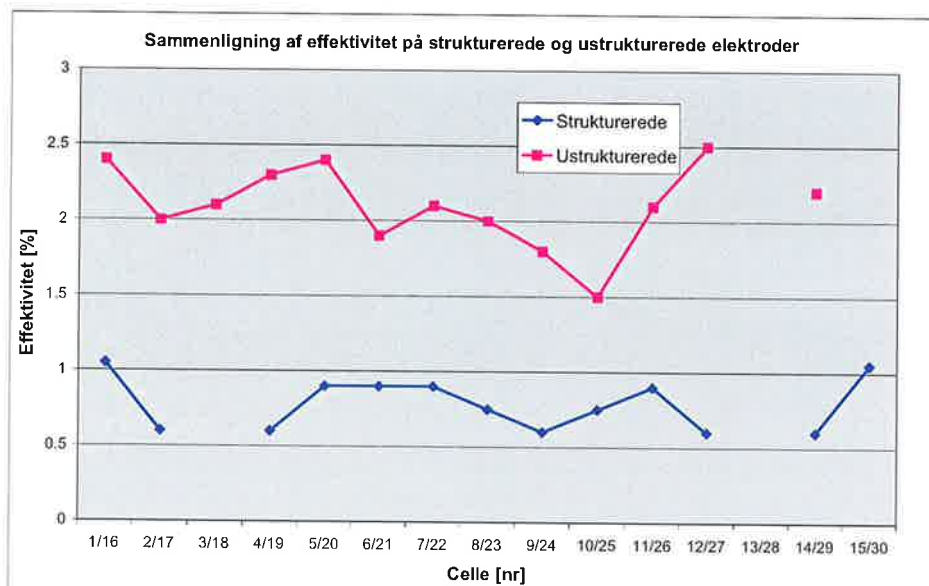
hældningen af  $U_i$  kurven ved høje spændinger mellem belyste celler og celler i mørke, henholdsvis rød og blå kurve i figur 3.3.



Figur 3.3.  $U_i$  karakteristisk af referencecelle (venstre) og den strukturerede celle (højre) under standardbelysning.

For referencecellen ses den ventede parallelforskydning af kurven under belysning mens den strukturerede celle viser en anden opførsel. Forskellen i hældning af "mørkekurven" kan tolkes som forskelle i seriemodstand. For referencecellen er der ingen forskel mens der er stor forskel for den strukturerede. Det betyder at nogle af de begrænsninger der er i den strukturerede celle forsvinder når den belyses. Dette kunne tyde på at fotogenererede ladningsbærere er nødvendige for at overvinde kontaktmodstande som er introduceret i prægningsprocessen.

Nedenstående figur 3.4 afbilder en sammenligning af ydelsen af henholdsvis strukturerede – og ustrukturerede referenceceller umiddelbart efter fremstilling og viser at effektiviteten af strukturering af fotoelektroden betyder at cellens effektivitet gennemsnitligt er 1/3 af den tilsvarende referencecelle. For de strukturerede celler er der taget hensyn til det mindre aktive areal.



Figur 3.4. Sammenligning af effektiviteten af henholdsvis strukturerede - og ustrukturerede celler fremstillet på Tekn. Inst.

Da der har været problemer med at opretholde en tilstrækkelig forsegling af celler fremstillet ved Tekn. Inst., er der set en markant nedgang af effektivitet for ovennævnte serier af strukturerede - og ikke-strukturerede celler. Nedenstående tabel viser effektiviteten ved fremstillingstidspunktet og 10 dage efter.

	Effektivitet ved fremstilling (%)	Effektivitet efter ca. 10 dage (%)
Ingen strukturering af celler	0.6 -0.9	0.1 – 0.3
Ikke-strukturerede celler	1.8 -2.2	0.6 – 0.67

Tabel 3.4. Effektivitet af celler som funktion af tid

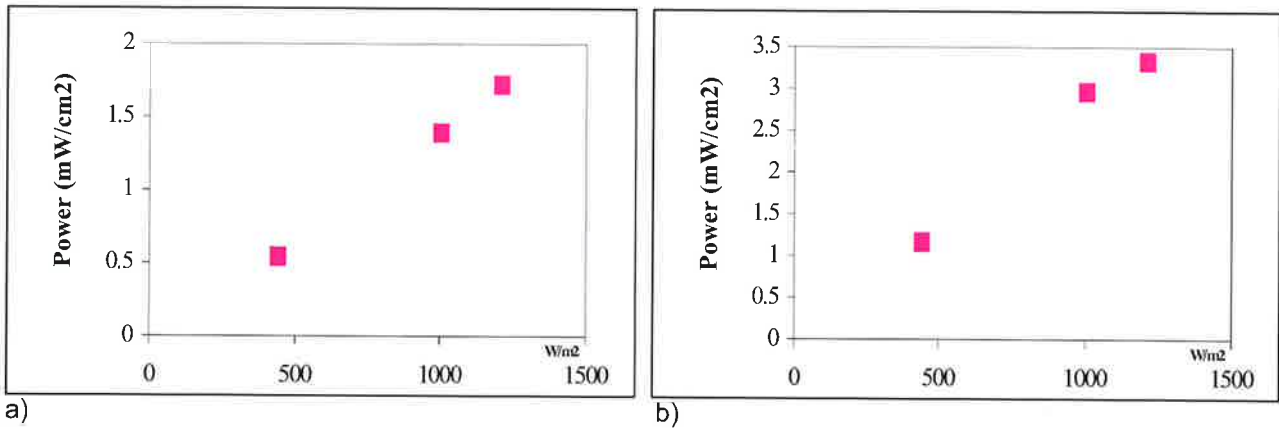
Konkluderende kan siges, at strukturering af referenceceller fremstillet ved Tekn. Inst. har en betydelig indflydelse på cellernes ydelse. Effekten er en sum af de defekter der opstår i selve fotoelektroden under laserbearbejdningen og at en stor del af den ledende belægning fjernes.

Et nærmere studie af celler med strukturerede elektroder samt en referencecelle med celleareal på 0.8 cm<sup>2</sup> fremstillet på ÅSC, er testet under standard illumination svarende til 1 sol. Disse celler er fremstillet ved en presseteknik, der ikke påvirker den ledende belægning på glasset. Cellerne har forskellige tykkelsesprofiler. Alle celler, både strukturerede og ikke-strukturerede, udviser en tydelig lineær sammenhæng mellem cellens ydelse, målt som cellens effekt i maksimum power point ( $P_{max}$ ) og belysningens intensitet, nedenstående figur 3.5 viser celleeffekt mod belysningsintensitet for hhv. en struktureret - og en ustrukturert celle. Det vil sige, at der ikke ses tegn på mætning af cellens ydelse selv under kraftig belysning (1.2 sol). Generelt har de strukturerede celler en lavere såkaldt fill factor end referencecellen. Fill factor beskriver hvor tæt cellen er på idealsituationen. Ved tests udført efter tre ugers opbevaring i mørke ses ingen nedgang i effektivitet (3 %) af cellerne med mindst strukturering. De kraftigt strukturerede celler viser derimod en klar nedgang i effektivitet. Dette skyldes sandsynligvis at disse celler nedbrydes hurtigere på grund af sidereaktioner som skyldes struktureringen, se nedenstående tabel 3.5.

	Effektivitet ved fremstilling [%]	Effektivitet målt efter ca. 3 uger [%]
Lille eller ingen strukturering	3 %	3 %
Kraftigt strukturerede celler	2.7 % - 2.8 %	1.1 % - 1.4 %

Tabel 3.5. Fald i effektivitet for strukturerede celler

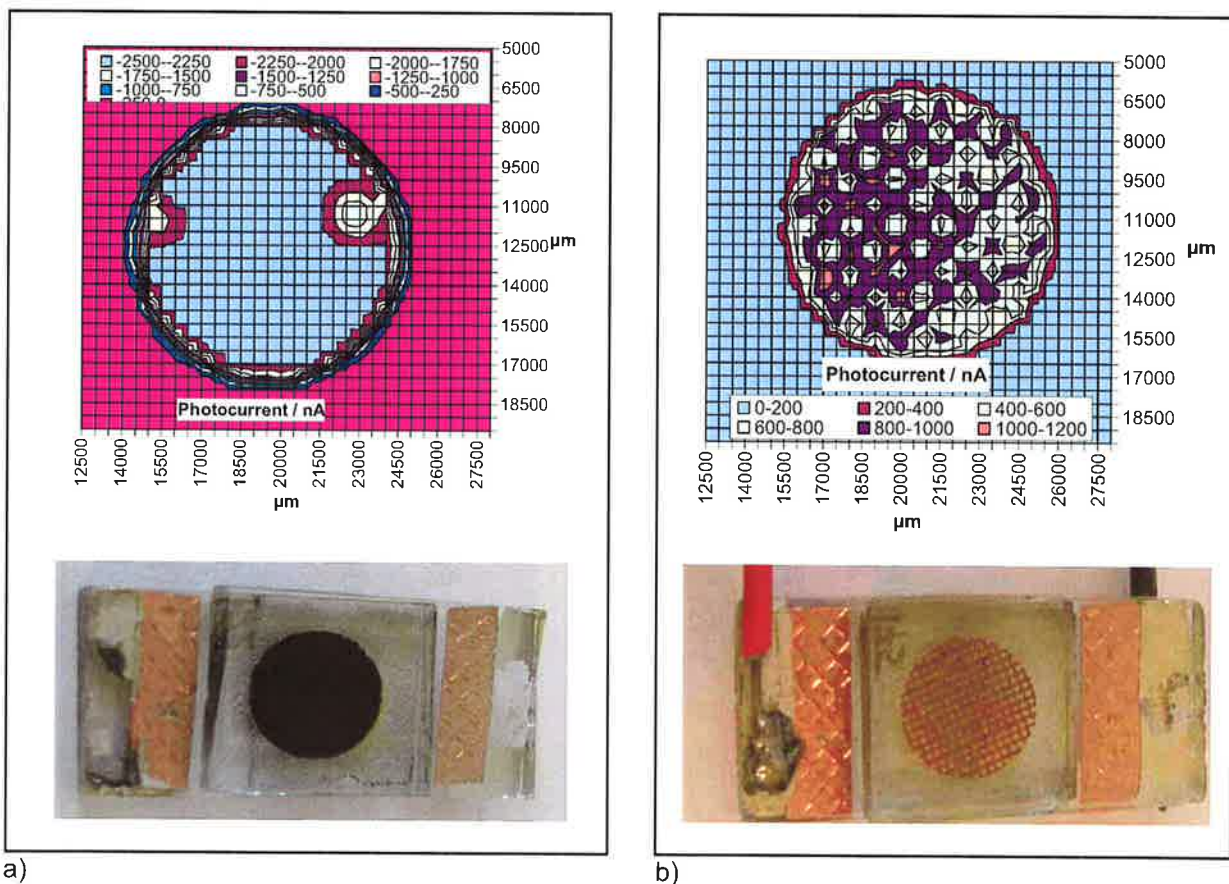
Det ses at strukturerede celler fra ÅSC/KTH i udgangspunktet har en væsentlig højere ydelse end strukturerede celler fra Tekn. Inst. Dette skyldes sandsynligvis forskelle i celledesign. Strukturering ved laser fjerner, som nævnt, en del af den ledende belægning på substratet, hvilket forringer elektrontransporten ud af cellen. Ved strukturering med presseteknik opnås mønstringen ved at presse elektroden med en maske, jfr. kapitlet Produktion. Det betyder at der er stadig TiO<sub>2</sub> tilbage på de transparente områder i elektroden, de er blot så massivt sammenpressede, at de fremstår transparente. De transparente områder i ÅSC/KTH cellen kan, i nogen grad, beskytte cellen mod rekombination på det ledende glassubstrat.



Figur 3.5 Spænding-strømkurver for celler med hhv. struktureret og ikke-struktureret fotoelektrode  
 a) Lysintensitet mod ydelse for celle med struktureret fotoelektrode  
 b) Lysintensitet mod ydelse for celle med ikke-struktureret fotoelektrode

### Måling af strømtæthed som funktion af x,y-position

Netop en beskrivelse af cellens strøm lokalt over hele arealet er illustrativt ved en sammenligning af celler med henholdsvis struktureret – og ikke-struktureret elektrode, da det giver et meget direkte grafisk indtryk af de effekter der opstår som konsekvens af struktureringen.



Figur 3.6: Plot af strømtæthed i celle fra ÅSC/KTH samt billede af den analyserede celle for hhv. en ikke-struktureret celle(a) og en struktureret celle (b).

Figur 3.6 og figur 3.7 viser plot af den genererede strøm under belysning af celler med henholdsvis struktureret – og ikke-struktureret fotoelektrode fremstillet ved ASC samt af en referencecelle fra Tekn. Inst.

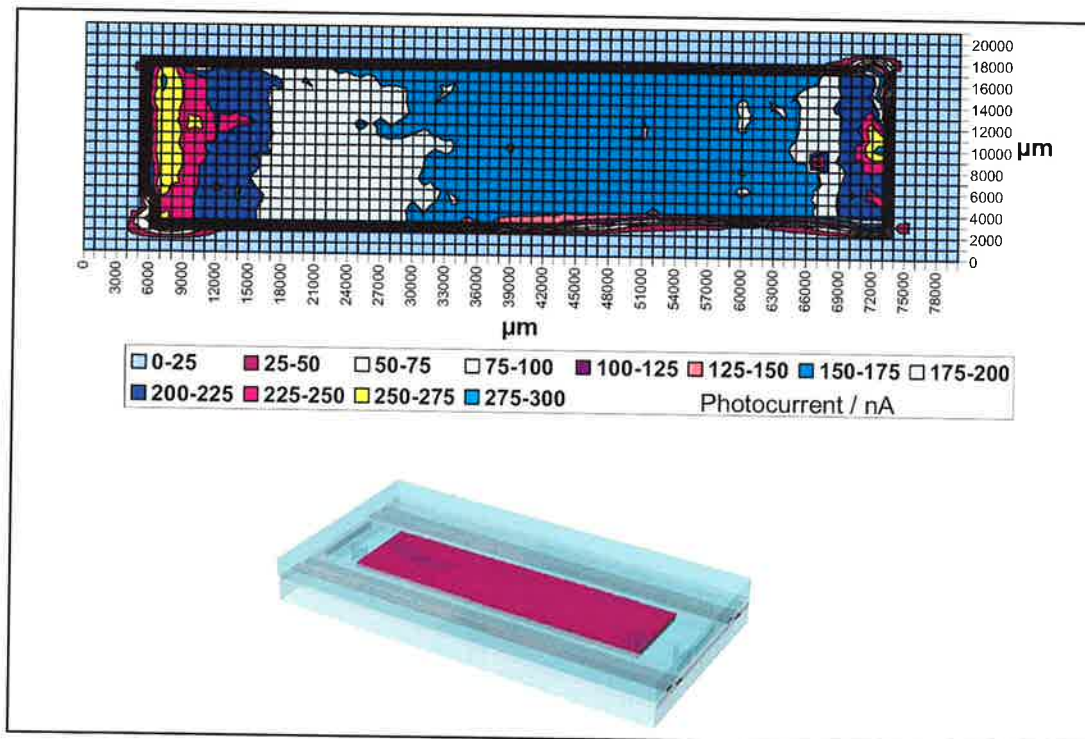
Figur 3.6 viser, at for den ikke-strukturerede celle er strømtætheden er størst i ét område, der dækker langt størstedelen af cellens centralområde. Strømtætheden falder kraftigt i området omkring cellens rand. Endvidere ses to områder med lav strøm i hver side hvor cellen har sine fyldningshuller. Da disse huller går gennem modelektrode, er der ikke noget platinlag til at katalysere elektronoverførslen til elektrolytten og derfor opnås en lavere strømgenerering og en mindre strømtæthed. Da den genererede fotostrøm er et mål for den fysiske ensartetheden af fotoelektroden samt mængden af adsorberet farvestof, fremstår cellen i vid udstrækning homogen over det meste af arealet.

Af figur 3.6 ses desuden at fotostrømmen følger struktureringen af cellen meget direkte og at strømtætheden er lavest i de områder hvor elektroden har været udsat for størst tryk under strukturingsprocessen. Der er således en markant lavere strømtæthed i de pressede områder i forhold til de upressede, porøse områder. Fyldningshullerne er ikke så markante at se, sandsynligvis på grund af den relative grove mønstring der er over hele cellens areal får den lavere strømgenerering til at "drukne".

Det skal desuden nævnes at den genererede strøm i den ikke-strukturerede celle lokalt er cirka dobbelt så stor som de porøse områder i den strukturerede celle. Cellernes effektivitet er 2.94 % og 2.23 % ved  $1000 \text{ W/m}^2$  for hhv. den ikke-strukturerede – og den strukturerede celle.

Det betyder at mikrostruktureringen påvirker cellens elektriske egenskaber lokalt og globalt selv om der justeres for cellens aktive areal.

X-y plot af en semitransparent referencecelle fremstillet i PEC Group, samt skitse af cellen er vist i figur 3.7.



Figur 3.7. Plot af strømtæthed i semitransparent celle fra Tekn. Inst. samt billede af den analyserede celle

Som målingerne udføres, er det ikke muligt kvantitativt at sammenligne de ikke-strukturerede referenceceller fra ÅSC/KTH og Tekn. Inst. direkte da der er forskel på forstærkningen af de elektroniske signaler på grund af forskellig elektrodetykkelse og – dimensioner.

### Impedansmålinger på celler med laserstrukturerede fotoelektroder

For at undgå uønsket rekombination af elektroner gennem fotoelektroden, skal transporttiden gennem elektroden være mindre end levetiden af elektronen, ellers går elektronen tabt.

Sammenligning af IMVS målinger på solceller fra Tekn. Inst. med henholdsvis struktureret og ikke-struktureret fotoelektrode har vist, at levetiden for de elektroner der skal transporteres gennem elektroden har tendens til at være lidt større (bedre) i celler med strukturerede fotoelektroder, jfr. tabel 3.6. Dette kan skyldes at der ikke så let opbygges koncentrationsgradienter i de ret åbne strukturerede elektroder – den drivende kraft for den uønskede rekombinationsreaktion bliver derfor mindre, specielt ved høje belastninger. For fotoelektroden gælder det at transporten af elektroner gennem elektroden og ud af cellen er den mest kritiske faktor.

	Levetid af elektron [sek]	Lysintensitet [ $W/m^2$ ]
Strukturerede elektroder	$5 \pm 2$	30
	$0.36 \pm 0.02$	800
Referenceelektroder	$3 \pm 0.5$	30
	$0.30 \pm 0.02$	800

Tabel 3.6. Målt levetid af elektroner i celler med hhv. strukturerede - og reference elektroder.

Tidligere arbejde har vist, at rekombinationen på et tæt lag af  $TiO_2$  er langt mindre end på det ledende glassubstrat. Dette gælder imidlertid kun på et tæt lag  $TiO_2$ . Da niveauet af rekombination både er materialespecifik, men også er proportional med overfladeareal, har en porøs  $TiO_2$  elektrode lagt på et ledende glassubstrat en høj rekombination, da den reelle overflade er ca. 500 gange større end den umiddelbart synlige overflade.

Da netop disse elektroder er struktureret ved laser, som sandsynligvis fjerner det ledende lag på substratet under struktureringsprocessen, er der altså ikke noget blottet ledende lag, der kan øge rekombinationen på fotoelektroden.

IMVS målingerne viser at laserstrukturerede elektroder har bedre levetider af elektroner end ustrukturerede, hvilket øger effektiviteten af cellen. Sammenholdt med konklusioner fra tidligere afsnit, hvor analyser af strukturering af elektroden viser en negativ effekt af strukturering på cellens ydelse, understreger resultaterne at den samlede effekt af strukturerede elektroder i cellerne er ganske kompleks og ikke kan beskrives ved en enkelt metode.

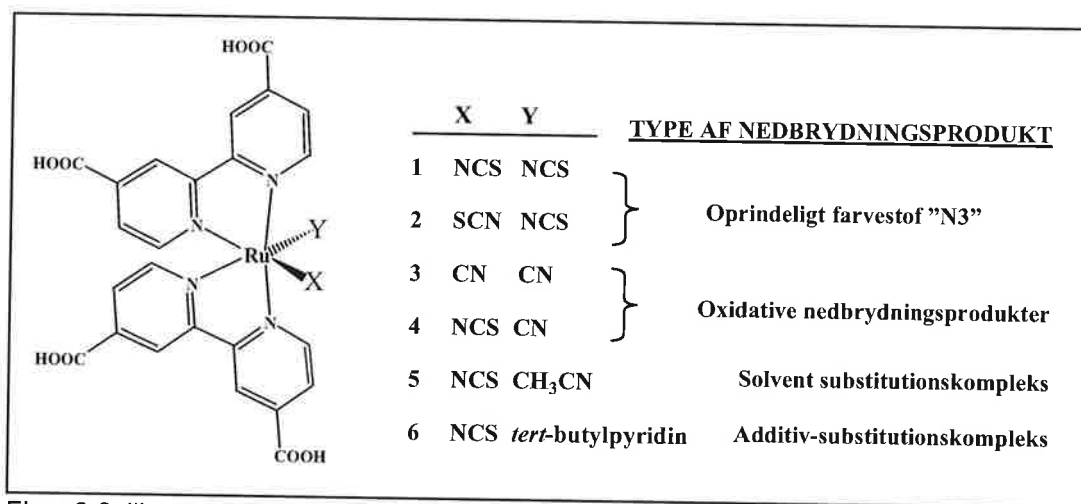
### Farvestofnedbrydning i celler

Der er, med en metode tidligere udviklet af RUC, analyseret nedbrydningen af farvestoffet "N719" fra henholdsvis strukturerede - og ikke strukturerede solceller produceret på ÅSC/KTH og Tekn. Inst. ved at ekstrahere farvestoffet fra cellerne og efterfølgende analysere dets nedbrydning. Indsatsen har koncentreret sig inden for følgende områder:

- Videreudvikling af LC-UV-MS metoden til analyse af farvestofnedbrydning i PEC celler.

- Bestemmelse af farvestofnedbrydning i PEC celler, herunder bestemmelse af hastigheden for den oxidative nedbrydning af farvestoffet.

Det er i forbindelse med et tidligere PSO projekt (PSO projektnr. 3629) vist, at farvestoffet med salgsnavnet "N3" (afbildet i figur 3.8 med X = Y = NCS) og dets tetrabutylammonium salt, farvestoffet "N719" kan nedbrydes til produkterne med betegnelserne "3"- "6", jfr. nedenstående figur, i en PEC celle, hvor elektrolytblandingen består af acetonitril, iodid/triod samt *tert*-butylpyridin som additiv. Farvestoffet "N719" adskiller sig kun fra "N3"-farvestoffet ved at to af "N3"'s syreprotoner er udskiftet med en tetrabutylammonium ion, hvilket ikke har nogen praktisk betydning for farvestofnedbrydningen. Forbindelsen "2" er en isomer af udgangsmaterialet med en forekomst på ca. 5 % i et kommercielt "N719"-produkt.



Figur 3.8. illustration af farvestoffet "N3" og dets nedbrydningsprodukter "3"- "6".

### Udvikling af analysemetode.

I efteråret 2004 blev det konstateret, at den tidligere udviklede metode til bestemmelse af farvestofnedbrydning i PEC celler var behæftet med en alvorlig fejl. Den oprindelige metode gik i korthed ud på at udtrække farvestoffet i PEC cellen med 0.1 M NaOH med efterfølgende surgøring og analyse af farvestoffet med højtryksvæskekromatografi koblet til en UV-Vis detektor og et massespektrometer, herefter kaldet LC-UV/Vis-MS. Det viste sig imidlertid, at PEC cellens indhold af iodid og iod i kombination med base og ilt ved oparbejdningen kunne bevirke en utilsigtet oxidation af farvestoffet. Problemet blev løst på enkel vis ved at gennemskylle PEC cellerne grundigt med acetonitril, som er solvent i elektrolytten, før udtrækningen af farvestoffet med base. Tidligere rapporteringer om meget høje nedbrydningsprocenter af farvestoffet "N719" før oktober 2004 er derfor systematisk for høje og er derfor ikke medtaget i nærværende rapport.

Den korrigerede metode blev testet på ikke belyste PEC celler fra Tekn. Inst., som havde været opbevaret ved stuetemperatur i mørke mellem 1-12 måneder. I disse celler måltes nedbrydningsprocenter på 5-19 % (se tabel 3.7), hvilket skal sammenlignes med det generelle forureningsniveau af "N719" på 1-3 %. Der observeredes ikke indhold af de oxidative nedbrydningsprodukter betegnet "3" og "4" og kun mindre indhold af solvent substitutionskomplekset "5". Forekomsten af additiv-substitutionskomplekset, "6", var højest i de ældste celler, hvilket formentlig skyldes en langsom termisk ligandudskiftningsreaktion af NCS<sup>-</sup> med *tert*-butylpyridin, som er et tilsætsstof fra elektrolytten, se tabel 3.7. Figur 3.9 viser en sammenstilling af

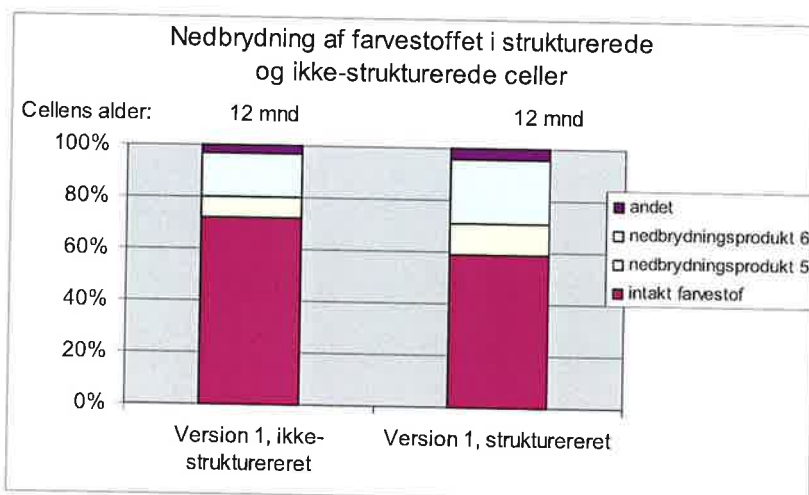


data for nedbrydningen efter et år af farvestoffet i strukturerede – og ustrukturerede celler fremstillet ved Tekn. Inst. i 2004. Alle celler er analyseret i maj 2005.

Fremstillingstidspunkt	Beskrivelse	Cellens alder ved analyse (måneder)	Degraderingsprodukter		
			% "5"	% "6"	% DP <sup>a</sup>
November 2004	Referencecelle version 2, ikke struktureret	6	10	9	19
Maj 2004	Referencecelle version 1, ikke struktureret	12	8	17	28
Maj 2004	Referencecelle version 1, struktureret	12	12	25	41

<sup>a</sup> Samlet observeret % degraderings produkter (DP) inkl. uidentificerbar forbindelser.

Tabel 3.7 LC-UV analyse af ikke belyste solceller.



Figur 3.9. Nedbrydning af farvestof i henholdsvis strukturerede – og ustrukturerede celler fra Tekn. Inst.

### Måling på belyste solceller.

En serie PEC celler fra Tekn. Inst. og ÅSC/KTH er også blevet analyseret i maj måned 2005 med den reviderede farvestofnedbrydningsmetode. Resultaterne er vist i Tabel 3.8

Resultaterne viser meget lidt eller ingen af de nedbrydningsprodukter ("3" og "4"), som er karakteristisk for den oxidative nedbrydning der kan ske under lys. Ved oxidativ nedbrydning er det ligander fra farvestoffet der alene ændres. Derimod er der identificeret to andre nedbrydningsprodukter:  $[\text{RuL}_2(\text{NCS})(\text{ACN})]$  og  $[\text{RuL}_2(\text{NCS})(\text{tert-butylpyridin})]$ , hvor en thiocyanat ligand, NCS, i farvestoffet udskiftes med et solventmolekyle, ACN, henholdsvis et tilsætsstof fra elektrolytten. Disse forbindelser er produkterne "5" og "6". Begge disse produkter kan dannes enten fotokemisk eller termisk.

For alle ÅSC/KTH celler gælder, at farvestoffet primært nedbrydes til additivkomplekset "6", der udgør langt størstedelen af den samlede nedbrydning. Nedbrydningsgraden og dermed forekomsten af "6" er væsentlig højere i de strukturerede celler (S) end i de ikke strukturerede (NS).

Celle	Type	Belysning (uger)	% "4"	% "5"	% "6"	Nedbrydning (%)	Effektivitet Start (%)	Effektivitet Efter (%)	Reduktion i effektivitet % <sup>d</sup>
163	ÅSC, NS <sup>b</sup>	6	1.2	1.2	15	17	2.93	1.84	37
169	ÅSC, NS	5	1.4	0.7	14	16	2.90	2.64	9
170	ÅSC, NS	6	5.5	0.7	32	38	3.41		
171	ÅSC, NS	5	3.7	1.0	17	22	2.77	2.55	8
Middel-værdi	ÅSC, NS	5.5	2.9	0.9	19	23			18
172 <sup>a</sup>	ÅSC, NS	0	3.1	0.0	10	18	3.04	2.94	3
78	ÅSC, S <sup>c</sup>	6	4.5	0.0	64	69	3.39	0.7	79
102	ÅSC, S	6	0.0	3.7	49	53	2.76	0.07	97
177	ÅSC, S	5	8.0	0.0	53	61	1.30	0.50	62
183	ÅSC, S	6	13	1.9	49	64	2.9	1.26	57
Middel-værdi	ÅSC, S	5.8	6.4	1.4	54	62			74
175 <sup>a</sup>	ÅSC, S	0	3.4	0.0	22	25	3.2	2.23	30
041117-5	Tekn.Inst., NS	6	1.2	13	2	16	3.30	2.77	16
041117-6	Tekn.Inst., NS	6	4.0	30	10	44	2.87	2.42	16
Middel-værdi	Tekn.Inst., NS	6	2.6	21.5	6	30			16
041117-3 <sup>a</sup>	Tekn.Inst., NS	0	3.4	31	8	42	2.83	2.48	12

<sup>a</sup> Ikke belyst, <sup>b</sup> NS: Ikke struktureret, <sup>c</sup> S: struktureret. <sup>d</sup> % reduktion i effektivitet = 100 % (ydelse<sub>før</sub> - ydelse<sub>efter</sub>)/ydelse<sub>før</sub>

Tabel 3.8. LC-UV-MS Analyse af farvestofnedbrydningen i solceller eksponeret for 800 W/m<sup>2</sup> fra 0-6 uger.

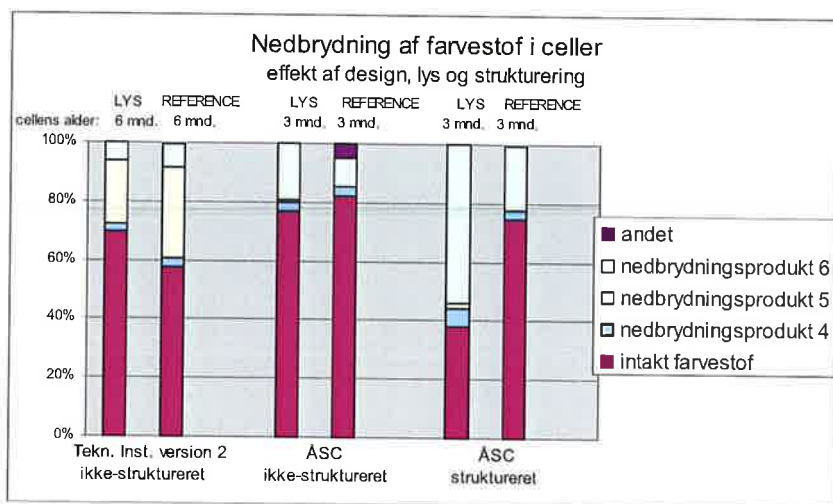
Det primære nedbrydningsprodukt i celler fra Tekn. Inst. er solventkomplekset "5". Tekn. Inst. benytter acetonitril som solvent, mens ÅSC/KTH benytter 3-methoxypropionitril. Tilsyneladende dannes solventkomplekset "5" hurtigere med acetonitril som solvent under solcelleoperation.

For alle ikke-strukturerede celler ses, at farvestofnedbrydningen i referencecellen er på samme niveau som nedbrydningen i de celler, som er belyst i 6 uger. På baggrund af disse få målinger ser det ud til, at lyseksponering ikke er den væsentligste stressfaktor for de ikke-strukturerede celler. En lignende konklusion er beskrevet i litteraturen.

Det ses, at for strukturerede celler er tabet i effektivitet umiddelbart større end reduktionen i farvestoffet, dvs. reduktionen i effektivitet altså ikke alene tilskrives den enkelte parameter;

nedbrydning af farvestoffet, hvilket stemmer overens med konklusioner fra de øvrige undersøgelser af de strukturerede celler.

For ikke-strukturerede celler er tabet i effektivitet mindre end nedbrydningen af det initiale farvestof. Det kan betyde at nedbrydningen af farvestof ikke er en væsentlig faktor for cellens ydelse i forhold til andre mekanismer. Da det ikke er undersøgt om nedbrydningsprodukterne i sig selv er fotoaktive, dvs. om de også kan fungere som farvestof, om end på et andet niveau end det oprindelige, er det også en mulig forklaring på det "manglende" fald i effektivitet.



Figur 3.10. Nedbrydningen af farvestof i celler med struktureret – og ikke struktureret elektrode.

Da datamaterialet er yderst spinkelt og variationen i resultaterne inden for ellers ens celler varierer en del, er det kun muligt at drage indikative konklusioner på forskelle i nedbrydningen af farvestoffet i henholdsvis strukturerede – og ikke-strukturerede celler. En væsentlig pointe i arbejdet med karakterisering af farvestoffet er, at vi desværre har oplevet store problemer med den fysiske stabilitet, dvs. forseglingen af cellerne, hvilket har betydet at det er svært at skille effekter fra tab af elektrolyt fra nedbryningseffekter der opstår som funktion af lyseksposering eller strukturering af elektroderne.

### Bestemmelse af nedbrydningshastigheder.

Hastigheden hvormed den oxidative nedbrydning af cellen foregår, afhænger af forholdet mellem hvor hurtigt det oxiderede farvestof regenereres og hvor hurtig nedbrydningsreaktionen sker (for detaljer, se rapporten "F/U af 2. generations PEC solceller, PSO projektnr. 3629"). Dette forhold, der udtrykkes ved hastighedskonstanten  $k$  er i projektet bestemt som et samarbejde mellem ÅSC/KTH og RUC. Nedenstående tabel viser sammenhængen mellem de bestemte hastighedskonstanter og de levetider de korresponderer med.

Udgangspunkt for bestemmelse	Gennemsnitlig $k$ -værdi	Levetid af farvestof
2 målinger	$2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.4 år
3 målinger	$2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	40 år

Tabel 3.9. Hastighedskonstanter for nedbrydningen af farvestoffet.

Den store spredning i den bestemte levetid af farvestoffet hænger sandsynligvis sammen med de usikre data, som også var udfordringen i den kvantitative del af bestemmelse af nedbrydnings-

produkterne fra farvestoffet som omtales i foregående afsnit. Resultater fra Internationale undersøgelser viser at den grundlæggende stabilitet af farvestoffet "N719" under solcelleforhold er tilstrækkelig.

### 3.2.2 Karakterisering af PEC cellens delkomponenter

For at få en forståelse af de mekanismer der er gældende for hele celler, som er meget sammensatte systemer, er der i projektet også arbejdet med enkeltkomponenter for at få en forståelse af cellen på detaljeniveau.

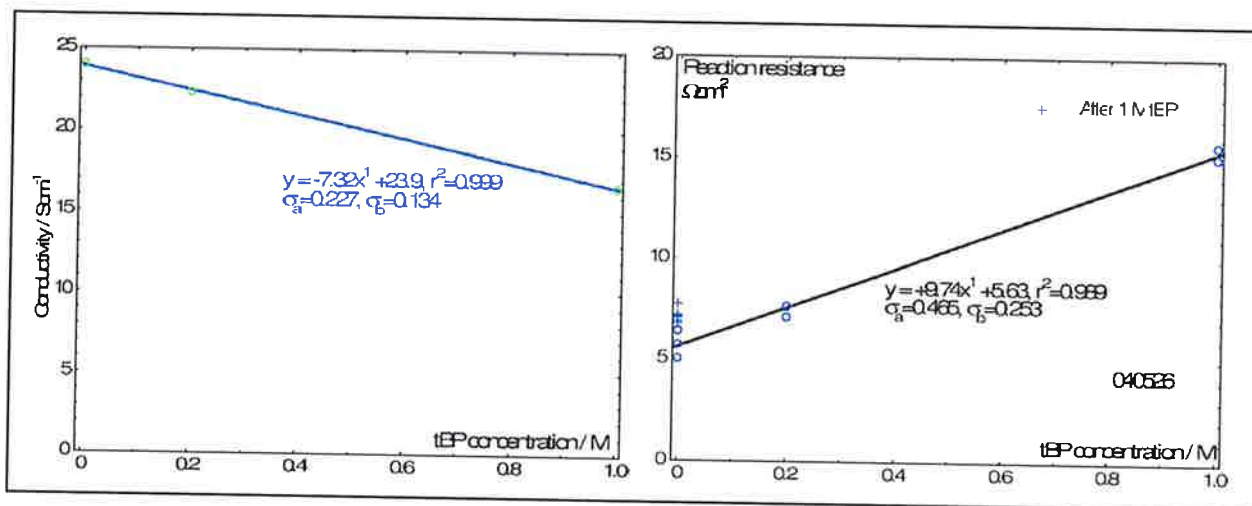
#### Karakterisering af ikke-strukturerede fotoelektroder

Der er foretaget sammenlignende impedansmålinger på porøse fotoelektroder med titandioxid fra henholdsvis Degussa og Solaronix, som er kommercielle pulvere samt titandioxid fremstillet på Risø. Af hver type er der fremstillet elektroder syntret ved tre forskellige temperaturer. For elektroder med titandioxid fra Solaronix og Risø reduceres transportmodstanden gennem elektroderne meget ved n-doping (hvilket svarer til forholdene i en belyst elektrode), mens den er forholdsvis konstant for elektroder med titandioxid fra Degussa. Jo højere modstanden mod transporten er, desto længere bliver transporttiden. Kapaciteten – dvs. muligheden for at lagre elektroner i elektrodeoverfladen - er større for elektroder med titandioxid fra Degussa. Dette tilskrives et større antal 'trapped states', som vil mindske diffusionslængden af de injicerede elektroner. "Trapped states" bidrager ligeledes til at øge transporttiden gennem elektroden og øge den uønskede rekombination. Rekombination nedsætter cellens levetid idet de fri elektroner i elektroden kan bidrage til oxidativ nedbrydning af farvestoffet.

Målingerne peger på, at kommerciel titandioxid fra Solaronix og titandioxid fremstillet på Risø giver mere effektive fotoelektroder end det billigere standardprodukt fra Degussa. Dette er i overensstemmelse med erfaringerne fra Tekn. Inst.'s arbejde med referencecellen, hvor elektrode-materialet netop blev skiftet fra Degussa P25 til et produkt fra Solaronix, se evt. afsnittet Produktion, tabel 2.1. Den forbedrede elektrode til referencecellen på Tekn. Inst. er udviklet efter impedansmålinger er udført og er således ikke analyseret.

#### Elektrolyt

Erfaringer fra litteraturen har vist, at tilsætning af stoffet 4-*tert*-butylpyridin til elektrolytten har en gavnlig effekt på cellens stabilitet. Denne effekt er undersøgt i projektet. Det er vist, at dette additiv nedsætter elektrolyttens ledningsevne og diffusionskoefficienterne af de aktive specier, hvilket nedsætter transporthastigheden. Isoleret set fører dette til en reduceret effektivitet af solcellen, men samtidigt nedsættes også den katalytiske aktivitet for rekombinationsreaktionen på fotoelektroden, som reducerer tab og dermed øger effektiviteten af cellen, se nedenstående figur 3.11.



Figur 3.11: Venstre: Ledningsevne af elektrolyt som funktion af tilsætning af tert-butylpyridin (tBP).

Højre: Reaktionsmodstanden på en modelelektrode (carbon/platin) i samme

Man kunne forestille sig, at den samme effekt også opnås ved blot at nedsætte koncentrationerne af de aktive specier i elektrolytten, men så ville der ikke være de samme stofmængder til rådighed i den porøse elektrode. Cellerne ville derfor hurtigere blive strømbegrænsede, hvilket betyder at cellen ikke kan generere mere strøm selv om lysintensiteten øges over et vist niveau. Dette niveau er ikke fastlagt i nærværende projekt, men vil afhænge af cellens øvrige design. Data på hele celler bekræfter denne fortolkning.

Sammenfattende har det ikke været muligt med impedansmålingerne at se hvor vidt tilsætsstoffet tert-butylpyridin har en gunstig indflydelse på cellen.

### 3.3 Konklusion

Mønstring af fotoelektroder giver anledning til effekter som ikke ses i konventionelle fotoelektroder. Dette skyldes først og fremmest at mønstringsmetoderne giver anledning til inhomogeniteter i elektroden som påvirker cellens ydelse og stabilitet. Struktureringens effekter har vist sig at være særdeles komplekse og det er ikke muligt at identificere en enkelt parameter, der afgør cellens samlede kvalitet.

Ved strukturering med laser fjernes en del af den ledende belægning på substratet. Dette har vist sig at give større serie modstand af strukturerede celler end for tilsvarende ikke-strukturerede celler og at disse begrænsninger mindskes under belysning. Laserstruktureringen har imidlertid også den effekt at levetiden af elektroner i strukturerede elektroder er længere sammenholdt med ikke-strukturerede celler på grund af lavere tab som følge af rekombination.

For celler struktureret ved pressteknik påvirkes den ledende belægning på substratet ikke og ledernet er derfor intakt. Der er vist en lineær sammenhæng mellem belysningens intensitet og cellens ydelse indtil  $1200 \text{ W/m}^2$ . Struktureringen har imidlertid en effekt på langtidsstabiliteten af cellen idet der efter tre ugers opbevaring i mørke ses en halvering (eller mere) af ydelsen for kraftigt strukturerede celler, mens celler med ingen – eller lille strukturering ikke viser effekttab i samme periode. Det rummelige x,y plot bekræfter at struktureringen påvirker cellens elektriske

egenskaber både lokalt og globalt idet strømtætheden af den strukturerede celle er ca. halvdelen i forhold til den ikke-strukturerede celle.

Generelt om nedbrydningen af farvestoffet i cellerne gælder, at lyseksponering alene ikke er en væsentlig stressfaktor hverken for celler fra ÅS/KTH eller Tekn. Inst. idet der ikke ses tegn på oxidative nedbrydningsprodukter.

Nedbrydningen af farvestoffet sker tilsyneladende primært når lyspåvirkning eller varme kombineres med bestemte sammensætninger af elektrolytten. De væsentligste nedbrydningsprodukter,  $RuL_2(NCS)(ACN)$  og  $[RuL_2(NCS)(tert\text{-butylpyridin})]$ , er netop opstået hvor en thiocyanatligand udskiftes med henholdsvis elektrolyttens solvent og tilsætsstoffet i elektrolytten.

Det primære nedbrydningsprodukt i celler fra ÅS/KTH er det produkt der er afledt af tilsætsstoffet mens cellerne fra Tekn. Inst. primært nedbrydes til det solventbaserede nedbrydningsprodukt.

Resultaterne viser, at ved at anvende en elektrolyt med et andet solvent end acetonitril og uden tilsætsstoffet *tert*-butylpyridin, ville det sandsynligvis være muligt at undgå nedbrydning forårsaget af ligandskifte med elektrolytten.

Det er ikke muligt at se en direkte forbindelse mellem graden af nedbrydning og tab af effekt for hverken strukturerede – eller ikke-strukturerede celler.

Den manglende langtidsstabilitet af cellerne betyder, at det ikke er muligt at drage entydige konklusioner omkring farvestofdegraderingen, da det er svært at skille effekter som konsekvens af utilstrækkelig forsegling af celler fra de effekter som nedbrydning af farvestoffet giver i cellen.

## 4 Arkitektur

Formålet med aktiviteten "Arkitektur" er at sætte udviklingen af de vinkelselektive solceller ind i en helhed der rummer solcelle-elementets kvaliteter ikke kun forhold til at producere strøm, men også i forhold til facadens arkitektur/æstetik, i forhold til at regulere temperaturen i lokalerne bagved facaden og i forhold til at skabe en solafskærmning der i mindst mulig udstrækning forstyrrer udsynet gennem facaden.

Den vinkelselektive solcelle, er i al enkelhed en solcelle, som er perforeret med huller på mikroskopisk skala. Ved at kontrollere hullernes størrelse og udlægningen, kan der skabes en solcelle der slipper tilstrækkeligt mængder lys gennem til at udsyn og indsyn er muligt. Endvidere ved at kontrollere hullernes størrelse og elementets tykkelse, kan der skabes en solcelle, som slipper lys fra givne retninger gennem, mens lys fra andre retninger blokeres. På dette punkt virker den vinkelselektive, mikrostrukturerede solcelle præcis som en konventionel persienne. For konventionelle persiener er forholdet mellem lamellernes dybde og deres gensidige afstand bestemmende for ved hvilke vinkler solen afskærmes og ved hvilke vinkler den slipper igennem persiennen. Forskellen mellem en konventionel persienne og den mikrostrukturerede solcelle er imidlertid at den enkelte "lamel" er så lille i "mikro"-udgaven, at den ikke kan ses med det blotte øje og produktet fremstår derfor som en glat, transparent belægning. Dermed skabes et solafskærmende facadeelement som giver et udsyn, der er frit for "persiennens markante streger og linier", og som endvidere ikke forstyrrer glasfacadens glatte og ubrudte karakter.

Arbejdet i aktiviteten er tredelt. Det omfatter design af det mikroskopiske hulmønster med tanke på at opnå et facadeelement der både giver en god afskærmning for den direkte sol når denne står højt på himmelen og et acceptabelt udsyn gennem elementet. Endvidere omfatter aktiviteten simuleringer der viser hvordan det termiske indeklima i en glasbygning påvirkes når vinkelselektive solceller integreres i sydfacaden. Derudover omfatter aktiviteten et studie af hvordan de vinkelselektive solceller kan benyttes som et arkitektonisk element i transparente facader.

### 4.1 Arbejdsmetode

For at studere den vinkelselektive solcelles kvalitet i forhold til at fungere som et lysfiltrerende, solafskærmende facadeelement til brug i transparente facader, er der arbejdet med kvalitet fra tre forskellige vinkler:

- *Lysfiltrering* hvor der er fokuseret på at designe det mikroskopiske hulmønster så det giver facadeelementet de ønskede kvaliteter i forhold til lysfiltrerende, udsyn og afskærmnings-vinkel for det direkte sollys.
- *Termisk indeklima* hvor der er arbejdet med computersimuleringer, som viser hvor effektivt den vinkelselektive solcelle virker som solafskærmning når denne integreres i facaden.
- *Arkitektur* hvor der er fokuseret på hvordan transparente facader kan bygges op, så de tilgodeser ønsket om på den ene side at facaden fremstår som en æstetisk helhed, og på den anden side at facaden bidrager aktivt i forhold til indeklima og lysforhold.

#### Lysfiltrering

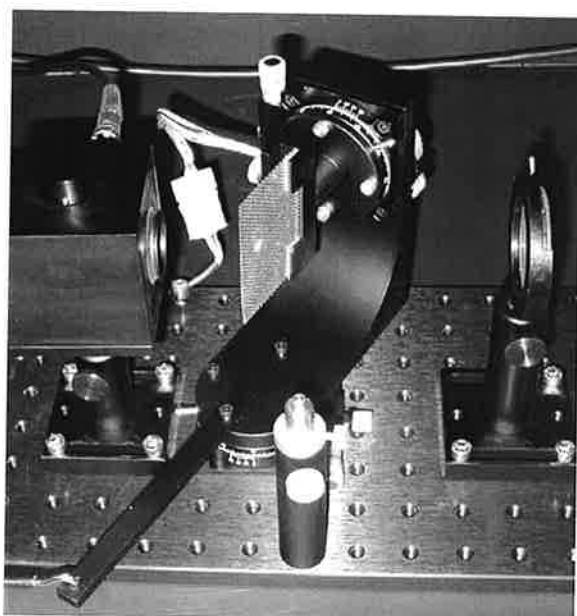
Udgangspunktet for arbejdet med den vinkelselektive solcelles evne til at filtrere lyset, er et hurtigt scan af mange forskellige hulmønstre på flere størrelsesskalaer. En stribe mønstre er designet i et

computerbaseret tegneprogram og efterfølgende printet ud på transparente folier i A4 format. Udsynet gennem folierne er vurderet visuelt og subjektivt.

Det indledende arbejde er benyttet til at sætte pejlemærker i forhold til hvilke mønstertyper og hvilke størrelsesskalaer det er interessant at arbejde videre med. Denne information er i det videre arbejde kombineret med viden om hvilke mønstertyper og hulstørrelser det af praktiske årsager er muligt at arbejde med. Sidstnævnte er vurderet ud fra de produktionsmetoder som er aktuelle for det færdige produkt.

Ud fra de indledende studier af mønstrene på de transparente folier og hvad der er praktisk muligt, er der valgt en gruppe mønstre som er studeret nærmere. I dette detaljerede studie er der lagt vægt på at arbejde med prototyper med størrelse helt op til 0,8 m x 1,2 m, fordi store elementer er nødvendigt for at give et nuanceret billede af udsynet gennem elementet. Endvidere er der lagt vægt på at arbejde i materialer og elementtykkelser, som ligger så tæt som muligt på det endelige produkt. I modsætning til det indledende arbejde hvor sorteringen forgik ud fra visuelle og subjektive kriterier, er der i dette efterfølgende arbejde fokuseret på at etablere kvantitative mål for lysfiltreringen.

For at kvantificere hvordan lyset filtreres af den vinkelselektive solcelles mikroskopiske hulmønster, er der bygget en dedikeret måleopstilling hvor den direkte – og den diffuse lystransmittans kan måles som funktion af lysets indfaldsvinkel, se figur 4.1. Metoden baserer sig på standarden ASTM-D1003.



Figur 4.1 Måleopstilling benyttet til at måle direkte og diffus lystransmittans i prøveemner. Opstillingen består blandt andet af en integrerende kugle og 2-akset vinkelstyr.

Den direkte transmittans,  $T_t$ , er den del af lyset, som passerer gennem emnet uden at ændre retning, mens den diffuse transmittans,  $T_d$ , er den del af lyset, som ændrer retning når det passerer gennem emnet. Både diffraktionseffekter og refleksioner vil bidrage til den diffuse transmittans. For at sikre en god kvalitet af udsynet gennem emnet skal den diffuse transmittans være så lille som mulig sammenlignet med den direkte transmittans, dvs. Haze parameteren,  $T_d/T_t$ , skal være så lille som muligt. Dette forhold udtrykker reelt hvor "tåget" udsynet er igennem produktet.



De fremstillede prototypers evne til at transmittere lys, både direkte og diffust, er karakteriseret i forsøgsopstillingen. Derudover er udsynet gennem prototyperne vurderet subjektivt, og de subjektive opfattelser af godt/dårligt udsyn er sammenholdt med de kvantitative målinger af Haze parameteren.

### Termisk indeklima

For at studere hvor effektiv den vinkelselektive solcelle er som solafskærmning i glasfacader, er der benyttet et simuleringsprogram for temperaturudvikling i bygninger.

I termiske simuleringsprogrammer for bygninger er der normalt ikke direkte muligt at modellere de vinkelselektive solceller, idet der som standard regnes med, at transmittansen af transparente/translucente flader kun er afhængig af den samlede indfaldsvinkel for solindfaldet. Ved de vinkelselektive solceller er transmittansen ikke fast for en given værdi af den samlede indfaldsvinkel, men afhængig af den givne kombination af den horisontale og vertikale indfaldsvinkel. Det har derfor været nødvendigt at udvikle en matrice, der beskriver transmittansen og absorptansen i den vinkelselektive solcelle for alle kombinationer af horisontale og vertikale indfaldsvinkler.

Til simuleringerne er anvendt simuleringsprogrammet ESP-r. Ud over at være det største simuleringsprogram samt europæiske referenceprogram på området er ESP-r modulopbygget, og source-koden er åben. ESP-r har derfor kunnet tilrettes til at anvende ovenstående matrice i simuleringerne.

Ved hjælp af simuleringer er kølebehovet, temperaturer og komfortforhold blevet undersøgt for en referencebygning når vinkelselektive solceller integreres i dennes sydfacade. Beregningerne er sammenlignet med andre facadeløsninger i den samme bygning. Som referencebygning er Nordeas domicil på havnefronten i København anvendt, se figur 4.2.



Figur 4.2: Nordeas domicil, nordfacaderne.

## Arkitektur

For at arbejde med den vinkelselektive solcelles arkitektoniske og æstetiske egenskaber, er der etableret en terminologi hvor kvaliteten af et facadeelement med integrerede solceller, beskrives i forhold til elementets producerende, regulerende og kommunikerende egenskaber. De producerende - og de regulerende egenskaber er forståeligt nok knyttet til elementets evne til henholdsvis at producere el og at regulere indeklima og dagslysindtag. De kommunikerende egenskaber derimod er knyttet til æstetiske værdier, som ikke umiddelbart kan defineres på samme objektive måde som de foregående to egenskaber. For at råde bod på dette er begrebet "transparens" indført. Transparens benyttes i arbejdet, som en teoretisk ramme for facadeelementets mere bløde værdier. I projektet er der arbejdet med transparens på tre niveauer:

- *Materiale transparens*, som beskriver materialernes gennemskinnelige karakter, eller mere præcist lysets gennemtrængning i glasset og solcelle.
- *Forståelses transparens*, som beskriver i hvilken grad et budskab er indlysende og gennemskueligt, og her anvendt specielt i relation til facadens evne til at illustrere omdannelsen af solens energi til elektrisk energi.
- *Perceptionel transparens*, som beskriver noget der overlapper hinanden og er i stand til gensidigt at gennemtrænge hinanden, her anvendt specielt optisk og rumligt med fokus på hvordan solcellernes skygger tegnes i rummet eller hvordan omgivelserne ser ud set igennem solcelleruden.

For at uddybe og illustrere facadeelementernes kommunikerende egenskaber og begrebet transparens, er der etableret et tæt samarbejde mellem undervisning på Arkitektskolen Aarhus og projektarbejdet. Der er i projektperioden gennemført tre undervisningsforløb, som en integreret del af projektarbejdet. Undervisningsforløbene har været i form af tre workshops, to ved Arkitektskolen Aarhus og et ved Kunstakademiets Arkitektskole. I disse workshops har de studerende afprøvet begrebet transparens og facadeelementets kommunikerende egenskaber.

I de tre workshops har de arkitektstuderende, som forundersøgelse, lavet tre modeller, der repræsenterer hhv. den producerende, den regulerende og den kommunikerende solcelle. Med afsæt i disse øvelser defineres et program for hovedopgaven som består i at udvikle en facade, hvor fremtidens solceller aktivt bidrager til at regulere dagslyset, så der opstår et optimalt dagslysindtag i et kontorlokale. Opgaverne er udviklet og formidlet via mock ups i skala 1:1.

Resultaterne fra de tre workshops er hver gang blevet analyseret og vurderet i relation til projektets målsætning og har dannet grundlag for at de arkitektoniske potentialer og metodiske tilgange løbende er blevet skærpet. I den sidste workshop, april 2005, var fokus således skærpet til også at inddrage cellernes farver, vinkelselektivitet og præcise dagslysiagttagelser. Samtidig var der fokus på at belyse hvordan den vinkelselektive solcellen påvirker det udvendige facadeudtryk ligesom der har været fokus på at rummet herunder dagslysindtaget blev analyseret via testpersoner.

Det primære i disse tværfaglige projektforsøg er kommunikationen på tværs af faggrænser. Derfor er der fokuseret på at såvel processen som resultatet af de tre workshops kan kommunikeres hovedsageligt via modeller. Modellerne illustrerer såvel tekniske som funktionelle og æstetiske potentialer.

## 4.2 Resultater og diskussion

### Lysfiltrering

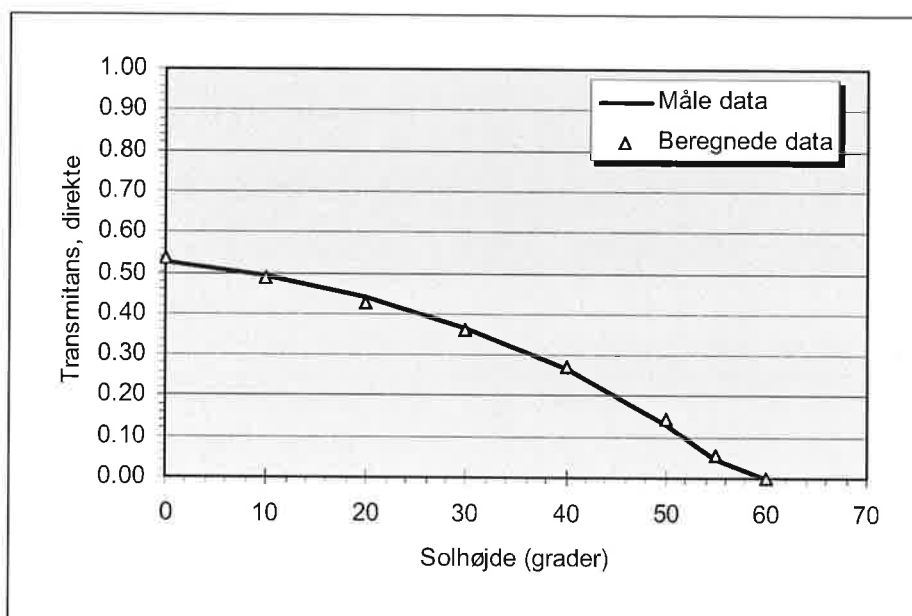
For at arbejde med de lysfiltrerende egenskaber er der taget udgangspunkt i at den vinkelselektive solcelle ikke skal være synlig på de betragtningsafstande, som er relevante for en facade, hvilket er fra ca. ½ meter og opad. Dette kræver at de karakteristiske afstande i solcellens hulmønster skal være mindre end ca. 1 mm. I PhotoSolars design anvendes huller i området 0.2 – 0.5 mm.

For at studere sammenhængen mellem lysgennemgang og hulmønstrets opbygning, er der fremstillet i alt fem serier af prototyper af varierende i størrelse fra 0.20×0.30 m<sup>2</sup> til 0.8×1.2 m<sup>2</sup>. Alle prototyper er fremstillet i det materiale som vil fungere som substrat, for det endelige produkt. I alt er der fremstillet over 50 emner.

I den tidligste serie af prototyper blev der fremstillet emner med varierende transmitans. Dette blev gjort ved at øge afstanden mellem hullerne. Hullernes form var identisk for alle emner, og tog udgangspunkt i et tidligt design udviklet af PhotoSolar kaldet PS-1. Serien indeholdt emner med transmitans fra 20 % til 60 %, hvor den laveste transmitans giver den bedste afskærmning men til gengæld et beskedent lysindfald og udsyn. Karakterisering af disse emner viste at det er muligt at fremstille emner, som både giver en tilfredsstillende afskærmningsvinkel, et acceptabelt lysindfald og udsyn, når transmitansen ligger i området 40-60 %.

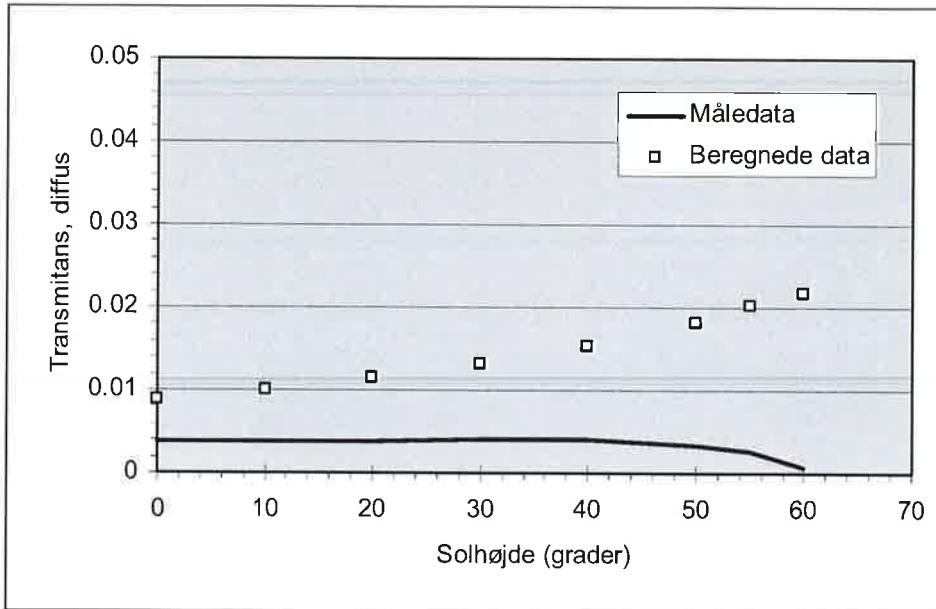
I de efterfølgende serier af prototyper har arbejdet været fokuseret på en optimering af afskærmningsvinklen, optimering af udsynets kvalitet og emnets visuelle homogenitet.

Det er fremstillet emner, som både opfylder det opstillede afskærmningskrav, som er sat til at elementet skal afskærmes solen fuldstændigt når denne står højere end 50° på himmelen, og som samtidigt giver et stor lysindfald, da emnets transmitansen er på 60 %. Dette emne betegnes PS5060 efter PhotoSolars terminologi.

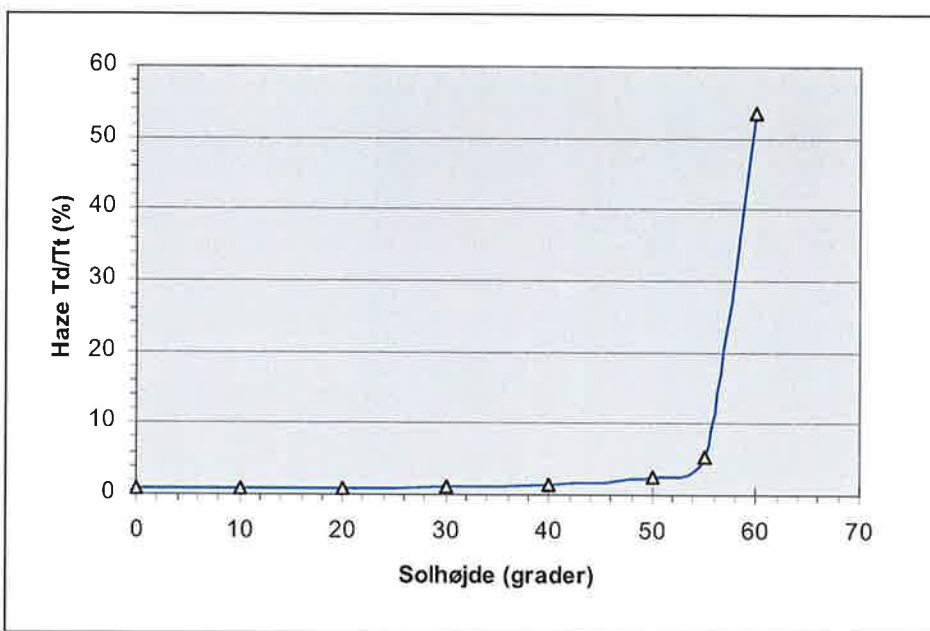


Figur 4.3: Direkte transmittans som funktion af solhøjden, emne PS6060.

Endvidere er der arbejdet med et emne som har en afskærmningsvinkel på 60° og en transmittans på 60 %, kaldet PS6060. Figur 4.3 og 4.4 viser henholdsvis den direkte og diffuse transmittans som funktion af solhøjden for dette emne, mens figur 4.5 viser Haze parameteren beregnet på baggrund af disse data.



Figur 4.4: Diffus transmittans som funktion af solhøjden, emne PS6060



Figur 4.5: Haze parameteren for emnet PS6060, beregnet fra måledata i figur 4.3. og 4.4.

Figur 4.5 viser at Haze parameteren er mindre end 1 % op til 40° grader, og mindre end 2 % op til 52°. Ved vinkler større end 52° stiger Haze parameteren meget kraftigt, hvilket skyldes at produktet helt afskærer den direkte solindstråling.

Visuelle vurderinger af udsynet gennem elementet viser imidlertid at udsynet er acceptabelt selv ved solvinkler over 50°. Dette forklares ved at når den direkte solindstråling bliver meget lille,

reduceres den diffuse transmitans forårsaget af den direkte indstråling tilsvarende men ikke lige så kraftigt, dvs. Haze parameteren øger. Da lysindfaldet forårsaget af den direkte solindstråling i dette område imidlertid er meget lille, forstyrrer dette lysindfald ikke den diffuse indstråling fra omgivelserne, som giver udsyn gennem elementet.

Homogeniteten af disse emner er p.t. ikke god nok, da den nuværende produktion indebærer manuel håndtering. Denne håndtering fører uvilkårligt til små variationer i det mikroskopiske mønster, når dette skal genskabes på en stor flade. Disse inhomogeniteter, som i realiteten er små variationer i emnets evne til at transmittere lyset, vil fremstå som skygger på det færdige produkt. Ved overgang fra manuel til automatisk produktion vil problemerne med inhomogeniteter reduceres kraftigt og efter overvejende sandsynlighed helt elimineres.

Arbejdet viser følgelig at prototyperne PS5060 og PS6060 har de ønskede kvaliteter i forhold til at afskærme solen når denne står højt på himlen og i forhold til at give et acceptabelt udsyn, dvs. de er begge gode kandidater til en vinkelselektive solcelle, se figur 4.6 I det videre arbejde er effekten af vinkelselektive solceller af typen PS5060 på det termiske indeklime studeret.



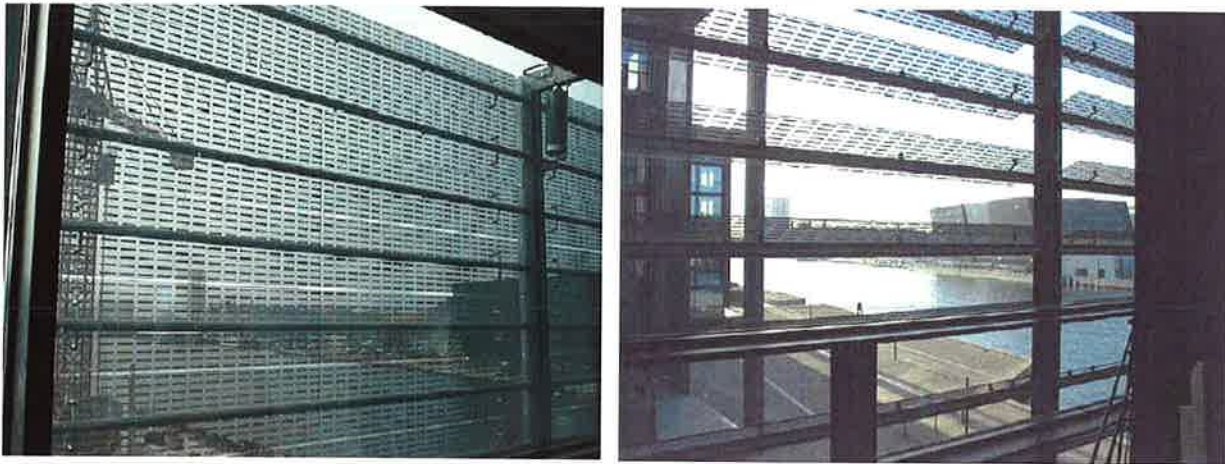
Figur 4.6: Billede som viser udsynet gennem en prototype på den vinkelselektive solcelle.  
Det viste element har en afskærmningsvinkel på 60 grader og en transmittans på 60 %.

## Termisk indeklime

Referencebygningen som er benyttet i computersimuleringerne af det termiske indeklime, Nordeas domicil, har i praksis vist sig at have potentielle overophedningsproblemer, hvilket er afhjulpet ved en kombination af en stærkt solafskærmende rude af typen Pilkington HP Suncool og udvendig solafskærmning, se figur 4.7.

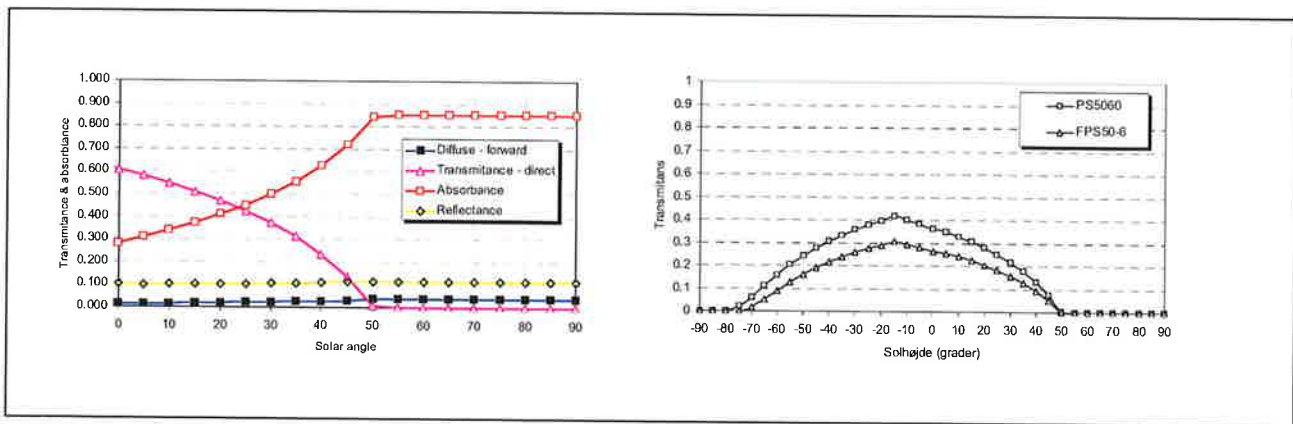
Effekten af den vinkelselektive solceller er i beregningerne sammenlignet med denne eksisterende, kombinerede solafskærmning som har en g-værdi på 0,17. Endvidere er effekten af den vinkelselektive solcelle også sammenlignet med en solafskærmning bestående kun af den solafskærmende rude, som har en g-værdi på 0,34. G-værdien af facaden skal være så lav som mulig. Effekten af to PhotoSolar produkter, PS5060 og FP50-6, hvori der er integreret

vinkelselektive solceller, er undersøgt. I de to produkter er der anvendt samme type vinkelselektive solcelle, kaldet PS5060, men placeret forskelligt i vinduet. I PS5060 er den vinkelselektive solcelle monteret på ydersiden af en energirude med klart glas, som videre er monteres i den transparente del af sydfacaden. I FPS50-6 er den vinkelselektive solcelle monteret i en forsatsrude, også i den transparente del af sydfacaden, og 80 cm bagved forsatsruden er en energirude med klart glas monteret. Der indgår ikke udvendig solafskærmning i disse to løsninger.



Figur 4.7: Nordea bygningens sydfacade med eksisterende solafskærmning, øverst til venstre: den udvendige solafskærmning bestående af glaslameller med silketrykt mønster øverst til højre; den udvendige solafskærmning hvor glaslamellerne er helt lukkede nederst til venstre: En sydfacade i Nordeas domicil.

Da den afskærmende effekt af vinkelselektive solceller er afhængig af den aktuelle solhøjde, dvs. den vertikale indfaldsvinkel, er vinkelselektive solceller blevet undersøgt for tre lokaliteter i Europa: København (Nordeuropa), München (Midteuropa) og Palermo (Sydeuropa). Som det ses af figur 4.8, afskærer de to undersøgte produkter for al direkte solindfald ved solhøjder større end 50 grader med en gradvis afskæring op til denne solhøjde.



Figur 4.8. Effekten af vinkelselektive solceller på transmittansen af sollys som funktion af solhøjden. Til venstre: funktionen af de anvendte solceller separat, til højre: placeret i et vindue. I PS5060 er de vinkelselektive solceller placeret på det yderste glas i en traditionel klar energirude. I FPS50-6 er de vinkelselektive solceller placeret på en enkeltrude, som igen er placeret 80 cm foran en traditionel klar energirude.

Tabel 4.1 viser effekten på det termiske indeklima af de to undersøgte produkter: PS5060 og FPS50-6. Denne effekt er givet som relative årlige kølebehov i forhold til den eksisterende sydfacade: kombination af stærkt solafskærmende ruder og udvendig solafskærmning. For detaljeret beskrivelse af forudsætningerne bag og resultaterne af simuleringerne henvises til rapporten "Termiske forhold ved anvendelse af Photosolar-produkter. Case: Nordea Domicil", Magne Hansen og Søren Østergaard Jensen. Teknologisk Institut Industri og Energi. Maj 2005, bilag 2.

Lokalitet	Nuværende sydfacade %	PS5060 %	FPS50-6 %	Suncool %	Ingen solafskærmning %
København	100	117	132	179	307
München	100	117	120	153	-
Palermo	100	102	107	123	-

Tabel 4.1: Det relative kølebehov for de tre lokaliteter.

Med PS5060 (uden udvendig solafskærmning) er kølebehovet tæt på kølebehovet for den eksisterende facade – specielt for Palermo. FPS50-6 er dårligere end PS5060 i København, men er ligeså god, hvis bygningen placeres i Palermo. Dette viser, at de vinkelselektive solceller skal designes til den givne lokalitet (breddegrad). Lavere kølebehov kan opnås i København, hvis fuldstændig solafskærmning indtræffer ved lavere solhøjder, dvs. hvis udlægningen af huller eller produktet tykkelse modificeres. Suncool uden anden solafskærmning leder til et væsentlig forøget kølebehov i København, men en moderat forøgelse i Palermo. For Palermo er det dog et væsentlig højere absolut kølebehov, der bliver forøget, da både middeltemperatur og solindfald er højere ift. København.

Tabel 4.2 viser det relative antal timer over 26 °C i rummet bag sydfacaden. Tabel 4.2 viser stort set samme tendens som tabel 4.1. Tabel 4.1 og 4.2 viser, at ingen solafskærmning (tabellens sidste kolonne), vil lede til overophedningsproblemer i bygningen i København.

Lokalitet	Nuværende sydfacade %	PS5060 %	FPS50-6 %	Suncool %	Ingen solafskærmning %
København	100	127	140	207	401
München	100	107	125	163	-
Palermo	100	102	106	108	-

Table 4.2: Det relative antal timer over 26°C i rummet bag sydfacaden.

Studier af Nordea bygningen, som er valgt til case for at simulere effekten af den vinkelselektive solceller på det termiske indeklima i en glasbygning, viser at den vinkelselektive solcelle virker lige så effektivt i denne henseende som dagens løsning, som består af både en stærkt solafskærmende rude suppleret med udvendig monteret glaslameller. I simuleringerne er det forudsat at denne eksisterende solafskærmning, er erstattet af vindueselementer hvori de vinkelselektive solceller er monteret. Baseret på simuleringerne vurderes det at den vinkelselektive solcelle har et stort potentiale i transparente facader, fordi det udover sin solafskærmende effekt også har de kvaliteter, som efterspørges i glasfacader. Det vil sige mulighed for udsyn, muligheden for at bibeholde en glat, uforstyrret udvendig facade, samt ingen misfarvning af lyset som er det arkitektoniske ankepunkt mod de solafskærmende ruder.

Termiske simuleringer udført for en referencebygning viser at den vinkelselektive solcelle kan designes til at have lige så god afskærmende effekt, som de i dag mest effektive solafskærmninger, og med en afskærmende effekt, som er bedre end traditionelle solafskærmende belægninger. Den vinkelselektive solcelle bør designes på baggrund af den breddegrad, hvor de skal anvendes.

Vinkelselektive solceller tillader ikke et helt frit udsyn. Der bør derfor også gennemføres termiske undersøgelser af facader med differentieret brug af vinkelselektive solceller – hvor der anvendes facadeafsnit med varierende grad af solafskærmning for at sikre felter med helt frit udsyn, mens andre felter kan have en højere grad af afskærmning end i den ovenfor beskrevne undersøgelse og dermed alligevel opnå samme komfortforhold.

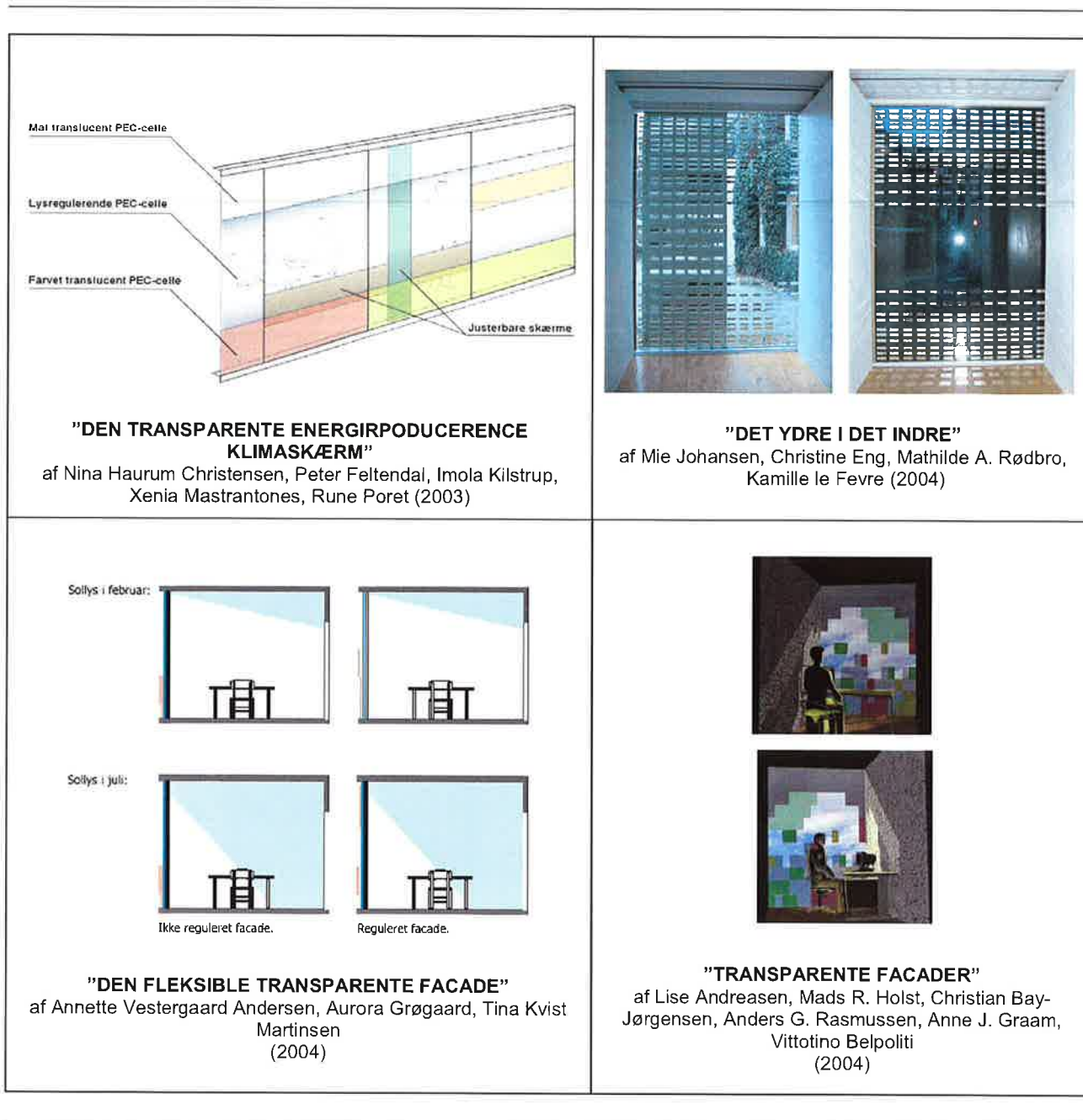
## Arkitektur

For at illustrere solcellernes potentiale i transparente facader generelt, og de vinkelselektive solcellers potentiale specielt, er der i projektperioden udarbejdet i alt 16 facadeforslag i skala 1:1. Forslagene er udviklet af studerende ved Arkitektskolen Aarhus og Kunstakademiets Arkitektskole. De 16 forslag illustrerer de mange arkitektoniske muligheder solceller har i forhold til at bidrage til æstetik og klimaregulering i facaden. Figur 4.9 illustrerer mangfoldigheden i dette arbejde. For en uddybende beskrivelse af facadeforslagene henvises til rapporten "Solceller i transparente facader", Hanne Lauritzen, statusrapport – arkitektur, sommeren 2004, bilag 3.

De studerendes frie tilgang til problemstillingen har fremhævet de arkitektoniske potentialer ved solcelleteknologi, da der i arbejdet har været fokuseret mere på de muligheder som ligger i morgendagens teknologi og i mindre grad på de begrænsninger som ligger i dagens teknologi. Dette har bidraget til at skabe en holdningsændring omkring integration af nye energiteknologier i byggeriet. Solceller er gennem projektet, blevet en naturlig integreret del af undervisningen på Arkitektskolen Aarhus, ligesom præsentation af en arbejdsmetode og potentialerne i at arbejde tværfagligt har vagt bred interesse.



De arkitektoniske studier af transparente facader med integrerede solceller viser at "en leg" med solceller og mønstring, åbner for en verden af muligheder og potentielle løsninger på glasfacadernes termiske problem – løsninger som ikke er begrænset til en mønstring på mikroskopiske skala. Resultaterne indikerer at den "ideelle" facade, kan skabes ved at arbejde med mønstring både på makroskopisk – og mikroskopisk skala. Det vil sige at den vinkelselektive solcelle, som giver en mikroskopisk mønstring af facaden, repræsenterer et af to relevante værktøjer for at begrænse solindstrålingen gennem transparente facader.



Figur 4.9: Et udvalg af de studerendes forslag til transparente facader med integrerede solceller.

Der ligger mange udforskede potentialer i at integrere transparente solceller i byggeri. En af de primære opgaver er, med afsæt i erfaringerne fra dette projekt, at sammenkøre de arkitektoniske værdier som dagslysfald og æstetisk udtryk med undersøgelserne af solcellernes påvirkning af det termiske indeklima. Der ligger en stor udfordring i at udvikle og tilegne arbejdsmetoder der integrerer undersøgelserne via det termiske bygningssimuleringsprogram med de fysiske modelforsøg. Denne tilgang kunne lægge op til en ny type samarbejde mellem ingeniør- og arkitektskolerne og de tekniske udviklingsmiljøer.

De arkitektoniske studier viser at der er et behov for lysfiltrerende produkter, som den vinkelselektive solcelle, der kan bryde en blændende og åben glasfacade. Studierne illustrerer det store potentiale der er i glasfacader som er mønstret både på mikroskopisk – og makroskopisk skala. Disse facader kan bygges op i et mønster af helt åbne udsynsfelter, lukkede felter og lysfiltrerende felter, der tilsammen giver et ønsket arkitektonisk udtryk og regulerende effekt på de indvendige lys - og temperaturforhold.

Endvidere bekræfter studierne, at vinkelselektive solceller i lighed med anden solafskærmning ikke bør ikke monteres så de afskærmer himmellyset, da himmellyset repræsenterer en vigtig kvalitet i den indendørs lyssætning.

I det videre arbejde med solceller, brugt som solafskærmning i transparente facader, bør der fokuseres på facader der kombinerer de muligheder makroskopisk - og mikroskopisk mønstring giver.

I dette videre arbejdet bør der også fokuseres på et dybere studie af lysforholdene i lokalet bag facaden, en vurdering af facadens æstetik også set udvendigt fra, samt simuleringer der illustrerer hvordan forskellige makroskopiske mønstringer påvirker det termiske indeklima. Her ligger der en udfordring i at gøre resultaterne fra avancerede bygningssimulerings-programmer bedre tilgængelige for "ikke-simuleringskyndige" brugere, som arkitekter.

### 4.3 Konklusion

Aktivitetens overordnede konklusion er, at det er muligt at designe en vinkelselektiv solcelle med følgende kvaliteter:

- Elementet fremstår som en homogen belægning på glasset på de betragtningsafstande som er relevante for facadeelementer, dvs. større end ca. ½ meter.
- Elementet kan designes til at være lige så effektivt, som de i dag mest effektive udvendige solafskærmninger. Det nye produkt er konkurrencedygtigt i forhold til disse, fordi det giver et bedre udsyn.
- Elementet giver en bedre solafskærmende effekt end traditionelle solafskærmende belægninger, som giver et udmærket udsyn men også en misfarvning af lyset. Den vinkelselektive solcelle giver derimod ingen ændringer af lysets farve.
- Elementet giver en ny og spændende mulighed for at filtrere lyset i glasfacader så disse stadig fremstår transparente men mindre åbne, og så de stadig bibeholder sin glatte, transparente karakter.

I det videre forløb bør der arbejdes med studier af facader som er mønstret på en makroskopisk skala, og hvor den vinkelselektive solcelle indgår i lysfiltrerende felter. Facaden kan således "bygges op" af rene udsynsfelter, lukkede felter og lysfiltrerende felter, hvor graden af solafskærmning defineres af det mikroskopiske hulmønster. Dermed kan man opnå facader, som giver mange af de samme komfortforhold, som den vinkelselektive solcelle og som udnytter glasfacadens muligheder for at skabe et spil i graderne af transmittans og gennemsigtighed der kan være meget effektivt.

## 5. Rapportens konklusion

Projektet har vist, at visionen om en transparent, vinkelsektiv solcelle har et stort potentiale både vurderet fra et arkitektonisk synspunkt og fra et markedssynspunkt.

Arbejdet med transparente solceller som arkitektonisk element viser, at det er muligt at fremstille et element der indfrier de optiske krav om udsyn, ingen misfarvning af lyset og stadig at kunne afskærme lyset lige så effektivt - eller bedre, end eksisterende løsninger. Særligt det forhold at lyset ikke misfarves af elementet, er attraktivt fra et arkitektonisk synspunkt idet konventionel solafskærmning enten forstyrrer udsynet eller via en selektiv coating fjerner en del af lysets spektrum. De termiske beregninger viser at elementet afskærmer det direkte lys så effektivt at kølebehovet i bygningen kan nedsættes væsentligt i forhold til de bedste "solglas". Netop køling er en udfordring i moderne kontormiljøer med store vinduespartier idet en stor del af bygningens energibehov anvendes til dette formål.

PhotoSolar har oplevet meget stor interesse når deres produkter, som alle er udviklet med udgangspunkt i denne vision, er blevet præsenteret for en bred vifte af arkitekter og rådgivende ingeniører. Produktet repræsenterer en god kombination af solcelle og solafskærmning, der ikke findes på markedet i dag.

Arbejdet med fremstilling og karakterisering af Transparente solceller på basis af PEC celledesignet har vist at denne platform ikke er den mest optimale, da cellens elektriske egenskaber kompromitteres.

Der er mange forskellige måder at opnå strukturering af PEC solcellens elektroder. I projektet er der opstillet produktionsscenerier samt fremstillet prototyper med udgangspunkt i to teknikker; laserteknik og presseteknik. Begge teknikker har vist sig at tilføre solcellen defekter der forringer cellens effektivitet og stabilitet.

Laserteknik er dels svær at styre og vurderes vanskelig at opskalere til industriel produktion og er desuden ganske ressourcekrævende. Karakterisering af celler viser, at laserbearbejdning giver anledning til store serielle modstande i cellen og følgelig effekttab og nedbrydning af cellen. Celler struktureret ved laserteknik viser længere levetid af de genererede elektroner, hvilket isoleret set forbedrer cellen, men dette er mere en biefekt end egentlig tilsigtet og opvejer ikke tabet i ydelse.

Presseteknikken er mere lovende da den er nem at håndtere og derfor kan opskaleres til egentlig produktion. Der er dog en begrænsning i metodens mulighed for at præge meget fine strukturer og det er endnu et åbent spørgsmål om det er muligt at opnå tilstrækkelig transparente områder. Selve struktureringen har vist at give anledning til defekter i fotoelektroden, som begrænser cellens levetid og effektivitet. Erfaringen fra projektet er at kraftig strukturering af elektroden giver større tab i ydelse og stabilitet end mindre strukturering.

En mulig teknik til fremstilling af Transparente PEC solceller kunne være strukturering af substratet med efterfølgende påføring af solcelleaktivt materiale som beskrevet i produktionsscenerie PEC-B. I dette scenarie fremstilles de transparente områder på selve substratet og elektrodematerialet bliver ikke bearbejdet mekanisk, hvorved defekter ikke bliver introduceret. Der vil heller ikke være blotlagte eller ødelagte områder på substratet, som kan give anledning til højere seriel modstand eller rekombination i cellen, da elektrodematerialet stadig vil fungere som én sammenhængende film. Udfordringen ved denne fremstillingsform er at fremstille de transparente områder med den

rette aspect ratio idet elektrodens tykkelse – og dermed "øernes" udstrækning, er i størrelsesordenen 6-20 mikrometer.

At selve struktureringen af elektroderne har en negativ effekt på cellernes stabilitet understreges ved sammenligning af effekttab og graden af farvestofnedbrydning. Undersøgelse af nedbrydningen af farvestof i celler indikerer, at lyseksposering i sig selv ikke er ødelæggende for cellerne, men kombinationen af elektrolyt og termisk belastning får cellerne til at degradere. Ved at anvende elektrolyt uden acetonitril og tilstatsstoffet *tert*-butylpyridin, kan nedbrydning pga. ligandskifte elimineres. Da farvestofnedbrydning vurderes ikke at være en væsentlig faktor for den transparente celledes stabilitet, er disse resultater primært af almen interesse for PEC cellens stabilitet og kan anvendes i videre arbejde med PEC cellen.

En væsentlig konklusion er, at cellernes manglende stabilitet pga. utilstrækkelig forsegling bliver et kardinalpunkt ved analyserne af struktureringens effekt på de transparente celler. Denne primære problematik tages op i fortsættelsen af PSO-projektet "PEC cellens stabilitet og holdbarhed". Denne konklusion er mere af almen gyldighed for PEC cellen som helhed end for den strukturerede celle, idet strukturen af elektroderne ingen betydning har for den overordnede mekaniske stabilitet.

Samlet set lever projektet op til de *væsentligste* succeskriterier. Det er demonstreret at det muligt at fremstille et facadeelement, der er et attraktivt termisk samt arkitektonisk alternativ til eksisterende løsninger. Arbejdet med fremstilling og karakterisering af strukturerede PEC celler har vist, at PEC celleplatformen ikke er optimal, men er en god og enkel demonstrator af kritiske forhold for produktion på både laboratorie – og industrielt niveau. På grund af mangelfuld mekanisk stabilitet, er konklusionerne omkring den strukturerede PEC celledes elektriske egenskaber ikke entydige. Det betyder at det ikke har været muligt at sammenstille de elektriske egenskaber af den transparente, strukturerede PEC solcelle med de optiske og termiske egenskaber.

Det fremtidige arbejde omkring PEC cellen vil fokuseres på en opskalering af den traditionelle PEC celle til industriel produktion, da det vurderes at være en nødvendighed for en fortsat udvikling af PEC teknologien. Arbejdet omkring den mekaniske holdbarhed af PEC cellen samt den kemiske stabilitet af cellens aktive komponenter vil blive videreført i et kommende PSO projekt. Vi mener der er et marked for både traditionelle PEC celler og transparente, vinkelselektive solafskærmninger, om end de henvender sig til forskellige markeder.

## 6. Formidling

I projektet har der været lagt vægt på at formidle viden om solceller på mange forskellige fronter. Formidlingsaktivitet relevant for dette projekt er listet nedenfor.

### Undervisning

- Ellen Kathrine Hansen: 'Solceller – et arkitektonisk potentiale' forelæsning for arkitektstuderende på kurserne 'Arkitektur og Bæredygtighed og Transparente facader, januar 2004
- Ellen Kathrine Hansen: *Transparente solceller – et arkitektonisk potentiale*, 2 forelæsninger på Kunstakademiets Arkitektskole, 31.10.2003
- Resultaterne fra Januarkurset 'Transparente facader' er omtalt i forelæsningerne:
- 'Det energiproducerende vindue' holdt på semesterkurset 'Arkitektur og bæredygtighed' på AAA den 20. april 2004
- 'Den producerende og regulerende facade' holdt på tilvalgskurset 'Miljørigtig projektering' på AAA den 26. april 2004
- 'Bygningsintegration af solceller' afholdt på Solenergidagen, Holmens Arkitektskole den 26. maj 2004
- Hanne Lauritzen: "Solceller i byggeriet: i dag, i morgen og ...", forelæsning på kurset "Facaden", Kunstakademiets Arkitektskole, 17.-25. nov. 2004
- Ellen Kathrine Hansen: "Transparente solceller", forelæsning på kurset "Facaden", Kunstakademiets Arkitektskole, 17.-25. nov. 2004
- Artur Slupinski: "Fremtidens solceller", forelæsning på kurset "Facaden", Kunstakademiets Arkitektskole, 17.-25. nov. 2004
- Artur Slupinski: vejledning af studerende, gruppearbejde i forbindelse med kurset "Facaden", 17.-25. nov. 2004
- Annette Vestergaard Andersen, Aurora Grøgaard, Tina Kvist Martinesen: "Den fleksible transparente facade", [www.solarcell.dk](http://www.solarcell.dk) (artikel) og mock-ups skala 1:1 (udstilling på Arkitektskolen i Aarhus)
- Lise Andereasen, Mads Roland Holst, Christian Bay-Jørgensen, Anders Glud Rasmussen, Ane Juul Gram, Vittorino Belpolit: "Transparente facader", [www.solarcell.dk](http://www.solarcell.dk) og mock-ups skala 1:1 (udstilling på Arkitektskolen i Aarhus)
- Mie Johansen, Christine Eng, Mathilde R. Rødbro, Kamille Le Fevre: "Det ydre i det indre", [www.solarcell.dk](http://www.solarcell.dk) og mock-ups skala 1:1 (udstilling på Arkitektskolen i Aarhus)
- I forbindelse med *Naturvidenskabsfestival'en* i 2003 og 2004 og *Forskningens Døgn* 2005 har Keld West holdt foredrag om bl.a. solceller på Svendborg Gymnasium, Tømmerup Efterskole, Borup Skole og Det Juridiske Fakultetssekretariat, KU.
- Matteo Biancardo, og Keld West har bidraget til undervisningen vedrørende avancerede solceller for studerende på nano-teknologi linien på Københavns Universitet (efteråret 2003 og 2004) og på Århus Universitet (foråret 2005).

### Indlæg på Konferencer mm

- Keld West "Solar Cells beyond Silicon", *Risø International Energy Conference*, Risø d 19. – 21. maj 2003.
- L. Bay, K. West "An equivalent circuit approach to the modelling of the dynamics of dye sensitised solar cells" *International Conference on Physics, Chemistry and Engineering of Solar Cells (SCELL-2004)*, Badajoz, Spain, May 13-15, 2004.
- Peter Poulsen: "Dye-sensitized solar cells at Danish Technological Institut", foredrag på "Nordic PV Seminar", Haikko, Finland, 8.-10. nov. 2004

- *Hanne Lauritzen*: "PEC cellen", foredrag på seminaret "Solenergi på vej til succes", Ingeniørforeningen, 8. dec. 2004
- *Artur Slupinski*: "Exploring building integration of solar cells", foredrag "Nordic PV Seminar", Haikko, Finland, 8.-10. nov. 2004
- Hanne Lauritzen: "PEC celler – hvad, hvordan og hvorfor?" foredrag for "Batterigruppen af 2004" (erfa-gruppe), februar 2004
- Ellen Katrine Hansen: *Solcelleteknologi som bæredygtig tema på Arkitektskolen i Aarhus*, foredrag, Danske Arkitekters Landsforbunds Miljøudvalg, 27.11.2003
- Hanne Lauritzen, Teknologisk Institut: *Solar cells in buildings – from technology push to market pull*, Nordisk Solstrømseminar, 27. – 29. august 2003, Skiphelle, Norge
- Ellen Katrine Hansen, Arkitektskolen i Aarhus: *Solar Cells and Sun Light, an Architectural Potential*, Nordisk Solstrøm- seminar, 27. – 29. august 2003, Skiphelle, Norge
- Søren Østergård Jensen: *Intelligente facader*, foredrag på konferencen "Den levende bygning", arrangeret af Teknologisk Institut, 02.12.2003
- Hanne Lauritzen: *Solceller i fremtidens bygninger*, foredrag på konferencen "Den levende bygning", arrangeret af Teknologisk Institut, 02.12.2003

Indlæg på konferencen "Sol & Arkitektur – fremtidens energiproducerende facade", Arkitektskolen i Aarhus, 17. og 18. april 2005:

- "*Solar Cells for Building Integration - today and tomorrow*"  
Hanne Lauritzen, PEC-group, Teknologisk Institut
- "*Transparent Facades – integration of architectural values in Photo Voltaics of tomorrow*"  
Ellen Kathrine Hansen, lektor, arkitekt, Arkitektskolen Aarhus
- "*Ex-BIPV – exploring the concepts of tomorrow*"  
Artur Slupinski, arkitekt, Ph.D stud. Teknologisk Institut og Arkitektskolen Aarhus
- "*Transparent Photo Voltaics - Solar shading and power production in glass facades*"  
Eik Bezzel, Director, PhotoSolar ApS

#### Artikler I danske tidsskrifter

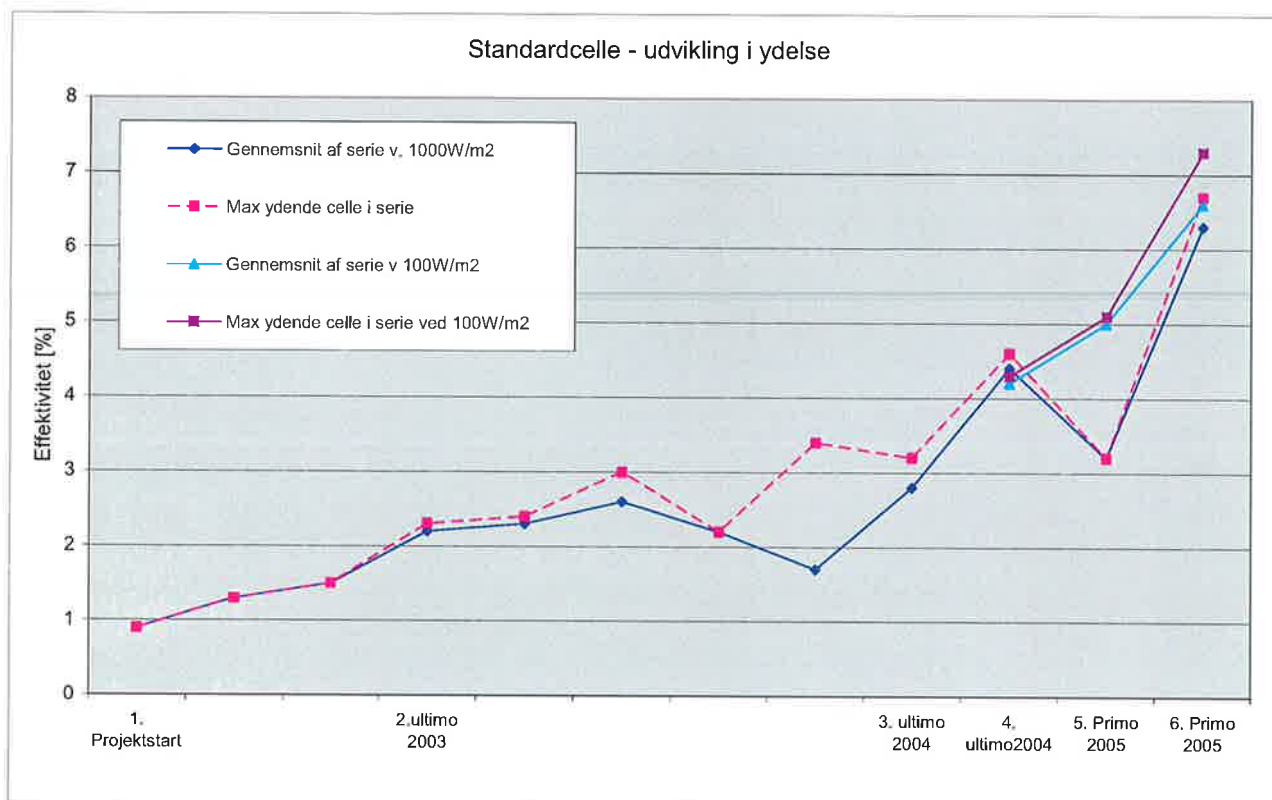
- Arbejdsrapport 'Transparente energiproducerende facader' af Ellen Katrine Hansen er lagt ud på 'Den Danske Forskningsdatabase'
- Ellen Katrine Hansen, Arkitektskolen i Aarhus: *Teknologi og arkitektur i en integreret designproces*, Arkitekten, august 2003, 105. årgang.
- K. West: "Solceller på vej". *Installationsnyt* Nr. 40, februar 2004

#### Artikler i internationale videnskabelige tidsskrifter

- Lasse Bay, Keld West, Bjørn Winther-Jensen, and Torben Jacobsen: "Electrochemical Reaction Rates in Dye-Sensitized Solar Cell – the Iodide / Tri-Iodide Redox System". In print *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2005).
- Keld West and Lasse Bay "An Equivalent Circuit Approach to the Modeling of the Dynamics of Dye Sensitized Solar Cells". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87(1-4) 613-628 (2005).
- Gerrit Boschloo, Anders Hagfeldt, "Activation Energy of Electron Transport in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells", *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (24), 12093-12098 (2005).

## Bilag 1. Udvikling i Tekn. Inst.'s referencecelle i projektperioden

Teknologisk Instituts referencecelle er i løbet af projekts levetid blevet optimeret i retning af højere stabilitet, effektivitet og reproducebarhed. Nedenstående figur viser udviklingen i cellernes effektivitet for serier af seks celler som funktion af det aktuelle design. De væsentligste milepæle er markeret på grafen.



Figur b1. Standardcelle, udvikling i effektivitet fra projektstart til primo 2005.

De udvalgte milepæle på figuren svarer til følgende referencedesign:

	Fotoelektrode	Modelektrode	Farvestof	Andet
1. Projektstart	Degussa P25	Grafit/platin	Fremstillet ved RUC	
2. ultimo 2003	Degussa P25		Kommercielt farvestof	
3. ultimo 2004	Kommerciel suspension til transparent elektrode		Kommercielt farvestof	
4. ultimo 2004	Kommerciel suspension til transparent elektrode		Kommercielt farvestof	Små celler ≠ referencedesign
5. Primo 2005	Kommerciel suspension til diffuserende elektrode	Kommerciel platinsuspension	Kommercielt farvestof	Små celler ≠ referencedesign
6. Primo 2005	2-lags elektrode af transparent – samt diffuserende lag. Kommercielle suspensioner	Kommerciel platinsuspension	Kommercielt farvestof	Små celler ≠ referencedesign



## Bilag 2. Beskrivelse af referencecelle

	Tekn. Inst. 2. halvår 2003	Tekn. Inst. 2. halvår 2005	KTH, 2. halvår 2005
Fotoelektrode	<p>Elektrode areal: 1,5 cm x 7,5 cm</p> <p>Tæt bund: TiO<sub>2</sub> film fremstillet vha. Sol-gel teknik ud fra Ti-isopropoxid. Højde &lt; 1 µm</p> <p>2-lags porøs elektrode:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Fremstillet vha. Doctor blanding af 2 lag 4 vol. % Degussa P25-suspension i ethanol.</li> <li>○ Tykkelse: Tykkelse 10-12 µm</li> <li>○ Porøsitet: ca. 65 %</li> </ul>	<p>Elektrode areal: 1,5 cm x 7,5 cm</p> <p>Tæt bund: Tæt TiO<sub>2</sub> film fremstillet ved spin-coating af Ti-isopropoxid. Højde &lt; 1 µm</p> <p>Tolags porøs elektrode:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Ca. 4 µm transparent TiO<sub>2</sub> (pasta fremstillet på Tekn. Inst.)</li> <li>○ ca. 8 µm diffuserende lag TiO<sub>2</sub> (kommerciel pasta)</li> <li>○ Tykkelse: Tykkelse 10-12 µm</li> <li>○ Porøsitet: ca. 65 %</li> </ul> <p>Kommercielt produkt: Solaronix Pt-Catalyst T/SP</p>	<p>Elektrode areal: Oval 1 cm i diameter.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Degussa P25 eller egen silkestryks pasta. Påføres ved Doctor blanding og presning med mellemsintning af efterfølgende lag. Sintres i 30 min. ved 500 °C</li> <li>○ Tykkelse: 5-25 µm</li> <li>○ Porøsitet: 55 % ?</li> <li>○ Overflade areal: 55 m<sup>2</sup>/g</li> <li>○ BET (50-60)</li> </ul>
Modelektrode	<p>Kommercielt grafit pulver, "Graphit Lubricant" tilsat binder og 20mM Platin-syre.</p> <p>Tykkelse &lt; 5µm</p>	<p>Kommercielt produkt: Solaronix Pt-Catalyst T/SP</p>	<p>5 mM H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt i Isopropanol. Der lægges en dråbe af opløsningen på elektroden som automatisk fordeler sig. 1 µL til 1 cm<sup>2</sup>. Sintres i 20 min ved 380 °C.</p>
Elektrolyt	<p>0,5M LiI, 0,05M I<sub>2</sub> og 0,5M tert-butylpyridin i acetonitril.</p>	<p>0,5M LiI, 0,05M I<sub>2</sub> og 0,5M tert-butylpyridin i acetonitril.</p>	<p>0,05 - 0,1 M I<sub>2</sub> 0,1 M LiI 0,6 M TBA 0,5 M tert-butylpyridin in 3 MPN</p>
Farvestof	<p>N719 (RUC)</p> <p>0,5mM i Ethanol indfarvning i mørke ved gennemskyning af opløsning opvarmet til 70 °C.</p>	<p>N719 (Solaronix)</p> <p>0,5mM i Ethanol indfarvning i mørke ved gennemskyning af opløsning opvarmet til 70 °C.</p>	<p>N719 (STI)</p> <p>0.5 mM i Ethanol. Indfarves åbent og i mørke ved stuetemperatur.</p>
Substrat	<p>4 mm K-glas 16 ohm/cm<sup>2</sup></p>	<p>4 mm K-glas 16 ohm/cm<sup>2</sup></p>	<p>3 mm TEC10</p>
Forseglingsmateriale	<p>Surlyn 1702 folie 50 µm tyk.</p>	<p>Surlyn 1702 folie 50 µm tyk.</p>	<p>Surlyn 1702 folie 50 µm tyk. Surlyn 1601 til forsegling af huller.</p>