

ПРИМЕНЕНИЕ КАРДОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОНЦЕНТРАТОРНЫХ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Б. Чеботарева¹, Т.Н. Кост¹, В.В. Шапошникова², С.Н. Салазкин², А.Н. Лачинов³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ, Ленинские Горы, 1/2, г. Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: A.Chebotareva@mics.msu.su, TKost@mics.msu.su

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, г. Москва, Российская Федерация, 119334

E-mail: vsh@ineos.ac.ru, snsals@ineos.ac.ru

³Институт физики полимеров и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, Проспект Октября, 71, г. Уфа, Российская Федерация, 450054 E-mail: lachinov_a@mail.ru

Работа посвящена применению кардовых ароматических простых полиэфиров – полиариленэфиркетонов - для создания токособирающей системы концентраторных двусторонних кремниевых солнечных элементов. Для создания концентраторных солнечных элементов использовались наиболее перспективные для этой цели структуры с гетеропереходами кристаллический кремний/аморфный кремний, покрытые антиотражающим проводящим покрытием из оксида индия и олова. Такие структуры широко используются в промышленном производстве и позволяют получить высокоэффективные солнечные элементы. Однако, стандартная токособирающая система, применяемая на производстве, не позволяет использовать данный тип элементов в концентраторных приложениях (при степени концентрации солнечного излучения более 2 Солнц) из-за падения эффективности.

В наших исследованиях проволоочная контактная система прикреплялась к поверхностям, покрытым проводящим оксидом индия и олова, с помощью адгезива из полиариленэфиркетона с кардовыми флуореновыми группами при температуре максимальной деформации полимера. Были исследованы термомеханические, электрические, оптические и адгезионные свойства полимеров в зависимости от концентрации кардовых групп. Особенностью данных полимеров является способность формировать токосъемный контакт проволока-полимер-прозрачный проводящий оксид, обладающий низким удельным контактным сопротивлением, менее 2 мОм·см². Пленки исследуемых кардовых ароматических простых полиэфиров также являются оптически прозрачными в диапазоне спектральной чувствительности кремниевого солнечного элемента и могут обеспечить хорошую адгезию медной луженой проволоки к поверхности оксида. Были изготовлены двусторонние солнечные элементы с КПД 20.2-20.7% (18.9-19.6%) с лицевой (тыльной) стороны в диапазоне освещенности $C=1-5$ Солнц, и с КПД 19.7-20.7% (18.4-19.4%) с рабочим диапазоном концентраций $C=1-8$ Солнц.

Ключевые слова: полиариленэфиркетоны, кардовые полимеры, флуореновые группы, концентраторный солнечный элемент, контактная система

APPLICATION OF CARDO AROMATIC POLYETHERS IN CONCENTRATOR SILICON SOLAR CELLS

A.B. Chebotareva¹, T.N. Kost¹, V.V. Shaposhnikova², S.N. Salazkin², A.N. Lachinov³

¹Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/2, Moscow, Russian Federation, 119991

E-mail: A.Chebotareva@mics.msu.su, TKost@mics.msu.su

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 28, Vavilov St., bld. 1, Moscow, Russian Federation, 119334

E-mail: vsh@ineos.ac.ru, snsal@ineos.ac.ru

³Institute of Molecule and Crystal Physics – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 151, prospekt Oktyabrya, Ufa, Russian Federation, 450075

E-mail: lachinov_a@mail.ru

The work is devoted to the use of cardo aromatic polyethers - polyarylene ether ketones - to create a current-collecting system of bifacial concentrator silicon solar cells. To create concentrator solar cells, the most promising for this purpose structures with crystalline silicon/amorphous silicon heterojunctions coated with an antireflection conductive coating of indium oxide and tin oxide were used. Such structures are widely used in industrial production and make it possible to obtain highly efficient solar cells. However, the standard current-collecting system used in production does not allow the use of this type of elements in concentrator applications (with a degree of solar radiation concentration of more than 2 Suns) due to a drop in efficiency.

In our studies, the wire contact system was attached to surfaces coated with conductive indium and tin oxide using a poly(aryleneetherketone) adhesive with cardo fluorene groups at the temperature of maximum polymer deformation. The thermomechanical, electrical, optical, and adhesive properties of polymers were studied depending on the concentration of cardo groups. A feature of these polymers is the ability to form a current-collecting contact wire-polymer-transparent conductive oxide, which has a low specific contact resistance, less than $2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. The films of the studied cardo aromatic polyethers are also optically transparent in the spectral sensitivity range of a silicon solar cell and can provide good adhesion of tinned copper wire to the oxide surface. Bifacial solar cells were fabricated with an efficiency of 20.2-20.7% (18.9-19.6%) from the front (rear) side in the illumination range $C = 1-5$ Suns, and with an efficiency of 19.7-20.7% (18.4-19.4%) with a working range of concentrations $C=1-8$ Sun.

Key words: poly(aryleneetherketones), cardo polymers, fluorene groups, concentrator solar cell, contact system

Для цитирования:

Чеботарева А.Б., Кост Т.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Лачинов А.Н. Применение кардовых ароматических простых полиэфиров для создания концентраторных кремниевых солнечных элементов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 40–45. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.8.

For citation:

Chebotareva A.B., Kost T.N., Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Lachinov A.N. Application of cardo aromatic polyethers in concentrator silicon solar cells. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 40–45. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.8.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей фотоэнергетики является разработка высокоэффективных концентраторных двусторонних солнечных элементов (СЭ) на основе существующих стандартных промышленных технологий производства кремниевых СЭ [1]. Применение концентраторного подхода позволит повысить КПД элементов и модулей, увеличит энерговыработку фотоэлектрических систем. Наиболее перспективными для этой цели представляются кремниевые гетеропереходные СЭ SHJ (Silicon Hetero Junction) [2], которые являются доминирующими на нашем рынке (в России такие СЭ и модули производит компания «Хевел», Новочебоксарск). В промышленных SHJ СЭ контакты изготавливают методом трафаретной печати серебросодержащих паст, которые вжигаются в ИТО

(Indium Tin Oxide), оксид индия и олова, покрывающий обе поверхности СЭ, при температуре около 200 С. Данная контактная система не позволяет получить низкое последовательное сопротивление R_s СЭ [3]. Величина R_s определяет рабочий диапазон концентрирования света C_{OR} - диапазон освещенностей в Солнцах (1 Солнце = 1000 Вт/м^2 , АМ 1.5G), в котором КПД СЭ не уменьшается: чем меньше R_s , тем больше C_{OR} . Стандартный SHJ СЭ имеет относительно высокое последовательное сопротивление (более $1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$), что приводит к понижению КПД преобразования при освещенности более 2 Солнц. Попытки адаптировать стандартные СЭ для концентраторных применений путем модификации контактной сетки с целью уменьшения R_s приводили к увеличению расхода серебросодержащих паст в 2-3 раза [4–6], что неприемлемо в условиях дефицита и дороговизны серебра. В последнее

время введение медных проволок в контактную систему SHJ СЭ привлекает к себе все большее внимание, прежде всего благодаря тому, что с их помощью можно значительно снизить расход серебра или совсем отказаться от его использования, уменьшить R_s , а также увеличить КПД СЭ и модуля [7–9].

В данной работе впервые исследуется возможность применения сополимеров полиарилэфиркетонов с кардовыми флуореновыми группами в качестве проводящего адгезива для создания токособирающей системы концентраторных двусторонних SHJ СЭ. Полиарилэфиркетоны относятся к классу термостойких термопластичных полимеров, которые благодаря хорошим оптическими и электрофизическими свойствам находят широкое применение в устройствах, эксплуатируемых в экстремальных условиях [10–13]. Синтез сополимерных ПАЭК, обладающих эффектом электронной проводимости в результате внешних воздействий (давления, температуры) [14, 15], открывает перспективы применения этих полимеров в фотовольтаике при создании токосъемной системы СЭ. Ранее нами были исследованы со-ПАЭК с фталидными кардовыми группами и их применение в токосъемной системе SHJ СЭ [16], которые не были адаптированы для концентраторных применений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтезированы полимеры со-ПАЭК с различным соотношением изопропилиденовых и флуореновых групп ($p:q$): 0.95:0.05 и 0.90:0.10 (рис. 1). Концентрация флуореновых групп, q , составила 5 : 10 % мол. Далее эти полимеры будут упоминаться как F1 и F2, соответственно.

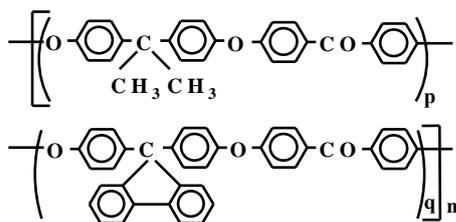


Рис. 1. Структурная формула со-ПАЭК с флуореновыми кардовыми группами

Синтез статистических со-ПАЭК осуществляли поликонденсацией по механизму реакции нуклеофильного замещения активированного арилдигалогенида взаимодействием 4,4'-дифторбензофенона с дикалиевыми фенолятами смеси бисфенола А и фенолфлуорена аналогично получению гомополимеров, описанному в работе [17]. Методика

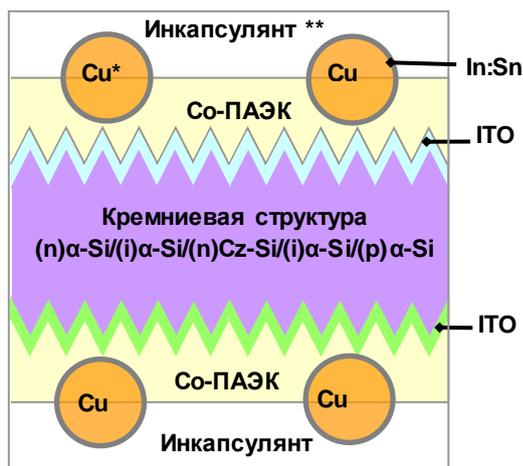
синтеза со-ПАЭК подробно описана в работе [14]. Приведенную вязкость η_{red} определяли в хлороформе при 25 °С и концентрации полимера 0.5 г в 100 мл растворителя на вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.6 мм. Синтезированные полимеры обладали близкой молекулярной массой, приведенной вязкостью 0.38 ± 0.01 дл/г, хорошо растворялись в широком круге растворителей (хлороформ, циклогексанон и др.). Пленки полимеров толщиной 20 ± 5 мкм изготавливались из раствора в хлороформе методом полива и последующего высушивания при постепенном повышении температуры от 60 до 140 °С в течение 18 ч, затем при 160 °С в течение 25 ч. Толщину пленки определяли методом взвешивания, контроль однородности проводился с помощью цифрового микрометра.

С целью определения оптимальной температуры формирования контактной системы был проведен анализ термомеханических свойств полимеров. Термомеханические кривые измерялись на анализаторе TA Instruments TMA Q400 под нагрузкой 0.1 МПа со скоростью 1.5 °С/мин в режиме сжатия. Из термомеханических зависимостей деформации полимеров определяли температуру начала размягчения (стеклования) T_g полимеров, а также температуру, при которой деформация образца полимера достигает 100%, T_d . Проведенные ранее исследования выявили рост температуры стеклования и температуры максимальной деформации с увеличением молярной концентрации флуореновых групп в полимере [18]. Концентрации флуореновых групп 5 и 10 % мол. были выбраны исходя из требуемой максимальной температуры формирования контактной системы SHJ СЭ – не более 220 °С [16].

Исследованы оптические свойства синтезированных сополимеров со-ПАЭК. Из измеренных спектров диффузного пропускания и отражения на спектрофотометре СФ56 (ЛОМО, Санкт-Петербург), для пленок со-ПАЭК определены следующие оптические параметры: коэффициент преломления n , длина волны края поглощения λ_{onset} .

Определены значения средней удельной работы адгезии σ_{ad} при нормальном (90°) отрыве проволок от поверхности исследуемых полимеров на тестовых образцах проволока/со-ПАЭК/SHJ: $\sigma_{ad} = F/w$, где F – сила отрыва, w – ширина контакта проволоки с полимером.

На тестовых структурах медная луженая проволока/со-ПАЭК/ITO определяли величину удельного контактного сопротивления ρ_c согласно процедуре, описанной в работе [19].



* круглая луженая медная проволока
** полипропиленовая пленка

Рис. 2. Конструкция двустороннего SHJ CЭ с многопроволочной токосъемной системой: разрез поперек проволоки

Для изготовления двусторонних концентраторных SHJ CЭ были использованы коммерчески доступные структуры ITO/(n)α-Si/(i)α-Si/(n)Cz-Si/(i)α-Si/(p)α-Si/ITO (производство «Хевел», Новочебоксарск), где α-Si – аморфный кремний, (n)Cz-Si – кремний Чохральского n-типа. Токособирающая контактная гребенка изготавливалась из тонкой (~60 мкм) медной проволоки, покрытой припоем In:Sn=48%:52% с температурой плавления ~117 °С. Эти проволоки прикреплялись к поверхности ITO, предварительно покрытой пленкой со-ПАЭК толщиной 20 мкм, методом низкотемпературного ламинирования при избыточном давлении 1 Атм и температуре выше T_d на ~10 °С, которую определяли для каждого образца со-ПАЭК из ТМА зависимостей. Затем проводилась инкапсуляция CЭ в ламинационную полипропиленовую пленку PP40 (Ю. Корея) толщиной 40 мкм с клеящим слоем 20 мкм. Схема конструкции SHJ CЭ приведена на рис. 2. Для изготовленных SHJ CЭ проведены измерения световых и темновых вольт-амперных характеристик, с использованием источника-измерителя Keithly2602A и светодиодного источника излучения с возможностью освещения светом интенсивностью до 20 Солнц. Плотность фототока J_{oc} определяли из спектров внешнего квантового выхода, измеренных на установке QEX10 (PV Measurements, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по свойствам полимеров F1 и F2 приведены в табл. 1. Полимеры имеют одинаковые оптические свойства, но удельное контактное со-

противление к ITO меньше у полимера F1. Для исследованных сополимеров значения σ_{ad} удовлетворяют требованиям, предъявляемым к контактам в фотовольтаике ($\sigma_{ad} \geq 10$ Н/см) [20]. Однако F1 имеет немного лучшую адгезию к луженой медной проволоке. И температура формования контакта у F1 на 5 °С ниже, чем у F2. Поэтому в дальнейшем при изготовлении SHJ CЭ мы использовали со-ПАЭК F1.

Таблица 1
Свойства синтезированных со-ПАЭК

Параметры	Со-ПАЭК	
	F1	F2
η_{red} (дл/г)	0.38 ± 0.01	0.38 ± 0.01
q (мол %)	5	10
T_g (°С)	162± 1	167± 1
T_d (°С)	203± 1	208± 1
λ_{onset} (нм)	390 ± 1	390 ± 1
n	1.60 ± 0.01	1.60 ± 0.01
σ_{ad} (Н/см)	15.6 ± 1.6	13.2 ± 1.3
ρ_C (МОм·см ²)	0.6±0.2 (ρ_1)	0.8±0.2 (ρ_1)
	1.7±0.3 (ρ_2)	2.0±0.3 (ρ_2)

Приведенная вязкость (η_{red}), температура начала размягчения (стеклования) (T_g), температура максимальной деформации (T_d), λ_{onset} - длина волны края поглощения, показатель преломления (n) (среднее в области 500-900 нм), средняя удельная работа адгезии при отрыве проволок от поверхности полимера (σ_{ad}), удельное сопротивление контакта луженая медная проволока /со-ПАЭК/ITO (ρ_C) (для удельного сопротивления ITO $\rho_1 \sim 0.4$ МОм·см и для $\rho_2 \sim 1$ МОм·см), тип припоя (In:Sn 48:52). Значения ρ_C и σ_{ad} усреднялись по 5-6 проволокам.

Были изготовлены CЭ площадью около 6 см². Образцы 25×25 мм для изготовления CЭ выкальвались по кристаллографическим осям из исходной пластины 156×156 мм. Варьировалось расстояние между проволочными контактными полосками (1.5 мм и 1 мм). Параметры преобразования изготовленных CЭ приведены в табл. 2. Зависимости КПД двустороннего SHJ CЭ от интенсивности излучения с лицевой и тыльной сторон приведены на рис. 3.

Из приведенных результатов видно, что более высокий КПД 20.7% при освещении с p+ стороны достигается при $C=2.5$ Солнц при расстоянии между проволоками $l=1.5$ мм, и при $C=4$ Солнца при расстоянии $l=1$ мм. Однако, максимальный рабочий диапазон концентраций – 8 Солнц – дости-

гается при $l=1$ мм. Необходимо отметить, что полученное последовательное сопротивление R_s СЭ с проволочными контактами существенно ниже, чем для стандартного промышленного SHJ СЭ (>1 Ом·см²).

Таблица 2

Параметры преобразования двусторонних СЭ на основе SHJ структур при освещенности 1 Солнце (1000 Вт/м², АМ 1.5G)

Параметры СЭ	лицо	тыл	лицо	тыл
	(n+)	(p+)	(n+)	(p+)
l [мм]	1.5		1.0	
J_{sc} [мА/см ²] (± 0.5)	36.6	34.5	35.9	33.7
V_{oc} [мВ] (± 2)	722	720	719	716
FF [%] (± 0.1)	76.2	76.2	76.4	76.2
R_s [Ом см ²] (± 0.02)	0.54	0.54	0.36	0.36
η [%] (± 0.1)	20.2	18.9	19.7	18.4
η_{max} [%] (± 0.1)	20.7	19.6	20.7	19.4
C_{OR}	1-5	1-5	1-8	1-8

Ток короткого замыкания (J_{sc}), напряжение холостого хода (V_{oc}), фактор заполнения (FF), КПД (η). Максимальное значение эффективности η_{max} при увеличении освещенности и ее диапазон (C). Параметры токосъемной сетки: диаметр проволоки 60 мкм, полимер со-ПАЭК F1, расстояние между проволоками (l).

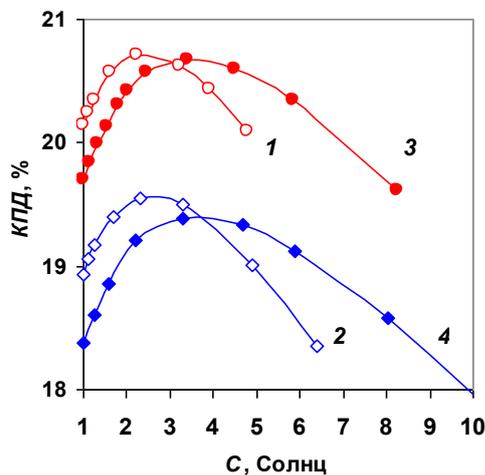


Рис. 3. Зависимости КПД двусторонних SHJ СЭ от интенсивности излучения для лицевой и тыльной сторон: $l=1.5$ мм (кривые 1 и 2), $l=1$ мм (кривые 3 и 4)

ВЫВОДЫ

Созданы двусторонние, адаптированные для концентрированного освещения СЭ из структуры SHJ с гетеропереходом: ИТО/(n)α-Si/(i)α-

Si/(n)Cz-Si/(i)α-Si/(p)α-Si/ИТО с КПД 20.2-20.7% (18.9-19.6%) с лицевой (тыльной) стороны в диапазоне освещенности $C=1-5$ Солнц и с КПД 19.7-20.7% (18.4-19.4%) с рабочим диапазоном концентраций $C=1-8$ Солнц. Уникальная конструкция токосъемной системы СЭ, основанная на идее контакта круглая медная луженая проволока/со-ПАЭК/ИТО позволяет уменьшить последовательное сопротивление СЭ и адаптировать его для использования в концентраторных системах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00535, <https://rscf.ru/project/22-19-00535>).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Xing Y., Han P., Wang S., Liang P., Lou S., Zhang Y., Hu S., Zhu H., Zhao C., Mi Y. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 51 P. 1697–1708.
- Louwen Sark W., Schropp R., Faaij A. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 147. P. 295c314.
- Descoeurdes A., Allebé C., Badel N., Barraud L., Champliand J., Christmann G., Debrot F., Faes A., Geissbühler J., Horzel J., Lachowicz A., Levrat J., Nicolas S., M.de S. Nicolay, Senaud L., Ballif C., Despeisse M. Solar Energy. 2018. V. 175. P. 54–59. DOI: 10.1016/j.solener.2018.01.074.
- Finot M, Mayo A, MacDonald B. High volume silicon cell technologies enabling low-cost CPV systems. Proceedings of the 26th EUPVSEC, Hamburg, 2011. P. 617–620.
- Chen C-W, Chen X, Church K, Yang H, Tate K, Cooper I, Rohatgi A. High efficiency screen printed low-medium concentrator silicon solar cells with direct printed 50µm wide fingers. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE: Austin, 3–8 June 2012.
- Chen X, Church K, Yang H, Cooper I, Rohatgi A. High aspect ratio fine gridline for front side metallization of industrial silicon solar cells by direct printing. Proceedings of the 26th EUPVSEC, Hamburg, 2011, P. 1094–1098.
- Braun S., Micard G., Hahn G. Energy Procedia. 2012. V. 27. P. 227–233.
- Geissbühler J., Faes A., Lachowicz A., Ballif C., Despeisse M. Photovoltaics Int. 2017. V. 37. P. 61–69.
- Chebotareva A.B., Untila G.G., Kost T.N., Stepanov A.S., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. V. 165. P. 1–8.
- Kemish D. Update on the technology and applications of polyaryletherketones. - Shawbury: Smithers Rapra Technology. 2010. 142 p.
- Sabu T., Visakh P.M. Handbook of engineering and speciality thermoplastics: Volume 3: polyethers and polyesters. - Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons. Inc.; Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing LLC. 2011. 562 p.

12. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N. Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. N 10. P. 2213–2223. DOI: 10.1007/s11172-014-0725-1.
13. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Polymer Science. Series C. 2020. V. 62. N 2. P. 111–123. DOI: 10.1134/S1811238220020125.
14. Ponomarev A.F., Moshchev A.V., Il'yasov V.Kh., Lachinov A.N., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Sharapov D.S., Kornilov V.M. Polymer Science. Series C. 2009. V. 51. N 1. P. 46–50. DOI: 10.1134/S1811238209010081.
15. Shaposhnikova V.V., Tkachenko A.S., Zvukova N.D., Peregudov A.S., Klemenkova Z.S., Ponomarev A.F., Il'yasov V.Kh., Lachinov A.N., Salazkin S.N. Russian Chemical Bulletin. 2016. V. 65. N 2. P. 502–509. DOI: 10.1007/s11172-016-1329-8.
16. Chebotareva A.B., Untila G.G., Kost T.N., Stepanov A.S., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Solar Energy. 2019. V. 193. P. 828–836.
17. Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Sergeev V.A., Blagodatskikh I.V., Dubrovina L.V., Sakunts A.A., Pavlova S.-S.A. Russ. Chem. Bull. 1996. V. 45. P. 2397–2401. DOI: 10.1007/BF01435391.
18. Чеботарева А.Б., Кост Т.Н., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В. Известия Уфимского научного центра Российской академии наук. 2023. Вып. 1. С. 23–26. DOI:10.31040/2222-8349-2023-0-1-23-26
19. Untila G.G., Kost T.N., Chebotareva A.B. Sol. Energy. 2017. V. 142. P. 330–339.
20. Beaucarne G., Kuzma-Filipek I., Campeol F., Young X., Wei J., Yu Y., Russell R., Duerinck F. Energy Procedia. 2015. V. 67. P. 185–193.

Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 07.12.2023

Received 05.06.2023
Accepted 07.12.2023