RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241416** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428877**

(22) Data zgłoszenia: **11.02.2019**

(51) Int.Cl.
C01G 1/12 (2006.01)
C01G 3/12 (2006.01)
C01G 9/08 (2006.01)
C01G 19/00 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
H01L 31/0236 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4, przeznaczonego do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
21.10.2019 BUP 22/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
26.09.2022 WUP 39/22

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JERZY FRANCISZEK JANIK, Radziszów, PL
MARIUSZ DRYGAŚ, Kraków, PL
KATARZYNA KAPUSTA, Kraków, PL

PL 241416 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4, przeznaczonego do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych.

Znane i najczęściej produkowane obecnie cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne są zwykle oparte na chalkogenkach takich jak mieszanina miedzi, indu, galu i selenu (fotoogniwa CIGS), czy też zbudowane w oparciu o tellurek kadmu (fotoogniwa CdTe). Niedogodnością fotoogniw CIGS jest obecność drogich i deficytowych pierwiastków: indu i telluru, natomiast fotoogniwa CdTe ze względu na zawartość toksycznego kadmu muszą podlegać specjalnemu procesowi utylizacji, co powoduje, że są poszukiwane inne rozwiązania materiałowe.

Jak opisano w publikacji J. Paier i in. pt.: „Cu_2ZnSnS_4 as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study", Phys. Rev. B 79 (2009) 115126 prowadzone są badania nad zastąpieniem fotoogniw CIGS ogniwami zawierającymi jako warstwę czynną kesteryty, tj. materiały o właściwościach półprzewodnikowych składające się głównie z miedzi, cynku, cyny oraz siarki i/lub selenu. Kesteryty charakteryzuje się strukturą krystaliczną bardzo zbliżoną do CIGS, dużym współczynnikiem absorpcji promieniowania w szerokim zakresie światła widzialnego ($10^4 \cdot cm^{-1}$) i szerokością przerwy energetycznej odpowiednią do zastosowań fotowoltaicznych (E_g = 1,4–1,5 eV), a ponadto dobrą sprawnością konwersji energii promieniowania na energię elektryczną, stosunkowo prostym sposobem wytwarzania i, co ważne, szeroką dostępnością oraz nietoksycznością pierwiastkowych substratów (Cu, Zn, Sn, S, Se).

Znany jest ze zgłoszenia patentowego US8440497 B2 sposób wytwarzania kesterytowych ogniw fotowoltaicznych metodą termicznego naparowywania na podłoże. W pierwszym etapie procesu, w warunkach wysokiej próżni, na podłożu molibdenowym osadzana jest warstwa metali Cu, Sn, Zn metodą naparowania. Dobór czasu naparowania poszczególnych metali pozwala uzyskać warstwę o składzie stechiometrycznym, występującym w kesterycie. W kolejnym etapie w temperaturze ponad 300°C, nad warstwą metali przepuszcza się pary siarki i/lub selenu (alternatywnie H_2S lub H_2Se), tworzące z warstwą metaliczną strukturę kesterytową o grubości 650–3000 nm. Ostatnim etapem procesu jest wygrzewanie warstwy kesterytowej w atmosferze gazu obojętnego w temperaturach 300–600°C w ciągu 5–30 minut.

W opisie patentowym US8366975 B2 przedstawiono metodę otrzymywania kompozycji kesterytowych z wykorzystaniem szeregu organicznych kompleksów metali. Kompleksy te tworzą zawiesinę w wysokowrzących rozpuszczalnikach w rodzaju amin i/lub rozpuszczalników heteroaromatycznych. Zawiesiną są pokrywane różne podłoża np. metaliczne, szkło, tworzywa sztuczne, po czym następuje odparowanie rozpuszczalnika i wygrzewanie powstałej warstwy w temperaturach zależnych od rodzaju podłoża i układu prekursorowego, w zakresie 80–350°C.

W opisie patentowym CN102500293 B ujawniono syntezę proszkowego kesterytu z użyciem jako substratów chlorków metali oraz pierwiastkowej siarki. Odpowiednio dobrane proporcje molowe prekursorów metali i siarki rozpuszczano w trietylenotetraminie, otrzymując po kilkuminutowym mieszaniu czerwony roztwór, który poddawano ogrzewaniu w łaźni olejowej w temperaturze 120–240°C przez czas 0,5–12 godzin. Po ochłodzeniu mieszaniny, odfiltrowaniu otrzymanego produktu i przemyciu go etanolem, wodą destylowaną i wysuszeniu, otrzymano mikrokrystaliczny kesteryt odpowiedni do produkcji warstwy czynnej w ogniwach fotowoltaicznych.

Znane metody otrzymywania kesterytu do zastosowań fotowoltaicznych, takie jak m.in. metoda termicznego naparowywania, wymagają skomplikowanej aparatury, są czasochłonne i kosztowne. Mniej skomplikowane metody np. osadzanie elektrochemiczne dają z kolei warstwy o gorszej jakości.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego i taniego sposobu wytwarzania proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4 o wysokiej jakości, przeznaczonego do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych, który nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury.

Istota sposobu wytwarzania proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4, przeznaczonego do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych, z prekursorów metali Cu, Sn, Zn oraz siarki, charakteryzuje się tym, że rozdrabnia się materiały odpadowe i zużyte wyroby w postaci dwuskładnikowych brązów cynowych Cu+Sn i dwuskładnikowych mosiądzów Cu+Zn, o znanym typie i na podstawie składu chemicznego tych materiałów określa się zawartość rzeczywistą pojedynczych metali Cu, Sn i Zn w mieszaninie, dążąc do uzyskania zawartości teoretycznej występującej w kesterycie, a mianowicie stosunku molowego Cu : Sn : Zn = 2 : 1 : 1. W przypadku niedoboru metali Sn

i Zn uzupełnia się brakującą ilość w stosunku do teoretycznej poprzez dodatek proszków czystych metali Zn i Sn. Następnie rozdrobnione materiały wsadowe mieli się w wysokoenergetycznym młynie kulowym z dodatkiem cieczy dyspergującej w postaci wysokowrzących ciekłych węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych wybranych z grupy obejmującej heksan, toluen i ksylen, w ilości co najmniej 50% wagowych cieczy w stosunku do masy rozdrobnionych materiałów wsadowych, przez okres od 30 minut do 100 godzin, przy prędkości obrotowej młyna od 200 do 1100 obr./min, po czym do mieszaniny dodaje się siarkę elementarną w ilości od stechiometrycznej do 100% nadmiaru w stosunku do ilości teoretycznej siarki występującej w kesterycie typu Cu_2SnZnS_4, w razie potrzeby uzupełnia ciecz dyspergującą o ilość, która wyparowała w czasie, gdy pokrywa młyna była otwarta, i dalej mieli przez okres od 30 minut do 100 godzin, przy prędkości obrotowej młyna kulowego od 200 do 1100 obr./min. Następnie odparowuje się ciecz dyspergującą i uzyskaną mieszaninę ogrzewa się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 400 do 700°C przez okres od 0,5 do 36 godzin, uzyskując proszkowy czysty kesteryt o średniej wielkości krystalitów w zakresie od 10 do 200 nm.

Sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4 według wynalazku jest prosty, nietoksyczny dla środowiska i nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury. Ponadto wykorzystuje łatwo dostępne odpady poprodukcyjne i wyroby zużyte w postaci stopów: dwuskładnikowych brązów cynowych Cu+Sn i dwuskładnikowych mosiądzów Cu+Zn oraz pierwiastkową siarkę, co w konsekwencji skutkuje niższą ceną ogniw fotowoltaicznych zawierających jako warstwę czynną wytworzony kesteryt.

Stopy użyte do produkcji kesterytu charakteryzują się mniejszą aktywnością korozyjną niż czyste metale wchodzące w ich skład, co dodatkowo pozwala na minimalizację zanieczyszczeń, szczególnie tlenkowych w końcowym kesterycie.

Dodatkową zaletą sposobu jest zagospodarowanie materiałów odpadowych powstających w procesach produkcyjnych oraz składowanych wyrobów zużytych.

Przedmiot wynalazku objaśniono poniżej w praktycznym przykładzie realizacji sposobu wytwarzania proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4.

Przykładu tego nie należy uważać za ograniczający istotę lub zawężający zakres ochrony, gdyż stanowi on jedynie ilustrację wynalazku.

P r z y k ł a d

Rozdrobniono i zmieszano następujące odpady przemysłowe:

- brąz cynowy, gatunek B9 zawierający 91% wagowych miedzi i 9% wagowych cyny,
- mosiądz, gatunek M63 zawierającego 63% wagowych miedzi i 37% wagowych cynku.

Aby uzyskać zawartości teoretyczne pojedynczych metali Cu, Zn i Sn występujących w kesterycie, a mianowicie stosunku molowego Cu : Sn : Zn = 2 : 1 : 1, zmieszano 1 g mosiądzu M63 z 1 g brązu B9, a następnie dodano jeszcze brakujące czyste metale w ilościach: 1,348 g cyny i 0,422 g cynku.

Przygotowaną mieszaninę zmielono w wysokoenergetycznym planetarnym młynie kulowym Pulverisette 7 firmy Fritsch, dodając ksylenu jako cieczy dyspergującej, w ilości 5,5 cm^3. Misa i mielniki były wykonane z węglika wolframu. Prędkość obrotowa młyna kulowego wynosiła 900 obr./min, a czas mielenia 4 godziny.

Następnie otwarto pokrywę misy mielącej i do mieszaniny dodano siarkę elementarną w nadmiarze 2% molowych w stosunku do ilości teoretycznej siarki występującej w kesterycie typu Cu_2SnZnS_4, tj. 1,585 g, uzupełniono ciecz dyspergującą o 1 cm^3, tj. o ilość, która wyparowała w czasie, gdy pokrywa młyna była otwarta, i dalej mielono składniki przez 10 godzin przy niezmienionej prędkości obrotowej młyna kulowego.

Po zakończeniu procesu otwarto pokrywę misy mielącej, odparowano ciecz dyspergującą i oddzielono mielniki od mieszaniny, którą następnie umieszczono w łódeczce kwarcowej i poddano ogrzewaniu w ceramicznym piecu rurowym w atmosferze czystego argonu, w temperaturze 550°C, przez 6 godzin. Otrzymano czysty proszek kesterytu typu Cu_2SnZnS_4 o strukturze tetragonalnej i średniej wielkości krystalitów 190 nm.

W celu określenia przydatności wytworzonego proszku do celów fotowoltaiki, otrzymany kesteryt użyto w warunkach laboratoryjnych do wytworzenia warstwy czynnej na ogniwie fotowoltaicznym z wykorzystaniem techniki powlekania obrotowego tzw. spin-coatingu. W tym celu na płytkę szklaną naniesiono dolną warstwę przewodzącą z tlenku cynkowo-indowego, którą następnie wprowadzano do powlekacza obrotowego tzw. spin-coatera i na obracająca się płytkę naniesiono poprzez wylewanie roztwór polimeru przewodzącego w postaci mieszaniny poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu) i polistyrenu sulfonowanego. Tak przygotowane podłoże wygrzewano w temp. 150°C przez 5 minut, a następnie naniesiono

na podłoże techniką spin-coatingu warstwę aktywną w postaci wytworzonego sposobem według wynalazku proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4 zawieszonego w roztworze chloroformowym poli(3-heksylotiofenu) i estru metylowego [6,6']-fenylo-C60 kwasu masłowego. Po wysuszeniu warstwy aktywnej naniesiono na nią elektrodę górną w postaci napylonego aluminium i całość wygrzewano w temperaturze 100°C przez 15 minut. Uzyskane fotoogniwo wykazuje wyraźny efekt fotoelektryczny i posiada charakterystykę prądowo-napięciową typu diodowego o napięciu przewodzenia ok. 0,50 V.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania proszkowego kesterytu typu Cu_2SnZnS_4, przeznaczonego do produkcji warstw czynnych w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych, z prekursorów metali Cu, Sn, Zn oraz siarki, **znamienny tym**, że rozdrabnia się materiały odpadowe i zużyte wyroby w postaci dwuskładnikowych brązów cynowych Cu+Sn i dwuskładnikowych mosiądzów Cu+Zn, o znanym typie i na podstawie składu chemicznego tych materiałów określa się zawartość rzeczywistą pojedynczych metali Cu, Sn i Zn w mieszaninie, dążąc do uzyskania zawartości teoretycznej występującej w kesterycie, a mianowicie stosunku molowego Cu : Sn : Zn = 2 : 1 : 1, a w przypadku niedoboru metali Sn i Zn uzupełnia się brakującą ilość w stosunku do teoretycznej poprzez dodatek proszków czystych metali Zn i Sn, następnie rozdrobnione materiały wsadowe mieli się w wysokoenergetycznym młynie kulowym z dodatkiem cieczy dyspergującej w postaci wysokowrzących ciekłych węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych wybranych z grupy obejmującej heksan, toluen i ksylen, w ilości co najmniej 50% wagowych cieczy w stosunku do masy rozdrobnionych materiałów wsadowych, przez okres od 30 minut do 100 godzin, przy prędkości obrotowej młyna od 200 do 1100 obr./min, po czym do mieszaniny dodaje się siarkę elementarną w ilości od stechiometrycznej do 100% nadmiaru w stosunku do ilości teoretycznej siarki występującej w kesterycie typu Cu_2SnZnS_4, w razie potrzeby uzupełnia ciecz dyspergującą o ilość, która wyparowała w czasie, gdy pokrywa młyna była otwarta, i dalej mieli przez okres od 30 minut do 100 godzin, przy prędkości obrotowej młyna kulowego od 200 do 1100 obr./min, a następnie odparowuje się ciecz dyspergującą i uzyskaną mieszaninę ogrzewa się w atmosferze gazu obojętnego w temperaturze od 400 do 700°C przez okres od 0,5 do 36 godzin, uzyskując proszkowy czysty kesteryt o średniej wielkości krystalitów w zakresie od 10 do 200 nm.