



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: nauk inżynieryjno-technicznych

DYSCYPLINA: Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Zjawiska transportu masy, ładunku i ciepła w mikrofluidalnych ogniwach fotoelektrochemicznych

Mgr inż. Mikita Davykoza

Promotor / Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Juliusz Winiarski

Słowa kluczowe: ogniwo słoneczne, ogniwa DSSC, ogniwo fotowoltaiczne, mikrofluidyka, kolektor słoneczny, wymiennik ciepła.

WROCŁAW 2026

Autor pragnie podziękować
Całej rodzinie Davykozy, w tym Anatolijowi, Alenie oraz Anastazji,
a także wszystkim osobom, które swoją pomocą, wsparciem
i zaangażowaniem przyczyniły się do powstania niniejszej pracy.

Mikita Davykoza

Streszczenie:

W pracy podjęto analizę zjawisk transportu masy i energii w mikroprzepływowych ogniwach fotoelektrochemicznych typu DSSC oraz zbadanie tych procesów w kontekście optymalizacji parametrów pracy mikroukładów oraz możliwości ich skalowania. Celem rozprawy jest zbadanie zjawisk transportu masy, ładunku i ciepła oraz ich wpływu na sprawność i gęstość prądu mikrofluidalnych ogniw fotoelektrochemicznych.

Zaprojektowano i wytworzono mikroprzepływowe ogniwo μ DSSC w konfiguracji „gapless”, czyli bez przerwy międzyelektrodowej, o powierzchni aktywnej przekraczającej 7 cm^2 . Wykazano, że eliminacja przestrzeni międzyelektrodowej oraz zastosowanie kontrolowanego przepływu elektrolitu prowadzą do redukcji oporów transportowych, poprawy efektywności pracy układu, a także możliwości zwiększenia żywotności układu. Sprawność konwersji energii osiąga wtedy poziom około 6% w warunkach standardowych, z potencjałem wzrostu do 19–22%.

Analiza wpływu temperatury oraz warunków oświetlenia wykazała istotną zależność sprawności od warunków eksploatacyjnych. Integracja ogniwa z mikroprzepływowym wymiennikiem ciepła pozwala na skuteczne odprowadzanie energii cieplnej oraz stabilizację pracy układu. Uzyskane wyniki potwierdzają, że zastosowanie mikroprzepływu oraz konfiguracji „gapless” stanowi efektywne podejście do zwiększenia sprawności i skalowalności ogniw DSSC.

Abstract:

This dissertation investigates mass and energy transport phenomena in microfluidic dye-sensitized photoelectrochemical cells (DSSCs) and examines these processes in the context of optimizing device performance and scalability. The objective of the dissertation is to study mass, charge, and heat transport phenomena and their influence on the efficiency and current density of microfluidic photoelectrochemical cells.

A microfluidic μ DSSC operating in a gapless configuration, i.e., without an inter-electrode gap, with an active area exceeding 7 cm^2 , was designed and developed. It was demonstrated that eliminating the inter-electrode space and introducing a controlled electrolyte flow reduce transport resistances, improve device performance, and provide the possibility of extending the operational lifetime of the system. Under standard test conditions, the power conversion efficiency reaches approximately 6%, with the potential to increase to 19 – 22%.

The analysis of temperature and illumination conditions revealed a significant dependence of cell efficiency on operating parameters. The integration of the cell with a microfluidic heat exchanger enables effective thermal energy management and stabilization of operating conditions. The obtained results confirm that the application of microfluidic flow and the gapless configuration represents an effective approach to improving the efficiency and scalability of DSSC devices.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	5
1.1 HISTORIA ROZWOJU ŹRÓDEŁ ENERGII ELEKTRYCZNEJ	5
1.2 ROZWÓJ ENERGETYKI ODNAWIALNEJ – KLUCZOWE INICJATYWY I STRATEGIE ENERGETYCZNE W EUROPIE	6
1.3 ZAPOTRZEBOWANIE ENERGETYCZNE NA OSOBĘ – TRENDY GLOBALNE I REGIONALNE	7
1.4 STRUKTURA ŚWIATOWEJ PRODUKCJI ENERGII ELEKTRYCZNEJ	8
1.5 KONWENCJONALNE ŹRÓDŁA ENERGII ELEKTRYCZNEJ	11
1.5.1. ELEKTROWNIE WĘGLOWE	11
1.5.2. ELEKTROWNIE GAZOWE I NAFTOWE	13
1.5.3. ELEKTROWNIE JĄDROWE	15
1.6 CZYSTA ENERGIA I TECHNOLOGIE NISKOEMISYJNE	17
1.6.1. ELEKTROWNIE WIATROWE	19
1.6.2. ELEKTROWNIE SŁONECZNE I SYSTEMY TERMOSOLARNE	20
1.6.3. MAGAZYNOWANIE ENERGII ELEKTRYCZNEJ	25
2. OGNIWA FOTOWOLTAICZNE – PODSTAWY TEORETYCZNE	29
2.1 KLASYFIKACJA OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH	30
2.2 BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA BARWNIKOWEGO OGNIWA FOTOWOLTAICZNEGO	31
2.3 ZJAWISKA FOTOELEKTROCHEMICZNE W DSSC	32
2.4 PROCESY TRANSPORTU ŁADUNKU I REKOMBINACJI.	33
2.5 MODELE MATEMATYCZNE OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH	35
2.5.1. MODELE DIODOWE (JEDNO-, DWU-, TRZYDIODOWE).	35
2.5.2. CHARAKTERYSTYKI PRĄDOWO-NAPIĘCIOWE OGNIWA	40
3. WSTĘP DO MIKROFLUIDYKI I UKŁADÓW MIKROFLUIDALNYCH	41
3.1 DEFINICJA I ZAKRES MIKROFLUIDYKI	41
3.2 SKALE CHARAKTERYSTYCZNE I LICZBY BEZWYMIAROWE	46
3.3 PRZEPŁYWY LAMINARNIE USTALONE W MIKROKANAŁACH	48
3.4 TRANSPORT MASY W OGNIWIE I WPŁYW MIKROPRZEPŁYWU NA EFEKTY TRANSPORTOWE	49
3.5 WYMIANA CIEPŁA W UDSSC	50
3.6 MIKROPRZEPŁYWOWE WYMIENNIKI CIEPŁA – ZASADA DZIAŁANIA I KLASYFIKACJA	52
<i>MOTYWACJA PRACY I UZASADNIENIE WYBORU MIKROFLUIDALNYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH</i>	<i>54</i>
4. MIKROFLUIDALNE OGNIWA FOTOWOLTAICZNE	55
4.1. KONCEPCJA MIKROFLUIDALNYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH. PRZEGLĄD ROZWIĄZAŃ.	55
4.2. PROJEKT MIKROFLUIDALNEGO OGNIWA MDSSC Z MIKROPRZEPŁYWOWYM WYMIENNIKIEM CIEPŁA	56
5. METODYKA BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH	58
5.1 CEL I ZAKRES BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH	58
5.2 HIPOTEZA BADAWCZA	58
5.3 OPIS STANOWISKA BADAWCZEGO	58
5.4 CHARAKTERYSTYKA OGNIWA Z MIKROPRZEPŁYWOWYM WYMIENNIKIEM CIEPŁA	63
5.5 CHARAKTERYSTYKA MIKROPRZEPŁYWOWEGO WYMIENNIKA CIEPŁA	69
5.6 STOSOWANE TECHNIKI BADAWCZE	70
5.7 METODY BADANIA MIKROPRZEPŁYWOWEGO WYMIENNIKA CIEPŁA	70
6. WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH	71
6.1 CHARAKTERYSTYKI ELEKTRYCZNE MIKROFLUIDALNYCH OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH	71
6.1.1. ANALIZA KRZYWYCH PRĄDOWO-NAPIĘCIOWYCH $J-V$	71
6.1.2. ANALIZA WSPÓŁCZYNNIKA WYPEŁNIENIA FF ORAZ IFF	74
6.1.3. ANALIZA SPRAWNOŚCI FOTOKONWERSJI (PCE) OGNIWA μ DSSC	76
6.2 EFEKTYWNOŚĆ MIKROPRZEPŁYWOWEGO WYMIENNIKA CIEPŁA	82
6.3 ANALIZA OPORÓW TRANSPORTU MASY I ŁADUNKU, ORAZ ICH WPŁYW NA SPRAWNOŚĆ OGNIWA	86
7. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI	89
7.1 KLUCZOWE USTALENIA DOTYCZĄCE TRANSPORTU W MIKROFLUIDALNYCH DSSC	89
7.2 IMPLIKACJE PRAKTYCZNE I APLIKACYJNE	91
7.3 WNIOSKI KOŃCOWE	92
8. BIBLIOGRAFIA	94

1. Wstęp

Część wstępna rozprawy określa szeroki kontekst badawczy i systematyzuje aktualną wiedzę z zakresu stosowanych oraz nowoczesnych źródeł energii elektrycznej. Analiza historyczna sektora energetycznego stanowi fundament do zrozumienia rosnącej roli zaawansowanych systemów fotowoltaicznych. Struktura rozdziału obejmuje kolejno: charakterystykę ogniw trzeciej generacji, podstawy mikrofluidyki oraz zagadnienia transportu ładunku, masy i ciepła w mikroskali. Kolejne podrozdziały identyfikują kluczowe bariery w skalowaniu ogniw barwnikowych i proponują zastosowanie inżynierii przepływowej jako metody ich skutecznego pokonania. Podsumowanie zebranego materiału służy do logicznego uzasadnienia wybranego kierunku badań i prowadzi bezpośrednio do sformułowania głównej motywacji dla przeprowadzonych prac eksperymentalnych.

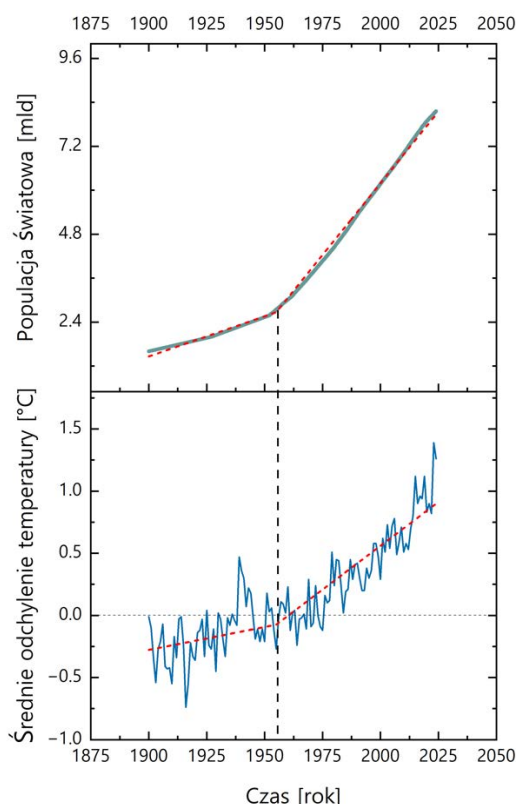
1.1 Historia rozwoju źródeł energii elektrycznej

Pierwsze źródło energii elektrycznej, skonstruowane przez A. Voltę w 1799 roku, stanowiło przełomowy moment w rozwoju inżynierii i nauk technicznych. Od tego czasu nastąpił dynamiczny rozwój metod wytwarzania energii elektrycznej oraz technologii jej przesyłu, konwersji i magazynowania, co umożliwiło stopniowe zwiększanie skali produkcji energii do poziomu wcześniej nieosiągalnego. W XX i XXI wieku energia elektryczna stała się jednym z kluczowych zasobów strategicznych, a jej dostępność i efektywne wykorzystanie zaczęły determinować nie tylko rozwój gospodarczy, lecz także stabilność polityczną państw. W konsekwencji energia odgrywa istotną rolę w relacjach międzynarodowych, stanowiąc element negocjacji geopolitycznych, a w skrajnych przypadkach również źródło napięć i konfliktów.

W 2023 roku globalne zużycie energii, w tym energii elektrycznej, osiągnęło 620 EJ, a obserwowany wzrost o 2% w porównaniu do roku poprzedniego i ponad 5% w stosunku do okresu sprzed pandemii COVID-19 wskazuje na nieustanny wzrost zapotrzebowania, napędzany rosnącą populacją [1]. Problem jednak tkwi nie tylko w zwiększającej się konsumpcji – ponad 81% globalnego zużycia energii pochodzi z nieodnawialnych źródeł, takich jak ropa, gaz ziemny i węgiel. Eksploatacja tych zasobów rodzi nie tylko obawy związane z ich wyczerpywaniem, ale przede wszystkim skutkuje emisją gazów cieplarnianych. W 2023 roku emisje związane z sektorem energetycznym po raz pierwszy przekroczyły poziom 40 GtCO₂e, co stanowi alarmujący sygnał o nasilaniu się problemów klimatycznych [1].

W debacie naukowej i publicznej pojawiają się sprzeczne opinie dotyczące wpływu gazów cieplarnianych na środowisko. Część badaczy podkreśla, że globalne ocieplenie ma charakter cykliczny i jest elementem naturalnych zmian klimatycznych, podczas gdy inni wskazują na fundamentalną rolę działalności przemysłu energetycznego jako głównego czynnika zakłócającego równowagę klimatyczną. Niezależnie od interpretacji, niepodważalnym faktem pozostaje systematyczny wzrost średniej temperatury powierzchni Ziemi, co niesie za sobą nieodwracalne zmiany w ekosystemach i stanowi jedno z najpoważniejszych wyzwań współczesnej cywilizacji. Na Wykresie 1 przedstawione jest porównanie wzrostu populacji ludzkiej i średnich anomalii temperatury powierzchni Ziemi w latach 1880–2023. Na tym

wykresie widoczny jest wyraźny punkt załamania trendu około lat 50. XX wieku, objawiający się jednoczesnym gwałtownym wzrostem liczby ludności oraz przyspieszeniem wzrostu średnich anomalii temperatury powierzchni Ziemi. Zjawisko to jest konsekwencją intensywnej powojennej industrializacji, dynamicznego rozwoju energetyki opartej na paliwach kopalnych, masowej elektryfikacji oraz rozwoju transportu, co doprowadziło do skokowego wzrostu zużycia energii i emisji gazów cieplarnianych. Okres ten, określany w literaturze jako początek „Wielkiego Przyspieszenia” (ang. *the Great Acceleration*) [2], zapoczątkował trwałą zmianę trendu klimatycznego, widoczną w systematycznym wzroście temperatur globalnych.



Wykres 1. Porównanie wzrostu populacji ludzkiej i średnich anomalii temperatury powierzchni Ziemi w latach 1880–2023 [3], [4]

1.2 Rozwój energetyki odnawialnej – kluczowe inicjatywy i strategie energetyczne w Europie

W odpowiedzi na rosnące zagrożenia związane ze zmianami klimatu, wiele krajów wdraża ambitne polityki mające na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych, wspieranie odnawialnych źródeł energii i dążenie do neutralności węglowej. W Europie kluczowe inicjatywy obejmują m.in. pakiet *"Fit for 55"* i strategię *REPowerEU*, które mają na celu przyspieszenie transformacji energetycznej i uniezależnienie się od zewnętrznych dostawców energii. W Tabeli 1 są wymienione najważniejsze inicjatywy ekologiczne Europy.

Tabela 1. Kluczowe inicjatywy w Europie

Inicjatywa	Opis
Fit for 55	Plan redukcji emisji CO ₂ o 55% do 2030 r., część Europejskiego Zielonego Ładu.
REPowerEU	Strategia redukcji zależności od rosyjskiego gazu i promocji odnawialnych źródeł energii.
Net Zero Industry Act	Wsparcie dla produkcji czystych technologii, takich jak wodór, baterie, energia wiatrowa i słoneczna.
EU Taxonomy	Określenie kryteriów dla inwestycji zgodnych z celami neutralności klimatycznej.

Inicjatywy te mają na celu nie tylko ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, ale również zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego i wsparcie zrównoważonego wzrostu gospodarczego. Poprzez inwestycje w nowoczesne technologie, Europa dąży do osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku. Dążenie do neutralności klimatycznej nie ogranicza się wyłącznie do Europy – kluczowe gospodarki świata aktywnie inwestują w transformację energetyczną i redukcję emisji gazów cieplarnianych. Stany Zjednoczone przeznaczają 560 mld USD na czystą energię (*Inflation Reduction Act i Bipartisan Infrastructure Law*), Chiny dążą do szczytu emisji przed 2030 r. i neutralności do 2060 r., a Indie – do 2070 r., rozwijając tzw. zielony wodór (5 Mt rocznie). W Ameryce Łacińskiej 16 krajów, a w Afryce 15, wyznaczyło cele neutralności, podczas gdy kraje Bliskiego Wschodu, jak ZEA (neutralność do 2050 r.) czy Arabia Saudyjska (2060 r.), stawiają na technologię wodorową. Eurazja (Kazachstan, Rosja) planuje neutralność do 2060 r., wspierając redukcję metanu [5]. Te globalne działania łączą walkę z emisjami, innowacje i zrównoważony rozwój, stanowiąc filar światowej odpowiedzi na kryzys klimatyczny.

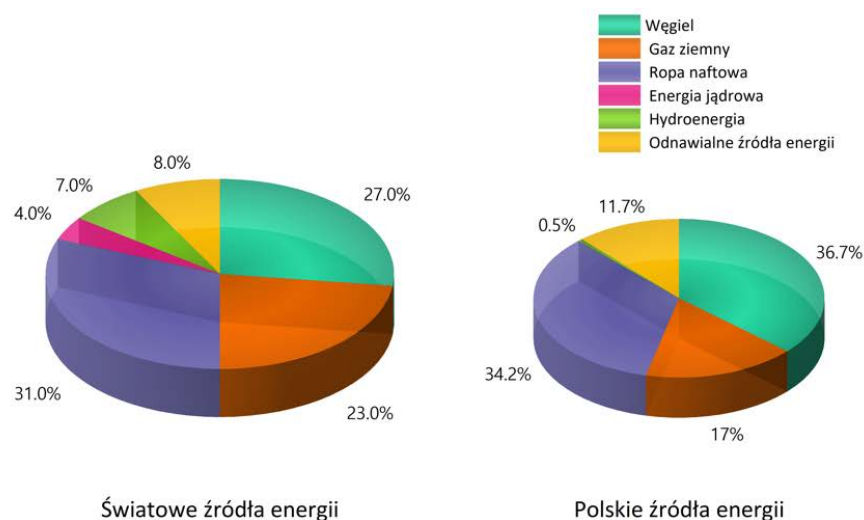
1.3 Zapotrzebowanie energetyczne na osobę – trendy globalne i regionalne

Historia rozwoju cywilizacji jednoznacznie wskazuje, że zapotrzebowanie na energię pozostaje ściśle powiązane z poziomem rozwoju społecznego i technologicznego. W początkowym etapie rozwoju człowieka zużycie energii ograniczało się niemal wyłącznie do potrzeb biologicznych i wynosiło około 2000 kcal dziennie na osobę. Wprowadzenie łowiectwa, zbieractwa oraz obróbki termicznej pożywienia spowodowało wzrost zapotrzebowania energetycznego do poziomu około 5000 kcal dziennie. Kolejnym etapem był rozwój rolnictwa i wykorzystanie zwierząt pociągowych, co doprowadziło do podwojenia zużycia energii. Powstawanie miast, specjalizacja zawodowa oraz rozwój rzemiosła w zaawansowanych społeczeństwach rolniczych zwiększyły dzienne zapotrzebowanie energetyczne do około 20 000 kcal na osobę.

Przełomowym momentem w historii był okres rewolucji przemysłowej, który przyniósł gwałtowny wzrost zużycia energii do poziomu około 60 000 kcal dziennie. Współczesne społeczeństwa przemysłowe charakteryzują się jeszcze wyższą energochłonnością – codzienne zużycie energii często przekracza 120 000 kcal na osobę, głównie w wyniku mechanizacji rolnictwa, rozwoju transportu oraz energochłonnych procesów przemysłowych. W krajach wysoko uprzemysłowionych, takich jak Stany Zjednoczone czy Kanada, wartości te mogą sięgać nawet 250 000 kcal dziennie, co odpowiada około 9,1 tonom ekwiwalentu ropy naftowej w przeliczeniu rocznym na mieszkańca. Jednocześnie wysoki poziom konsumpcji energii nie zawsze oznacza jednak proporcjonalną poprawę jakości życia. Analizy wskazują, że wskaźniki społeczne, takie jak śmiertelność niemowląt będąca miarą warunków życia i poziomu opieki zdrowotnej, poprawiają się wraz ze wzrostem zużycia energii jedynie do poziomu około 77 000 kcal dziennie na osobę. Po przekroczeniu tej wartości dalszy wzrost konsumpcji nie przynosi istotnych korzyści społecznych, a prowadzi głównie do zwiększenia strat energetycznych i marnotrawstwa zasobów [6]. Z kolei Afryka i Azja Południowa odpowiadały w 2023 roku za mniej niż 10% globalnego zapotrzebowania na energię. Jednak ze względu na dużą populację, rozwijające się gospodarki i niski dostęp do energii, regiony te mają potencjał do znaczącego wzrostu zapotrzebowania w przyszłości. Szacuje się, że około 750 milionów ludzi na świecie nie ma dostępu do elektryczności, a 2,6 miliarda osób korzysta z silnie zanieczyszczających paliw, takich jak węgiel drzewny czy odchody zwierzęce, do ogrzewania i gotowania [1].

1.4 Struktura światowej produkcji energii elektrycznej

Energia elektryczna nie stanowi pierwotnej formy energii, lecz jest jedynie jej nośnikiem. Współcześnie ponad 80% energii wykorzystywanej przez ludzkość pochodzi z paliw kopalnych, a znacząca część energii elektrycznej wytwarzana jest właśnie na ich bazie (Rysunek 1). Węgiel, ropa naftowa oraz gaz ziemny należą do zasobów nieodnawialnych, których dostępność jest ograniczona w czasie. Szacuje się, że w ciągu ostatnich 140 lat zużyto już około biliona baryłek ropy naftowej, natomiast obecnie globalne tempo konsumpcji przekracza, odpowiednio: 1122 baryłki ropy, 128 000 metrów sześciennych gazu ziemnego oraz 254 tony węgla na sekundę [1]. Takie tempo zużycia energii nie może być utrzymywane w długiej perspektywie czasowej. Jednocześnie spalanie paliw kopalnych wywiera negatywny wpływ na zdrowie ludzi oraz stan środowiska naturalnego, prowadząc m.in. do emisji ponad 40 miliardów ton dwutlenku węgla rocznie [1]. Dodatkowo nierównomierne rozmieszczenie złóż paliw kopalnych, a także globalne dysproporcje w dostępie do zasobów i kapitału, przyczyniają się do znaczących różnic w poziomie życia mieszkańców poszczególnych regionów świata.



Rysunek 1. Globalna i Polska produkcja energii elektrycznej w 2023 roku [1].

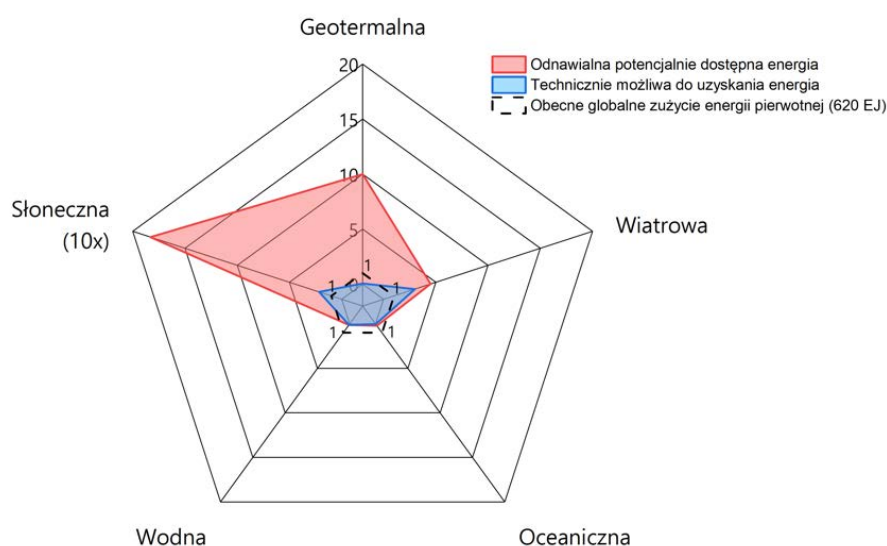
W celu ograniczenia zależności od paliw kopalnych współczesna energetyka dysponuje obecnie czterema głównymi kierunkami alternatywnymi:

- 1) Energia odnawialna – pochodząca bezpośrednio z promieniowania słonecznego lub pośrednio z procesów napędzanych energią Słońca, takich jak: wiatr, obieg wody czy biomasa.
- 2) Energia geotermalna – wykorzystująca ciepło zgromadzone we wnętrzu Ziemi.
- 3) Energia jądrowa – oparta na energii uwalnianej podczas rozszczepienia jąder atomowych pierwiastków promieniotwórczych.
- 4) Energia pływów morskich – bazująca na ruchu mas wody, możliwa do zastosowania jedynie w wybranych, przybrzeżnych lokalizacjach o odpowiednich warunkach hydrodynamicznych.

Cztery wymienione źródła energii mogą być wykorzystywane do wytwarzania energii elektrycznej z zastosowaniem różnych technologii, które są już dostępne lub pozostają na etapie intensywnego rozwoju. Kluczowe pytanie dotyczy jednak tego, czy źródła te są w stanie stać się fundamentem zrównoważonej gospodarki opartej na energii elektrycznej w perspektywie bieżącego stulecia. Odpowiedzi na to zagadnienie dostarcza analiza maksymalnego potencjału wykorzystania poszczególnych zasobów energetycznych, przedstawiona na Rysunku 2. Rysunek ten również ilustruje różnicę między teoretycznym potencjałem a praktyczną możliwością wykorzystania różnych źródeł energii odnawialnej, takich jak energia słoneczna, geotermalna, wiatrowa, oceaniczna i wodna [1].

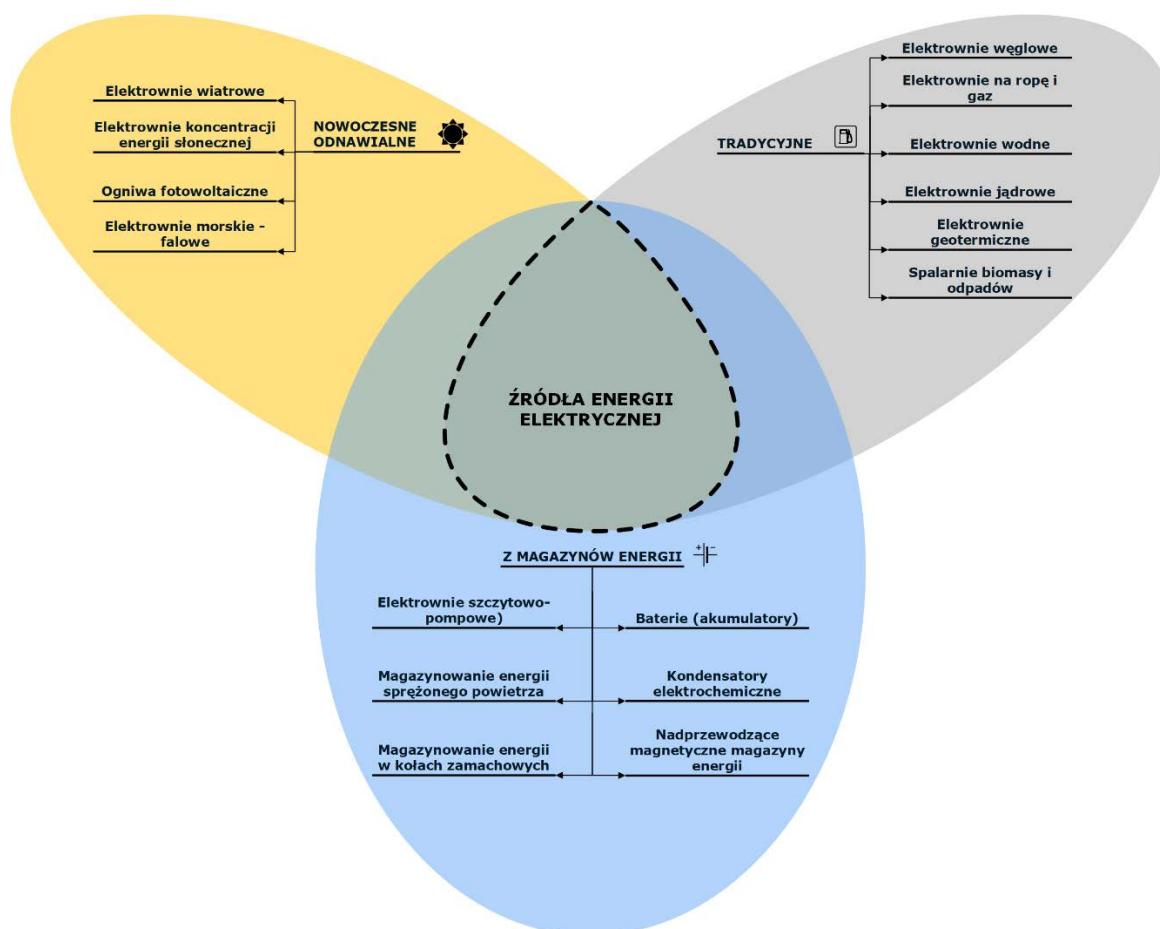
Analizy wskazują, że nawet częściowe wykorzystanie energii słonecznej mogłoby odegrać dominującą rolę w przyszłym tzw. miksie energetycznym. Przykładowo zaproponowano scenariusz, w którym do 2050 roku energia słoneczna mogłaby pokrywać około 69% zapotrzebowania na energię elektryczną w Stanach

Zjednoczonych oraz 35% całkowitego zużycia energii, przy założeniu rocznego wzrostu popytu na poziomie 1% [7]. Szacowane nakłady inwestycyjne, rzędu 420 miliardów dolarów, obejmujące rozwój instalacji fotowoltaicznych, elektrowni słonecznych typu CSP oraz infrastruktury sieciowej, byłyby niższe niż łączna wartość ulg podatkowych przeznaczonych w ciągu 35 lat na budowę krajowej infrastruktury telekomunikacyjnej [8]. Inne badania wskazują, że przy wykorzystaniu już dostępnych technologii opartych na energii wiatru, wody i promieniowania słonecznego możliwe byłoby techniczne pokrycie nawet 100% światowego zapotrzebowania na energię już około 2030 roku [9]. Jednocześnie uwarunkowania techniczne, ekonomiczne i polityczne sprawiają, że pełna transformacja systemu energetycznego nie może nastąpić gwałtownie, lecz wymaga stopniowego odchodzenia od technologii konwencjonalnych i ich zastępowania odnawialnymi źródłami energii w perspektywie do 2050 roku [10].



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie względnych ilości energii odnawialnej, które są potencjalnie dostępne (kolor czerwony) oraz technicznie możliwe do wykorzystania (kolor niebieski), w porównaniu do obecnego globalnego zużycia energii pierwotnej (przyjętego jako 1, zaznaczone ciemną przerywaną linią). Dla lepszej czytelności wartości dla energii słonecznej zostały zmniejszone do 1/10 ich oryginalnej wielkości [8].

Na Rysunku 3 przedstawiono główne źródła energii elektrycznej, obejmujące zarówno odnawialne i konwencjonalne technologie wytwórcze, jak i systemy magazynowania energii [8]. Magazyny energii nie stanowią źródeł energii w sensie technicznym, ponieważ nie wytwarzają energii pierwotnej, lecz pełnią funkcję jej akumulacji i późniejszego udostępniania. Ich rola w nowoczesnych systemach elektroenergetycznych jest jednak kluczowa, gdyż umożliwiają bilansowanie podaży i popytu, stabilizację pracy sieci oraz integrację niestabilnych źródeł odnawialnych, takich jak energia słoneczna i wiatrowa. Dzięki magazynom energii możliwe jest zwiększenie elastyczności systemu elektroenergetycznego, poprawa bezpieczeństwa dostaw oraz ograniczenie strat wynikających z nadprodukcji energii w okresach wysokiej generacji.



Rysunek 3. Schematyczne zestawienie źródeł energii elektrycznej, obejmujące odnawialne i konwencjonalne technologie wytwórcze oraz systemy magazynowania energii [8].

1.5 Konwencjonalne źródła energii elektrycznej

Konwencjonalne metody generacji energii opierają się na wielkoskalowym wykorzystaniu nieodnawialnych surowców kopalnych. Paliwa stałe, ciekłe oraz gazowe stanowią w tych technologiach podstawowy nośnik energii pierwotnej. Proces konwersji termodynamicznej wymaga zazwyczaj uwolnienia zakumulowanej energii chemicznej na drodze spalania. Tradycyjny system elektroenergetyczny przez dekady opierał swój rozwój i stabilność niemal wyłącznie na tego typu rozwiązaniach. W kolejnym podrozdziale zostaną omówione trzy najważniejsze i kluczowe źródła energii wymienione w powyższej kategorii.

1.5.1. Elektrownie węglowe

Węgiel, mimo że jest najobficiej występującym paliwem kopalnym, należy jednocześnie do najbardziej szkodliwych dla środowiska. Globalne zasoby szacowane są na około 1 tryliard ton, jednak przy rocznym zużyciu wynoszącym 9,1 mld ton (około 180 EJ) oraz wzroście konsumpcji o 3% w 2023 roku, rezerwy te wystarczą na około 100 lat. Średnia cena węgla wynosi około 100 USD za tonę, podczas gdy cena

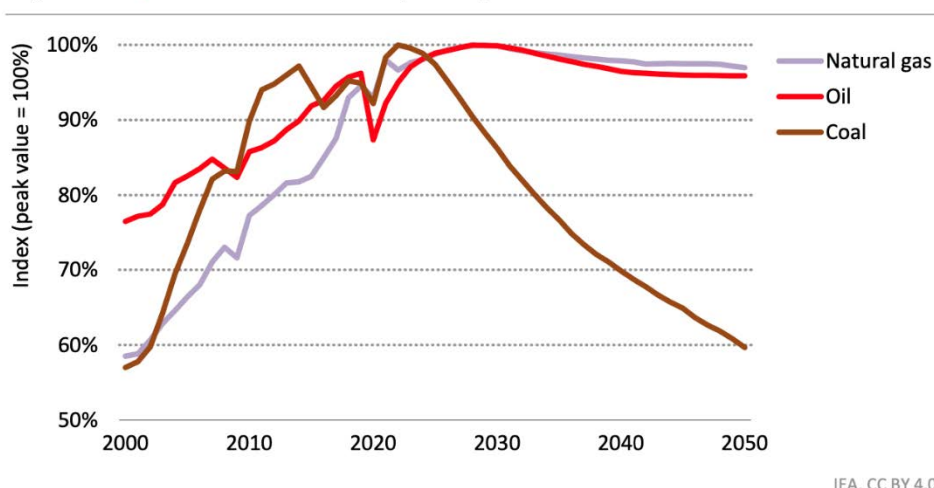
uranu w Kanadzie kształtuje się na poziomie około 60 USD za funt (około 0,5 kg). Jednocześnie kilogram uranu dostarcza około 3300 razy więcej energii niż tona węgla, co podkreśla istotne różnice w gęstości energetycznej tych paliw [1]. Dwie trzecie wydobytego węgla wykorzystuje się w energetyce. Elektrownie węglowe (1–4 GW) emitują ok. 750 g CO₂/kWh, generując przy tym ogromne ilości popiołu, np. w USA 131 mln ton rocznie [8]). Główni producenci węgla to: Stany Zjednoczone, Rosja, Australia, Indonezja, natomiast główni importerzy węgla to: Chiny, Indie, Japonia oraz Europa. Chiny w latach 2004–2015 planowały budowę 800 nowych elektrowni. W 2023 roku Chiny były głównym producentem energii z węgla, co stanowiło aż 56% światowej produkcji, ale i jednocześnie podkreśla skalę uzależnienia od tego surowca. Spalanie węgla uwalnia nie tylko CO₂, ale także metan i dwutlenek węgla z kopalń. Węgiel zawiera szkodliwe zanieczyszczenia: siarkę, arsen, rtęć i substancje radioaktywne. Część z nich można usunąć poprzez płukanie węgla, instalacje odsiarczające (np. *scrubbery*) czy redukcję tlenków azotu (NOx) poprzez kontrolę temperatury spalania. Mimo to, koszty środowiskowe (zmiana klimatu, zanieczyszczenia) nie są uwzględniane w cenie energii, która pozostaje relatywnie niska [8].

Polska a energetyka węglowa

Polska wciąż opiera ok. 60% produkcji energii elektrycznej na węglu (kamiennym i brunatnym). Największa elektrownia w UE – Bełchatów (5,3 GW) – emituje rocznie ok. 30 mln ton CO₂ i 3 t rtęci oraz produkuje ok. 17% energii elektrycznej w Polsce [11], [12], [13]. Inne kluczowe obiekty to Kozienice (4 GW) i Turów (2,2 GW). Elektrownie te są często przestarzałe, o niskiej sprawności (30–38%), co niestety zwiększa wspomniane emisje. Unia Europejska naciska na dekarbonizację, więc Polska planuje stopniowe wygaszanie bloków węglowych do 2049 r. [14], inwestując w OZE (morskie farmy wiatrowe, fotowoltaikę) i energetykę jądrową (pierwsza planowana elektrownia do 2033 r.). Wyzwaniem pozostają koszty transformacji, społeczny opór (regiony górnicze) oraz zastąpienie mocy węglowych stabilnymi źródłami energii. W 2023 r. uruchomiono programy wsparcia, m.in. „Sprawiedliwą Transformację”, mającą łagodzić skutki dla sektora górniczego [15].

Według raportu WEO-2023, w scenariuszu STEPS zużycie paliw kopalnych, zwłaszcza węgla, osiągnie szczyt do 2030 roku (Rysunek 4). Wraz z rosnącą rolą odnawialnych źródeł energii, popyt na węgiel spadnie, prowadząc do zmniejszenia zużycia paliw kopalnych średnio o 3 EJ rocznie do 2050 roku i redukcji emisji CO₂.

Figure 1.1 ▶ Fossil fuel consumption by fuel in the STEPS, 2000-2050



Rysunek 4. Scenariusz STEPS światowego spożycia paliw kopalnych w latach 2000-2050 [5].

1.5.2. Elektrownie gazowe i naftowe

Elektrownie na ropę

W latach 80. XX wieku ropa naftowa była źródłem aż 25% globalnej energii elektrycznej, jednak do 2008 roku jej znaczenie w energetyce zmalało do zaledwie 5,5%. W tym samym okresie gaz ziemny zyskał na popularności – jego udział w produkcji prądu wzrósł z 12,1% do 21,3%, stając się coraz ważniejszym składnikiem światowego miksu energetycznego. Ta zmiana wynika z kilku czynników: odkrycia dużych złóż gazu, czystsze spalanie gazu w porównaniu do ropy, rozwoju infrastruktury (rurociągi, terminale LNG) oraz postępu technologicznego w turbinach gazowych, zwłaszcza w układach skojarzonych (CCGT) [8]. Mimo tego w ciągu ostatnich dwóch dekad globalne zapotrzebowanie na ropę wzrosło o 18 milionów baryłek dziennie (mb/d), głównie za sprawą transportu drogowego. Liczba samochodów na świecie zwiększyła się o ponad 600 milionów, a ruch ciężarowy wzrósł o prawie 65%. W roku 2023 transport drogowy odpowiada za około 45% światowego popytu na ropę, znacznie więcej niż jakikolwiek inny sektor – np. petrochemia, która zajmuje drugie miejsce, zużywa 15% wydobywanej ropy naftowej [5].

Elektrownie gazowe

Termin „złota era gazu”, ogłoszony przez Międzynarodową Agencję Energetyczną (IEA) w 2011 roku, przechodzi do historii. Choć przez ostatnią dekadę globalne zużycie tego surowca rośnie w tempie blisko 2% rocznie, prognozy scenariusza STEPS wskazują na gwałtowne hamowanie – do poziomu poniżej 0.4% rocznie do 2030 roku. W gospodarkach rozwiniętych odbicie popytu z 2021 roku okazało się krótkotrwałe; już rok później zużycie spadło poniżej poziomu sprzed pandemii. Kluczowymi czynnikami tej zmiany są dynamiczny rozwój OZE

oraz przyspieszona dywersyfikacja energetyczna Europy, wymuszona rosyjską agresją na Ukrainę [5]. Globalny rynek gazu ziemnego znajduje się obecnie w fazie silnej stagnacji. W 2023 roku światowe zużycie wzrosło zaledwie o 1 mld m³, co w żaden sposób nie zrekompensowało wyraźnego spadku o 15 mld m³ (0,4%) odnotowanego rok wcześniej. Przy całkowitej produkcji wynoszącej 4059 mld m³ (146 EJ), kluczowym graczem pozostają USA, odpowiadające za 25% światowego wydobycia i 22% konsumpcji. Stabilny pozostaje również handel międzynarodowy, który w 2023 r. osiągnął wolumen 936 mld m³, przy średnich cenach na poziomie 13 \$/mmbTU (ang. *milion British Thermal Unit*) [1].

Zmiana dynamiki rynku jest najsilniej widoczna w strukturze odbiorców, gdzie dominują sektor energetyczny (39% popytu) oraz budowlany (21%). Oba te obszary osiągnęły już swoje szczyty wzrostowe, co zwiastuje głęboką transformację technologiczną:

- W budownictwie: Gaz traci pozycję lidera na rzecz elektryfikacji ogrzewania. Sprzedaż kotłów gazowych, które niegdyś kontrolowały 40% rynku, systematycznie maleje na korzyść pomp ciepła [5].
- W energetyce: Choć całkowita moc zainstalowana w jednostkach gazowych wciąż rośnie, tempo przyrostu nowych inwestycji gwałtownie spadło – z ponad 100 GW rocznie w 2002 roku do niespełna 30 GW w 2022 roku.

Ta stagnacja w nowych inwestycjach zmienia rolę, jaką we współczesnych systemach energetycznych pełnią turbiny gazowe oraz elektrociepłownie (CHP). Zamiast budowy ogromnych jednostek pracujących w podstawie systemu, obserwujemy zwrot ku wysokosprawnej kogeneracji oraz jednostkom szczytowym. Nowoczesne turbiny muszą dziś charakteryzować się nie tylko wysoką sprawnością termodynamiczną, ale przede wszystkim elastycznością, pozwalającą na stabilizację systemów nasyconych odnawialnymi źródłami energii (OZE).

Turbiny gazowe

Odpowiedzią na współczesne wyzwania rynkowe są nowoczesne turbiny gazowe, stanowiące niezwykle elastyczne i wydajne rozwiązanie dla transformującej się energetyki. W zależności od potrzeb systemu, urządzenia te mogą pracować w dwóch głównych konfiguracjach:

- Układ otwarty (*Simple Cycle*): W klasycznym trybie prostym sprawność układu oscyluje w granicach 35–40%, a generowana moc pojedynczej jednostki sięga od 100 do 400 MW. Zaletą tego rozwiązania jest ogromna elastyczność i krótki czas rozruchu, co czyni je idealnym do stabilizowania sieci (praca szczytowa).
- Układ gazowo-parowy (*Combined Cycle / CCGT*): W tej konfiguracji proces jest znacznie bardziej zoptymalizowany. Ciepło odpadowe ze spalin opuszczających turbinę gazową nie jest bezpowrotnie tracone, lecz trafia do kotła odzysknicowego, gdzie służy do produkcji pary wodnej. Para ta napędza następnie dodatkową turbinę parową.

Dzięki zastosowaniu układów skojarzonych (CCGT), całkowita sprawność bloku energetycznego wzrasta do imponujących 60%. Tak wysoka efektywność termodynamiczna ma bezpośrednie przełożenie na ekologię – nowoczesne elektrownie gazowe emitują zaledwie około 360 CO₂/kWh. Oznacza to redukcję emisji o ponad 50% w stosunku do tradycyjnych jednostek węglowych, co czyni gaz kluczowym paliwem przejściowym w procesie dekarbonizacji [8].

Elektrociepłownie

Naturalnym rozwinięciem technologii gazowych jest kogeneracja (*CHP* – *Combined Heat and Power*), stosowana w nowoczesnych elektrociepłowniach. Polega ona na jednoczesnym wytwarzaniu energii elektrycznej oraz ciepła użytkowego, co znacząco podnosi efektywność wykorzystania paliwa. Rozwiązanie to zyskuje na znaczeniu szczególnie w krajach europejskich przodujących w optymalizacji systemów energetycznych (np. w Danii, Finlandii czy Holandii). Dzięki zagospodarowaniu ciepła odpadowego, łączna sprawność układów CHP może sięgać nawet 75%. Z perspektywy termodynamiki należy jednak uwzględnić kompromis technologiczny – energia elektryczna ma wyższą wartość użytkową niż ciepło, a wymogi technologiczne wyprowadzania ciepła do sieci mogą nieznacznie obniżać nominalną sprawność samej generacji prądu. Technologia ta świetnie sprawdza się nie tylko w wielkiej energetyce, ale i w generacji rozproszonej. Małe i mikroturbiny gazowe (o mocy od 25 do 300 kW) stanowią dziś niezależne, wysoce niezawodne źródło zasilania dla szpitali, hoteli, zakładów przemysłowych, a nawet morskich platform wiertniczych. Skalę wykorzystania kogeneracji dobrze obrazują statystyki z Polski: w 2023 roku elektrociepłownie wygenerowały 112 tys. GWh energii elektrycznej (co stanowiło ok. 68% całkowitej produkcji), z czego udział jednostek gazowych wyniósł 8,2% (9,3 tys. GWh) [16]. Atrakcyjność jednostek gazowych wynika również z ich parametrów ekonomiczno-operacyjnych. W porównaniu do elektrowni węglowych czy jądrowych, obiekty gazowe charakteryzują się znacznie niższymi kosztami inwestycyjnymi, a proces ich budowy jest niezwykle szybki – często zamyka się w zaledwie kilku tygodniach lub miesiącach. Ponadto, dzięki wysokiej dynamice pracy i zdolności do szybkiego rozruchu, są one wręcz stworzone do pokrywania szczytowego zapotrzebowania i bilansowania sieci elektroenergetycznej. Mimo tych niezaprzeczalnych zalet i stosunkowo niskiej emisji CO₂ na etapie spalania, inwestycje gazowe mierzą się z poważnym wyzwaniem ekologicznym. Głównym problemem pozostają tzw. emisje niezorganizowane, czyli wycieki metanu występujące na etapie wydobywania i transportu surowca. Biorąc pod uwagę, że metan jako gaz cieplarniany ma aż 28-krotnie silniejszy wpływ na globalne ocieplenie niż CO₂, zjawisko to znacząco obciąża całkowity bilans środowiskowy technologii gazowych.

1.5.3. Elektrownie jądrowe

W elektrowniach jądrowych ciepło uwalniane w wyniku reakcji rozszczepienia jąder atomowych służy do produkcji pary wodnej, która napędza turbiny generatorów prądu. Rozwój tej technologii był początkowo niezwykle dynamiczny: globalna moc zainstalowana wzrosła z niespełna 1 GW w 1960 roku do 100 GW pod koniec lat 70. XX wieku. Złota era atomu wyhamowała jednak po 1975 roku. Przyczyniły się do tego rosnące koszty inwestycyjne, sprzeciw ruchów ekologicznych,

nierozwiązany problem odpadów promieniotwórczych, a przede wszystkim katastrofy w Three Mile Island (1979) i w Czarnobylu (1986). Pomimo tych trudności, do 2010 roku moc elektrowni jądrowych osiągnęła 376 GW. W 2023 roku całkowita produkcja energii z uranu wyniosła ponad 2700 TWh, co stanowi około 4% globalnej produkcji energii. Oznacza to wzrost o 2,2% względem roku 2022 (mimo niewielkiego spadku samej mocy zainstalowanej), choć wciąż jest to wynik o 58 TWh niższy niż przed pandemią (2019) i o 2% słabszy od historycznego rekordu z 2006 roku [1]. Z kolei w Europie odnotowano spadek produkcji o 1%, co było z jednej strony efektem zamknięcia trzech ostatnich reaktorów w Niemczech, a z drugiej – powolnego przywracania do pracy francuskiej floty po awariach z 2022 roku. Z technicznego punktu widzenia elektrownie jądrowe są niezwykle wydajne jako stabilne źródła pracujące w podstawie systemu, jednak charakteryzują się niską elastycznością. Mimo to, po 2000 roku zainteresowanie atomem ponownie wzrosło, głównie ze względu na konieczność redukcji emisji CO₂ i dążenie państw do niezależności energetycznej. Odpowiedzią na te potrzeby są m.in. rozwijane obecnie reaktory generacji III+, które oferują wyższy poziom bezpieczeństwa i lepszą optymalizację kosztów [8]. W globalnej ekspansji technologii jądrowych bezdyskusyjnie przodują Chiny, odpowiadając za około 60% nowych mocy oddanych do użytku po 2000 roku. Potwierdzeniem ich dominacji było uruchomienie pod koniec 2023 roku pierwszego na świecie komercyjnego reaktora modułowego (SMR) czwartej generacji. W tym samym czasie Japonia, stopniowo przywracająca reaktory do pracy po katastrofie w Fukushima (2011), odnotowała w 2023 r. imponujący, 50-procentowy wzrost produkcji energii z tego źródła. Na rynku Amerykańskim produkcja utrzymuje się na stabilnym poziomie, wciąż dorównując łącznej generacji Chin i Francji, które dysponują odpowiednio drugą i trzecią co do wielkości flotą na świecie. Przyszłość energetyki jądrowej stoi jednak przed poważnym wyzwaniem technologicznym. Średni wiek reaktorów w drugiej dekadzie XXI wieku wynosił 27 lat, co oznacza, że wiele z nich zbliża się do końca zaplanowanego okresu eksploatacji [8]. Ponadto widmo katastrofy w Fukushima trwale zmieniło politykę niektórych państw, skłaniając je do przedwczesnego wygaszania bloków. Skalę tego zjawiska dobrze obrazują statystyki: przed 2011 rokiem atom zaspokajał 25% zapotrzebowania Japonii i 23% Niemiec. Do 2023 roku udziały te drastycznie spadły – do 8% w Japonii i zaledwie 2% w Niemczech. Bez masowych inwestycji w nowe obiekty, globalna moc jądrowa będzie w najbliższych latach nieuchronnie spadać. Szczególnie dramatyczny kontekst dla energetyki jądrowej stanowi sytuacja w Ukrainie, gdzie atom historycznie zaspokajał ponad 50% krajowego zapotrzebowania na prąd. W 2023 roku ukraińskie elektrownie wygenerowały około 53 TWh energii, co oznaczało spadek o ponad 15% w stosunku do roku poprzedniego [1]. Kluczowym problemem pozostaje Zaporoska Elektrownia Jądrowa (ZEJ) – największy tego typu obiekt w Europie. Od początku pełnoskalowej inwazji w marcu 2022 roku elektrownia nieprzerwanie znajduje się pod rosyjską okupacją, co stanowi bezprecedensowe zagrożenie dla bezpieczeństwa jądrowego całego regionu. Obiekt jest zmilitaryzowany, a sytuacja pozostaje skrajnie niestabilna ze względu na regularne ataki na infrastrukturę energetyczną wokół niego. Większość pierwotnego ukraińskiego personelu została zmuszona do porzucenia pracy; wielu pracowników posiada dziś status przesiedleńców i zmuszonych jest do przebranżowienia się. Aby zapobiec bezpowrotnej utracie kluczowych kompetencji, władze w Kijowie kierują

inżynierów do innych działających w kraju elektrowni jądrowych, co pozwala im na potwierdzenie licencji i utrzymanie kwalifikacji mimo trwającej wojny.

1.6 Czysta energia i technologie niskoemisyjne

W ostatnich latach dynamika inwestycji w sektorze czystej energii koncentruje się przede wszystkim na technologiach związanych z szeroko pojętą elektryfikacją. Zdecydowanymi liderami wzrostów pozostają fotowoltaika (PV), rozwój odnawialnych źródeł energii (OZE), elektromobilność (EV) oraz pompy ciepła. Utrzymanie tego silnego trendu oznacza, że do 2030 roku globalne nakłady na niskoemisyjną infrastrukturę – w tym sieci przesyłowe, magazyny energii i systemy zelektryfikowane – mogą zbliżyć się do ambitnych założeń scenariusza APS (*Announced Pledges Scenario*). Co więcej, w przypadku wiodących rozwiązań, takich jak fotowoltaika, obecny poziom finansowania przewyższa nawet rygorystyczne wymagania scenariusza neutralności klimatycznej NZE (*Net Zero Emissions*). Obraz globalnej transformacji nie jest jednak jednorodny. Zdecydowanie słabiej wypada finansowanie w innych, równie istotnych obszarach. Nakłady na poprawę efektywności energetycznej oraz rozwój alternatywnych, niskoemisyjnych paliw i technologii (takich jak wodór czy systemy wychwytywania, wykorzystania i składowania dwutlenku węgla – CCUS) pozostają dalece niewystarczające względem globalnych potrzeb. Na mapie transformacji energetycznej zarysowuje się również wyraźny podział geopolityczny. O ile gospodarki wysokorozwinięte oraz Chiny znajdują się na trajektorii pozwalającej na realizację założonych celów klimatycznych, o tyle państwa rozwijające się stoją przed potężnym wyzwaniem. Aby sprostać globalnym założeniom środowiskowym, rynki wschodzące muszą zwiększyć swoje wydatki na czystą energię nawet pięciokrotnie do końca obecnej dekady. Największa luka inwestycyjna dotyczy optymalizacji zużycia energii oraz głębokiej dekarbonizacji u odbiorców końcowych. Kluczową barierą hamującą ten proces są wysokie koszty początkowe (CAPEX) wdrażania technologii niskoemisyjnych, które bardzo często przekraczają możliwości finansowe gospodarstw domowych oraz przedsiębiorstw w regionach o niższych dochodach. [5].

Zestawienie zaprezentowane w Tabeli 2 identyfikuje kluczowe czynniki ryzyka technologicznego, gospodarczego i systemowego dla głównych technologii czystej elektryfikacji. Analiza parametrów dowodzi, że największe bariery rozwojowe (ryzyko wysokie) dotyczą energetyki wiatrowej oraz rozbudowy sieci elektroenergetycznych, głównie z uwagi na wąskie gardła w łańcuchach dostaw surowców krytycznych oraz wysokie koszty finansowania. Fotowoltaika oraz pojazdy elektryczne wykazują z kolei najniższy poziom ryzyka całkowitego, co stanowi bezpośredni efekt ich zaawansowanej dojrzałości rynkowej.

Tabela 2. Główne ryzyka powiązane z kluczowymi technologiami czystej elektryfikacji [5]

Kategoria ryzyka	Energetyka wiatrowa	Fotowoltaika (PV)	Energetyka jądrowa	Magazyny energii	Sterowanie popytem	Sieci elektroenergetyczne	Pojazdy elektryczne	Pompy ciepła
Ryzyka regulacyjne i polityczne								
Ramy regulacyjne	Średnie	Niskie	Średnie	Średnie	Wysokie	Średnie	Średnie	Średnie
Wsparcie systemowe	Niskie	Niskie	Średnie	Niskie	Wysokie	Niskie	Niskie	Niskie
Procesy koncesyjne i certyfikacja	Średnie	Średnie	Wysokie	Niskie	Niskie	Wysokie	Średnie	Niskie
Ryzyka w łańcuchu dostaw								
Surowce krytyczne	Wysokie	Średnie	Niskie	Wysokie	Niskie	Średnie	Wysokie	Niskie
Zdolności produkcyjne	Wysokie	Niskie	Średnie	Średnie	Niskie	Niskie	Niskie	Średnie
Wykwalifikowana siła robocza	Średnie	Średnie	Wysokie	Niskie	Niskie	Wysokie	Niskie	Średnie
Ryzyka finansowe								
Koszty finansowania	Wysokie	Średnie	Wysokie	Średnie	Niskie	Wysokie	Średnie	Średnie
Przewidywalność przychodów i oszczędności	Średnie	Niskie	Niskie	Średnie	Średnie	Niskie	Niskie	Niskie
Ryzyko całkowite	Wysokie	Niskie	Średnie	Średnie	Średnie	Wysokie	Niskie	Średnie
Uwaga: Sieci elektroenergetyczne obejmują infrastrukturę przesyłową oraz dystrybucyjną.								

Prognozy STEPS (*Stated Policies Scenario*) w zakresie generacji energii z instalacji fotowoltaicznych (PV) oraz turbin wiatrowych w perspektywie do 2030 roku wykazują znaczący wzrost w kolejnych edycjach raportu IEA od 2019 roku. Dynamika tego trendu jest determinowana przez cztery główne czynniki rynkowe i gospodarcze:

- Wsparcie legislacyjne: Liczba państw wdrażających polityki stymulujące rozwój fotowoltaiki i energetyki wiatrowej przekroczyła poziom 140. Główne rynki globalne, w tym Chiny, Unia Europejska, Indie, Japonia oraz Stany Zjednoczone, odnotowały drastyczny wzrost ambicji klimatycznych i mechanizmów dotacyjnych dla omawianych technologii.

- Redukcja kosztów: Wskaźnik uśrednionych kosztów energii (LCOE) w latach 2010–2022 uległ obniżeniu o blisko 90% dla systemów fotowoltaicznych, 70% dla lądowych farm wiatrowych oraz 60% dla instalacji typu *offshore*.
- Źródło historycznych spadków LCOE upatrywane jest w efekcie skali oraz innowacjach technologicznych, które kompensują nawet ostatnie, krótkoterminowe wzrosty nakładów inwestycyjnych w sektorze wiatrowym.
- Zdolności wytwórcze i polityka przemysłowa: Analizy IEA integrują dynamiczny rozwój łańcuchów dostaw czystej energii. Tempo rozbudowy bazy produkcyjnej, w szczególności w domenie fotowoltaiki, wyprzedza niejednokrotnie rzeczywisty harmonogram wdrażania samych projektów.
- Uwarunkowania finansowe: Koszt pozyskania kapitału odgrywa rolę krytyczną dla rentowności farm wiatrowych i słonecznych, biorąc pod uwagę dominujący udział początkowych nakładów inwestycyjnych (CAPEX) w strukturze całkowitej. Środowisko wysokich stóp procentowych stanowi obecnie główne wyzwanie dla inwestorów, podnosząc koszty realizacji projektów pomimo istnienia stabilnych, obniżających ryzyko ram regulacyjnych.

Wzrost generacji z wiatru i słońca, prognozowany w ramach scenariusza STEPS, okazuje się jednak bezwzględnie niewystarczający do zatrzymania globalnego ocieplenia na poziomie 1,5 °C. Realizacja celów scenariusza NZE (*Net Zero Emissions*) wymaga wdrożenia znacznie bardziej radykalnych środków transformacyjnych w skali globalnej [5].

1.6.1. Elektrownie wiatrowe

Energetyka wiatrowa stanowi obecnie jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi technologii wytwórczych. Dynamika wzrostu tego sektora w latach 1991–2008 przewyższyła historyczne tempo rozwoju energetyki jądrowej z okresu jej największej ekspansji (1961–1978). Główne rynki inwestycyjne dla omawianych instalacji koncentrują się w Chinach, Stanach Zjednoczonych, Niemczech, Hiszpanii oraz Indiach. Udział turbin wiatrowych w strukturze nowych mocy wytwórczych w 2009 roku osiągnął poziom 39% w Stanach Zjednoczonych oraz 37% na kontynencie europejskim. Zasięg geograficzny tej technologii ulega ciągłemu rozszerzeniu, czego dowodem jest obecność ponad 20 państw dysponujących parkami wiatrowymi o łącznej mocy zainstalowanej przekraczającej 1 GW. Przyrost infrastruktury wytwórczej w 2023 roku osiągnął historyczny rekord, zamykając się wolumenem ponad 115 GW nowo uruchomionych mocy. Dominująca część (blisko 66%) odnotowanych inwestycji przypadła na Chiny, windując łączną moc zainstalowaną tego państwa do poziomu odpowiadającego zsumowanemu potencjałowi Ameryki Północnej i Europy. Kontynent europejski charakteryzuje się co prawda najwyższym udziałem morskiej energetyki wiatrowej (*offshore*) w ogólnym tzw. miksie energetycznym (12%), jednakże to Chiny dysponują obecnie największym potencjałem w tym sektorze rzędu 37 GW, wyprzedzając europejskie 32 GW [1].

Systemy konwersji energii wiatru bazują na turbinach zoptymalizowanych do pracy w przedziale prędkości strugi od 4 do 20 m/s. Wielkoskalowe jednostki wytwórcze wymagają posadowienia na wysokich wieżach wsporczych w celu

przechwycenia strumieni powietrza o wyższej gęstości energetycznej, zlokalizowanych ponad warstwą przyziemną. Innowacyjne koncepcje badawcze ukierunkowane są obecnie na eksploatację wysokich prądów strumieniowych o gęstości mocy sięgającej 10 000 W/m². Transfer energii mechanicznej lub bezpośrednia instalacja modułów prądotwórczych na znacznych wysokościach stanowią fundament tych zaawansowanych projektów. Stochastyczny profil generacji, manifestujący się gwałtownymi spadkami mocy wytwórczej w określonych lokalizacjach, stanowi krytyczne wyzwanie operacyjne. Kompensacja opisanych fluktuacji wymusza bezwzględną integrację farm wiatrowych z systemami magazynowania energii w celu zagwarantowania stabilności dostaw do sieci elektroenergetycznej [8]. Jednostkowe nakłady inwestycyjne (CAPEX) dla projektów lądowych kształtują się na poziomie około 1,8 mln USD/MW. Realizacja inwestycji morskich determinuje z kolei zaangażowanie kapitału rzędu 2,4–3,0 mln USD/MW. Wdrożone mechanizmy dotacyjne obniżają jednak ostateczny koszt generacji energii wiatrowej poniżej progu rentowności konwencjonalnych źródeł węglowych.

1.6.2. Elektrownie słoneczne i systemy termosolarne

Konwersja promieniowania słonecznego na energię elektryczną realizowana jest na drodze bezpośredniej (technologie fotowoltaiczne) lub pośredniej (systemy skoncentrowanej energii słonecznej, CSP). Potencjał aplikacyjny w zakresie wielkoskalowej generacji energii elektrycznej wykazują obecnie wyłącznie wymienione dwa warianty technologiczne.

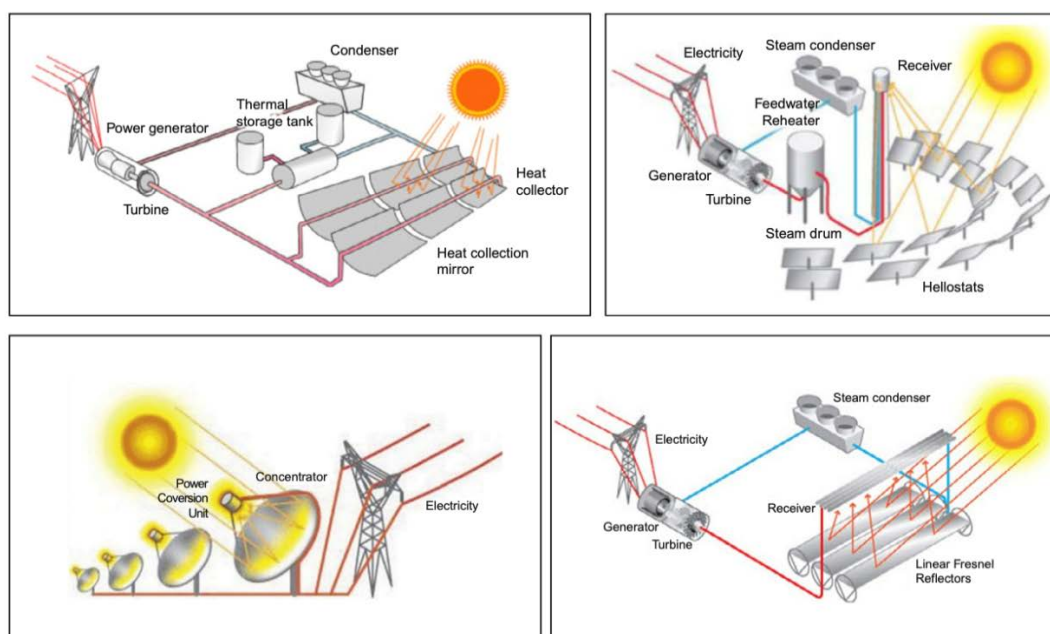
Systemy skoncentrowanej energii słonecznej (systemy termosolarne, CSP)

Technologia CSP opiera się na wykorzystaniu układów zwierciadeł do precyzyjnej koncentracji bezpośredniego promieniowania słonecznego w celu generacji użytecznego ciepła procesowego. Odbiór wygenerowanej energii termicznej realizowany jest przez konwencjonalne obiegi parowe napędzające turbiny, co stanowi mechanizm termodynamiczny w pełni analogiczny do rozwiązań stosowanych w elektrowniach węglowych i jądrowych. Magazynowanie zakumulowanego ciepła w specjalistycznych zbiornikach ze stopionymi solami umożliwia ciągłą produkcję energii elektrycznej, niezależniąc pracę bloku od pory nocnej czy przejściowych spadków nasłonecznienia. Hiszpańska elektrownia *Solar Tres* (obecnie *Gemasolar*) stanowi szandarowy przykład implementacji tej technologii, dysponując pojemnością cieplną rzędu 600 MWh, co gwarantuje nieprzerwaną pracę generatorów przez 24 godziny na dobę. Układy hybrydowe pozwalają ponadto na awaryjne współspalanie paliw kopalnych lub biomasy w celu stabilizacji parametrów pary zasilającej turbinę.

Klasyfikacja systemów CSP (Rysunek 3) obejmuje cztery wiodące architektury koncentracji promieniowania:

- 1) Kolektory paraboliczno-rynnowe (*Parabolic Trough*).
- 2) Liniowe reflektory Fresnela (*Linear Fresnel Reflector*).
- 3) Systemy wieżowe z polem heliostatów (*Solar Power Tower*).
- 4) Układy talerzowe z silnikiem Stirlinga (*Parabolic Dish*).

Rentowność ekonomiczna systemów CSP uwarunkowana jest ich lokalizacją w strefach o najwyższym wskaźniku bezpośredniego promieniowania normalnego (DNI), obejmujących przede wszystkim obszary pustynne (Rysunek 5) [17]. Konieczność zapewnienia ciągłego dostępu do wody chłodzącej dla obiegów termodynamicznych generuje z kolei krytyczne wyzwania logistyczne w rejonach o charakterze suchym i półsuchym. Wskaźnik uśrednionych kosztów energii (LCOE) dla technologii CSP przyjmuje wartości w przybliżeniu dwukrotnie wyższe od parametrów lądowej energetyki wiatrowej, zachowując poziom kosztowy zbliżony do wielkoskalowych systemów fotowoltaicznych. Rozwój branży termosolarnej postępuje nieprzerwanie mimo wspomnianych barier kapitałowych. Zdolność konkurencyjna tych rozwiązań na zliberalizowanym rynku energii wymaga jednak bezwzględnego utrzymania mechanizmów wsparcia inwestycyjnego, takich jak ulgi podatkowe oraz systemy taryf gwarantowanych (*feed-in tariffs*).



(a): Lewy górny róg: Kolektory paraboliczno-rynnowe; prawy górny róg: Systemy wieżowe z polem heliostatów; lewy dolny róg: Układy talerzowe; prawy dolny róg: Liniowe reflektory Fresnela.



(b): (1) pole heliostatów, (2) zbiornik soli chłodnej, (3) wieża z centralnym odbiornikiem promieniowania, (4) zbiornik soli gorącej, (5) wytwornica pary, (6) turbina parowa, (7) generator elektroenergetyczny, (8) transformator sieciowy;

Rysunek 5. Budowa i rozwiązania technologiczne systemów skoncentrowanej energii słonecznej (CSP): (a) schematy ideowe wiodących konfiguracji optycznych (kolektory

paraboliczno-rynnowe, systemy wieżowe, układy talerzowe oraz liniowe reflektory Fresnela); (b) infrastruktura elektrowni Gemasolar ze zintegrowanym systemem magazynowania energii termicznej w stopionych solach (fotografia obiektu oraz schemat blokowy układu termodynamicznego) [17].

Wskaźnik emisyjności technologii CSP osiąga wysoką wartość w zakresie 20 - 40 g CO₂/kWh [18]. Wartość ta wykazuje zbieżność z systemami fotowoltaicznymi (~40 g CO₂/kWh) [19] oraz parametrami lądowej energetyki wiatrowej (od 13 do 40 g CO₂/kWh) [20]. Koncepcje strategiczne, takie jak międzynarodowa inicjatywa DESERTEC, zakładają masową instalację wielkoskalowych układów termosolarnych na terytorium Afryki Północnej oraz Półwyspu Arabskiego. Transfer wygenerowanej mocy na kontynent europejski zostałby zrealizowany z wykorzystaniem stałoprądowych linii najwyższego napięcia (HVDC), charakteryzujących się marginalnymi stratami przesyłowymi na poziomie zaledwie 3% dla dystansu 1000 km [21]. Realizacja opisanego scenariusza determinuje znaczący wzrost bezpieczeństwa energetycznego Europy poprzez drastyczną redukcję zależności od importowanych paliw kopalnych. Napływ bezpośrednich inwestycji infrastrukturalnych wygenerowałby równocześnie potężny impuls dla stabilnego rozwoju gospodarczego państw afrykańskich.

Fotowoltaika (PV)

Technologia fotowoltaiczna (PV) realizuje proces bezpośredniej konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną. Elastyczność aplikacyjna systemów PV przewyższa parametry instalacji CSP, umożliwiając ich wdrożenie w skrajnie zróżnicowanych warunkach środowiskowych i architektonicznych. Nakłady inwestycyjne oraz całkowity ślad węglowy w cyklu życia (LCA) dla modułów fotowoltaicznych przyjmują jednak wartości wyższe w zestawieniu z technologią termosolarną [8]. Globalny przyrost mocy zainstalowanej w sektorze wiatrowym i słonecznym w 2023 roku osiągnął bezprecedensową dynamikę, przekraczając ubiegłoroczny rekord (276 GW) o dodatkowe 186 GW, co determinuje skokowy wzrost na poziomie 67%. Udział systemów fotowoltaicznych w strukturze nowych inwestycji ukształtował się na poziomie 75%, generując 346 GW dodatkowej mocy. Gospodarka Chińska wygenerowała około 25% opisanego wolumenu, podczas gdy rynek europejski sfinalizował instalacje rzędu 56 GW, co przekłada się na 16-procentowy udział w globalnym przyroście mocy sektora PV [1].

Geneza zjawiska fotowoltaicznego sięga 1839 roku i wiąże się z pierwotnymi badaniami francuskiego fizyka Edmonda Becquerela nad powstawaniem siły elektromotorycznej pod wpływem promieniowania świetlnego. Fundamenty współczesnej technologii zostały zdefiniowane w 1954 roku przez laboratoria Bell Labs w Stanach Zjednoczonych, co zwieńczono konstrukcją pierwszego krzemowego ogniwa słonecznego o sprawności ok. 4%. Programy eksploracji przestrzeni kosmicznej w dekadach lat 50. i 60. XX wieku stanowiły kluczowy katalizator rozwoju branży, pozycjonując moduły PV jako optymalne źródło zasilania dla infrastruktury satelitarnej. Historyczna premiera układu fotowoltaicznego w warunkach orbitalnych miała miejsce w 1958 roku podczas misji satelity Vanguard I [22]. Aplikacje komercyjne z lat 70. obejmowały przede wszystkim systemy wyspowe (*off-grid*)

w odizolowanych rejonach krajów rozwijających się oraz moduły zasilające zaawansowaną aparaturę monitoringu środowiskowego. Napływ kapitału korporacyjnego w dekadzie lat 90. zainicjował proces skalowania technologii, czego bezpośrednim następstwem było uruchomienie w Niemczech (okres 2002–2004) pierwszych wielkoskalowych elektrowni fotowoltaicznych o mocy rzędu 4–5 MW. Baza produkcyjna sektora wzrosła z początkowego poziomu 80 globalnych wytwórców w 2002 roku do ponad 800 podmiotów pod koniec omawianej dekady, ze szczególnym uwzględnieniem rynków Chińskiego i Tajwańskiego. Kryzys podaży krzemu polikrystalicznego w latach 2005–2007 wygenerował drastyczne wzrosty cen komponentów. Zjawisko nadpodaży na rynku w 2009 roku wymusiło z kolei 50-procentową korektę cenową modułów, determinując dogłębną restrukturyzację całej branży przemysłowej [8]. Prognozy scenariusza STEPS zakładają przyrost corocznie instalowanej mocy PV z poziomu 220 GW (2022) do 500 GW w roku 2030. Wskaźnik użycia globalnej mocy produkcyjnych pozostanie jednak na krytycznie niskim poziomie, oscylującym w granicach 40%. Zjawisko systemowego niedociążenia fabryk, operujących na poziomie poniżej połowy swoich nominalnych zdolności, definiuje jednocześnie bezprecedensowy potencjał logistyczny. Optymalizacja wykorzystania istniejącej infrastruktury przemysłowej stanowi fundament dla radykalnego przyspieszenia procesu globalnej transformacji energetycznej [5].

Koncentracja produkcji i szlaki handlowe

Produkcja modułów fotowoltaicznych pierwszej generacji (opartych na krzemie krystalicznym) wykazuje skrajnie wysoki stopień koncentracji rynkowej. Potencjał wytwórczy w 90% zlokalizowany jest na terytorium zaledwie pięciu państw, przy czym gospodarka Chińska zajmuje pozycję absolutnego lidera w tym zestawieniu. Realizacja projektów PV w znakomitej większości państw bazuje niemal w całości na imporcie gotowych komponentów. Eksport Chińskich paneli dominuje w globalnych łańcuchach dostaw, nasycając rynki docelowe na wszystkich kontynentach. Rozbudowa krajowych mocy produkcyjnych w Indiach stanowi z kolei strategiczną próbę uniezależnienia tamtejszej gospodarki od zewnętrznych dostawców. Wdrożenie barier celnych przez Stany Zjednoczone oraz Unię Europejską na komponenty pochodzenia Chińskiego determinuje obecnie postępującą rekonfigurację globalnych szlaków handlowych.

Potencjał przyspieszenia transformacji energetycznej

Prognozowany przyrost mocy produkcyjnych warunkuje potencjał instalacyjny rzędu 800 GW nowych systemów PV w perspektywie do 2030 roku, zapewniając pełną zgodność z rygorystycznymi wytycznymi scenariusza NZE (*Net Zero Emissions*). Osiągnięcie założonych wskaźników wymaga bezwzględnej rozbudowy wielkoskalowych magazynów energii, głębokiej modernizacji infrastruktury sieciowej oraz drastycznej poprawy elastyczności krajowych systemów elektroenergetycznych. Emisyjność sektora energetycznego w optymalnym modelu NZE ulegnie redukcji o 15% do końca obecnej dekady. Główny czynnik dekarbonizacyjny stanowi w tym ujęciu systematyczne wypieranie konwencjonalnej generacji węglowej i gazowej.

Dominacja gospodarki Chińskiej

Chiny ugruntowały pozycję bezapelacyjnego, globalnego lidera w sektorze fotowoltaicznym. Roczne przyrosty mocy zainstalowanej w tym państwie wykazują potencjał przekroczenia progu 400 GW przed rokiem 2030. Integracja tak potężnego wolumenu stochastycznej energii słonecznej wymusza jednak gigantyczne nakłady inwestycyjne w systemy akumulacji ładunku oraz wzmocnienie sieci przesyłowych. Generacja energii z węgla na terytorium Chin odnotuje w ramach scenariusza NZE 20-procentowy spadek do 2030 roku. Całkowite emisje CO₂ Chińskiego sektora elektroenergetycznego ulegną w tej samej perspektywie redukcji o 30%.

Katalizator rozwoju dla gospodarek wschodzących

Zidentyfikowane nadwyżki produkcyjne na rynkach azjatyckich stanowią potężny bodziec do rozwoju systemów PV w krajach rozwijających się, takich jak państwa Afryki, Ameryki Łacińskiej czy Azji Południowo-Wschodniej. Roczne wolumeny nowych instalacji w wymienionych regionach, ujęte w ramach ścieżki NZE, osiągną poziom przekraczający 70 GW. Zastąpienie konwencjonalnych mocy wytwórczych determinować będzie 25-procentowy spadek generacji opartej na węglu i gazie. Globalny bilans ekologiczny zyska dzięki temu wymierną redukcję emisji CO₂ o 500 Mt w horyzoncie do 2030 roku.

Parametry środowiskowe i technologiczne

Komercyjne moduły fotowoltaiczne opierają swoją architekturę na strukturach półprzewodnikowych wykorzystujących krzem, gal, arsen lub tellur. Złożoność procesów produkcyjnych nie rzutuje negatywnie na ostateczne walory ekologiczne tych rozwiązań. Analizy oceny cyklu życia (LCA) jednoznacznie dowodzą drastycznej redukcji emisji gazów cieplarnianych, metali ciężkich oraz zanieczyszczeń pyłowych względem technologii wykorzystujących paliwa kopalne. Wskaźnik czasu zwrotu nakładów energetycznych (*EPBT - Energy Payback Time*) dla systemów PV uległ skróceniu z ponad 10 lat w dekadzie lat 90. do poziomu zaledwie 3–4 lat obecnie. Wartości te pozostają aktualne nawet dla regionów o suboptymalnych warunkach solarnych, takich jak Europa Północna. Nominalny czas eksploatacji instalacji słonecznych przekracza 25 lat. Współczynnik rocznej degradacji parametrów elektrycznych utrzymuje się przy tym na rygorystycznym poziomie poniżej 1%.

Zajętość terenu i wpływ przestrzenny

Kwestia terenochłonności wielkoskalowych systemów słonecznych stanowi częsty argument podnoszony w badaniach nad planowaniem przestrzennym. Analizy geograficzne wykazują jednak, że teoretyczne zagospodarowanie zaledwie 0.6% całkowitej powierzchni Europy infrastrukturą PV w pełni zabezpieczyłoby elektroenergetyczne potrzeby całego kontynentu. Budowa systemów rozproszonych redukuje dodatkowo ryzyko wyłączeń gruntów z produkcji rolnej. Dominująca część instalacji (około 90%) lokowana jest na konstrukcjach wsporczych w obrębie istniejących połaci dachowych. Praktyka ta radykalnie minimalizuje ingerencję w środowisko naturalne i nie zaburza struktury gruntowej [5].

1.6.3. Magazynowanie energii elektrycznej

Magazynowanie energii odgrywa kluczową rolę w stabilizacji sieci elektroenergetycznych, zwłaszcza w kontekście rosnącego udziału odnawialnych źródeł energii (OZE). Obecnie energia elektryczna nie może być przechowywana w dużych ilościach w postaci bezpośredniej, dlatego konieczne są technologie umożliwiające jej konwersję na formy magazynowalne, takie jak: energia reakcji chemicznych, kinetyczna czy potencjalna. Układy zasobnikowe, w tym pakiety akumulatorowe i wielkoskalowe baterie, umożliwiają wtórną reelektryfikację i oddawanie mocy do systemu w okresach szczytowego zapotrzebowania. Zasobniki te pełnią de facto funkcję wtórnych źródeł wytwórczych w fazie rozładowania, wykorzystując do ładowania nadwyżki generacji z niesterowalnych instalacji, takich jak farmy fotowoltaiczne.

Kluczowe obszary aplikacyjne wielkoskalowych zasobników energii:

- Kompensacja parametrów jakościowych: Magazyny energii gwarantują bezprzerwowe zasilanie krytycznej infrastruktury odbiorczej, wysoce wrażliwej na zapady i wahania napięcia sieciowego.
- Optymalizacja profilu obciążenia (*peak shaving*): Struktura systemów magazynowych umożliwia pobór energii w dolinach obciążenia (przy minimalnych kosztach hurtowych) i jej redystrybucję w godzinach szczytowego zapotrzebowania.
- Utrzymanie rezerwy mocy wirującej i interwencyjnej: Instalacje zasobnikowe charakteryzują się natychmiastowym czasem reakcji na awarie infrastruktury przesyłowej lub nagłe wyłączenia bloków generatorowych.
- Arbitraż dobowy: Zgromadzona w okresie nocnym nadpodaż energii podlega przesunięciu w czasie w celu zaspokojenia dziennego popytu.
- Stabilizacja parametrów sieciowych: Moduły magazynujące aktywnie uczestniczą w pierwotnej regulacji częstotliwości oraz kompensacji mocy biernej, warunkując bezpieczeństwo pracy całego systemu.

Klasyfikacja wiodących technologii akumulacji energii:

- Elektrownie szczytowo-pompowe (*PHES - Pumped Hydro Energy Storage*): Najbardziej dojrzała technologia wielkoskalowa, bazująca na konwersji energii potencjalnej grawitacji mas wody przemieszczanych między dwoma zbiornikami o różnej rzędnej wysokościowej. Sprawność cyklu (*RTE - Round-Trip Efficiency*) oscyluje w przedziale 70–85%, przy zdolnościach rozładowania sięgających od kilku godzin do wielu dni. Elektrownie szczytowo-pompowe stanowią 99% światowej mocy magazynowania energii wynoszącej 127 GW mocy oddawanej [23].
- Magazyny sprężonego powietrza (*CAES - Compressed Air Energy Storage*): Technologia oparta na akumulacji energii w postaci sprężonego czynnika gazowego, wtłaczanego do podziemnych kavern solnych lub wyrobisk geologicznych [24]. Sprawność termodynamiczna ustępuje parametrom układów wodnych, jednak rozwiązanie to wykazuje potężny potencjał

skalowania dla systemów elektroenergetycznych. Światowa moc oddawana z magazynów energii w sprężonym powietrzu wynosi ok. 440 MW [23].

- Kinetyczne zasobniki energii (*FES - Flywheel Energy Storage*): Akumulacja realizowana jest poprzez magazynowanie energii w wirującym z ogromną prędkością rotorze (kole zamachowym). Systemy FES charakteryzują się gęstością energii do 100 Wh/kg, długą żywotnością cykliczną oraz minimalnymi kosztami utrzymania, znajdując zastosowanie m.in. w układach odzyskiwania energii hamowania (KERS).
- Nadprzewodzące zasobniki magnetyczne (*SMES - Superconducting Magnetic Energy Storage*): Energia magazynowana jest bezpośrednio w polu magnetycznym, indukowanym przez przepływ prądu w cewce schłodzonej do stanu nadprzewodnictwa [25]. Technologia SMES gwarantuje fenomenalną sprawność (powyżej 95%) oraz milisekundowy czas reakcji, generując jednak drastyczne koszty inwestycyjne związane z bezwzględną koniecznością utrzymania infrastruktury kriogenicznej [8].
- Kondensatory elektrochemiczne (superkondensatory): Mechanizm działania opiera się na separacji ładunku elektrycznego w warstwie podwójnej na granicy faz elektroda/elektrolit, bez udziału powolnych reakcji faradajowskich. Urządzenia te stanowią optymalne rozwiązanie dla aplikacji wymagających potężnych impulsów mocy, ustępując jednak klasycznym ogniwoom baterijnym pod względem gęstości zmagazynowanej energii (do 100 Wh/kg) [26].

Analiza porównawcza parametrów eksploatacyjnych:

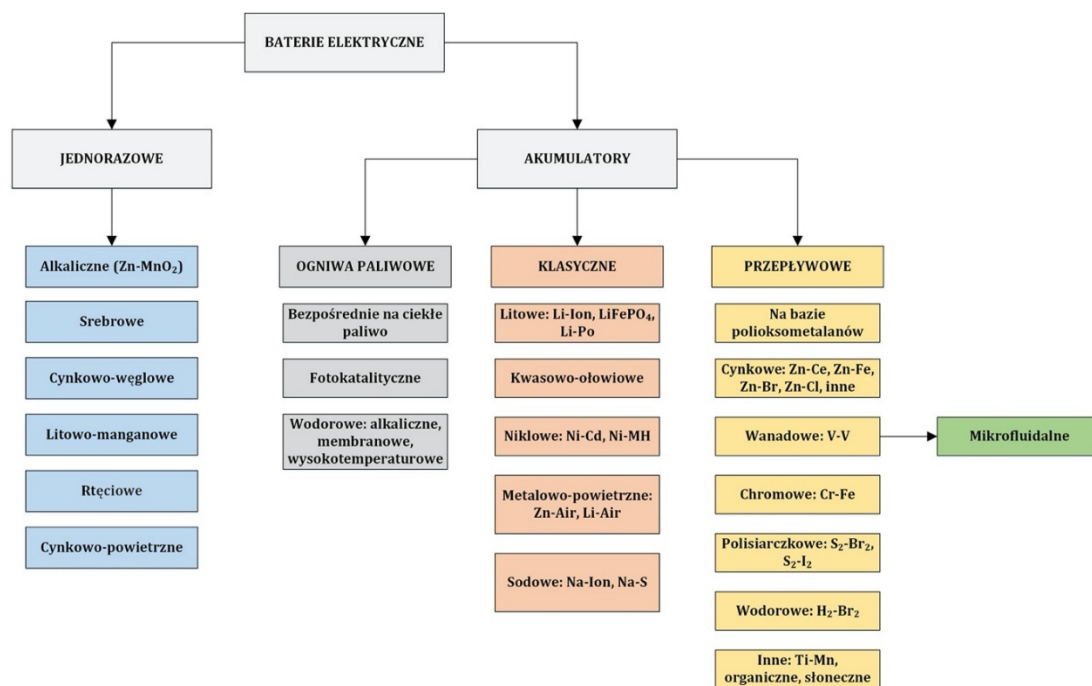
- Pojemność energetyczna: Systemy PHES oraz CAES wykazują bezwzględną dominację w zakresie wielkoskalowego (do 1 GW) [23], długoterminowego magazynowania energii.
- Czas rozładowania: Baterie i koła zamachowe sprawdzają się najlepiej przy krótkotrwałym oddawaniu mocy.
- Sprawność: Układy SMES i superkondensatory osiągają najwyższą sprawność pracy.
- Koszty: Rozwiązania szczytowo-pompowe (PHES) są najtańsze w przeliczeniu na ilość zmagazynowanej energii, ale wymagają specyficznych warunków geograficznych.

Baterie i akumulatory

Baterie i akumulatory wymagają osobnej analizy, ponieważ przechowują energię elektryczną w postaci chemicznej. Urządzenia te dzielą się na jednorazowe (np. zwykłe baterie alkaliczne) oraz ładowalne (akumulatory), które mogą być wielokrotnie rozładowywane i ładowane. Rodzaje baterii i akumulatorów zostały przedstawione na Rysunku 6. Technologie bateryjne są kluczowe dla magazynowania energii na małą i średnią skalę, zwłaszcza w kontekście rosnącego zapotrzebowania na urządzenia mobilne oraz potrzeby integracji OZE z sieciami.

Zastosowania baterii:

- Energia mobilna: Pakiety akumulatorowe zasilają urządzenia przenośne (telefony, laptopy) oraz samochody elektryczne.
- Zapasowe źródła energii: Baterie są szeroko stosowane w szpitalach, centrach danych czy na lotniskach, aby zapewnić pełną ciągłość zasilania.
- Integracja OZE: Akumulatory domowe i sieciowe magazynują energię z paneli słonecznych i turbin wiatrowych, pomagając stabilizować codzienne dostawy do sieci.



Rysunek 6. Klasyfikacja baterii elektrycznych [27].

Rodzaje baterii elektrycznych [27]:

- 1) Akumulatory kwasowo-ołowiowe: Technologia ta należy do najstarszych i najtańszych rozwiązań na rynku. Ceną za przystępność jest jednak duża masa i bardzo niska gęstość energetyczna (20–50 Wh/kg). Główne obszary zastosowań obejmują klasyczną motoryzację oraz stacjonarne systemy awaryjnego zasilania (UPS).
- 2) Baterie niklowo-kadmowe (NiCd): Ogniwa tego typu wykazują wysoką odporność na głębokie rozładowania i trudne warunki pracy. Obecność silnie toksycznego kadmu w strukturze elektrod znacząco ogranicza jednak ich współczesne wykorzystanie rynkowe.
- 3) Baterie niklowo-metalowo-wodorkowe (NiMH): Rozwiązanie to oferuje znacznie wyższy poziom bezpieczeństwa ekologicznego niż układy NiCd. Gęstość energetyczna w tym przypadku zamyka się w przedziale 50–120 Wh/kg. Moduły NiMH znajdują powszechne zastosowanie w starszych generacjach hybrydowych samochodów elektrycznych.
- 4) Baterie litowo-jonowe (Li-ion): Rodzina tych ogniw stanowi obecnie wiodącą i najbardziej zaawansowaną technologię komercyjną. Parametry gęstości

energetycznej (100–400 Wh/kg) oraz bardzo wysoka sprawność (80–90%) to ich największe zalety. Pakiety litowo-jonowe dominują całkowicie w sektorze przenośnej elektroniki użytkowej oraz w nowoczesnej elektromobilności.

- 5) Ogniwa przepływowe (*Redox Flow*): Zasada działania tych układów opiera się na magazynowaniu ładunku w ciekłych elektrolitach przepompowywanych przez reaktor, co umożliwia niezależne skalowanie mocy i pojemności. Systemy przepływowe współpracują najczęściej z wielkoskalowymi instalacjami, takimi jak farmy wiatrowe. Gęstość energetyczna wybranych wariantów sięga 200 Wh/kg, dorównując technologii litowo-jonowej. Obecny etap rozwoju charakteryzuje się jednak brakiem w pełni ustandaryzowanych rozwiązań oraz niedoborem kompleksowych badań w skali przemysłowej.
- 6) Baterie sodowe: Zaletą tej technologii jest niska cena i wysoki poziom bezpieczeństwa, okupiony zazwyczaj koniecznością utrzymania wyższych temperatur pracy. Główna domena aplikacyjna to stacjonarne systemy magazynowania energii na dużą skalę. Pojemność tych układów mieści się w standardowym zakresie 100–250 Wh/kg.
- 7) Ogniwa metal-powietrze: Teoretyczny potencjał tych układów gwarantuje ekstremalnie wysoką gęstość energetyczną, choć procesy ich wtórnego ładowania pozostają wciąż wysoce problematyczne. Intensywne prace badawcze nad bateriami litowo-powietrznymi mają ogromną szansę zrewolucjonizować w przyszłości rynek magazynowania energii.

Główne wyzwania technologii bateryjnych:

- Niska gęstość energetyczna: Pakiety bateryjne dysponują ułamkiem energii zawartej w tradycyjnych paliwach kopalnych (dla porównania ropa naftowa osiąga wartość aż 11,9 kWh/kg), co pozostaje ich największym ograniczeniem fizycznym.
- Koszty produkcyjne: Proces wytwarzania zaawansowanych ogniw jest nadal stosunkowo drogi (do 1700 \$/kWh) [23]. Globalne skalowanie produkcji i budowa nowych, gigantycznych fabryk wpływają jednak na szybki i systematyczny spadek ostatecznych cen na rynku.
- Kwestie bezpieczeństwa: Zjawisko ucieczki termicznej (*thermal runaway*) stanowi realne zagrożenie dla uszkodzonych ogniw litowo-jonowych, mogąc prowadzić do ich nagłego przegrzania lub pożaru.
- Gospodarka obiegu zamkniętego: Utylizacja i recykling zużytych pakietów stanowią potężne wyzwanie ekologiczne, szczególnie ze względu na konieczność bezpiecznego odzyskiwania toksycznych oraz rzadkich metali.

Dynamika rynku surowcowego

Eksplozja popytu na zaawansowane ogniwa elektrochemiczne oraz systemy magazynowania energii bezpośrednio determinuje nową architekturę globalnego bezpieczeństwa surowcowego. Geopolityka metali krytycznych staje się tym samym fundamentalnym czynnikiem warunkującym tempo światowej transformacji energetycznej, przenosząc środek ciężkości z dostępu do paliw kopalnych na kontrolę nad łańcuchami dostaw pierwiastków rzadkich. Produkcja miedzi w ciągu ostatniej dekady odnotowywała średni roczny wzrost na poziomie niecałych 2%, ulegając

jednak nieoczekiwanemu spadkowi o 1,6% w roku 2023. Wydobycie i rafinacja innych metali i materiałów krytycznych dla globalnej transformacji energetycznej, takich jak lit, kobalt i grafit, rosły z kolei w stabilnym tempie około 4% rocznie [1].

Dominacja regionu Azji i Pacyfiku:

Region Azji i Pacyfiku odpowiada obecnie za 70% globalnego wydobycia i rafinacji metali niezbędnych do produkcji ogniw litowo-jonowych. Gospodarka Chińska stanowi największego światowego producenta, a zarazem głównego konsumenta rafinowanego kobaltu. Przemysł bateryjny w tym kraju pochłania aż 87% całkowitej podaży tego surowca na rynku wewnętrznym. Wolumen produkcyjny Chin obejmuje dodatkowo 20% światowego wydobycia litu oraz 74% globalnego rynku grafitu. Wskaźniki te bezsprzecznie pozycjonują ten kraj jako absolutnego hegemonu w łańcuchach dostaw dla transformacji energetycznej oraz światowego sektora elektromobilności [1].

Złoża europejskie na przykładzie Portugalii:

Portugalia dysponuje największymi udokumentowanymi rezerwami litu na kontynencie europejskim, szacowanymi na blisko 60 000 ton [1]. Zasoby te znajdowały dotychczas zastosowanie przede wszystkim w konwencjonalnym przemyśle ceramicznym. Obecna strategia gospodarcza tego państwa zakłada jednak intensywną reorientację w kierunku zaawansowanego rynku surowców bateryjnych, stanowiąc kluczowy element budowania europejskiej niezależności technologicznej.

Niestabilność cenowa na giełdach metali:

Korekta rynkowa przyniosła zauważalny spadek cen surowców względem historycznych maksimów z roku 2022. Wycena giełdowa węgla litu utrzymuje się jednak na poziomie o 400% wyższym w stosunku do okresu przed wybuchem pandemii COVID-19. Notowania miedzi wykazują z kolei wzrost o 140% w porównaniu do stabilnego roku 2019 [1]. Wahania kosztów surowcowych generują poważne bariery dla globalnego skalowania zaawansowanych technologii energetycznych. Deficyt metali krytycznych oraz walka o łańcuchy dostaw potęgują dodatkowo ryzyko eskalacji napięć geopolitycznych i wybuchu nowych konfliktów międzynarodowych.

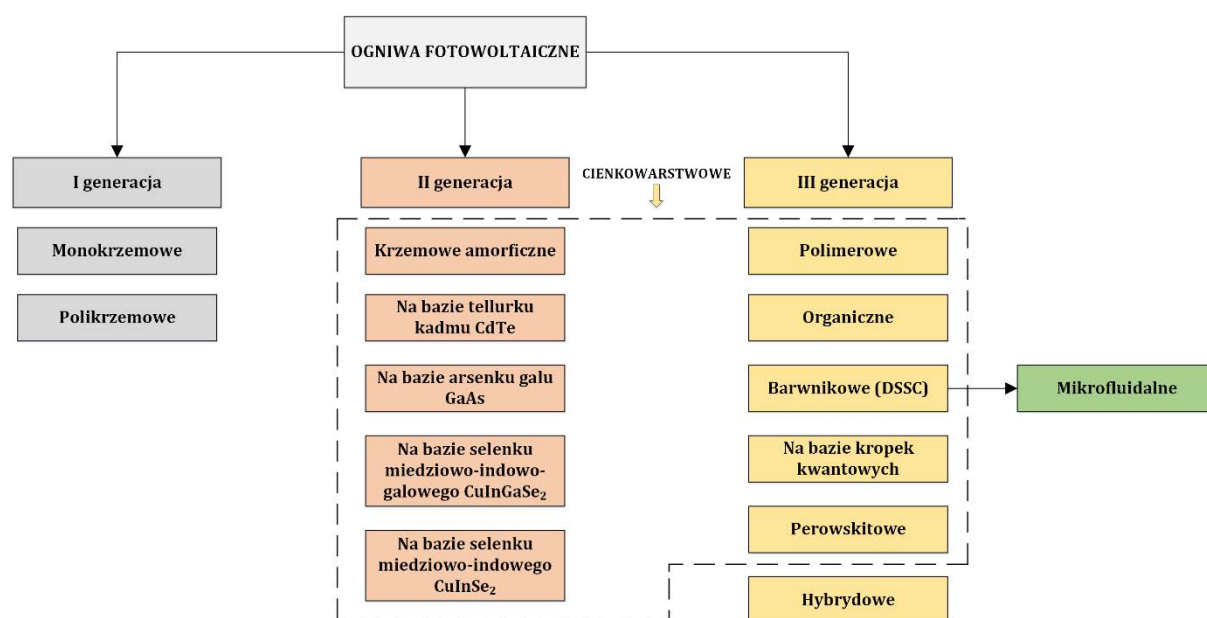
2. Ogniwa fotowoltaiczne – podstawy teoretyczne

Promieniowanie słoneczne docierające do powierzchni Ziemi stanowi bezwzględnie największe dostępne źródło energii odnawialnej. Konwersja zaledwie 0.1% tego potencjału na energię elektryczną, przy założeniu 10-procentowej sprawności układów, wygenerowałaby moc rzędu 10 000 GW. Wartość ta drastycznie przewyższa całkowitą wydajność energetyczną wszystkich pracujących obecnie elektrowni na świecie, szacowaną na około 6000 GW [28]. Systemy fotowoltaiczne zajmują aktualnie trzecią pozycję w globalnym tzw. miksie odnawialnych źródeł energii, generując 1284 TWh energii elektrycznej w skali roku. Wynik ten ustępuje jedynie parametrom wielkoskalowej hydroenergetyki (4311 TWh) oraz lądowej i morskiej energetyce wiatrowej (2160 TWh) [29].

2.1 Klasyfikacja ogniw fotowoltaicznych

Klasyfikacja technologiczna ogniw słonecznych, zilustrowana na Rysunku 7, obejmuje trzy główne generacje rozwojowe:

- Ogniw I generacji: Struktury półprzewodnikowe oparte na krzemie monokrystalicznym i polikrystalicznym. Sprawność konwersji (η) tych układów osiąga wysoki poziom 20–24%. Technologia ta bezwzględnie dominuje na współczesnym rynku, kontrolując 80–90% globalnego sektora fotowoltaiki.
- Ogniw II generacji: Technologie cienkowarstwowe wykorzystujące krzem amorficzny (α -Si), tellurek kadmu (CdTe), arsenek galu (GaAs) oraz selenki miedziowo-indowe i miedziowo-indowo-galowe (CuInSe_2 , CuInGaSe_2). Sprawność wynosi w tym przypadku 23–27%. Zastosowanie komercyjne tych kosztownych systemów ogranicza się w dużej mierze do specjalistycznych aplikacji w przemyśle kosmicznym.
- Ogniw III generacji: Zaawansowane struktury, obejmujące ogniw uczulane barwnikiem (DSSC, $\eta = 11\%$), układy perowskitowe ($\eta = 25\%$), ogniw organiczne ($\eta = 8\%$) oraz ogniw na bazie kropek kwantowych ($\eta = 9\%$). Grupa ta wykazuje potężny potencjał w zakresie drastycznej redukcji kosztów wytwarzania oraz minimalizacji śladu węglowego całego procesu produkcyjnego.



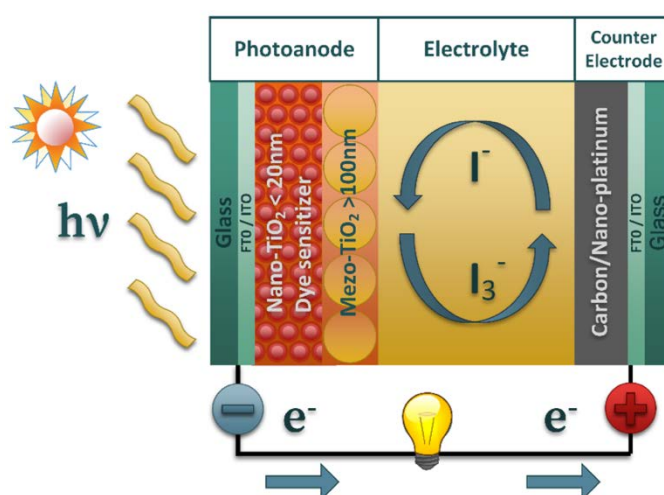
Rysunek 7. Klasyfikacja ogniw fotowoltaicznych.

Pierwsza generacja obejmuje ogniw krzemowe mono- i polikrystaliczne. Wysoka sprawność fotokonwersji (24%) oraz długa żywotność (10-15 lat) to główne cechy tych urządzeń. Grubość warstw aktywnych wynosi w ich przypadku około 0,3 mm. Sprzedaż tych ogniw obejmuje obecnie do 90% rynku fotowoltaiki. Produkcja wymaga jednak warunków wysokiej czystości, co bezpośrednio powoduje jej wysoki

koszt. Druga generacja to ogniwa cienkowarstwowe, których grubość warstw aktywnych wynosi zaledwie kilka mikronów. Zalety tych ogniw obejmują małe zużycie materiału, niskie koszty produkcji oraz nieskomplikowany proces wytwarzania. Główna wada to stosunkowo niska sprawność, wynosząca 7-15%. Wysokosprawne ogniwa na bazie arsenku galu (27%) również należą do tej generacji. Duży koszt materiału sprawia jednak, że są one wykorzystywane jedynie w statkach kosmicznych i satelitach. Trzecia generacja (chronologicznie najnowsza) to tanie ogniwa, możliwe do naniesienia na podłoża elastyczne i przezroczyste. Praca przy słabym nasłonecznieniu oraz w sztucznym świetle to ich kolejna zaleta. Metoda fabrykacji opiera się na prostym nadruku na różnych materiałach i nie wymaga skomplikowanej aparatury ani specjalnych warunków. Obecna sprawność nie przekracza jednak 8-13%, co nadal ogranicza ich szerokie zastosowanie. Wyjątek stanowią perowskitowe i hybrydowe (połączenie krzemowych i perowskitowych materiałów) ogniwa, których sprawność sięga 25-27%. Wysoka wrażliwość na wilgoć i warunki atmosferyczne pozostaje jednak główną wadą tych nowoczesnych rozwiązań. [30].

2.2 Budowa i zasada działania barwnikowego ogniwa fotowoltaicznego

Konstrukcja i zasada działania klasycznych barwnikowych ogniw słonecznych typu n (DSSC) przedstawiono na Rysunku 8 [31].



Rysunek 8. Konstrukcja i zasada działania klasycznych barwnikowych ogniw słonecznych typu n.

Ogniwa DSSC należą do grupy cienkowarstwowych układów fotowoltaicznych. Określenie „typ n” odnosi się do półprzewodnika, w którym nośnikami większościowymi są elektrony, a przewodnictwo elektryczne zachodzi głównie poprzez ich transport. W klasycznych ogniwach DSSC funkcję takiego materiału pełni najczęściej ditlenek tytanu, umożliwiając przewożenie elektronów po wzbudzeniu barwnika [32]. Cztery kluczowe elementy DSSC to: elektroda robocza (anoda), fotosensybilizator (barwnik), mediator redoks (elektrolit) oraz przeciwielektroda (katoda) [33], [34]. Foton w układzie DSSC jest absorbowany przez fotosensybilizator zaadsorbowany na warstwie półprzewodnika nano-TiO₂. Wygenerowany ekscyton (sprzężona para elektron-dziura w stanie wzbudzonym) ulega samorzutnemu rozdzieleniu. Uwolnione elektrony są następnie przenoszone do pasma

przewodnictwa TiO_2 . Gromadzenie elektronów następuje na przezroczystej, elektroprzewodzącej warstwie tlenku cyny domieszkowanej fluorem (FTO) lub indem (ITO). Obwód zewnętrzny pozwala ładunkom dotrzeć do katody. Przewodzenie elektronów odbywa się tam do naniesionej warstwy węgla lub węgla/nano-Pt na powierzchni FTO/ITO. Powierzchnia przeciwelektrody stanowi miejsce, gdzie elektrony redukują jony I_3^- do 3I^- . Jony I^- dyfundują następnie w przestrzeni między elektrodami w ciekłym elektrolicie. Regeneracja utlenionego stanu barwnika zachodzi dzięki przyjęciu elektronów od jonu I^- , który utlenia się z powrotem do postaci I_3^- . Jon I_3^- dyfunduje ostatecznie przez warstwę elektrolitu do powierzchni katody (C/Pt). Generacja prądu w ogniwach DSSC to proces wieloetapowy. Całkowita sprawność układu zależy w nim od oporu szeregowego na wszystkich etapach przenoszenia ładunku elektrycznego. Największy lokalny opór ogranicza tym samym wydajność całego procesu konwersji [35], [36]. Opór powierzchniowy warstwy FTO wynosi zazwyczaj od 7 do 15 Ω/cm^2 . Wartość ta utrudnia skalowanie układu i stanowi czynnik limitujący dla aktywnej powierzchni ogniwa powyżej 1 cm^2 [34]. Srebrne ścieżki do zbierania prądu są często stosowane w celu zwiększenia sprawności ogniwa. Rozwiązanie to może jednak obniżyć ogólną stabilność układu. Dyfuzyjny transport jonów w warstwie elektrolitu staje się dodatkowo „wąskim gardłem”. Zjawisko to występuje szczególnie, gdy przestrzeń między elektrodami przekracza wysokość 50 μm . Opór transportu dyfuzyjnego zaczyna w takim przypadku znacząco ograniczać sprawność całego układu. Zmniejszenie przestrzeni między elektrodami prowadzi z kolei do niestabilnej pracy ogniwa i problemów z wyciekami elektrolitu. Wymuszenie przepływu elektrolitu w mikrokanalach umieszczonych między elektrodami jest jednym z możliwych rozwiązań. Zjawisko konwekcji intensyfikuje w takim układzie transport jonów. Zastosowanie tej metody powinno umożliwić zwiększenie wysokości przestrzeni między elektrodami bez jednoczesnego wzrostu oporu transportu masy w warstwie elektrolitu.

2.3 Zjawiska fotoelektrochemiczne w DSSC

Poszczególne etapy pracy ogniwa μDSSC zestawiono w Tabeli 3. W statycznej konfiguracji ogniwa DSSC (ang. *non-flow*), transport elektronów uwarunkowany jest konkurencyjnym oddziaływaniem pomiędzy indukowaną światłem (równ. 1) separacją ładunku (równ. 2), dyfuzją z udziałem stanów zlokalizowanych (ang. *trap-mediated diffusion*) (równ. 3), ostateczną rekombinacją elektronów (równ. 5, 6) oraz stratami prądowymi (ang. *current leakage*) (równ. 7) wewnątrz ogniwa. Wymuszenie przepływu elektrolitu w ogniwie zaburza transport masy składników elektrolitu, wynikający z migracji i dyfuzji (równ. 9, 10). Oddziałuje to na kinetykę redukcji utlenionych cząsteczek barwnika (równ. 4) w końcowym etapie generowania tzw. fotoprądu oraz na redukcję jonów jodkowych na przeciwelektrodzie (równ. 8).

Tabela 3. Zestawienie procesów zachodzących w ogniwie DSSC

Fotoanoda		
$S^0 + h \cdot \nu \rightarrow S^*$	Absorpcja światła przez cząsteczkę barwnika	(1)
$S^* \rightarrow S^+ + e_{(TiO_2)}^-$	Przeniesienie elektronu do pasma przewodnictwa półprzewodnika	(2)
$e_{(TiO_2)}^- \rightarrow e_{(TCO)}^-$	Transport elektronu w matrycy półprzewodnika	(3)
$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S^0 + I_3^-$	Regeneracja (redukcja) barwnika	(4)
$I_3^- + 2e_{(TiO_2)}^- \rightarrow 3I^-$	Redukcja jonów jodkowych (rekombinacja)	(5)
$S^+ + e_{(TiO_2)}^- \rightarrow S^0$	Redukcja cząsteczki barwnika (rekombinacja)	(6)
$e_{(TiO_2)}^- \rightarrow e_{(CE)}^-$	Wewnętrzne straty prądowe	(7)
Przeciwelektroda		
$I_3^- + 2e_{(CE)}^- \rightarrow 3I^-$	Redukcja jonów jodkowych	(8)
Elektrolit		
$3I_{(CE)}^- \rightarrow 3I_{(PA)}^-$	Migracja i dyfuzja jonów jodkowych	(9)
$I_3^-_{(PA)} \rightarrow I_3^-_{(CE)}$	Migracja i dyfuzja jonów trijodkowych	(10)

* Gdzie indeksy dolne oznaczają odpowiednio: (PA) – na powierzchni fotoanody, (CE) – na powierzchni przeciwelektrody, (TCO) – na powierzchni TCO, (TiO₂) – w warstwie TiO₂

2.4 Procesy transportu ładunku i rekombinacji.

Proces generacji i transportu ładunku w ogniwach DSSC stanowi rozwinięcie reakcji fotoelektrochemicznych przedstawionych w poprzednim podrozdziale (Rozdział 2.3) i obejmuje zarówno transport elektronów w warstwie półprzewodnikowej TiO₂, jak i transport jonów w elektrolicie. Efektywność tych procesów, w połączeniu z kinetyką reakcji rekombinacyjnych, bezpośrednio determinuje parametry elektryczne ogniwa, takie jak gęstość prądu zwarcia, napięcie obwodu otwartego oraz sprawność konwersji energii.

Transport elektronów w warstwie TiO₂ zachodzi w sposób dyfuzyjny, przy czym ze względu na nanokrystaliczną, nieuporządkowaną strukturę materiału istotną rolę odgrywają stany zlokalizowane (ang. *trap-mediated diffusion*, inaczej – stany pułapkowe). Gęstość strumienia elektronów J_n [A·m⁻²] można opisać równaniem wykorzystując prawo Ficka [37], [38]:

$$J_n = -qD_n \frac{dn}{dx} \quad (11)$$

gdzie: q oznacza ładunek elementarny [C], D_n współczynnik dyfuzji elektronów [m²·s⁻¹], a n ich koncentrację [1·m⁻³]. Równanie to wskazuje, że transport elektronów jest determinowany gradientem koncentracji i zachodzi w kierunku malejącej gęstości nośników, co odpowiada przepływowi elektronów przez warstwę TiO₂ w kierunku elektrody TCO.

Równolegle w elektrolicie zachodzi transport jonów jodkowych i trójjodkowych, który można opisać równaniem Nernsta–Plancka [39]:

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j \bar{v} \quad (12)$$

gdzie: J_j oznacza molowy strumień jonów [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], D_j – współczynnik dyfuzji jonów [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], C_j – stężenie jonów [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], z_j ich ładunek [-], F – stała Faradaya [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$], ϕ – potencjał elektryczny [V], R – stała gazowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], T – temperatura [K], a $\bar{v}$ – wektor prędkości przepływu [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]. Poszczególne składniki równania odpowiadają kolejno za transport dyfuzyjny (wynikający z gradientu stężenia), migracyjny (wynikający z pola elektrycznego) oraz konwekcyjny (związany z ruchem cieczy). W klasycznych ogniwach DSSC dominującym mechanizmem transportu jonów jest dyfuzja, natomiast w warunkach przepływu pojawia się dodatkowy składnik konwekcyjny.

Transport jonów w elektrolicie może stanowić czynnik limitujący gęstość prądu ogniwa J_{LIM} [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$], co jest opisane równaniem [40]:

$$J_{LIM} = \frac{n \cdot e_0 \cdot D_{I_3^-} \cdot c_{I_3^-} \cdot N_A}{l} \quad (13)$$

gdzie: n oznacza liczbę elektronów biorących udział w reakcji (w tym przypadku $n = 2$), e_0 – ładunek elementarny [C], $D_{I_3^-}$ – współczynnik dyfuzji jonów trójjodkowych [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], $c_{I_3^-}$ – stężenie jonów trójjodkowych [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], N_A – liczba Avogadra [$1 \cdot \text{mol}^{-1}$], a l oznacza odległość między elektrodami [m].

Gęstość prądu ograniczonego dyfuzją (J_{LIM}) jest proporcjonalna do współczynnika dyfuzji jonów trójjodkowych $D_{I_3^-}$. Ze względu na znaczny nadmiar jonów jodkowych I^- w elektrolicie dyfuzja jonów I_3^- stanowi w tym przypadku czynnik ograniczający prąd [41].

Dla stężenia jonów trójjodkowych 30mM (typowe dla komercyjnych elektrolitów typu Iodolyte HI-30, Solaronix), dla elektrolitu na bazie PMII, z odległością między elektrodami 50 μm , J_{LIM} wynosi około 8 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [42]. Dla ogniwa w konfiguracji bezszczelinowej odległość $l \rightarrow 0$, w związku z powyższym J_{LIM} dąży do nieskończoności. Z tego wynika, iż w konfiguracji bezszczelinowej ograniczenie dyfuzyjne w tej postaci zanika, a prąd limitują wtedy inne czynniki.

Oprócz ograniczeń dyfuzyjnych istotną rolę odgrywa opór przeniesienia ładunku R_{CT} (ang. *charge transport resistance*), związany z reakcją redukcji jonów trójjodkowych na granicy faz TCO–Pt // elektrolit. Parametr ten wnosi istotny wkład do oporu szeregowego ogniwa i wpływa na wartość współczynnika wypełnienia (FF). Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się jego nieliniowy spadek, co prowadzi do poprawy transportu ładunku i wzrostu sprawności [42].

Procesem konkurencyjnym względem transportu ładunku jest rekombinacja, zachodząca głównie na granicy TiO_2 / elektrolit oraz TCO / elektrolit, gdzie elektrony reagują z jonami trójjodkowymi. Jej szybkość można opisać ogólnym równaniem kinetycznym [43]:

$$R = k_r \cdot n^a \cdot C_{I3-}^b \quad (14)$$

gdzie: R oznacza szybkość rekombinacji [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$], k_r stałą kinetyczną reakcji, n koncentrację elektronów [$1 \cdot \text{m}^{-3}$], C_{ox} stężenie utlenionych form redoks [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], oraz wykładniki a i b odpowiadają rzędowi reakcji względem elektronów oraz jonów trójjodkowych.

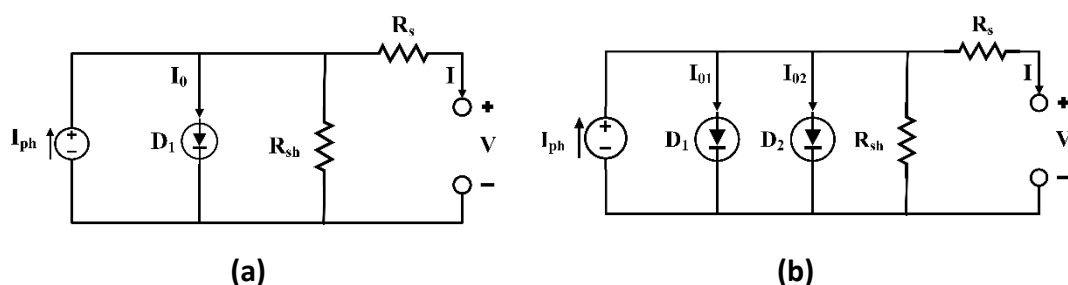
Rekombinacja prowadzi do strat ładunku, obniżając gęstość prądu oraz napięcie obwodu otwartego, a jej intensywność rośnie wraz ze wzrostem temperatury oraz stężenia jonów trójjodkowych [42].

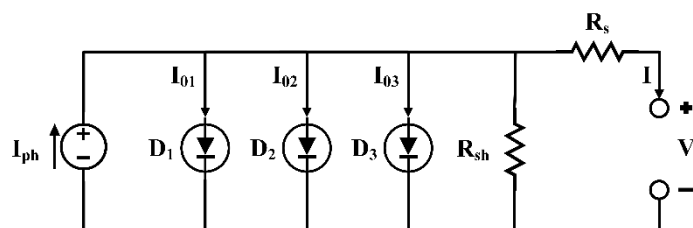
Podsumowując, jednym z najistotniejszych procesów, obok transportu ładunku trójjodkowego, ograniczających sprawność ogniw DSSC, są reakcje rekombinacji. Zachodzą one głównie na granicy faz z TiO_2 oraz pomiędzy elektrodą TCO a elektrolitem, gdzie fotoindukowane elektrony reagują z jonami trójjodkowymi. Można zatem oczekiwać, że intensywność rekombinacji rośnie wraz ze wzrostem stężenia jodu (trójjodku) w elektrolicie oraz wraz ze wzrostem temperatury. Gęstość prądu ograniczonego transportem J_{LIM} określa teoretyczną maksymalną gęstość prądu zwarcia (J_{sc}) w DSSC przy zaniedbywalnych procesach rekombinacji.

2.5 Modele matematyczne ogniw fotowoltaicznych

2.5.1. Modele diodowe (jedno-, dwu-, trziodiodowe).

W celu scharakteryzowania zależności między napięciem wewnętrznym a zewnętrznym ogniwa DSSC, niezbędne jest zastosowanie elektrycznego schematu zastępczego ogniwa fotowoltaicznego. W tym kontekście opisano trzy podstawowe modele reprezentujące ogniwa DSSC oraz oceniono ich przydatność w praktycznej analizie i projektowaniu. Modele te opracowano w oparciu o teorię obwodów, prawa Kirchhoffa, równanie diodowe Shockleya oraz zaawansowane metody analizy obwodowej. Każdy z modeli był wielokrotnie analizowany w literaturze [44], [45], [46] pod kątem zdolności do odwzorowania złożonych nieliniowości, jakimi charakteryzują się ogniwa DSSC w zmiennych warunkach pracy. Na Rysunku 9 przedstawiono diodowe schematy zastępcze ogniwa DSSC: (a) model jednodiodowy, (b) model dwudiodowy, (c) model trziodiodowy.





(c)

Rysunek 9. Diodowe modele schematu zastępczego ogniwa DSSC: (a) model jednodiodeowy, (b) model dwudiodeowy, (c) model trójdiodowy.

Model jednodiodeowy (ang. *Single Diode Model – SDM*): Model jednodiodeowy stanowi uproszczony opis ogniwa DSSC, wykorzystujący pojedynczą diodę połączoną równolegle ze źródłem prądowym. W modelu tym uwzględniono kluczowe parametry, takie jak: napięcie wyjściowe V (ang. *output voltage*), prąd wyjściowy I (ang. *output current*), napięcie termiczne V_t (ang. *thermal voltage*), fotoprąd generowany pod wpływem światła I_{ph} (ang. *light-generated photocurrent*), prąd nasycenia I_0 (ang. *reverse saturation current*), opór szeregowy i równoległy R_s i R_{sh} (ang. *series and shunt resistances*) oraz współczynnik idealności diody a (ang. *ideality factor*). Prąd nasycenia, zwany również prądem ciemnym (ang. *dark current*), wynika głównie z dyfuzji nośników mniejszościowych z obszarów neutralnych do obszaru zubożonego (ang. *depletion region*) złącza. Jest to czynnik kluczowy dla sprawności i parametrów pracy ogniwa, szczególnie w warunkach słabego oświetlenia lub przy jego całkowitym braku. Wartość I_0 pozostaje zazwyczaj względnie stała i nie wykazuje znaczącej zależności od przyłożonego napięcia wstecznego (ang. *reverse bias voltage*). Istotnym aspektem w analizie diod, w tym również ogniw DSSC, jest wpływ temperatury na prąd nasycenia. Należy jednak zauważyć, że mimo iż jest to koncepcja praktyczna i powszechnie stosowana, jej dokładność może być ograniczona w przypadku ogniw DSSC o specyficznej charakterystyce. Wskazuje to, że w określonych sytuacjach zachowanie niektórych ogniw może odbiegać od typowego modelu diodeowego.

Model dwudiodeowy (ang. *Double Diode Model – DDM*): W odpowiedzi na ograniczenia modelu jednodiodeowego, wprowadzono model dwudiodeowy. Konfiguracja ta uwzględnia dwie diody połączone równolegle ze źródłem prądowym. Pierwsza dioda odwzorowuje dyfuzyjne straty prądowe (ang. *diffusion current leakage*), analogicznie jak w modelu jednodiodeowym, natomiast druga dioda reprezentuje rekombinacyjne straty prądowe (ang. *recombination current leakage*) wewnątrz obszaru ładunku przestrzennego (ang. *space charge region*). Zastosowanie drugiej diody zwiększa zdolność modelu do precyzyjnego opisu złożonych charakterystyk ogniw DSSC w zróżnicowanych warunkach pracy. Definicje oporu szeregowego i równoległego (ang. *series and shunt resistors*) w tym układzie pozostają spójne z założeniami modelu jednodiodeowego.

Model trójdiodowy (ang. *Triple Diode Model – TDM*): Najbardziej zaawansowanym podejściem do modelowania ogniw DSSC jest model trójdiodowy, często określany skrótem TDM. To kompleksowe rozwiązanie charakteryzuje się wyższą dokładnością względem wcześniejszych modeli, umożliwiając wierne

odzworowanie złożonych nieliniowości (ang. *intricate non-linearity*) właściwych dla ogniw DSSC. Model TDM uwzględnia źródło fotoprądu I_{ph} oraz trzy diody połączone równolegle, z których każda scharakteryzowana jest przez własny prąd nasycenia (ang. *saturation current*) (odpowiednio: I_{01} , I_{02} , I_{03}) oraz współczynnik idealności (a_1 , a_2 , a_3). Model ten jest szczególnie użyteczny w symulacji fizycznego zachowania różnego typu modułów DSSC, uwzględniając wpływ takich czynników jak granice ziaren (ang. *grain boundaries*) oraz wysokie wartości strat prądowych (ang. *high leakage currents*).

Zależności prądowo-napięciowe (V - I) dla modeli SDM, DDM oraz TDM opisują odpowiednio równania (15) – (17):

$$I = I_{ph} - I_{01} \left(\exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{a_1 \cdot V_t} \right) - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (15)$$

$$I = I_{ph} - I_{01} \left(\exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{a_1 \cdot V_t} \right) - 1 \right) - I_{02} \left(\exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{a_2 \cdot V_t} \right) - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (16)$$

$$I = I_{ph} - I_{01} \left(\exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{a_1 \cdot V_t} \right) - 1 \right) - I_{02} \left(\exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{a_2 \cdot V_t} \right) - 1 \right) - I_{03} \left(\exp \left(\frac{V + I \cdot R_s}{a_3 \cdot V_t} \right) - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{sh}} \quad (17)$$

W powyższych równaniach symbole a_1 , a_2 oraz a_3 oznaczają współczynniki idealności diod [-], zaś V_t stanowi napięcie termiczne [V], zdefiniowane wyrażeniem $k_B \cdot T \cdot q^{-1}$, gdzie k_B jest stałą Boltzmanna [$J \cdot K^{-1}$], q – ładunkiem elementarnym elektronu [C], a T oznacza temperaturę ogniwa wyrażoną w kelwinach. Wartość fotoprądu (I_{ph}) w modelu SDM opisuje równanie [47]:

$$I_{ph} = I_{sc} + I_{01} \left(\exp \left(\frac{I_{sc} R_s}{a_1 V_t} \right) - 1 \right) + \frac{I_{sc} R_s}{R_{sh}} \quad (18)$$

gdzie: I_{sc} – prąd zwarcia [A].

I_{sc} stanowi odpowiednie przybliżenie fotoprądu I_{ph} w przypadku, gdy iloczyn $I_{sc} \cdot R_s$ przyjmuje niskie wartości. Wartość I_{ph} zależy od natężenia promieniowania słonecznego oraz temperatury ogniwa. Zależność pomiędzy I_{ph} , T , a rzeczywistym natężeniem promieniowania (I_{ra}) można wyznaczyć, wykorzystując temperaturowy współczynnik prądu zwarcia (K_I), zgodnie z opisem w [47], [48]:

$$I_{ph} = \frac{I_{ra}}{I_{r_{STC}}} [I_{ph,STC} + K_I (T - T_{STC})] \quad (19)$$

$I_{ph,STC}$, T_{STC} and $I_{r_{STC}}$ to fotoprąd [A], temperatura [K] oraz natężenie promieniowania słonecznego ogniwa w warunkach STC [$W \cdot m^{-2}$] (ang. *Standard Test Conditions*).

Współczynnik idealności diody może być traktowany jako dodatkowy parametr strat sprawności związany z rekombinacją elektronów. Dla ustalonej wartości napięcia obwodu otwartego, nieidealność układu ($\alpha > 1$) odpowiada stracie napięciowej, która obniża współczynnik wypełnienia (ang. *fill factor*). W rezultacie jej wpływ jest analogiczny do oddziaływania oporów wewnętrznych ogniwa [49].

Zależności prądowo-napięciowe ($V-I$) mają charakter silnie nieliniowy (są to równania typu przestępnego). Rozwiązanie relacji prąd-napięcie dla modelu SDM przedstawiono w równaniu (20), wykorzystując funkcję W Lamberta (ang. *Lambert's W function*) jako narzędzie analityczne.

$$I = \frac{R_{sh}(I_{ph} + I_{01}) - V}{R_s + R_{sh}} - \frac{a_1 V_t}{R_s} W(\alpha) \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{I_{01} R_s R_{sh}}{a_1 V_t (R_s + R_{sh})} \exp\left(\frac{R_{sh}(R_s I_{ph} + R_s I_{01} + V)}{a_1 V_t (R_s + R_{sh})}\right) \quad (21)$$

gdzie: W oznacza funkcję W Lamberta [45].

Doświadczalne wartości oporu R_s oraz R_{sh} można wyznaczyć z odwrotności nachylenia krzywej $I-V$, odpowiednio w pobliżu punktu napięcia obwodu otwartego V_{oc} oraz prądu zwarcia I_{sc} :

$$R_s = \frac{I_{mp} - 0}{V_{oc} - V_{mp}} = \frac{\Delta I}{\Delta V} \quad (22)$$

$$R_{sh} = \frac{I_{sc} - I_{mp}}{V_{mp} - 0} = \frac{\Delta I}{\Delta V} \quad (23)$$

gdzie: V_{mp} i I_{mp} to odpowiednio napięcie i prąd ogniwa w punkcie mocy maksymalnej (ang. *maximum power point*) [50].

Wysoka wartość oporu równoległego oznacza, że większość nośników ładunku bierze udział w generowaniu mocy, podczas gdy niska wartość oporu wskazuje na znaczne straty generowanej mocy (tzw. fotomocy). Wielkość oporu równoległego zmienia się w zależności od metod wytwarzania, gdyż jest ściśle powiązana z defektami konstrukcyjnymi [51]. W badaniach Kutlu i in. [50] wykazano, że duża różnica pomiędzy oporem R_s a R_{sh} (przekraczająca 1000 Ω) skutkuje charakterystyką $V-I$ o kształcie zbliżonym do prostokąta, przy wartości współczynnika wypełnienia $FF > 50\%$. Natomiast mniejsza różnica (rzędu 100 Ω i mniej) prowadzi do liniowego przebiegu charakterystyki $V-I$ i niskiej wartości $< 50\%$. W ogniwach DSSC o powierzchni czynnej 1 cm^2 typowy zakres wartości oporu szeregowego R_s wynosi kilkadziesiąt $\Omega \cdot cm^2$, podczas gdy opór równoległy R_{sh} jest zazwyczaj rzędu 1000 $\Omega \cdot cm^2$. Analiza literatury potwierdza te zależności: dla ogniwa o małej powierzchni czynnej (0,2 cm^2) w pracy [52] wyznaczono R_s na poziomie 0,013 $\Omega \cdot cm^2$ oraz R_{sh} równy 0,72 $\Omega \cdot cm^2$. Z kolei dla ogniw o powierzchni 1 cm^2 [53] wartości te są wyższe,

gdzie: R_s mieści się w granicach $26\text{--}27\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, a R_{sh} przyjmuje wartości w zakresie od 835 do $4150\ \Omega\cdot\text{cm}^2$.

Z uwagi na fakt, że spośród analizowanych wielkości jedynie współczynnik idealności jest parametrem bezwymiarowym, wszystkie obliczenia przeprowadzono w odniesieniu do jednostkowej powierzchni czynnej (gęstości prądu, $J\ [\text{A}\cdot\text{m}^{-2}]$). Tak przyjętą metodologię zaimplementowano w środowisku Origin w celu wyznaczenia parametrów charakterystyki V - J . Równolegle opracowano model obwodu elektrycznego w programie Simulink, odwzorowujący zarówno jedno-, jak i dwudiodowy schemat zastępczy ogniwa DSSC. Wyniki uzyskane na drodze analitycznej posłużyły do walidacji dokładności modelu symulacyjnego w Simulink. Należy jednak podkreślić, że równania opisujące modele DDM i TDM nie posiadają ścisłych rozwiązań analitycznych, co wymusza stosowanie procedur iteracyjnych [54]. Podczas symulacji krzywej V - J ogniwa DSSC z wykorzystaniem modeli SDM i DDM (opartych odpowiednio na równaniach 15 i 16) widoczne jest, że człony odpowiadające pierwszej i drugiej diodzie w drugim równaniu (z parametrami I_{01} oraz I_{02}) są tożsame. Oznacza to, że w symulacji w środowisku Simulink prąd płynący przez układ jest w istocie taki sam jak w przypadku pojedynczej diody. Jedyna różnica polega na podziale tego prądu na dwie diody, co jednak nie zmienia wyników względem modelu SDM. W modelu DDM wykorzystującym funkcję W Lamberta, rozdzielenie jednego członu wykładniczego od drugiego wymaga wprowadzenia rzeczywistego współczynnika r ($0 \leq r \leq 1$), który reprezentuje stosunek prądu dyfuzji do sumy prądów dyfuzji i rekombinacji [55]. Dopasowanie parametrów krzywej V - J w modelu dwudiodowym z użyciem tej funkcji często prowadzi do znaczących odchyśleń oraz problemów ze zbieżnością (ang. *convergence issues*). Co więcej, proces ten jest wysoce wrażliwy na wartości początkowe parametrów a_1 i a_2 , co skutkuje istotnymi rozbieżnościami obliczeniowymi. Aby precyzyjnie rozdzielić wartości oporów wewnątrz ogniwa DSSC, zaleca się wykonanie tych obliczeń po uprzednim dopasowaniu parametrów krzywej V - J . W tym celu wykorzystanie uproszczonego modelu, takiego jak SDM, jest zazwyczaj wystarczające.

Wybór odpowiedniego modelu DSSC – począwszy od nieskomplikowanego modelu jednodiodowego, poprzez model dwudiodowy o zwiększonej precyzji, aż po najbardziej złożony model trójdiody – uwarunkowany jest wymaganym poziomem szczegółowości oraz dokładności konkretnej analizy lub zastosowania [56]. Model dwudiodowy pozwala na korzystne odwzorowanie strat rekombinacyjnych w obszarze zubożonym złącza, jednak jego stosowanie wiąże się z trudnościami wynikającymi ze złożoności układu opisanego siedmioma parametrami. Model trójdiody (TDM) charakteryzuje się jeszcze wyższym stopniem skomplikowania, wymagając wyznaczenia aż dziewięciu parametrów (I_{ph} , I_{01} , I_{02} , I_{03} , a_1 , a_2 , a_3 , R_s , R_{sh}). Taka wielowymiarowość utrudnia estymację wartości początkowych, wydłuża czas obliczeń numerycznych oraz znacząco komplikuje strukturę algorytmów [57]. W przeciwieństwie do powyższych, model jednodiodowy SDM zapewnia praktyczną równowagę pomiędzy dokładnością a prostotą obliczeniową, co czyni go najbardziej racjonalnym wyborem w wielu zastosowaniach inżynierskich.

2.5.2. Charakterystyki prądowo-napięciowe ogniwa.

Najważniejszym parametrem użytkowym ogniwa słonecznego jest jego sprawność η (równ. 24), często określana mianem sprawności konwersji mocy (lub PCE, ang. *Power Conversion Efficiency*), w celu odróżnienia jej od wydajności kwantowej [58]. Sprawność tę wyznacza się na podstawie charakterystyki gęstości prądu J [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] – rozumianej jako natężenie prądu przypadające na jednostkę powierzchni oświetlanej – w funkcji napięcia V (V) ogniwa DSSC, rejestrowanej w warunkach oświetlenia. Z przebiegu krzywej J – V można wyznaczyć szereg kluczowych parametrów: J_{SC} – gęstość prądu zwarcia, czyli gęstość prądu przy zerowym napięciu zewnętrznym; V_{OC} – napięcie obwodu otwartego, będące napięciem przy zerowym przepływie prądu; P_{MP} [W] – punkt mocy maksymalnej, oznaczający maksymalną możliwą moc wyjściową urządzenia, będącą iloczynem J_{MP} i V_{MP} ; FF (równ. 25) – współczynnik wypełnienia, zdefiniowany jako stosunek mocy P_{MP} do mocy P_{MAX} (będącej iloczynem V_{OC} i J_{SC}).

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{IN}} \cdot 100\% = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{IN}} \cdot 100\% \quad (24)$$

gdzie: P_{IN} [W] oznacza zmierzoną moc promieniowania padającego, zaś FF to współczynnik wypełnienia, zdefiniowany jako:

$$FF = \frac{J_{MP} \cdot V_{MP}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{P_{MP}}{P_{MAX}} \quad (25)$$

Ogólny przebieg charakterystyki J – V ogniwa DSSC dobrze opisuje równanie 26 (tzw. model 1D2R – model jednodiodowy z dwoma oporami). W ujęciu tym stałe źródło fotoprądu J_{PH} [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] współdziała z diodą Schottky'ego, przy uwzględnieniu dodatkowych strat rezystancyjnych reprezentowanych przez: R_S [$\Omega\cdot\text{cm}^2$] – opór szeregowy, oraz R_{SH} [$\Omega\cdot\text{cm}^2$] – opór równoległy [51]:

$$J = J_{PH} - J_0 \cdot \left(e^{\frac{q_e \cdot (V + J \cdot R_S)}{a \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) - \frac{V + J \cdot R_S}{R_{SH}} \quad (26)$$

gdzie: J_0 [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] oznacza gęstość prądu nasycenia (prąd ciemny) diody, k_B to stała Boltzmanna [$1,380653 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$], q_e to wartość bezwzględna ładunku elementarnego [$1,60217646 \times 10^{-19} \text{ C}$], T [K] oznacza temperaturę bezwzględną ogniwa, zaś a jest współczynnikiem idealności diody. Opór szeregowy stanowi sumę połączonych szeregowo oporów pogarszających parametry pracy ogniwa, do których należą: a) opór przewodzenia ładunku w porowatej warstwie TiO_2 , b) opory kontaktowe na granicach warstw, c) opór przewodzenia podłoża elektrod (TCO, CC), d) zależny od prądu opór transportu masy w elektrolicie, e) zależne od prądu opory przeniesienia ładunku na granicach faz elektroda-elektrolit [49]. Opór równoległy reprezentuje straty ładunku w ogniwie wynikające z rekombinacji elektronów oraz wewnętrznych upływów prądu (równ. 7). Wolne elektrony, które nie zostały odprowadzone z fotoanody, ulegają rekombinacji z jonami I_3^- (równ. 5) oraz

z utlenioną formą barwnika S^+ (równ. 6). Wysokie wartości R_{SH} przekładają się na lepsze parametry pracy ogniwa.

Parametry modelu schematu zastępczego (EC, z ang. *equivalent-circuit*) można wyznaczyć poprzez dopasowanie modelu do zmierzonej krzywej $J-V$ ogniwa słonecznego z wykorzystaniem metod analitycznych opartych na funkcji W Lamberta [59] lub wyprowadzić z modeli matematycznych bazujących na prawach podstawowych (*first-principles*) [60]. N. Koide i in. [46] zaproponowali oparty na zjawiskach fizycznych model obwodu zastępczego dla ogniwa DSSC, opracowany na podstawie analizy zależności elementów rezystancji wewnętrznej ogniwa od napięcia, z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Spektroskopia EIS jest powszechnie stosowana w celu lepszego zrozumienia procesów transportu elektronowego i jonowego zachodzących w układach fotoelektrochemicznych [61], [62] lub w celu skorelowania struktury urządzenia z odpowiednim modelem do badania kinetyki procesów elektrochemicznych i fotoelektrochemicznych [63]. W pracy N. Koide i in. zidentyfikowano trzy półokręgi na wykresie Nyquista w zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do 1 MHz. Półokręgi te przypisano rezystancjom (częściom rzeczywistym impedancji) związanym z: (a) reakcją redoks na platynowej przeciwelektrodzie, (b) transferem elektronów na granicy faz TiO_2 /barwnik/elektrolit oraz (c) transportem jonów w elektrolicie. Ponadto stwierdzono, że na element rezystancyjny w zakresie wysokich częstotliwości (powyżej 1 MHz) wpływa rezystancja powierzchniowa warstwy TCO oraz rezystancja kontaktu pomiędzy TCO a TiO_2 , przy czym głównym czynnikiem jest rezystancja powierzchniowa. Rezystancja związana z procesem (b) pełni w ogniwach DSSC funkcję diody, podczas gdy pozostałe działają jako elementy rezystancji szeregowej. Autorzy zaproponowali również metodę wyznaczania rezystancji równoległej R_{SH} i powiązania jej wartości ze współczynnikiem wypełnienia FF poprzez jego teoretyczną wartość maksymalną FF_0 , która reprezentuje współczynnik wypełnienia przy nieskończonej wielkiej wartości R_{SH} . Następnie powiązali oni współczynnik FF ze znormalizowaną wartością rezystancji szeregowej [46]. W rezultacie zbadali wpływ poszczególnych rezystancji ogniwa na gęstość prądu zwarcia J_{SC} , napięcie obwodu otwartego V_{OC} , oraz FF , ostatecznie poprawiając sprawność konwersji energii PCE skonstruowanego ogniwa do 10,8%.

3. Wstęp do mikrofluidyki i układów mikrofluidalnych

3.1 Definicja i zakres mikrofluidyki

Mikrofluidyka stanowi interdyscyplinarną dziedzinę nauki i technologii, zajmującą się projektowaniem, wytwarzaniem oraz zastosowaniem układów zdolnych do precyzyjnej kontroli i manipulacji płynami w skali nano- i mikro- (objętości rzędu piko- do mikrolitrów). Układy mikrofluidalne (zwane powszechnie „*lab-on-a-chip*”) integrują funkcje tradycyjnego laboratorium w miniaturowym urządzeniu. Koncepcja ta umożliwia przeprowadzanie analiz chemicznych, biologicznych czy diagnostycznych z wysoką wydajnością, niskim kosztem i minimalnym zużyciem odczynników. Rozwój mikrofluidyki wynika bezpośrednio z postępu w mikroelektronice i technologiach MEMS (mikroelektromechaniczne systemy).

Technologia MEMS skupia się jednak na miniaturyzacji samych urządzeń, podczas gdy mikrofluidyka koncentruje się na zachowaniu płynów w mikroskali, niekoniecznie wymagając miniaturyzacji całego otaczającego systemu. Nanofluidyka (obejmująca przepływy w skali nanometrowej) stanowi z kolei integralną część mikrofluidyki, choć oba terminy bywają niekiedy używane zamiennie [64].

Kluczowa cecha mikrofluidyki to dominacja efektów związanych z dużym stosunkiem powierzchni do objętości oraz lepkością płynów. Zależności te wpływają bezpośrednio na specyficzne zjawiska transportu masy, ciepła i ładunku w układzie.

Typowe zastosowania systemów mikroprzepływowych obejmują:

- Aktywne zarządzanie termiczne: Mikroprzepływowe wymienniki ciepła (MHE) dedykowane do precyzyjnego chłodzenia zaawansowanej elektroniki oraz stabilizacji temperatury nowoczesnych układów fotowoltaicznych [65].
- Biotechnologię: Hodowla i analiza komórek w zaawansowanych systemach typu „*organ-on-a-chip*”
- Analizę środowiskową: Ciągłe monitorowanie zanieczyszczeń w czasie rzeczywistym.
- Syntezę chemiczną: Mikroreaktory do wysoce precyzyjnej kontroli przebiegu reakcji.
- Diagnostykę medyczną: Przenośne urządzenia do szybkiej analizy krwi i płynów ustrojowych.

Układy mikrofluidalne są zazwyczaj wytwarzane z materiałów takich jak polidimetylosiloksan (PDMS), szkło lub tworzywa sztuczne. Proces produkcji wykorzystuje znane techniki mikrofabrykacji (np. fotolitografia, odlewanie miękkie). Zasada działania tych struktur opiera się na zjawiskach kapilarnych, mechanizmach elektrokinetycznych lub zewnętrznych siłach napędowych (pompy strzykawkowe, ciśnienie gazu).

Główne wyzwania w dziedzinie mikrofluidyki obejmują m.in. [64]:

- Integrację czujników oraz miniaturowej elektroniki z układem przepływowym.
- Skalowanie produkcji przy jednoczesnym zachowaniu rygorystycznej precyzji wykonania.
- Ograniczenia fizykochemiczne, związane głównie z niepożądaną adsorpcją białek na ściankach mikrokanalów.
- Zarządzanie procesem mieszania płynów w warunkach laminarnego przepływu w mikroskali.

Wartość globalnego rynku urządzeń mikrofluidalnych w 2003 roku wynosiła zaledwie 950 mln USD, osiągając prognozowany wzrost do poziomu 1,95 mld USD w roku 2008. Główne sektory napędowe w tamtym okresie stanowiły: diagnostyka medyczna, sekwencjonowanie DNA oraz odkrywanie nowych leków [64]. Wycena tego sektora w roku 2023 osiągnęła już poziom około 33 mld USD. Prognozowany średnioroczny wskaźnik wzrostu (CAGR) kształtuje się na poziomie 12,2%

w perspektywie do 2030 roku. Obecne siły napędowe tego zjawiska to przede wszystkim nowoczesna diagnostyka medyczna (m.in. testy przyłóżkowe POCT, diagnostyka PCR COVID-19, wykrywanie nowotworów), medycyna spersonalizowana oraz zaawansowane badania farmaceutyczne. Kluczowe innowacje technologiczne obejmują współcześnie hybrydowe chipy (łącznie funkcje elektroniczne z fluidycznymi), cyfrową mikrofluidykę oraz precyzyjny druk 3D. Dominacja rynkowa należy obecnie do Ameryki Północnej (42,7% udziału w rynku globalnym). Region Azji i Pacyfiku wykazuje z kolei najszybszą dynamikę wzrostu, na poziomie 16,4%. Przyszłość branży skupia się wokół ścisłej integracji układów przepływowych z algorytmami sztucznej inteligencji (AI) oraz wdrażania zrównoważonych, ekologicznych materiałów produkcyjnych [66].

Układy Mikrofluidalne

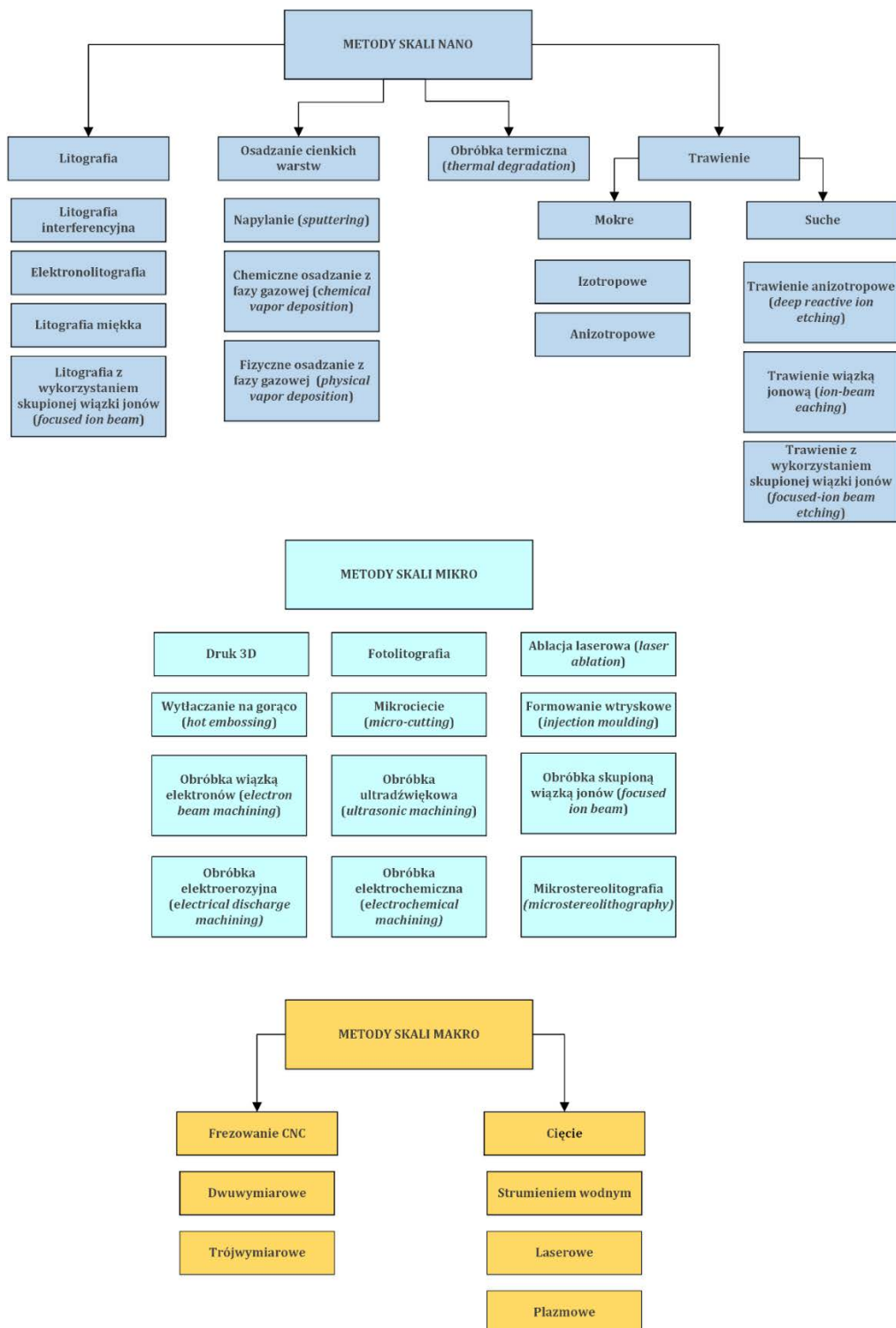
Układy mikrofluidalne stanowią zaawansowane urządzenia wieloskalowe, charakteryzujące się fizyczną integracją elementów funkcjonalnych w zakresach makro-, mikro- oraz nanoskopowych. Specyfika poszczególnych rzędów wielkości wymusza zastosowanie odrębnych, wysoce wyspecjalizowanych metod obróbki materiałowej:

- Skala nanoskopowa (10–100 nm): Fotolitografia, litografia interferencyjna oraz procesy trawienia chemicznego (mokrego i suchego).
- Skala mikroskopowa (1 μm – 1000 μm): Nakładanie cienkich warstw, mikroformowanie wtryskowe, zaawansowany druk 3D oraz selektywne trawienie.
- Skala makroskopowa (1 mm – 100 mm): Precyzyjna obróbka laserowa oraz sterowane numerycznie techniki ubytkowe (frezowanie CNC).

Proces wytwarzania mikrofluidalnych ogniw barwnikowych (DSSC) integruje technologie ze wszystkich wymienionych poziomów. Fabrykacja w skali nano obejmuje rekrytalizację nanocząstek półprzewodnika oraz syntezę in situ struktur w warstwie katodowej. Operacje w skali mikro polegają na precyzyjnej depozycji cienkich warstw aktywnych i dokładnym formowaniu geometrii mikrokanalów. Obróbka w skali makro sprowadza się z kolei do mechanicznego kształtowania zewnętrznych elementów nośnych i materiałów konstrukcyjnych całego ogniwa [67].

Budowa układów przepływowych opiera się na gęstej sieci mikrokanalów o wymiarach charakterystycznych (wysokościach) z zakresu od 1 do 1000 μm , przy czym standardowe wartości oscylują zazwyczaj w przedziale 10–300 μm . Konwencjonalna obróbka ubytkowa (skrawanie) stanowi podstawową technikę kształtowania materiałów w klasycznej inżynierii. Wytwarzanie mikrostruktur tą drogą generuje jednak potężne koszty inwestycyjne związane z parkiem maszynowym oraz charakteryzuje się krytyczną czasochłonnością całego procesu. Znaczące obniżenie kosztów jednostkowych następuje w przypadku wdrożenia technologii powielania (replikacji). Matryce wzorcowe (lub formy negatywowe) są w takim podejściu produkcyjnym wytwarzane zaledwie jednorazowo (np. z wykorzystaniem fotolitografii). Masowa produkcja docelowych mikrostruktur realizowana jest następnie poprzez seryjne kopiowanie geometrii z matrycy

podstawowej, z wykorzystaniem niedrogich procesów takich jak odlewanie miękkie (*soft lithography*). Na Rysunku 10 zostało przedstawione zestawienie metod wykorzystywanych w procesie obróbki materiałów konstrukcyjnych dla układów mikrofluidalnych, ściśle dopasowanych do specyficznych wymagań danej skali wymiarowej.



Rysunek 10. Zestawienie metod obróbki materiałów konstrukcyjnych układów mikrofluidalnych w zależności od wymaganego rzędu wielkości [67].

Minimalne wymiary charakterystyczne dla poszczególnych metod obróbki materiałów konstrukcyjnych zostały zebrane w Tabeli 04.

Tabela 4. Metody obróbki materiałów konstrukcyjnych oraz ich minimalne wymiary charakterystyczne [67]

Metoda	Minimalny wymiar charakterystyczny [μm]	Źródło lit.
Elektronolitografia	0,020	[68]
Obróbka wiązką elektronów	0,010	
Obróbka skupioną wiązką jonów	0,040	
Obróbka elektrochemiczna	0,150	
Mikrostereolitografia	<1	
Ablacja laserowa	< 1	
Fotolitografia	2-4	
Obróbka elektroerozyjna	5	
Obróbka ultradźwiękowa	5	
Mikrocięcie	6,7	
Druk 3D	16	[69]

Ablacja laserowa stanowi efektywną metodę prototypowania układów mikrofluidalnych, powszechnie wykorzystywaną do wytwarzania elementów w skali mikro oraz makro. Stanowisko obróbcze wymaga zastosowania stacji grawerującej, wyposażonej w impulsowe źródło promieniowania oraz sprzężonej ze stacją roboczą z oprogramowaniem CAD. Technika ta pozwala na sprawne cięcie i grawerowanie tworzyw sztucznych, a także na precyzyjną mikrostrukturyzację warstw aktywnych. Bezpośrednie oddziaływanie skupionej wiązki z powierzchnią materiału wywołuje szereg zjawisk fizykochemicznych. Wynikowy efekt procesu (obejmujący spalanie, topienie, sublimację lub wyżarzanie w przypadku metali) zależy ściśle od rodzaju obrabianego podłoża oraz zadanych nastaw urządzenia. Kluczowe parametry robocze sterujące procesem obróbki to: długość fali, moc, czas trwania impulsu oraz częstotliwość repetycji wiązki.

Podstawowe źródła promieniowania wykorzystywane w tej technologii obejmują:

- Lasery gazowe CO₂: Urządzenia emitujące wiązkę o długości fali 9,3 μm, 10,2 μm oraz 10,6 μm (zakres bliskiej podczerwieni).
- Lasery krystaliczne Nd:YAG: Systemy pracujące na długościach fali 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm i 213 nm (szerokie spektrum od bliskiej podczerwieni po ultrafiolet).

Główna wada tej metody to nieuniknione powstawanie stref wpływu ciepła (HAZ), co często prowadzi do generowania mikropęknięć w strukturze materiału. Impulsowy charakter oddziaływania wiązki z podłożem skutkuje dodatkowo zauważalnym wzrostem chropowatości ukształtowanej powierzchni.

3.2 Skale charakterystyczne i liczby bezwymiarowe

Opis zjawisk transportu masy i ciepła w układach mikroprzepływowych wymaga zastosowania analizy bezwymiarowej, która umożliwia określenie dominujących mechanizmów transportowych oraz porównanie różnych układów niezależnie od ich skali geometrycznej. W analizowanych konfiguracjach DSSC długością charakterystyczną jest zazwyczaj wysokość mikrokanálu lub jego średnica hydrauliczna, natomiast prędkość charakterystyczna odpowiada średniej prędkości przepływu cieczy.

Liczba Reynoldsa

Charakter przepływu opisuje liczba Reynoldsa [70]:

$$Re = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\mu} \quad (27)$$

gdzie: u oznacza prędkość przepływu [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], d – wymiar charakterystyczny [m], ρ – gęstość cieczy [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], μ – lepkość dynamiczną cieczy [$\text{Pa} \cdot \text{s}$].

Wartość liczby Reynoldsa pozwala na klasyfikację charakteru przepływu. Dla przepływów w kanałach wyróżnia się trzy podstawowe zakresy:

- Dla $Re < 2300$ przepływ ma charakter laminarny,
- w zakresie $2300 < Re < 4000$ występuje przepływ przejściowy,
- dla $Re > 4000$ przepływ ma charakter turbulentny.

Liczba Pécleta

W kontekście transportu masy kluczowe znaczenie ma liczba Pécleta:

$$Pe = \frac{u \cdot d}{D_{redox}} \quad (28)$$

gdzie: u oznacza prędkość przepływu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], d – wymiar charakterystyczny układu [m], D_{redox} – współczynnik dyfuzji jonów redoks w elektrolicie (I^-/I_3^-) [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$].

Znaczenie wartości liczby Pécleta można interpretować następująco:

- dla $Pe \ll 1$ dominującym mechanizmem transportu jest dyfuzja; przemieszczanie substancji zachodzi głównie wskutek gradientów stężenia, a wpływ przepływu jest pomijalny;
- dla $Pe \approx 1$ transport konwekcyjny i dyfuzyjny mają porównywalny udział, co prowadzi do ich wzajemnego sprzężenia;
- dla $Pe \gg 1$ transport wzdłuż kierunku przepływu jest zdominowany przez konwekcję, natomiast transport w kierunku poprzecznym pozostaje kontrolowany przez dyfuzję.

Współczynnik dyfuzji jonów I_3^- w ciekłych elektrolitach w głównej mierze mieści się w zakresie od $1\cdot 10^{-10}$ do $1\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [41], [71], w związku z tym dla prędkości przepływu elektrolitu $1\cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ i wysokości kanału od 50 do 300 μm wartość Pe jest powyżej 20. Wartość ta wskazuje na dominację transportu konwekcyjnego wzdłuż kanału, przy jednoczesnym utrzymaniu dyfuzyjnego charakteru transportu w kierunku prostopadłym do przepływu.

Liczby Nusselta

Liczba Nusselta opisuje intensywność konwekcyjnego transportu ciepła:

$$Nu = \frac{h \cdot d}{k} \quad (29)$$

gdzie: h – współczynnik przenikania ciepła [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$], d – wymiar charakterystyczny układu [m], k – przewodność cieplna płynu [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$].

Znaczenie liczby Nusselta można interpretować następująco:

- $Nu \approx 1$ – transport ciepła odbywa się głównie na drodze przewodzenia, a udział konwekcji jest znikomy,
- $Nu > 1$ – w układzie występuje konwekcyjna wymiana ciepła, która zwiększa efektywność transportu energii.

Dla wysokich wartości Nu transport konwekcyjny dominuje, co wskazuje na intensywną wymianę ciepła między powierzchnią a przepływającym medium.

W przypadku rzeczywistych mikrokanalów liczba Nusselta może być wyznaczana z wykorzystaniem zależności empirycznych uwzględniających geometrię kanału i warunki brzegowe [72].

Wartości liczb bezwymiarowych pozwalają określić, że w mikroprzepływowych układach, takich jak uDSSC:

- przepływ jest laminarny ($Re \ll 2300$),
- transport wzdłuż kanału jest konwekcyjny ($Pe \gg 1$),

- transport do elektrody jest dyfuzyjny,
- transport ciepła może być efektywnie wspomagany przez konwekcję ($Nu > 1$).

3.3 Przepływy laminarnie ustalone w mikrokanalach

W warunkach określonych przez wartości liczb bezwymiarowych przedstawionych w Rozdziale 3.2 przepływ w mikrokanalach ma charakter laminarny i ustalony. Oznacza to, że pole prędkości jest stabilne w czasie, a jego rozkład może być opisany analitycznie.

Profil prędkości i przepływ Poiseuille’a

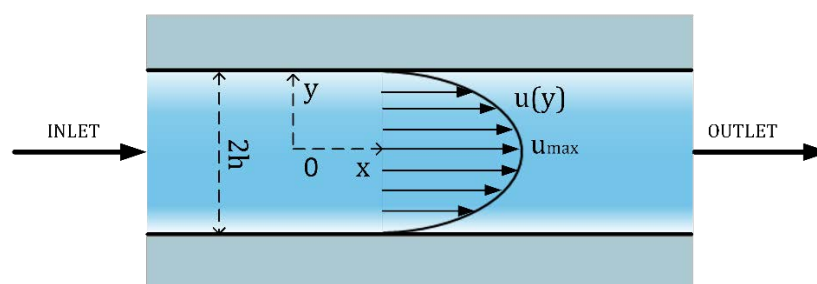
Dla przepływu laminarnego rozwiązaniem równań Naviera–Stokesa jest przepływ Poiseuille’a, w którym profil prędkości ma charakter paraboliczny:

$$u(y) = u_{max} \cdot \left(1 - \left(\frac{y}{h}\right)^2\right) \quad (30)$$

gdzie: $u(y)$ oznacza lokalną prędkość płynu w punkcie oddalonym o y od osi symetrii kanału [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], u_{max} – maksymalna prędkość przepływu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], występująca w osi kanału (dla $y=0$), y – odległość od osi kanału (w kierunku prostopadłym do przepływu) [m], h – połowa wysokości kanału (dla przepływu między równoległymi płytami) [m].

Na Rysunku 11 został zilustrowany przepływ Poiseuille’a między dwoma płytami o nieskończonej długości [73]. Taki rozkład oznacza, że:

- prędkość jest maksymalna w osi kanału,
- na ścianach kanału prędkość wynosi zero (warunek braku poślizgu),
- gradienty prędkości są największe w pobliżu ścian.



Rysunek 11. Charakterystyka przepływu Poiseuille’a między dwoma płytami o nieskończonej długości.

W przypadku mikroprzepływowych ogniw DSSC rozkład prędkości opisany przepływem Poiseuille’a determinuje warunki transportu jonów w elektrolicie oraz ich przemieszczanie się wzdłuż kanału i w pobliżu powierzchni elektrod. Analogicznie, w mikroprzepływowym wymienniku ciepła rozkład prędkości opisany przepływem Poiseuille’a determinuje transport cieczy chłodzącej oraz warunki konwekcyjnej wymiany ciepła.

3.4 Transport masy w ogniwie i wpływ mikroprzepływu na efekty transportowe

Transport masy w ogniwach DSSC, w szczególności w konfiguracji mikroprzepływowej (μ DSSC), stanowi jeden z kluczowych czynników determinujących ich sprawność, ponieważ bezpośrednio wpływa na dostępność jonów redoks (I^-/I_3^-) uczestniczących w reakcjach elektrochemicznych [74]. W odróżnieniu od transportu elektronów w matrycy półprzewodnika, transport ładunku w elektrolicie zachodzi poprzez ruch jonów, co oznacza, że transport ładunku i transport masy mają w tym przypadku wspólny charakter fizyczny. Przeszczanie się jonów redoks odpowiada jednocześnie za przenoszenie ładunku elektrycznego oraz transport składników chemicznych w elektrolicie.

Podstawowym opisem transportu dyfuzyjnego jest prawo Ficka, omówione w podrozdziale 2.4 (równ. 11), które wiąże strumień masy z gradientem stężenia. W obecności wymuszonego przepływu elektrolitu transport masy obejmuje również składnik konwekcyjny [39]:

$$\vec{J}_{konw} = C_{redox} \cdot \vec{v} \quad (31)$$

gdzie: J_{konw} – konwekcyjny strumień molowy składników układu redoks [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], C_{redox} – stężenie składnika (jonów I_3^- lub I^-) [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], v – wektor prędkości przepływu cieczy [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Całkowity transport masy opisuje równanie konwekcja–dyfuzja [39]:

$$\frac{dC_{redox}}{dt} = D_{redox} \cdot \nabla^2 C_{redox} - \vec{v} \cdot \nabla C_{redox} \quad (32)$$

gdzie: C_{redox} – stężenie transportowanego składnika (jonów I_3^- lub I^-) [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$], t – czas [s], v – wektor prędkości przepływu elektrolitu [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], ∇C_{redox} – gradient stężenia składnika [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$], D_{redox} – współczynnik dyfuzji składnika [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], $\nabla^2 C_{redox}$ – operator Laplace’a opisujący przestrzenny rozkład stężenia jonów [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-5}$].

Równanie to stanowi podstawę opisu transportu jonów w elektrolicie DSSC i pozwala analizować wpływ warunków przepływu na udział mechanizmów dyfuzyjnych i konwekcyjnych.

W mikroprzepływowych układach DSSC przepływ cieczy ma charakter laminarny ($Re \ll 1000$), co oznacza brak turbulencji i dominację transportu dyfuzyjnego w kierunku prostopadłym do przepływu [75]. Jednak obecność przepływu powoduje zmniejszenie grubości warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni elektrody. Warstwa ta stanowi obszar o największych gradientach stężenia i ogranicza szybkość transportu reagentów do powierzchni reakcyjnej. [39]. Zmniejszenie grubości warstwy dyfuzyjnej powoduje zwiększenie gradientu stężenia, a tym samym intensyfikację transportu masy. W konsekwencji poprawia się transport jonów I_3^- do przeciwelektrody oraz regeneracja barwnika przy fotoanodzie, co może prowadzić do wzrostu gęstości prądu. Zjawisko to ma szczególne znaczenie w układach, w których transport dyfuzyjny stanowi główne ograniczenie pracy ogniwa [42].

Należy jednak podkreślić, że wpływ mikroprzepływu nie jest jednoznacznie określony. Wprowadzenie przepływu może prowadzić do zmiany lokalnych rozkładów stężeń oraz zaburzenia równowagi chemicznej w elektrolicie. W rezultacie może dojść do zmiany kinetyki reakcji elektrochemicznych, a także do wzrostu strat rekombinacyjnych, co prowadzi do spadku gęstości prądu.

W mikroprzepływowych konfiguracjach DSSC możliwe jest również zastosowanie oddzielnego obiegu cieczy chłodzącej. W takim układzie transport masy i energii pozostają sprzężone poprzez warunki wymiany ciepła opisane w Rozdziale 3.5. Ze względu na mikroskalowy charakter przepływów, opis transportu masy może być prowadzony przy użyciu analogicznych równań jak w przypadku elektrolitu (równanie 32), ponieważ w obu przypadkach dominują przepływy laminarne, a mechanizmy transportu obejmują głównie dyfuzję oraz konwekcję wymuszoną.

3.5 Wymiana ciepła w uDSSC

Temperatura pracy ogniw DSSC może zmieniać się od wartości ujemnych do blisko 100 °C, w zależności od warunków środowiskowych. Ponieważ działanie tych ogniw opiera się na powtarzalnych procesach elektrochemicznych, których szybkość zależy od kinetyki reakcji, aktywności katalitycznej oraz transportu ładunku, temperatura odgrywa istotną rolę w ich sprawności fotowoltaicznej. W przypadku mikroprzepływowych ogniw barwnikowych (μ DSSC) znaczenie to jest szczególnie istotne ze względu na obecność ciekłego elektrolitu oraz złożoną, wielowarstwową strukturę układu. Pomimo że większość badań DSSC prowadzona jest przy standardowych warunkach (umownie: 1 słońce, 25 °C), wpływ temperatury na ich działanie nie został jednoznacznie określony. W literaturze obserwuje się rozbieżne wyniki – od braku istotnego wpływu temperatury w zakresie od 20 do 60 °C dla ogniw z elektrolitem ciekłym na bazie acetonitrylu oraz z cieczą jonową [32], [76], przez zmiany oscylacyjne parametrów pracy ogniwa [77], aż po monotoniczny spadek napięcia obwodu otwartego wraz ze wzrostem temperatury [78].

W ogniwach DSSC wyróżnia się trzy główne typy elektrolitów: ciekłe, quasi-stałe (żelowe) oraz stałe. Elektrolity ciekłe, najczęściej na bazie acetonitrylu, charakteryzują się bardzo niską lepkością w zakresie 0,3–0,5 mPa·s, co sprzyja efektywnemu transportowi masy. Elektrolity quasi-stałe, obejmujące układy żelowe, polimerowe oraz elektrolity oparte na cieczach jonowych, charakteryzują się wyższą lepkością niż elektrolity ciekłe, co prowadzi do ograniczenia transportu masy. W elektrolitach stałych transport konwekcyjny praktycznie nie występuje, a transport ładunku zachodzi głównie poprzez przewodzenie jonowe, dyfuzję lub mechanizmy transportu dziur [74].

W pracy M. Bergins i inni [42] oceniono wpływ temperatury (5–50 °C), stężenia jodu (0,05 – 0,44 M I₂) oraz natężenia promieniowania (1 słońce, 0.1 słońce) na parametry pracy ogniw DSSC z elektrolitem na cieczy jonowej (jodku propylmetyloimidazoliowego, PMII). Wykazano, że w tego typu ogniwach jednym z głównych czynników ograniczających sprawność jest transport jonów trójjodkowych I₃⁻, obejmujący zarówno ich dyfuzję, jak i opór transferu ładunku na granicy TCO–Pt/elektrolit. Wraz ze wzrostem temperatury poprawia się dyfuzja

i maleje opór transferu ładunku, co początkowo zwiększa J_{sc} , jednak po przekroczeniu temperatury optymalnej dominują procesy rekombinacyjne. Dla natężenia oświetlenia równemu 1 słońcu najwyższą sprawność odnotowano przy 41°C dla elektrolitu z 0,05 M I_2 , natomiast przy natężeniu 10 razy mniejszym (0,1 Słońce) gęstość prądu malała monotonicznie wraz z temperaturą.

Zespół badawczy Jae Hong Kim i inni [79], wykorzystując ogniwo DSSC z quasi-statycznym elektrolitem udowodnił, iż wzrost temperatury prowadzi do zwiększenia przewodnictwa elektrolitu oraz intensyfikacji transportu masy, co skutkuje wzrostem gęstości prądu zwarcia. Jednocześnie obserwowany jest spadek napięcia otwartego obwodu, wynikający ze wzrostu procesów rekombinacyjnych oraz zmian energetycznych w strukturze TiO_2 . Istnienie optymalnej temperatury pracy wynika z kompromisu pomiędzy transportem ładunku a stratami rekombinacyjnymi.

Transport ciepła w ogniwie μ DSSC zachodzi na drodze przewodzenia w strukturze wielowarstwowej oraz konwekcji związanej z przepływem elektrolitu i/lub czynnika chłodzącego. Przewodzenie ciepła opisane jest równaniem Fouriera [80]:

$$q = -k \cdot \nabla T \quad (33)$$

gdzie: q oznacza gęstość strumienia ciepła [$W \cdot m^{-2}$], k – współczynnik przewodzenia cieplnego [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$], a ∇T – gradient temperatury [$K \cdot m^{-1}$].

Złożona, wielowarstwowa struktura ogniwa DSSC, obejmująca materiały o odmiennych właściwościach fizycznych (TiO_2 , elektrolit, elektrody), prowadzi do niejednorodnego rozkładu temperatury w strukturze ogniwa.

Całościowy opis transportu ciepła w układzie przepływowym wymaga uwzględnienia równania energii [80]:

$$\rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \cdot C_p \cdot \vec{u} \cdot \nabla T = k \cdot \nabla^2 T + Q \quad (34)$$

gdzie: ρ oznacza gęstość cieczy [$kg \cdot m^{-3}$], C_p – ciepło właściwe cieczy [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$], u – wektor prędkości przepływu [$m \cdot s^{-1}$], ∇T – gradient temperatury [$K \cdot m^{-1}$], $\nabla^2 T$ – laplasjan temperatury [$K \cdot m^{-2}$], k – przewodność cieplna wielowarstwowej struktury [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$], a Q – strumień źródeł ciepła w układzie [$W \cdot m^{-3}$]. Równanie to uwzględnia zarówno przewodzenie, jak i transport konwekcyjny, który w przypadku mikroprzepływów odgrywa istotną rolę w odprowadzaniu ciepła z obszaru aktywnego ogniwa.

Konwekcyjne przekazywanie ciepła pomiędzy powierzchnią ogniwa a przepływającym medium można opisać zależnością [80]:

$$q = h \cdot (T_s - T_f) \quad (35)$$

gdzie: q oznacza gęstość strumienia ciepła [$W \cdot m^{-2}$], h oznacza współczynnik wnikania ciepła [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$], a T_s i T_f odpowiednio temperaturę powierzchni ogniwa

i płynu [K]. W mikrokanalach współczynnik h może osiągać wysokie wartości, co wynika ze zmniejszenia wymiarów charakterystycznych kanału i intensyfikacji wymiany ciepła. W warunkach wymuszonego przepływu cieczy zjawisko to sprzyja efektywnemu chłodzeniu układu [81].

Zarówno ogniwa fotowoltaiczne pierwszej, jak i drugiej generacji są oparte na strukturach jednozłączowych. Obliczeniowy termodynamiczny limit sprawności (limit Shockley-Queisser'a) takich ogniw wynosi około 31% i zakłada, że absorpcja pojedynczego fotonu prowadzi do powstania jednej pary elektron–dziura, natomiast cała nadwyżka energii fotonu ponad wartość przerwy energetycznej zostaje rozproszona w postaci ciepła [82]. W ogniwach DSSC, mimo odmiennego mechanizmu generacji i separacji ładunku, również występują istotne straty cieplne. Wynikają one nie tylko z rozpraszania części energii promieniowania słonecznego, która nie może zostać wykorzystana do generacji ładunku, lecz także z absorpcji promieniowania poza zakresem użytecznym fotowoltaicznie, w szczególności w zakresie podczerwieni.

Źródła ciepła w ogniwie μ DSSC obejmują przede wszystkim absorpcję promieniowania słonecznego, straty rekombinacyjne związane z procesami elektrochemicznymi oraz straty Joule'a wynikające z oporów elektrycznych. Ich obecność prowadzi do lokalnych wzrostów temperatury, które mogą skutkować powstawaniem obszarów przegrzania (tzw. hotspotów) oraz pogorszeniem parametrów pracy ogniwa [83].

Wprowadzenie mikroprzepływu czynnika chłodzącego umożliwia kontrolę rozkładu temperatury w układzie oraz ograniczenie lokalnych przegrzań. Przepływ cieczy zwiększa intensywność konwekcyjnego transportu ciepła i sprzyja jego odprowadzaniu z obszaru aktywnego ogniwa [81].

3.6 Mikroprzepływowe wymienniki ciepła – zasada działania i klasyfikacja.

Mikroprzepływowe wymienniki ciepła (ang. *microfluidic heat exchangers* – MHE), zwane również mikroprzepływowymi radiatorami (ang. *microfluidic heat sinks*), odprowadzają ciepło z ograniczonej przestrzeni, umożliwiając utrzymanie temperatury układu na optymalnym poziomie. Ze względu na duży stosunek powierzchni do objętości, wysoki współczynnik przejmowania ciepła, niską masę, niewielkie wymiary oraz ograniczoną ilość czynnika chłodzącego, wymienniki MHE stanowią doskonałe rozwiązanie dla wysokowydajnych systemów chłodzenia. Są one niezbędne w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych, takich jak procesory CPU i GPU, zaawansowane układy scalone, urządzenia mikroelektroniczne oraz diody laserowe dużej mocy [84]. Wymienniki MHE znajdują również zastosowanie jako reaktory w syntezie i analizie chemicznej, a także w energetyce – do chłodzenia ogniw paliwowych oraz wielozłączowych ogniw fotowoltaicznych w układach koncentrujących (CPV) [85]. Sprawność konwersji ogniw krzemowych spada o 0,08%/°C (dla ogniw jednozłączowych) oraz 0,05–0,15%/°C (dla ogniw wielozłączowych) gdy temperatura ogniwa przekracza 25 °C. W konsekwencji zapewnienie efektywnego chłodzenia ogniwa fotowoltaicznego staje się kluczowe dla utrzymania odpowiedniego poziomu jego sprawności [86].

Wpływ różnorodnych aspektów geometrycznych mikrokanalów (wzory faliste, żebra, wgłębienia, finy i struktury chropowatości), topologii mikrokanalów (geometria fraktalna, struktury bioniczne, układy dwuwarstwowe i kolektory) oraz dynamicznych zaburzeń przepływu na wydajność MHE był przedmiotem analiz w licznych publikacjach, wykorzystujących metody eksperymentalne i numeryczne [87]. B. Ramos-Alvarado i in. [88] przeprowadzili analizę parametrów przepływowych i wymiany ciepła dla ośmiu płaskich radiatorów. Zbadali oni zarówno konfiguracje konwencjonalne (takie jak układ węzownicowy i równoległy), jak i nowatorskie projekty kanałów przepływowych wyposażone w dodatkowe kolektory (ang. *manifolds*), mające na celu poprawę rozkładu przepływu i redukcję spadku ciśnienia. Analizę przeprowadzono przy użyciu pakietu CFD Ansys Fluent, opartego na metodzie objętości skończonych. Zaobserwowano, że zmodyfikowane konfiguracje z kolektorami osiągnęły doskonałą jednorodność przepływu przy znacznie zredukowanym spadku ciśnienia w porównaniu do konfiguracji z przepływem równoległym. Należy jednak zaznaczyć, że konfiguracje te są stosunkowo złożone i wymagają dodatkowej przestrzeni na kolektory wlotowe i wylotowe.

Motywacja pracy i uzasadnienie wyboru mikrofluidalnych ogniw fotowoltaicznych

Globalne zapotrzebowanie na zrównoważone źródła energii wymusza ciągły rozwój i optymalizację zaawansowanych technologii konwersji fotowoltaicznej. Trzecia generacja ogniw słonecznych, ze szczególnym uwzględnieniem układów uczulanych barwnikiem (DSSC), oferuje ogromny potencjał w zakresie obniżenia kosztów produkcji oraz możliwości aplikacji na podłożach elastycznych. Skalowanie tych urządzeń do wymiarów przemysłowych napotyka jednak na poważne bariery fizykochemiczne i inżynierskie.

Dyfuzyjny transport jonów w ciekłym elektrolicie stanowi jedno z głównych ograniczeń klasycznych konstrukcji, limitując sprawność układów o aktywnej powierzchni przekraczającej 1 cm^2 . Zwiększenie odległości między elektrodami powyżej $50 \text{ }\mu\text{m}$ generuje potężne opory transportu masy. Zmniejszenie tej przestrzeni prowadzi z kolei do niestabilności mechanicznej i problemów z wyciekami elektrolitu. Niestabilność termiczna układu podczas intensywnego naświetlania powoduje dodatkowo szybką degradację fotoczułych barwników, skracając żywotność całego układu. Integracja technologii fotowoltaicznych z nowoczesną inżynierią mikrofluidalną stanowi innowacyjną odpowiedź na wymienione wyzwania technologiczne. Wymuszony przepływ elektrolitu w sieci mikrokanałów całkowicie zastępuje powolną dyfuzję wydajnym transportem konwekcyjnym. Zjawisko to pozwala na zwiększenie przestrzeni międzyelektrodowej bez jednoczesnego wzrostu oporów transportu masy. Zastosowanie aktywnego chłodzenia za pomocą zintegrowanych mikroprzepływowych wymienników ciepła (MHE) gwarantuje z kolei optymalną stabilizację temperaturową pracującego ogniwa. Konfiguracja typu *gapless* umożliwia dodatkowo fizyczną eliminację martwych stref przepływu oraz znaczące obniżenie elektrycznych oporów szeregowych. Synergia tych rozwiązań otwiera zupełnie nowe perspektywy w projektowaniu wysokosprawnych modułów DSSC o dużej powierzchni aktywnej.

Opracowanie, budowa i zbadanie takiego wielowarstwowego, zintegrowanego systemu fotowoltaicznego stanowi bezpośredni motyw podjęcia niniejszej tematyki badawczej. Udowodnienie skuteczności układu mikrofluidalnego w redukcji oporów transportu masy i ładunku jest kluczowym krokiem w kierunku komercjalizacji ogniw trzeciej generacji.

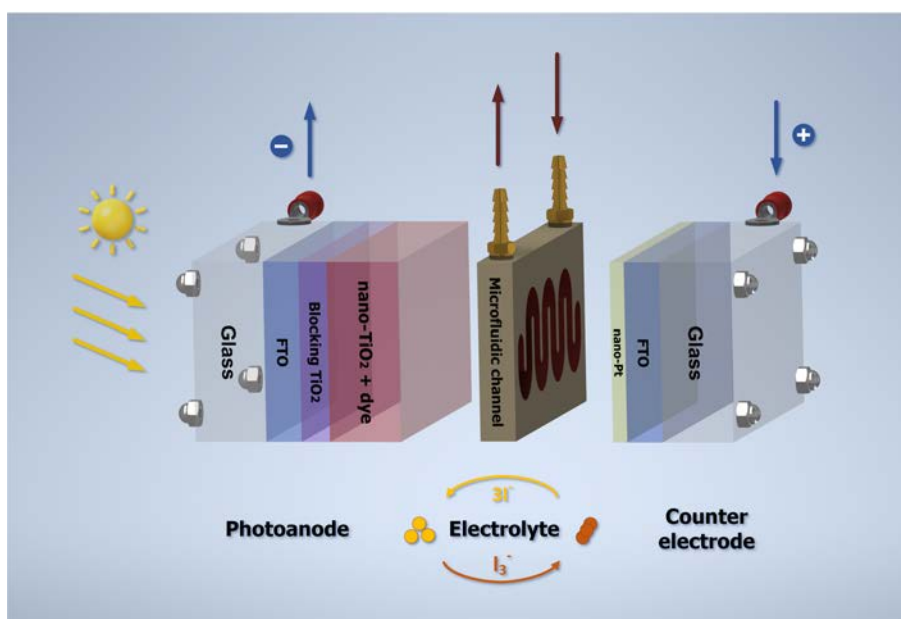
4. Mikrofluidalne ogniwa fotowoltaiczne

4.1. Koncepcja mikrofluidalnych ogniw fotowoltaicznych. Przegląd rozwiązań.

Konstrukcja i technologia wytwarzania ogniwa μ DSSC

Konstrukcja μ DSSC typu „sandwich” (układ warstwowy), znana z literatury [89], [90] i zilustrowana na Rysunku 12, opiera się na standardowej konfiguracji ogniwa słonecznego wprowadzonej przez B. O'Regana and M. Grätzela [91]. Układ ten składa się z dwóch elektrod: fotouczulanej fotoanody (PA) wykonanej z półprzewodnika typu n oraz przeciwelektrody (CE). Elektrody te oddzielone są elektrolitem zawierającym parę redoks, zazwyczaj jodek/trójjodek I^-/I_3^- . Warstwy fotoaktywne PA nanoszone są na szkło z przezroczystym tlenkiem przewodzącym (TCO), pokryte warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem ($SnO_2:F$, FTO). Fotoanoda składa się zazwyczaj ze zwartej, przezroczystej warstwy blokującej dziury elektronowe (BL) oraz przezroczystej warstwy mezoporowatej (ML), wykonanej z nanocząstek TiO_2 lub nanodrutów ZnO . Warstwy te są uczulane barwnikiem, najczęściej N719 $C_{58}H_{86}N_8O_8RuS_2$ solą bis(tetrabutylamonową)cis-bis(izotiocyaniano)bis(2,2'-bipirydylo-4,4'-dikarboksylano)rutenu(II), o masie cząsteczkowej $M_{N719} = 1188,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ciemna przeciwelektroda (CE) wykonana jest ze szkła TCO z warstwą FTO pokrytą nanokatalizatorem platynowym (nano-Pt). Obie elektrody są uszczelnione względem siebie uszczelką z polidimetylosiloksanu (PDMS) o grubości 50 - 100 μm . PDMS pełni tu podwójną funkcję: tradycyjnego elementu dystansowego (ang. *spacer*), tworzącego przestrzeń między elektrodami, oraz materiału formującego mikrokanaly przepływowe (MC), analogicznie jak w innych układach mikroprzepływowych. Z tego względu wysokość kanałów, a w konsekwencji przestrzeń międzyelektrodowa, jest większa niż w klasycznych ogniwach DSSC, co umożliwia swobodny przepływ elektrolitu. Ponadto ogniwo wyposażone jest w przyłącza hydrauliczne i elektryczne oraz system zaciskowy ze śrubami, ułatwiający demontaż urządzenia [92].



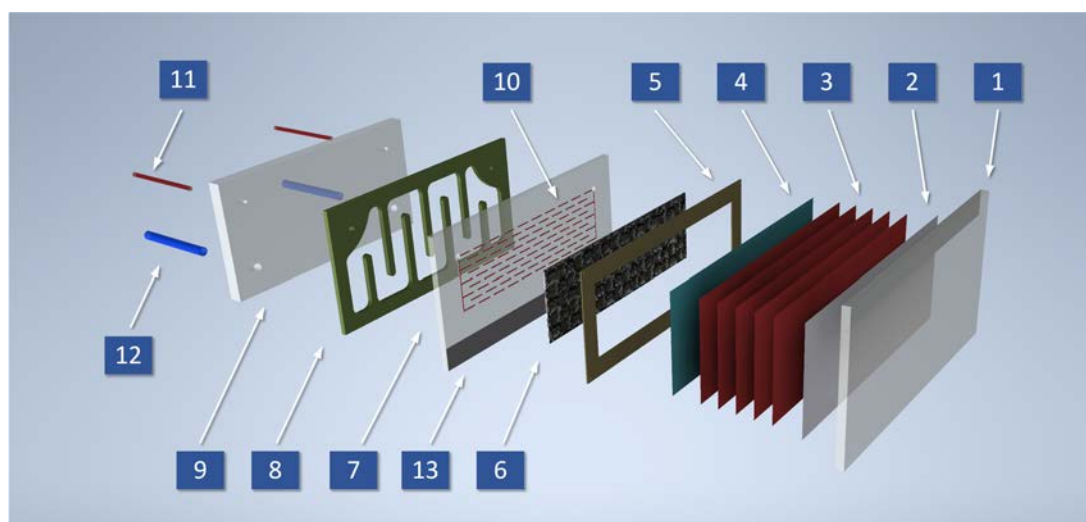
Rysunek 12. Schematyczna budowa i działanie standardowego, wielowarstwowego ogniwa μ DSSC.

Standardowa, wielowarstwowa konfiguracja μ DSSC obarczona jest szeregiem ograniczeń wynikających z jej adaptacji do warunków laboratoryjnych, do których należą m.in. limitowana skalowalność ogniwa oraz brak skalowalności samych metod wytwarzania. W odpowiedzi na te wyzwania opracowano nową konstrukcję ogniwa μ DSSC ze zintegrowanym mikroprzepływowym wymiennikiem ciepła (MHE), którą szczegółowo scharakteryzowano w dalszej części niniejszego rozdziału.

4.2. Projekt mikrofluidalnego ogniwa μ DSSC z mikroprzepływowym wymiennikiem ciepła

Konstrukcja ogniwa μ DSSC ze zintegrowanym mikroprzepływowym wymiennikiem ciepła (MHE) została przedstawiona na Rysunku 13. W omawianej konstrukcji odległość międzyelektrodowa została zredukowana poprzez wprowadzenie nieprzezroczystej, mikroporowatej warstwy rozpraszającej światło (SL), wykonanej z mikrocząstek TiO_2 . Warstwa ta zapewnia izolację elektryczną anody od przeciwelektrody, a jednocześnie pełni funkcję warstwy rozpraszającej promieniowanie, co przyczynia się do wzrostu sprawności ogniwa. Przeciwelektroda (CE) wyposażona jest w warstwę tkaniny węglowej (CC) pokrytą katalizatorem platynowym (nano-Pt). Tkanina węglowa charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią czynną, co skutkuje obniżeniem oporu reakcji redukcji jonów I_3^- do I^- na przeciwelektrodzie. Warstwa CC przylega bezpośrednio do kolektora prądowego (wykonanego ze szkła FTO), tworząc z nim połączenie elektryczne. Kolektor ten posiada zintegrowane mikrokanały elektrolitu (MEC), które odpowiadają za równomierną dystrybucję elektrolitu wewnątrz ogniwa. Powtarzalna i skalowalna struktura kanałów MEC, w połączeniu z porowatą strukturą tkaniny węglowej, zapewnia jednorodny przepływ elektrolitu przez ogniwo. Pozwala to na uzyskanie wysokowydajnego pola przepływu o geometrii grzebieniowej (ang. *interdigitated flow field*) oraz realizację konfiguracji elektrody przepływowej (ang. *flow-through*

electrode) [93], [94]. Taki układ konstrukcyjny gwarantuje szeroką skalowalność ogniwa. Istotną modyfikacją wprowadzoną w budowie ogniwa jest zastąpienie folii PDMS folią samoprzylepną. Pełni ona podwójną funkcję: zapewnia separację elektryczną elektrod oraz ich trwałe, szczelne hydrauliczne połączenie mechaniczne, eliminując tym samym konieczność stosowania zewnętrznych systemów zaciskowych. Ponadto, obróbka materiałów konstrukcyjnych realizowana jest techniką laserową z wykorzystaniem narzędzi przemysłowych, co ułatwia transfer technologii i adaptację metody wytwarzania do warunków produkcji masowej. Kanały mikroprzepływowego wymiennika ciepła (MHE), odpowiedzialne za dystrybucję czynnika chłodzącego i odbiór ciepła z ogniwa, zostały wytworzone w warstwie folii samoprzylepnej łączącej przeciwelektrodę z podstawą ogniwa. System ten nie tylko stabilizuje temperaturę pracy ogniwa, ale umożliwia również akumulację ciepła użytecznego, działając analogicznie do termicznych kolektorów słonecznych.



Rysunek 13. Budowa ogniwa μ DSSC w konfiguracji gapless, zintegrowanego z mikroprzepływowym wymiennikiem ciepła. Fotoanoda składa się z: kolektora prądu na bazie szkła FTO (1), warstwy blokującej (2), pięciu warstw mezoporowatego nano-TiO₂ (3), warstwy rozpraszającej światło z mikrocząstek TiO₂ (4). Przeciwelektroda obejmuje: element dystansowy (5), tkaninę węglową (6) i szklany kolektor prądowy FTO (7) wyposażony w mikrokanaty przepływowe (10) oraz elektroprowadzącą ścieżkę srebrową (13). Mikroprzepływowy wymiennik ciepła składa się z: mikrokanatu (8) oraz podstawy wykonanej z PMMA (9), wyposażonej w dwa przyłącza elektrolitu (11) i dwa przyłącza czynnika chłodzącego MHE (12).

5. Metodyka badań eksperymentalnych

5.1 Cel i zakres badań eksperymentalnych

Celem naukowym jest:

- Zaprojektowanie i wytwarzanie ogniw μ DSSC w dwóch konfiguracjach – bez przestrzeni elektrodowej (tzw. *gapless*) oraz z przestrzenią elektrodową (tzw. *gap*).
- Wyznaczanie oporów związanych z transportem ciepła, masy i ładunku.
- Znalezienie powiązań tych właściwości w zależności od warunków prądowo-napięciowych pracującego ogniwa, temperatury ogniwa, intensywności i temperatury barwowej oświetlenia.

5.2 Hipoteza badawcza

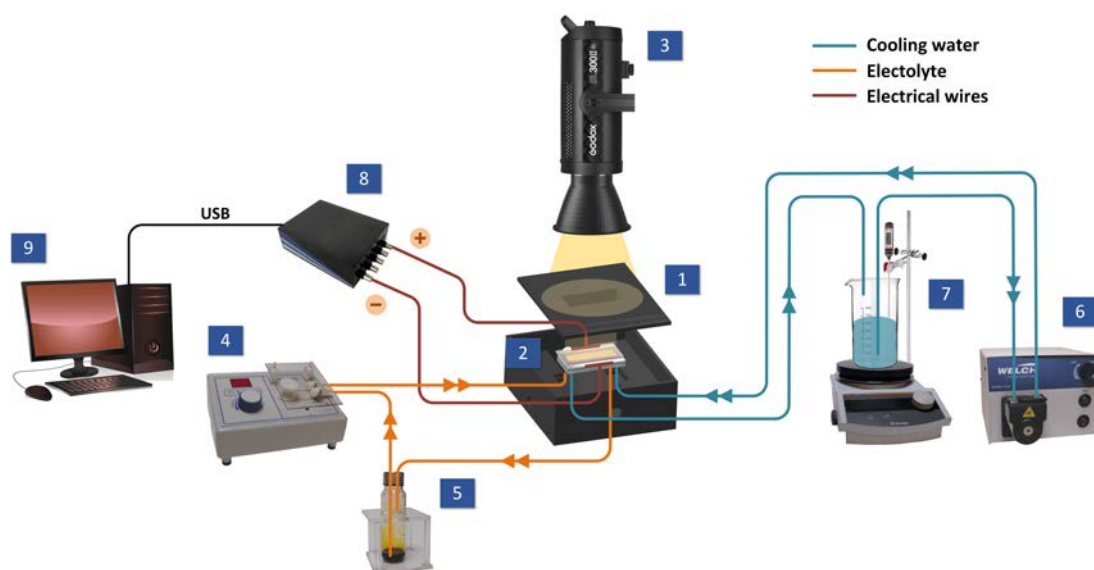
Redukcja oporów transportu masy poprzez zastosowanie konfiguracji *gapless* ogniwa μ DSSC oraz redukcja oporów transportu ładunku poprzez stosowanie ograniczenia oświetlanej powierzchni fotoaktywnej (stosowanie przesłon) przyczyni się do zwiększenia sprawności i innych parametrów charakterystycznych ogniwa.

5.3 Opis stanowiska badawczego

Stanowisko badawcze

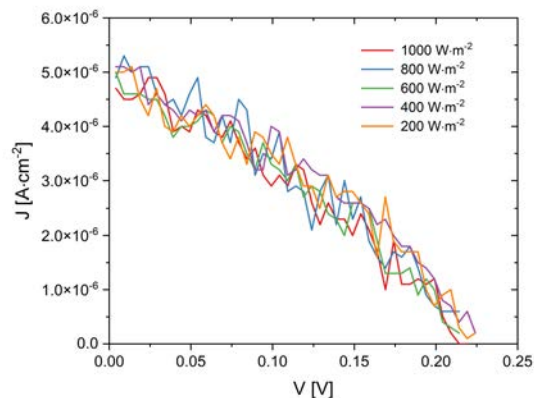
Wyznaczanie charakterystyki prądowo-napięciowej stanowi najczęściej wykonywane badanie ogniw słonecznych, dostarczające szeregu informacji na temat ich parametrów, w tym sprawności konwersji mocy (PCE). Standardowe warunki pomiarowe (STC) obejmują oświetlenie ogniwa wiązką o natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (odpowiadającym 1 słońcu) o rozkładzie widmowym AM1.5G, w temperaturze 25°C [58]. Jednakże, dla poprawnego obliczenia wartości PCE kluczowe jest precyzyjne zdefiniowanie powierzchni aktywnej ogniwa. W badaniach nad ogniwami DSSC powszechnie uznaną i wiarygodną techniką jest umieszczenie bezpośrednio na ogniwie maski o znanej powierzchni otworu (apertury) i wykorzystanie tej wartości do obliczeń sprawności. Ponadto, bezwzględnie konieczne jest zablokowanie bocznego dopływu światła, aby wyeliminować dodatkowe błędy pomiarowe wynikające z oświetlenia zewnętrznego (rozproszonego) [95].

W celu przeprowadzenia testów mikroprzepływowych ogniw słonecznych, skonstruowano stanowisko badawcze umożliwiające badanie ogniw o dużej powierzchni (przekraczającej 60 cm^2), w ściśle kontrolowanych warunkach termicznych, przepływowych i oświetleniowych. Schemat przedmiotowej instalacji badawczej przedstawiono na Rysunku 14.



Rysunek 14. Stanowisko badawcze: komora pomiarowa (1), ogniwo słoneczne (2), oświetlacz LED (3), mikropompa perystaltyczna elektrolitu (4), zbiornik cyrkulacyjny (5), pompa perystaltyczna wody chłodzącej (6), mieszadło magnetyczne z płytą grzejącą (7), jednostka źródłowo-pomiarowa (8), komputer (9).

W trakcie badań eksperymentalnych ogniwo słoneczne (2) umieszczano w komorze pomiarowej (1). Czarna obudowa komory odcina dopływ bocznego światła z otoczenia do ogniwa, umożliwiając jednocześnie precyzyjne pozycjonowanie masek (apertur) świetlnych względem obszaru naświetlania ogniwa. Konstrukcja komory, dzięki zastosowaniu odpowiednich przepustów, ułatwia również podłączenie obiegu wody chłodzącej i elektrolitu, a także przewodów elektrycznych. Na Rysunku 15 przedstawiono charakterystyki J - V tła (tzw. *background J-U*) zmierzone przy natężeniu światła w zakresie 1000 - $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ i temperaturze $T = 25^\circ\text{C}$, dla ogniwa μDSSC umieszczonego w komorze przy całkowitym przestonięciu jego powierzchni. Zarejestrowane wartości gęstości prądu kształtują się na poziomie $0,1\%$ wartości mierzonych podczas właściwych eksperymentów i nie wykazują zauważalnej korelacji z natężeniem światła padającego.



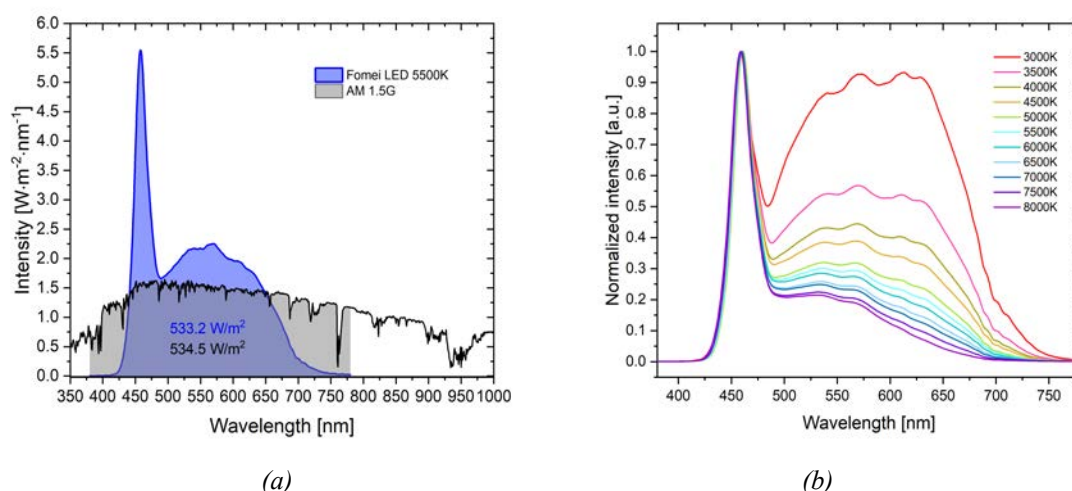
Rysunek 15. Charakterystyka prądowo-napięciowa tła wyznaczona dla natężenia promieniowania w zakresie 1000-200 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ i temperatury $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Oświetlacz LED (3) został zastosowany jako źródło światła. W badaniach wykorzystano dwa urządzenia o współczynniku oddawania barw $\text{CRI} > 96$ (ang. *Color Rendering Index*): model Fomei 100B o mocy 100 W z regulowaną temperaturą barwową oraz model Godox SL300II o mocy 300 W i stałej temperaturze barwowej wynoszącej 5500 K. Oświetlacz o mocy 300 W zapewnił równomierne oświetlenie powierzchni kołowej o średnicy 5 cm (klasa A), 7 cm (klasa B) lub 9 cm (klasa C). Taka konfiguracja umożliwia uzyskanie kontrolowanych warunków oświetleniowych w zakresie natężenia napromienienia od 100 do 1000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ oraz temperatury barwowej od 3000 K do 8000 K. Szczegółowe dane dotyczące obszaru jednorodności przestrzennej, wyznaczone za pomocą miernika promieniowania słonecznego SLX-300 (Votcraft, Niemcy), wraz z odpowiadającą im klasyfikacją zastosowanych źródeł światła, zestawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Zmierzona klasyfikacja jednorodności przestrzennej źródeł światła.

Źródło światła	Fomei 100B		Godox SL300II	
	Klasa niejednorodności przestrzennej	Średnica powierzchni [cm] Pole powierzchni [cm ²]	Średnica powierzchni [cm] Pole powierzchni [cm ²]	
A (<0.98 jednego słońca)	2,0	3,1	5,0	19,6
B (<0.95 jednego słońca)	3,0	7,1	7,0	38,5
C (<0.90 jednego słońca)	3,5	9,5	9,0	63,5

Na Rysunku 16a przedstawiono porównanie widmowego natężenia napromienienia zastosowanych oświetlaczy LED oraz widma standardowego AM1.5G w zakresie długości fali 350–1000 nm. Widma oświetlacza Fomei 100B, zarejestrowane dla temperatur barwowych w przedziale od 3000 K do 8000 K, zostały zestawione na Rysunku 16b.



Rysunek 16. Widmowe natężenie napromienienia oświetlacza Fomei 100B: a) Porównanie z widmem AM1.5G w zakresie długości fali 350–1000 nm, b) Porównanie dla różnych temperatur barwowych w zakresie od 3000 K do 8000 K.

Pomiary widmowe wykonano przy użyciu spektrometru optycznego firmy Ossila (Wielka Brytania). Źródła światła LED skalibrowano względem widma AM1.5G w zakresie światła widzialnego (380–780 nm), uzyskując natężenie napromienienia na poziomie $534,5 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{nm})^{-1}$, co odpowiada całkowitemu natężeniu promieniowania słonecznego równemu $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Obliczony dla wykorzystanych źródeł światła współczynnik niedopasowania widmowego M wynosi 1,1. Współczynnik ten zdefiniowano (zgodnie z równaniem 36) jako stosunek gęstości prądu zwarcia J_{SC} ogniwa referencyjnego (krzem polikrystaliczny), zmierzonego w warunkach AM1.5G, do wartości J_{SC} uzyskanej przy oświetleniu testowanym źródłem LED.

$$M = \frac{J_{SC(AM1.5G)}^{ref}}{J_{SC(LED \text{ light source})}} \quad (36)$$

Elektrolit cyrkuluje w obiegu zamkniętym, przepływając ze zbiornika cyrkulacyjnego (5) poprzez mikropompę perystaltyczną (4) (neoLab, Schlauchpumpe 3-1920, Niemcy) do ogniwa fotowoltaicznego, a następnie powracając do zbiornika. Temperatura ogniwa słonecznego kontrolowana była przez wodę chłodzącą przepływającą przez wymiennik MHE, termostatowaną w zlewce z lodem umieszczonej na mieszadle magnetycznym z płytą grzejącą (7) (Heidolph, MR Hei-Tec, Niemcy) i przetłaczaną przez pompę perystaltyczną (6) (Welch 3100, USA) o regulowanym przepływie. Układ termostatujący umożliwiał stabilizację temperatury ogniwa w zakresie $15 - 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a jej pomiar realizowano za pomocą pirometru (Voltcraft, IR 900-30S, Niemcy).

Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych ogniwa wykonywano przy użyciu jednostki źródłowo-pomiarowej X200 (8) (Ossila, Wielka Brytania), połączonej z ogniwem oraz komputerem (9) za pomocą odpowiedniego okablowania. Podczas wyznaczania charakterystyk J-V, na powierzchni ogniwa umieszczano serię

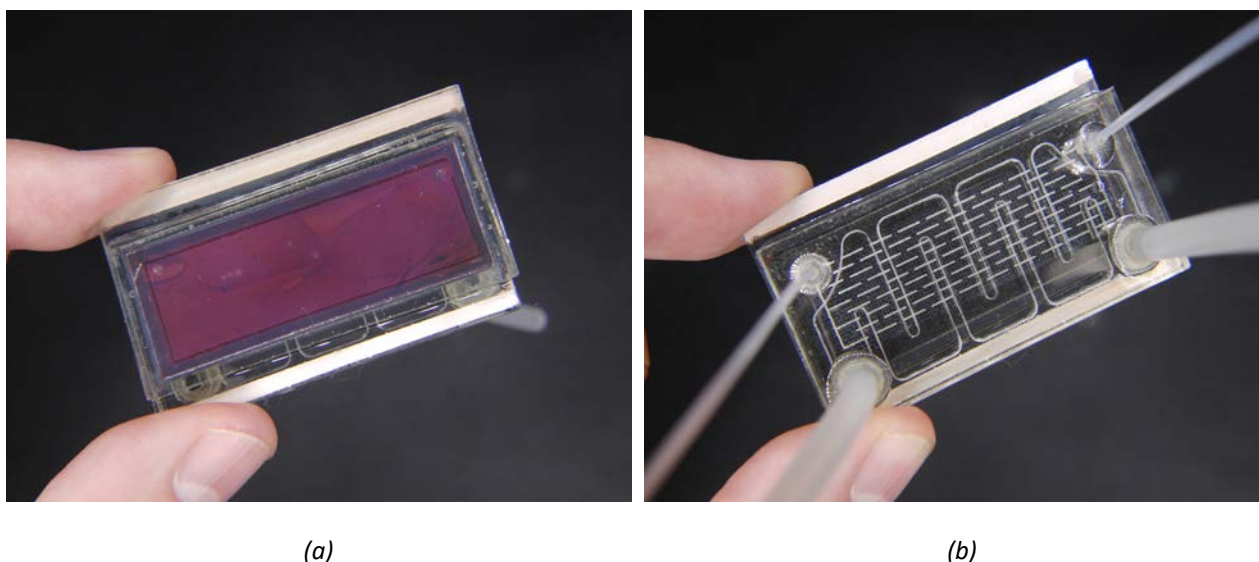
nieprzezroczystych masek wykonanych z czarnego kartonu. Maski o zróżnicowanych wymiarach i powierzchniach otworów (apertur) wykonano techniką cięcia laserowego. Zastosowano maski prostokątne o następujących wymiarach i polach powierzchni apertury: Rc₁: 42×13 mm, 5,47 cm²; Rc₂: 32,8×13 mm, 4,264 cm²; Rc₃: 32,8×11 mm, 3,608 cm²; Rc₄: 32,8×9 mm, 2,952 cm²; Rc₅: 32,8×7 mm, 2,296 cm²; Rc₆: 32,8×5 mm, 1,64 cm²; Rc₇: 32,8×3 mm, 0,984 cm²; Rc₈: 32,8×1 mm, 0,328 cm². Zestawienie masek kwadratowych: Sq₁: 10×10 mm, 1 cm²; Sq₂: 9×9 mm, 0,81 cm²; Sq₃: 8×8 mm, 0,64 cm²; Sq₄: 7×7 mm, 0,49 cm²; Sq₅: 6×6 mm, 0,36 cm²; Sq₆: 5×5 mm, 0,25 cm²; Sq₇: 4×4 mm, 0,16 cm²; Sq₈: 3×3 mm, 0,09 cm²; Sq₉: 2×2 mm, 0,04 cm²; Sq₁₀: 1×1 mm, 0,01 cm². Geometrię wszystkich apertur zestawiono w Tabeli **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..** Maski wycięto z arkusza nieprzezroczystego czarnego kartonu przy użyciu plotera laserowego CO₂ (długość fali 10,6 μm) model VLS 2,30 (Universal Laser System Inc., Scottsdale, AZ, USA).

Tabela 6. Parametry masek (apertur) ograniczających pole naświetlania

Oznaczenie	Długość apertury [mm]	Szerokość apertury [mm]	Pole powierzchni apertury [cm ²]	Poziom zacielenia ogniwa [%]
Rc ₁	42,00	13,00	5,470	26,48
Rc ₂	32,80	13,00	4,264	42,69
Rc ₃	32,80	11,00	3,608	51,51
Rc ₄	32,80	9,00	2,952	60,32
Rc ₅	32,80	7,00	2,296	69,14
Rc ₆	32,80	5,00	1,640	77,96
Rc ₇	32,80	3,00	0,984	86,77
Rc ₈	32,80	1,00	0,328	95,59
Sq ₁	10,00	10,00	1,000	86,56
Sq ₂	9,00	9,00	0,810	89,11
Sq ₃	8,00	8,00	0,640	91,40
Sq ₄	7,00	7,00	0,490	93,41
Sq ₅	6,00	6,00	0,360	95,16
Sq ₆	5,00	5,00	0,250	96,64
Sq ₇	4,00	4,00	0,160	97,85
Sq ₈	3,00	3,00	0,090	98,79
Sq ₉	2,00	2,00	0,040	99,46
Sq ₁₀	1,00	1,00	0,010	99,87

5.4 Charakterystyka ogniwa z mikroprzepływowym wymiennikiem ciepła

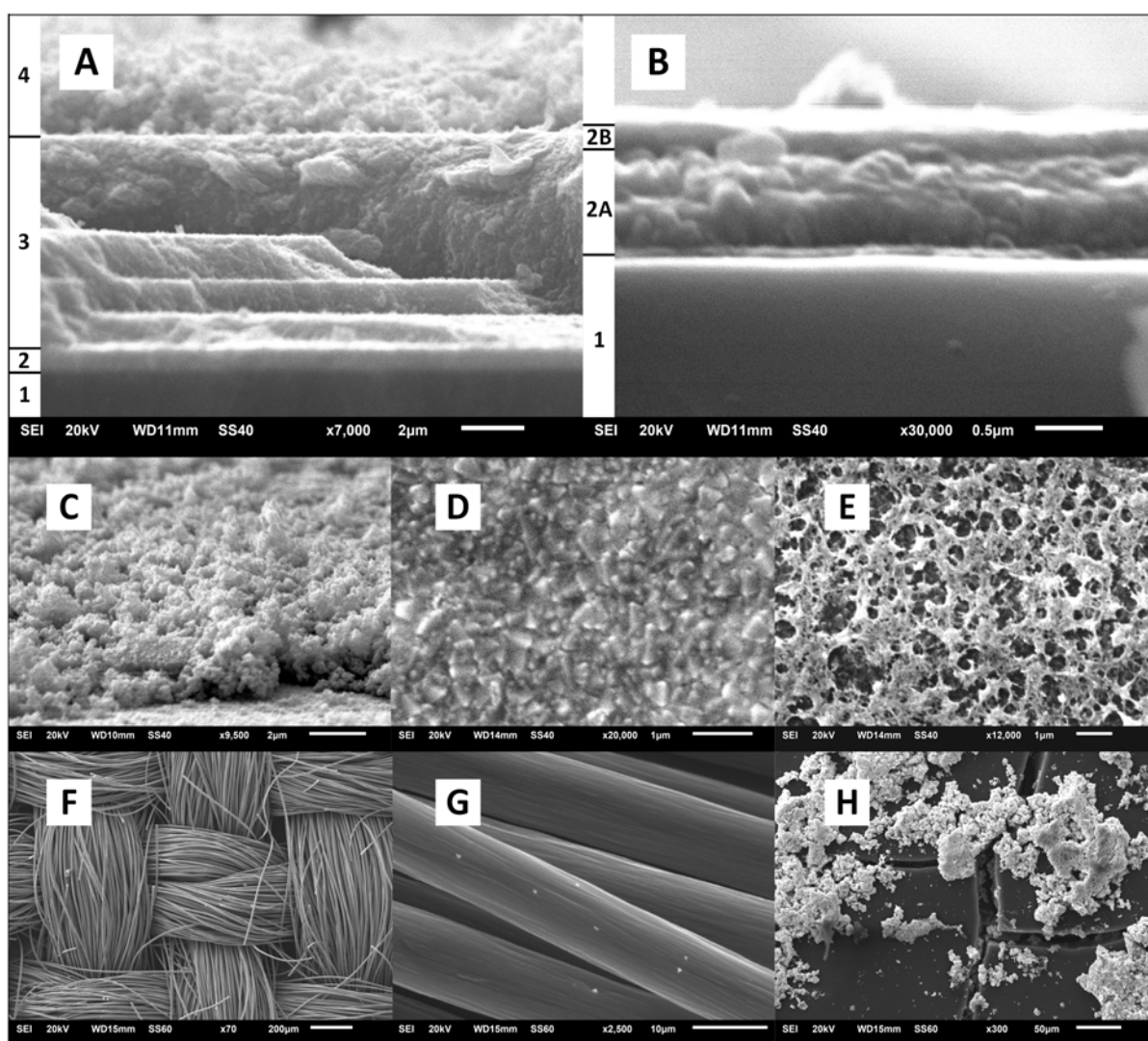
Komponenty prototypowego ogniwa μ DSSC przedstawionego na Rysunku 17 zostały wytworzone metodą bezpośredniej obróbki laserowej materiałów termoplastycznych. Wykorzystano do tego celu impulsowy laser CO₂ VLS2,30DT wyposażony w układ optyczny skupiający o wysokiej gęstości mocy (HPDFO). Całkowite wymiary ogniwa wynoszą 50×29×7,8 mm (L×B×H) z polem powierzchni fotouczulanej PA = 7,44 cm² (45,4×16,4 mm). Ogniwo μ DSSC składa się z: fotoanody (warstwy 1-4, Rys. 13), przeciwelektrody (5-7) oraz mikroprzepływowego wymiennika ciepła (8-9). Kolektor prądu każdej z elektrod posiada złącze elektryczne wykonane w formie ścieżki z przewodzącego prąd srebra (13). Elektrolit jest doprowadzany do mikrokomory MEC (10) za pomocą odpowiednich portów (11) o średnicy wewnętrznej 1 mm, umieszczone w podstawie ogniwa (9) wykonanej z poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Z kolei czynnik chłodzący doprowadzany jest przez porty wymiennika MHE (12) o średnicy wewnętrznej 2 mm. Serpentynowy kanał mikroprzepływowy (8) wymiennika MHE posiada wymiary 153,5×4×0,54 mm (L x B x H).



Rysunek 17. Ogniwo μ DSSC z przepływowym wymiennikiem ciepła: a) widok z przodu, b) widok z tyłu od strony wymiennika.

Szczegóły budowy fotoanody (PA) oraz przeciwelektrody (CE) przedstawiono na obrazach SEM widocznych na Rysunku 18. Fotoanoda (Rys. 18a,b,c), wykonana na podłożu ze szkła TCO o grubości 2,2 mm (1) z warstwą FTO (2A), składa się z pięciu nakładanych kolejno mezoporowatych warstw nano-TiO₂ (3). Są one poprzedzone nanoporowatą warstwą blokującą z TiO₂ i zwieńczone mikroporowatą warstwą rozpraszającą światło (4). Grubości poszczególnych warstw wynoszą odpowiednio: FTO – 0,76 μ m, BL – 0,17 μ m, ML – 6,5 μ m (5×1,3 μ m), SL – 3,1 μ m. Warstwa tkaniny węglowej (Rys. 18F,G) posiada wymiary 42 x 13 x 0,38 (L×B×H). Na powierzchni tkaniny węglowej, od strony przylegającej do fotoanody, osadzono katalizator w postaci czerni platynowej (Rysunek 18H) w ilości 2 mg·cm⁻² wykorzystując do tego

celu elektroprowadzącą żywicę adhezyjną. Obserwacje morfologii powierzchni oraz mikrostruktury badanych elektrod przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JEOL JSM-6610. Obrazy rejestrowano przy napięciu przyspieszającym wiązkę elektronów wynoszącym 20 kV, przy powiększeniu do 30000x. Do obrazowania wykorzystano sygnał elektronów wtórnych (SEI - Secondary Electron Imaging), umożliwiającą analizę topografii powierzchni elektrod. Pomiary prowadzono w warunkach wysokiej próżni (HV – High Vacuum). Skala referencyjna na zarejestrowanych obrazach mieściła się w zakresie od 0,5 do 200 μm . Fotoanoda i przeciwelektroda są połączone na obwodzie ogniwa za pomocą elementu dystansowego (5), wykonanego z folii samoprzylepnej o grubości 0,4 mm.



Rysunek 18. Obrazy SEM warstw fotoanody (PA) i przeciwelektrody (CE): A) Fotoanoda składająca się z: szkła TCO (1), warstwy FTO z warstwą blokującą (2), pięciu warstw mezoporowatych nano-TiO₂ (3), mikroporowatej warstwy TiO₂ rozpraszającej światło (4); B) Zbliżenie fotoanody uwidaczniające: szkło TCO (1), warstwę FTO (2A), warstwę blokującą (2B); C) Warstwa rozpraszająca światło; D) Powierzchnia warstwy FTO; E) Katalizator nano-Pt na powierzchni FTO; F, G) Warstwa tkaniny węglowej; G) Katalizator w postaci czerni platynowej na powierzchni tkaniny węglowej.

Na Rysunku 19 przedstawiono szczegółową budowę kolektora prądu przeciwelektrody (CE). Kolektor ten wykonano na podłożu ze szkła TCO o grubości 1,6 mm, pokrytego warstwą FTO. Na powierzchni TCO-FTO wygrawerowano laserem CO₂ mikrokanaly o wymiarach 0,16 × 0,16 mm (szer. × gł.). Układ mikrokanalów rozprowadzających elektrolit, widoczny na Rysunku 17, zaprojektowano w sposób zapewniający równomierny przepływ cieczy oraz umożliwiający łatwe skalowanie rozwiązania. Ponadto konstrukcja ta eliminuje powstawanie zamkniętych obszarów (izolowanych wysp) na powierzchni FTO, co zapobiega tworzeniu się stref o ograniczonej przewodności elektrycznej. Elektrolit jest doprowadzany do sieci mikrokanalów i odprowadzany z niej (Rys. 13, ozn. 10) poprzez otwory przelotowe w przeciwelektrodzie, umieszczone w narożnikach układu. Otwory te łączą się z dwoma króćcami elektrolitu, oznaczonymi na Rysunku 13 numerem 11.

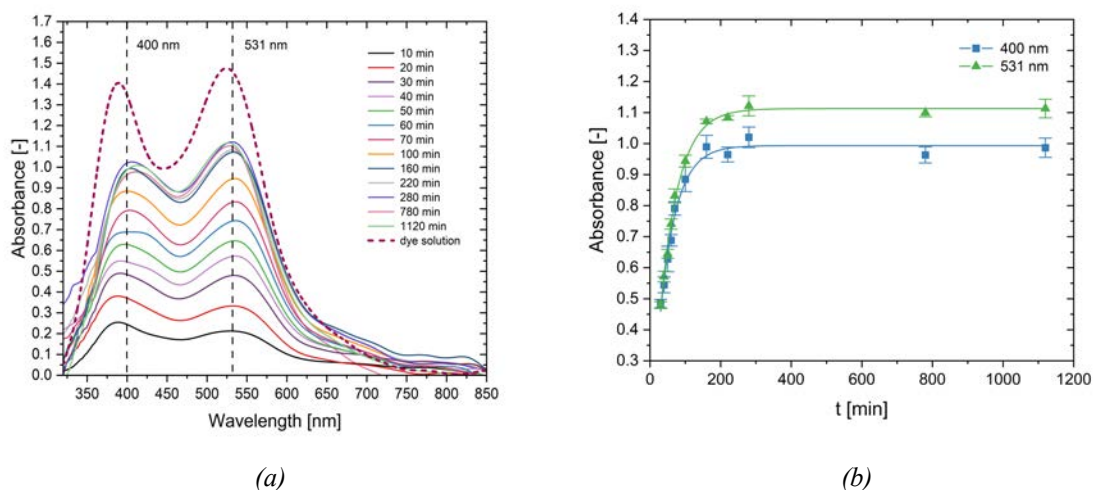
Na powierzchni FTO (Rys. 18D) osadzono warstwę katalizatora nano-Pt, którego porowatą mikrostrukturę – uzyskaną w wyniku rekrytalizacji w piecu – przedstawiono na Rysunku 18E. Kanały wymiennika MHE wykonano w układzie warstwowym, złożonym z poliestrowej folii nośnej umieszczonej pomiędzy dwoma arkuszami dwustronnej taśmy klejącej. Całkowita grubość zestawu wynosi 0,54 mm (0,12+0,3+0,12 mm).



Rysunek 19. Kolektor prądu z mikrokanalami rozprowadzającymi elektrolit oraz ścieżką elektroprzewodzącą.

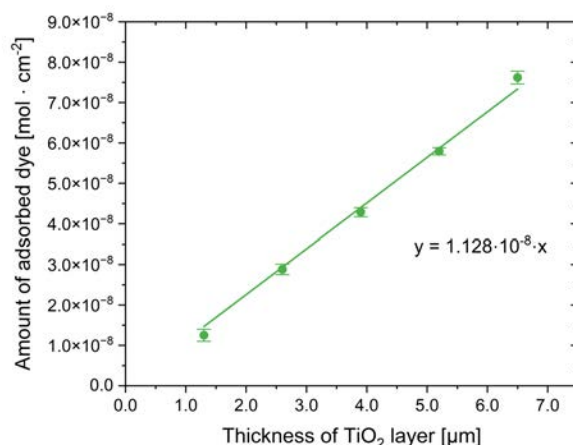
Bezpośrednio po naniesieniu ostatniej warstwy i wygrzaniu w piecu, fotoanodę (PA) poddano procesowi sensybilizacji. Proces ten prowadzono przez noc w temperaturze pokojowej, zanurzając element w roztworze bezwodnego etanolu, zawierającym 0,5 mM sensybilizatora N719 oraz 5 mM kwasu chenodeoksycholowego, a następnie przystąpiono do złożenia mikroukładu. Na Rysunku 20a zestawiono widma absorpcji światła dla barwnika N719 zaadsorbowanego na warstwach TiO₂ fotoanody (dla czasów adsorpcji w zakresie 10–1120 minut) z widmem absorpcji etanolowego roztworu tego barwnika. Zidentyfikowano dwa maksima absorpcji przy długościach fali 400 i 531 nm, dla których kinetykę adsorpcji przedstawiono na Rysunku 20b. Po 220 minutach szybkiego wzrostu stężenia barwnika na TiO₂, warstwy półprzewodnika ulegają pełnemu nasyceniu. Widma absorpcji N719 na TiO₂ wykazują przesunięcie o 10 nm względem roztworu etanolowego (Rys. 20a). Krótki czas adsorpcji pozwala na efektywną regenerację barwnika po złożeniu ogniwa. W licznych publikacjach wskazuje się, że sensybilizacja fotoanody jest procesem długotrwałym,

przekraczającym 24 godziny. Nieuzasadnione wydłużanie czasu adsorpcji prowadzi jednak do wielowarstwowego osadzania się cząsteczek barwnika na powierzchni nanocząstek TiO_2 . Słabo związane cząsteczki mogą desorbować do elektrolitu, wpływając na chemizm ogniwa, a w konsekwencji na jego parametry pracy [96], [97].



Rysunek 20. Absorbancja barwnika N719 na TiO_2 : a) Porównanie widm absorpcji dla różnych czasów adsorpcji z widmem roztworu barwnika w etanolu; b) Porównanie kinetyki adsorpcji wyznaczonej dla długości fali 400 i 531 nm.

W celu wyznaczenia ilości barwnika zaadsorbowanego na warstwach TiO_2 przeprowadzono badania desorpcji N719. W tym celu przygotowano serię fotoanod (PA) o zróżnicowanej liczbie warstw od 1 do 5. Fotoanody zanurzano w roztworze barwnika w etanolu na czas 280 minut, po czym zaadsorbowany barwnik poddawano desorpcji w wodzie o pH 12 (korekta pH za pomocą roztworu KOH). Stężenie barwnika w roztworze mierzono spektrofotometrycznie, wyznaczając każdorazowo ilość zdesorbowanego sensybilizatora. Na Rysunku 21 przedstawiono zależność ilości zaadsorbowanego barwnika od grubości warstwy TiO_2 . Uzyskano liniową zależność pomiędzy ilością barwnika a grubością warstwy tlenku tytanu, co świadczy o równomiernym wnikaniu barwnika w głąb całej struktury wielowarstwowej, wynikającego z jego porowatej budowy.



Rysunek 21. Zależność ilości barwnika N719 zaadsorbowanego na TiO₂ od grubości warstwy.

W ramach prac badawczych skonstruowano serię ogniw μ DSSCs poddając ich strukturę stopniowej optymalizacji. Ostatecznie wytworzono pięć ogniw w docelowej, opisanej powyżej konfiguracji bezszczelinowej. Ogniwa te, charakteryzujące się trwałością oraz stabilnością parametrów pracy, wykorzystano do dalszych badań eksperymentalnych. Maksymalna różnica sprawności pomiędzy ogniwem o najwyższych i najniższych parametrach wyniosła 23%, przy odchyleniu standardowym SD = 8%. Każdy eksperyment powtórzono co najmniej trzykrotnie. W celach porównawczych skonstruowano również ogniwa μ DSSCs niezawierające warstwy tkaniny węglowej, o klasycznej konstrukcji przepływowej z przestrzenią między elektrodami TCO wynoszącą odpowiednio 0,3 mm and 0,6 mm. Dodatkowo wykorzystano komercyjny panel fotowoltaiczny z krzemu polikrystalicznego (0,4 W; 5,5 V; 65×65×3 mm), składający się z dwóch połączonych szeregowo modułów, z których każdy zbudowany jest z 11 ogniw połączonych równolegle.

Szczegółowe procedury przygotowania komponentów fotoanody

Kolektor prądu

Kolektor prądu wykonano ze szkła TCO o grubości 2,2 mm, pokrytego tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem (FTO, $7 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$, Xinyan Technology, Chiny). Szkło TCO przycięto na wymiar przy użyciu impulsowego lasera CO₂ (długość fali 10,6 μm) VLS 2,30 (Universal Laser System Inc., Scottsdale, AZ, USA), a następnie oczyszczono w łaźni ultradźwiękowej z wodą dejonizowaną i kilkukrotnie przepłukano alkoholem izopropylowym (Avantor, Polska). Po wysuszeniu na powietrzu, szkło wygrzewano w temperaturze 550 °C przez 45 minut.

Warstwa blokująca

Na powierzchnię FTO naniesiono 180 μL preparatu Ti-Nanoxide BL/SC (Solaronix, Szwajcaria) metodą powlekania obrotowego (spin-coating) przy użyciu urządzenia Laurell Technologies (North Wales, PA, USA). Proces prowadzono przy prędkości 5000 obr·min⁻¹ przez 30 sekund, z przyspieszeniem 2000 obr·min⁻¹·s⁻¹. Następnie szkło TCO z warstwą Ti-Nanoxide BL poddano obróbce termicznej w piecu muflowym w atmosferze otoczenia, w temperaturze 550 °C przez jedną godzinę.

Mezoporowata warstwa nano-TiO₂

Na warstwę blokującą naniesiono 240 μL preparatu Ti-Nanoxide T600/SC (Solaronix, Szwajcaria) metodą spin-coatingu przy prędkości 2000 obr. $\cdot\text{min}^{-1}$ przez 30 sekund, z przyspieszeniem 1000 obr. $\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Następnie warstwę wygrzewano w piecu muflowym w atmosferze otoczenia w temperaturze 475 °C przez 30 minut. Procedurę tę powtórzono pięciokrotnie, nanosząc sekwencyjnie kolejne warstwy jedna na drugą.

Mikroporowata warstwa TiO₂ rozpraszająca światło

Mieszanie preparatu Ti-Nanoxide R/SP (Solaronix, Szwajcaria) w terpineolu, w stosunku wagowym 1:1,5, naniesiono na wierzch warstw mezoporowatych metodą spin-coatingu przy prędkości 700 obr. $\cdot\text{min}^{-1}$ przez 30 sekund, z przyspieszeniem 200 obr. $\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Następnie warstwę poddano obróbce termicznej w piecu muflowym w atmosferze otoczenia w temperaturze 475 °C przez 30 minut.

Srebrne ścieżki przewodzące

Mieszanie pasty Elcosil SG/SP (Solaronix, Szwajcaria) w terpineolu, w stosunku wagowym 0,5:0,1, naniesiono na kolektory prądu anody i katody metodą spin-coatingu, po uprzednim zamaskowaniu części fotoaktywnych taśmą papierową. Proces prowadzono przy prędkości 700 obr. $\cdot\text{min}^{-1}$ przez 30 sekund, z przyspieszeniem 200 obr. $\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Następnie powłoki wygrzewano w temperaturze 475 °C przez 30 minut w piecu muflowym w atmosferze otoczenia.

Sensybilizacja

Całkowicie przygotowaną fotoanodę, bezpośrednio po wyjęciu z pieca muflowego i schłodzeniu do temperatury 60 °C, zanurzano w 0,5 mM roztworze barwnika Ruthenizer 535-bisTBA (N719, Solaronix, Szwajcaria) w alkoholu etylowym, zawierającym kwas chenodeoksycholowy w stosunku wagowym 10:1 względem N719.

Szczegółowe protokoły przygotowania komponentów przeciwelektrody:

Element dystansowy (spacer)

Taśmy klejące VHB 5909F o grubości 0,3 mm, VHB 5915F o grubości 0,4 mm lub GPH-060 GF o grubości 0,6 mm (3M, Polska) przycięto na wymiar przy użyciu impulsowego lasera CO₂ VLS 2,30 (Universal Laser System Inc., Scottsdale, AZ, USA).

Tkanina węglowa

Wkładkę z tkaniny z włókna węglowego wycięto z elektrody węglowej W1S1011 (FuelCellStore, Bryan, Texas, USA) modyfikowanej czernią platynową o zawartości platyny 2 mg $\cdot\text{cm}^{-2}$. Tkanina charakteryzuje się grubością 0,4 mm oraz rezystywnością właściwą poniżej 13 m $\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Kolektor prądu przeciwelektrody

Kolektor prądu wykonano ze szkła TCO o grubości 1,6 mm, pokrytego warstwą FTO (15 $\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$, Solaronix, Szwajcaria). Szkło TCO przycięto na wymiar, a otwory dla portów elektrolitu oraz chłodziwa wykonano za pomocą impulsowego lasera CO₂ VLS 2,30

(Universal Laser System Inc., Scottsdale, AZ, USA). Następnie podłoże oczyszczono w łaźni ultradźwiękowej w wodzie dejonizowanej i wielokrotnie przepłukano alkoholem izopropylowym (Avantor, Polska). Po wysuszeniu na powietrzu, szkło wygrzewano w temperaturze 550 °C przez 45 minut.

Mikrokanały rozprzewadzające elektrolit

Mikrokanały o wymiarach 0,16×0,16 mm (szer. x gł.) wygrawerowano na powierzchni TCO-FTO przy użyciu impulsowego lasera CO₂ VLS 2.30 Universal Laser System Inc.

Warstwa nano-Pt

Prekursor platyny Platisol T/SP (Solaronix, Szwajcaria) naniesiono na powierzchnię kolektora prądu przeciwelektrody za pomocą pipety. Następnie warstwę wygrzewano w temperaturze 450 °C przez 10 minut.

Elektrolit

W badaniach wykorzystano elektrolit Iodolyte HI-30 (Solaronix, Szwajcaria) o stężeniu układu redoks jodek/trójjodek wynoszącym 30 mM w acetonitrylu. Roztwór wprowadzano do przestrzeni między fotoanodą a katodą za pośrednictwem systemu mikrokanałów.

Uszczelnienie komponentów mikroogniwa

W celu zapewnienia trwałego uszczelnienia układu, wzdłuż wewnętrznych krawędzi obu kolektorów prądu zaaplikowano dwuskładnikową żywicę epoksydową Multibond 13 (Multibond, Polska). Proces utwardzania prowadzono w temperaturze pokojowej przez minimum 6 godzin.

5.5 Charakterystyka mikroprzepływowego wymiennika ciepła

Ze względu na ograniczenia przestrzenne wybrano standardową konfigurację serpentynową (wężownicową), która obejmuje całą powierzchnię pod obszarem aktywnym ogniwa. Integracja μ DSSC z mikrofluidalnym wymiennikiem ciepła (MHE) miała na celu utrzymanie temperatury roboczej na zadanym poziomie. Dodatkowo analizowany jest potencjał układu w zakresie odzysku znacznej ilości ciepła jako ekologicznego źródła energii, co może przynieść wymierne korzyści ekonomiczne. Szczegółowe protokoły opisujące procedury przygotowania każdego elementu mikrofluidalnego wymiennika ciepła zamieszczono poniżej.

Szczegółowe procedury przygotowania komponentów mikroprzepływowego wymiennika ciepła (MHE)

Kanały mikroprzepływowe wymiennika ciepła MHE

Kanały mikroprzepływowego wymiennika ciepła ukształtowano w układzie warstwowym, składającym się z dwóch arkuszy dwustronnej taśmy klejącej o grubości 0,12mm (7955 MP, klej akrylowy 200 MP, 3M, USA) oraz umieszczonej pomiędzy nimi poliestrowej folii nośnej o grubości 0,3 mm. Wycięcie kanałów zrealizowano przy użyciu impulsowego lasera VLS 2,30 Universal Laser System Inc.

Podłoże nośne

Podłoże wykonano z płyty polimetakrylanu metylu (PMMA) Plexiglas XT (Röhm GmbH, Niemcy) o grubości 3 mm, dociętej do wymaganych wymiarów. Porty wlotowe i wylotowe dla wody chłodzącej oraz elektrolitu wykonano za pomocą impulsowego lasera CO₂ VLS 2,30 Universal Laser System Inc. Króćce wzmocniono metalowymi rurkami i wężykami silikonowymi, a następnie uszczelniono dwuskładnikowym klejem epoksydowym Amosil 4 (Solaronix, Szwajcaria). Proces utwardzania kleju prowadzono w temperaturze pokojowej przez minimum 6 godzin.

5.6 Stosowane techniki badawcze

- Klasyczne procedury eksperymentalne umożliwiły wyznaczenie charakterystycznych parametrów elektrycznych ogniwa przy kontrolowanym naświetleniu i temperaturze.
- Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) posłużyła do oceny morfologii, struktury oraz porowatości warstw elektrodowych.
- Spektroskopia UV-VIS pozwoliła na analizę optyczną sensybilizatora N719 osadzonego na nanostrukturalnych warstwach TiO₂.
- Pomiary kinetyki desorpcji umożliwiły ilościowe oznaczenie barwnika zaadsorbowanego na powierzchni fotoelektrody.
- Badania polaryzacyjne objęły wyznaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych (I-U) przy wykorzystaniu zróżnicowanych poziomów naświetlenia i przysłon optycznych.
- Analiza termodynamiczna i badania eksperymentalne zweryfikowały skuteczność wymiany ciepła w mikroprzepływowym wymienniku (MHE).
- Weryfikacja parametru *Integral Fill Factor* (IFF) posłużyła do oceny wpływu oporów transportowych na sprawność ogniwa.

5.7 Metody badania mikroprzepływowego wymiennika ciepła

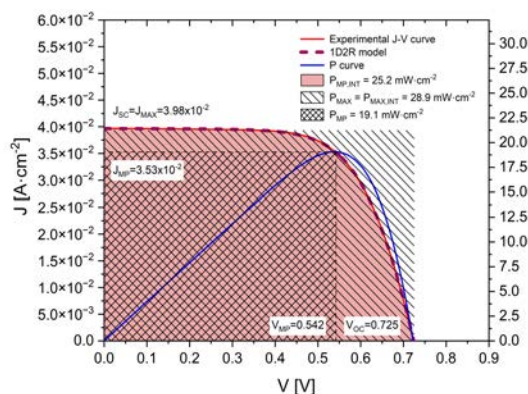
Badania eksperymentalne charakterystyki pracy wymiennika MHE przeprowadzono z wykorzystaniem ogniwa μ DSSC przedstawionego na Rysunku 12, podłączonego do układu termostatycznego w konfiguracji ukazanej na Rysunku 14. Ogniwo oświetlano reflektorem halogenowym o mocy 1000 W. Wybór źródła halogenowego w miejsce oświetlenia LED uwarunkowany był koniecznością dostarczenia wysokich wartości gęstości strumienia ciepła do powierzchni ogniwa fotowoltaicznego. Temperaturę powierzchni ogniwa mierzono za pomocą termopary typu K, przymocowanej przy użyciu pasty termoprzewodzącej i podłączonej do pirometru (pełniącego w tym układzie funkcję miernika). Temperatury wody chłodzącej na wlocie i wylocie z ogniwa mierzono przy użyciu termometrów elektronicznych. Pomiary realizowano dla objętościowego natężenia przepływu w przedziale $\nu = 10 - 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, co odpowiadało liczbom Reynoldsa w mikrokanalach w zakresie $Re = 80 - 406$. Testy prowadzono przy temperaturach powierzchni ogniwa wynoszących $T_s = 35 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, natomiast temperaturę wody chłodzącej na wlocie utrzymywano na stałym poziomie $T_{in} = 24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. Wyniki badań eksperymentalnych

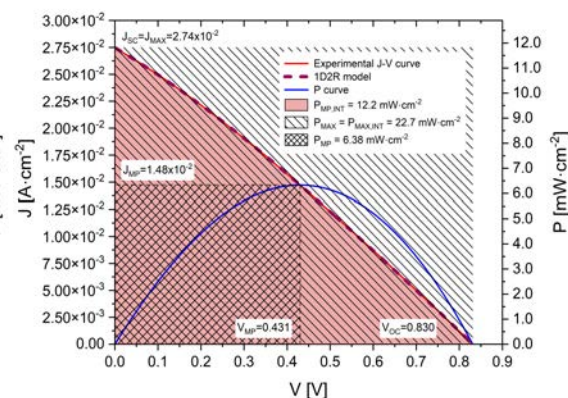
6.1 Charakterystyki elektryczne mikrofluidalnych ogniw fotowoltaicznych

6.1.1. Analiza krzywych prądowo-napięciowych J - V

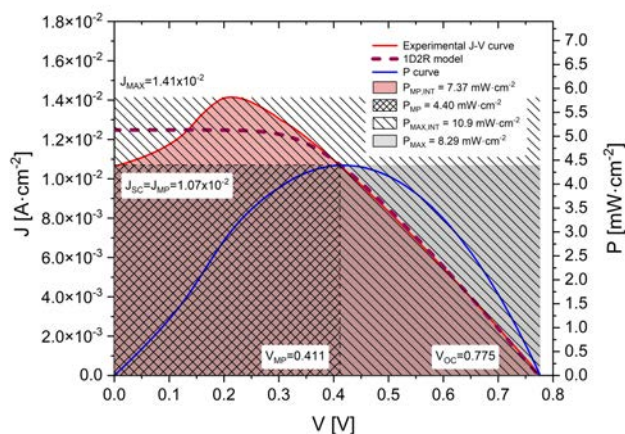
Podczas badań eksperymentalnych parametrów elektrycznych ogniw μ DSSCs uzyskano trzy różne typy charakterystyk J - V . Przykładowe przebiegi krzywych zaprezentowano na Rysunkach 22 – 24.



Rysunek 22. Charakterystyki J - V - P ogniwa bez warstwy dystansowej (*gapless*) μ DSSC z warstwą tkaniny węglowej (CC), Rc8 (32,8×1 mm), krzywa typu A.



Rysunek 23. Charakterystyki J - V - P ogniwa μ DSSC z CC, Rc1 (42×13 mm), krzywa typu B.



Rysunek 24. Charakterystyki J - V - P ogniwa μ DSSC z warstwą dystansową wynoszącą 0,3 mm, Rc1 (42×13 mm), krzywa typu C.

Krzywą J - V typu A, przedstawioną na Rysunku 22, uzyskano dla ogniwa bez warstwy dystansowej (*gapless*) z CC, oświetlanego przez aperturę Rc8 (32,8×1 mm). Rysunek 23 przedstawia charakterystykę typu B dla ogniwa bez warstwy dystansowej (*gapless*) z CC, oświetlanego przez aperturę Rc1 (42×13 mm). Z kolei Rysunek 24 prezentuje krzywą typu C, wyznaczoną dla ogniwa z warstwą dystansową między elektrodami o grubości 0,3 mm (*without CC* - bez CC), oświetlanego przez aperturę Rc1

(42×13 mm). Wszystkie charakterystyki zmierzono w standardowych warunkach testowych (STC).

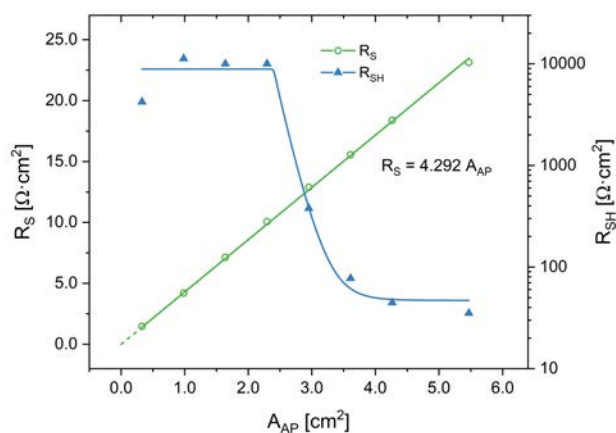
Przebieg krzywej zaprezentowany na Rysunku 22 to typowa charakterystyka o wysokiej wartości współczynnika wypełnienia i niskim oporze szeregowym R_s (zob. Tabela 7, przypadek A), odnotowywana dla różnych typów ogniw słonecznych, w tym najpopularniejszych ogniw krzemowych (Si) oraz klasycznych układów DSSC [91]. Taki kształt krzywej $J-V$ uznaje się za najbardziej pożądany, ponieważ prąd fotogenerowany J_{PH} nie jest ograniczany przez opory wewnętrzne ogniwa w szerokim zakresie potencjałów V . W przedziale tym fotoprąd $J = J_{PH} = J_{SC}$. Optymalizacja tego typu układów może polegać na zwiększeniu generowanego fotoprądu, na przykład poprzez zastosowanie barwnika o wyższej wydajności lub zwiększenie grubości warstwy TiO_2 .

Druga krzywa, uwidoczniiona na Rysunku 23, opisuje ogniwo o niemal liniowej charakterystyce $J-V$. Taki przebieg występuje, gdy opory przewodzenia ładunku ograniczają sprawność układu. W tym przypadku obliczony fotoprąd J_{PH} jest wyższy od wyznaczonej eksperymentalnie gęstości prądu zwarcia J_{SC} , a wartość J jest ograniczana przez opory przewodzenia w całym zakresie potencjałów V . Poprzez redukcję oporu szeregowego R_s ogniwa, parametry jego pracy mogą zostać poprawione aż do osiągnięcia wartości $J_{SC} = J_{PH} = 0,04739 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Świadczy to o tym, że ogniwo funkcjonuje poniżej swoich teoretycznych możliwości, co wskazuje na konieczność jego optymalizacji, na przykład poprzez zmniejszenie rozmiaru i zwiększenie gęstości upakowania nanocząstek TiO_2 [98].

Trzeci omawiany typ krzywej charakteryzuje się bardzo nietypowym przebiegiem, niespotykanym dotąd w dostępnej literaturze. W tym przypadku model 1D2R nie opisuje poprawnie charakterystyki $J-V$, co zilustrowano na Rysunku 24 (ciemnoczerwona linia przerywana) i co potwierdza wartość współczynnika determinacji (COD) $R^2 = 0$ (Tabela 7, krzywa C). Biorąc pod uwagę, że omawianą charakterystykę wyznaczono dla ogniwa różniącego się od poprzedniego znaczną przestrzenią międzyelektrodową 0,3 mm, pozwala to wnioskować, że za obniżenie przebiegu krzywej przy napięciach poniżej 0,2 V odpowiada opór transportu masy jonów w elektrolicie. Zależne od prądu opory transportu masy dominują przy niskich potencjałach, podczas gdy przy wyższych napięciach przeważają opory przewodzenia ładunku, co skutkuje liniowym przebiegiem charakterystyki $J-V$ dla $V > 0,2 \text{ V}$, analogicznie jak w poprzedniej sytuacji. Możliwe ścieżki optymalizacji obejmują w tym przypadku redukcję dystansu między elektrodami lub obniżenie lepkości elektrolitu. Wprowadzenie do ogniwa warstwy tkaniny węglowej pozwala na zminimalizowanie drogi transportu jonów, co w konsekwencji redukuje opory transportu masy poniżej wartości granicznej.

Zestawienie parametrów wyznaczonych z modelu 1D2R dla krzywych A i B (Tabela 7), uzyskanych dla tego samego ogniwa przy różnych oświetlanych powierzchniach, pozwala zauważyć, że wraz ze wzrostem oświetlanego obszaru wzrasta opór R_s , natomiast maleje opór R_{SH} . Zależność oporów szeregowego i równoległego od pola powierzchni apertury, przez którą oświetlano ogniwo, przedstawiono na Rysunku 25. Zależność dla R_s ma charakter ściśle liniowy i dąży do zera wraz ze zmniejszaniem się oświetlanej powierzchni ogniwa do zera, podczas gdy krzywa opisująca R_{SH} przyjmuje kształt sigmoidalny. Ilość ładunku generowanego na fotoanodzie jest wprost proporcjonalna do pola oświetlanej powierzchni A_{AP} , natomiast opory przewodzenia

ładunku są odwrotnie proporcjonalne do powierzchni, przez którą przepływa prąd, czyli powierzchni elektrody. Wykorzystanie apertur o malejącym polu prześwietu zwiększa stosunek powierzchni elektrody do powierzchni oświetlanej, co prowadzi do proporcjonalnego obniżenia gęstości prądu na elektrodzie oraz oporu szeregowego. W konsekwencji prowadzi to do wzrostu oporu równoległego, co wynika z ograniczenia zależnej od gęstości prądu rekombinacji elektronów. Wartość fotoprądu J stanowi w każdym przypadku wypadkową stanu równowagi pomiędzy przewodzeniem ładunku a jego rekombinacją.



Rysunek 25. Zależność oporów szeregowego (R_S) i równoległego (R_{SH}) od oświetlanej powierzchni ogniwa; apertury $R_{C1} - R_{C8}$.

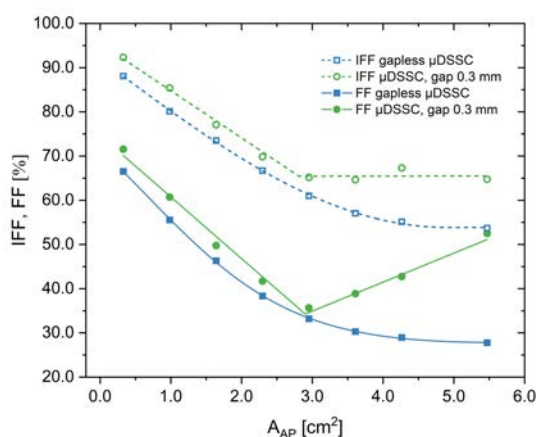
W Tabeli 7 zestawiono dopasowane parametry modelu 1D2R dla trzech eksperymentalnych krzywych J - V , przedstawionych na Rysunkach 22 – 24. Rozwiązanie analityczne modelu 1D2R uzyskano z wykorzystaniem funkcji W Lamberta, zgodnie z metodyką zaproponowaną przez M. Rawę i in. [45].

Tabela 7. Dopasowane parametry modelu 1D2R dla trzech eksperymentalnych charakterystyk J - V przedstawionych na Rysunkach 22 – 24.

Parametr modelu	Krzywa A	Krzywa B	Krzywa C
a (-)	2,30	3,00	1,25
J_0 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$1,835 \times 10^{-7}$	$4,854 \times 10^{-7}$	$4,151 \times 10^{-13}$
R_S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,467	23,140	28,016
R_{SH} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	4221,019	35,204	$2,254 \times 10^{17}$
J_{PH} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0,03967	0,04739	0,01248
T (K)	298	298	298
COD R^2	0,9999	1,000	0,9639

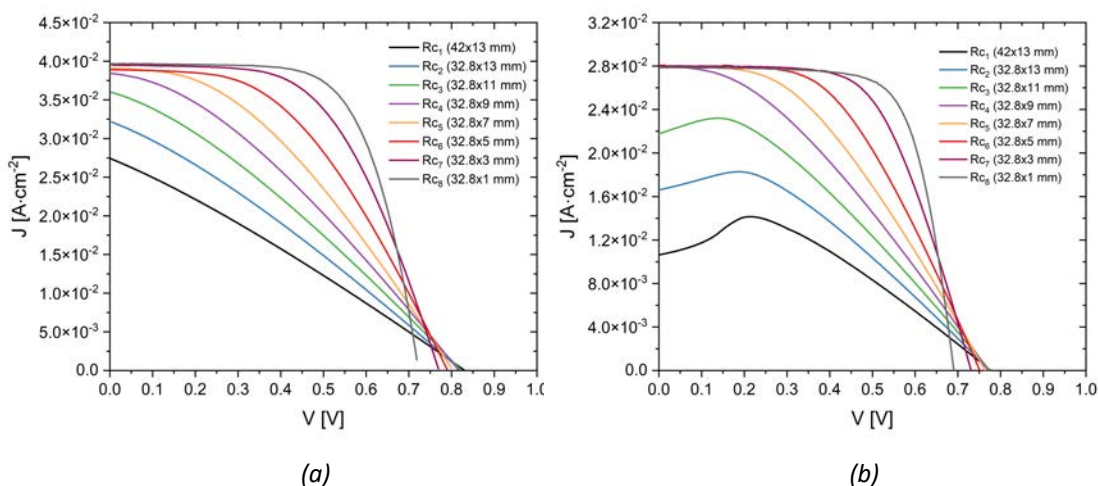
6.1.2. Analiza współczynnika wypełnienia FF oraz IFF

Współczynnik wypełnienia (FF) stanowi miarę jakości, sprawności oraz parametrów pracy ogniwa słonecznego. Wyraża on stosunek maksymalnej mocy generowanej w punkcie pracy ogniwa do teoretycznej mocy maksymalnej, którą można by uzyskać, gdyby układ pracował w punktach napięcia obwodu otwartego i prądu zwarcia (zakreskowane pola $P_{MAX} \cdot P_{MP}^{-1}$ na Rysunkach 22 – 24). Definicja przedstawiona w równaniu 25 to powszechnie akceptowane określenie współczynnika FF. Powyższa definicja sprawdza się dobrze w przypadku krzywych J - V , jednak okazuje się niewystarczająca dla krzywych o kształcie przypominającym typ C. Wartości współczynnika FF, obliczone dla konfiguracji bez warstwy dystansowej (*gapless*) oraz standardowych konfiguracji ogniw μ DSSCs oświetlanych przez różne apertury w warunkach STC, zestawiono na Rysunku 26.



Rysunek 26. Porównanie współczynników FF oraz IFF uzyskanych dla różnych oświetlanych powierzchni, dla ogniwa *gapless* μ DSSC oraz w standardowej konfiguracji z przestrzenią międzyelektrodową; apertury R_{C1} - R_{C8} ; warunki STC.

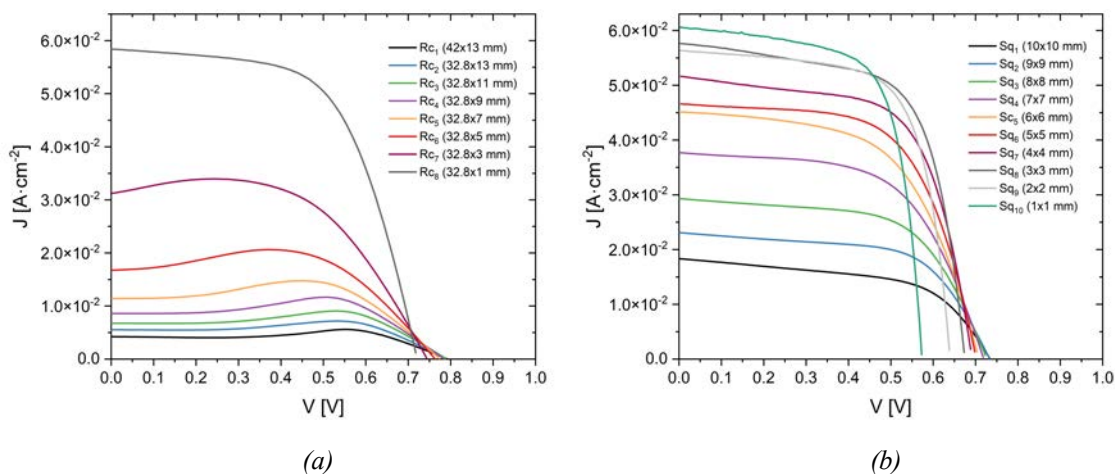
Niebieskie linie reprezentują wyniki FF dla układu bez warstwy dystansowej, natomiast zielone linie odnoszą się do konfiguracji standardowej z przestrzenią międzyelektrodową 0,3mm. W przypadku układu *gapless* wartość FF maleje monotonicznie wraz ze wzrostem oświetlanej powierzchni. Dla ogniw w konfiguracji standardowej zależność ta wykazuje duże podobieństwo wyłącznie dla niewielkich powierzchni oświetlanych $A_{AP} < 3,0$ cm² (R_{C4} – R_{C8}). Dla trzech ostatnich punktów pomiarowych wartość FF nieoczekiwanie wzrasta. Punkty te odpowiadają krzywym typu C, widocznym na Rysunku 27b (R_{C1} – R_{C3}). W takich przypadkach moc P_{MAX} , obliczana jako iloczyn J_{SC} oraz V_{OC} , nie uwzględnia maksymalnej zmierzonej wartości prądu J_{MAX} (zob. Rysunek 24). Zjawisko to prowadzi do niedoszacowania P_{MAX} , a w konsekwencji do zawyżenia wartości współczynnika FF. Wielkość omawianego błędu zależy od wartości oporu transportu masy, który wywołuje załamanie krzywej J - V w początkowej fazie jej przebiegu. Na Rysunku 27 zestawiono krzywe J - V dla ogniw μ DSSC w konfiguracji bez warstwy dystansowej (a) oraz standardowej (b).



Rysunek 27. Krzywe J - V ogniwa μ DSSC oświetlanego przez apertury Rc_1 - Rc_8 w warunkach STC: a) konfiguracja bez warstwy dystansowej gapless, b) konfiguracja standardowa z przestrzenią międzyelektrodową 0,3 mm.

W przypadku ogniwa w konfiguracji *gapless*, wartość gęstości prądu zwarcia J_{SC} pozostaje stała w zakresie oświetlanej powierzchni od 0,33 do 2,95 cm² (krzywe typu A). Dla większych oświetlanych powierzchni ogniwa (3,61 – 5,47 cm²), parametr J_{SC} maleje, ponieważ gęstość prądu zwarcia nie jest już równa fotoprądowi J_{PH} (krzywe typu B, w których wartość J_{SC} jest ograniczana przez opory przewodzenia ładunku). W odniesieniu do konfiguracji z przestrzenią międzyelektrodową (Rysunek 27b), przy dużych powierzchniach oświetlanych wartość J_{SC} również ulega obniżeniu, jednak w tym przypadku prąd ograniczany jest przez opory transportu masy. W każdym z analizowanych przypadków parametr J_{SC} przyjmuje wyższe wartości dla ogniwa bez warstwy dystansowej niż dla układu z szeroką przestrzenią międzyelektrodową.

Na Rysunku 28 zestawiono krzywe J - V ogniwa μ DSSC z przestrzenią międzyelektrodową 0,6 mm wyznaczone z wykorzystaniem (a) apertur prostokątnych Rc_1 – Rc_8 (od 5,47 do 0,33 cm²) oraz (b) apertur kwadratowych Sq_1 – Sq_{10} (od 1 do 0,01 cm²).



Rysunek 28. Krzywe J - V ogniwa μ DSSC z przestrzenią międzyelektrodową 0,6 mm zmierzone w warunkach STC: a) apertury Rc_1 – Rc_8 , b) apertury Sq_1 – Sq_{10} .

W przypadku niewielkich powierzchni apertur, poniżej 0,5 cm² (Sq₄ – Sq₁₀ oraz Rc₈), gęstość prądu zwarcia J_{SC} przyjmuje wartości wyższe nawet w porównaniu do konfiguracji ogniwa bez warstwy dystansowej, jednak ulega gwałtownemu obniżeniu wraz ze wzrostem pola powierzchni oświetlanej. Analiza porównawcza krzywych przedstawionych na Rysunkach 27a, 27b oraz 28a wykazuje ich narastającą rozbieżność, co świadczy o znaczącym oddziaływaniu oporów transportu masy na parametr J_{SC} . Dla małych powierzchni apertur odnotowano również systematyczny, niewielki spadek napięcia obwodu otwartego V_{OC} , postępujący wraz ze zmniejszaniem się oświetlanego obszaru. Dążąc do dostosowania definicji współczynnika FF do wszystkich typów krzywych J - V , uzyskanych dla badanych ogniw μ DSSC, wprowadzono pojęcie całkowitego współczynnika wypełnienia (IFF), wyrażone poniższym równaniem:

$$IFF = \frac{1}{J_{MAX} \cdot V_{OC}} \cdot \int_0^{V_{OC}} J(V) dV = \frac{P_{MP,INT}}{P_{MAX,INT}} \quad (37)$$

gdzie: J_{MAX} (A·cm⁻²) oznacza najwyższą wartość gęstości prądu wyznaczoną eksperymentalnie. W przypadku krzywych typu A oraz B zachodzi równość $P_{MAX,INT} = P_{MAX}$ (zob. Rysunki 22 i 23) natomiast dla idealnie prostokątnego kształtu charakterystyki J - V $P_{MP,INT} = P_{MP}$, co w konsekwencji daje $IFF = FF$. We wszystkich pozostałych przypadkach współczynnik IFF stanowi miarę stopnia dopasowania eksperymentalnej krzywej J - V do jej teoretycznie optymalnego, prostokątnego kształtu, stanowiąc uniwersalną i precyzyjną miarę dla każdego typu charakterystyki. Rysunek 26 przedstawia porównanie zależności współczynników FF i IFF od oświetlanej powierzchni ogniwa. Wartości IFF przewyższają wartości FF , jednak oba parametry zależą od pola A_{AP} w analogiczny sposób, z wyłączeniem krzywych J - V typu C. Dla tego konkretnego typu charakterystyk współczynnik IFF przyjmuje wartości bardziej realistyczne (nie wykazuje sztucznego wzrostu) w porównaniu do klasycznego FF . Wartości współczynnika FF , uzyskane dla ogniwa w konfiguracji *gapless*, mieszczą się w przedziale 28-68%, podczas gdy wartości IFF przyjmują zakres od 58-88%. Dla celów porównawczych warto zaznaczyć, że w układach DSSC opartych na barwnikach w postaci kompleksów koordynacyjnych metali (w tym N719), wartości FF opisywane w literaturze naukowej kształtują się na poziomie od 36% do 78,8%, przy średniej wynoszącej 70% [58]. Sprawność ogniwa determinowana jest przez trzy parametry: J_{SC} , V_{OC} , oraz FF , ponieważ całkowita sprawność konwersji (PCE) stanowi iloczyn tych wielkości. Analiza parametrów pracy układu wymaga zatem, aby wartości FF zawsze rozpatrywać w ścisłym powiązaniu z wielkościami J_{SC} i V_{OC} . Ważną kwestią pozostaje również fakt, że parametru FF w równaniu 24 nie można zastąpić współczynnikiem IFF , ponieważ wielkość $P_{MP,INT}$ nie określa rzeczywistej mocy użytecznej urządzenia w jego optymalnym punkcie pracy.

6.1.3. Analiza sprawności fotokonwersji (PCE) ogniwa μ DSSC

Sprawność konwersji (PCE) ogniwa zależy od wielu czynników, w tym od jakości warstw fotouczulanych, widma absorpcji światła, efektywności separacji ładunków, właściwości transportu elektronów, składu elektrolitu, architektury ogniwa oraz temperaturowych warunków pracy. Wysokowydajne układy DSSC wymagają

zastosowania materiałów światłoczułych o szerokim widmie absorpcji, co umożliwia generowanie znacznej mocy nawet przy sztucznym oświetleniu lub świetle dziennym o niskim natężeniu. Zespół badawczy Y. Rena i in. [99] skonstruował ogniwa DSSC z warstwą TiO_2 współuczuloną za pomocą barwników organicznych SL9 i SL10, poddanych wstępnej adsorpcji kwasem hydroksamowym. Wynikiem tego było osiągnięcie wysokiej sprawności w warunkach oświetlenia LED, charakterystycznego dla środowiska wewnętrznego. Analiza parametrów pracy tych układów została przeprowadzona przy wykorzystaniu symulowanego oświetlenia otoczenia, generowanego przez standardowe lampy LED o temperaturach barwowych 3000 K, 4000 K oraz 6500 K. Dla zmiennych natężeń oświetlenia w przedziale od 201 do 997 lux ($0,16 - 0,79 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) badane układy DSSC osiągnęły imponujące wartości PCE na poziomie około 30%, podczas gdy w warunkach STC ich sprawność wyniosła 15,2%. Barwniki na bazie rutenu, w szczególności N719, stanowią najczęstszy wybór w roli sensybilizatora, pozwalając na osiągnięcie maksymalnej sprawności 11,2% [100]. Z kolei średnia wartość PCE dla laboratoryjnych ogniw DSSC, opisywanych w literaturze naukowej i opartych na barwnikach w postaci kompleksów koordynacyjnych metali (w tym N719), kształtuje się na poziomie 7,64% [58].

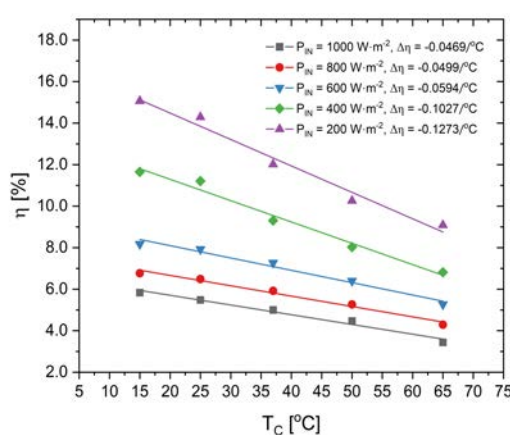
Zmienność natężenia światła słonecznego oraz temperatury barwowej znacząco wpływa na sprawność ogniw DSSC. W klimacie kontynentalnym natężenie oświetlenia w godzinach południowych charakteryzuje się dynamiką zmian od $40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ w okresie zimowym do $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ latem. Temperatura barwowa światła słonecznego zmienia się w ciągu dnia, przyjmując w słoneczne dni wartości od około 2000 K o wschodzie słońca, poprzez 4800–6600 K w południe, aż po ponowny spadek do około 2000 K o zachodzie [101]. Zakres ten obejmuje również wczesny poranek (w przybliżeniu 4300 K), godzinę po wschodzie słońca (około 3500 K), późne popołudnie (około 4300 K), całkowite zachmurzenie nieba (około 6000 K) oraz letnie światło rozproszone (od 9500 K do 30 000 K) [102]. Opisane fluktuacje temperatury barwowej determinują rozkład widmowy mocy światła dziennego, co bezpośrednio oddziałuje na parametry pracy ogniw DSSC [102], [103]. Mimo obszernych badań nad wpływem zewnętrznych i wewnętrznych warunków otoczenia na ogniwa DSSC zintegrowane z oknami, problematyka oddziaływania temperatury barwowej na ich sprawność pozostaje w dużej mierze niezbadana.

Zmienność temperatury ogniwa zaburza separację ładunków, transport elektronów w matrycy półprzewodnikowej (równanie 3) oraz transport jonów w elektrolicie (równania 9 i 10). Zespół badawczy B. Tripathi i in. [104] wykazał, że sprawność ogniw DSSC uczulanych barwnikiem N719 ulega obniżeniu z 7,25% w temperaturze -4°C do 5,67% w 60°C . Niższe temperatury ułatwiają dyfuzję elektronów w matrycy półprzewodnikowej, podczas gdy wyższe temperatury redukują opór transportu jonów w elektrolicie. Podwyższone temperatury prowadzą jednak do wzrostu szybkości rekombinacji ładunków (równanie 5), co skutkuje obniżeniem napięcia obwodu otwartego. Badania przeprowadzone przez S. Ragę i F. Fabregata-Santiago [105] wskazują, że sprawność układów DSSC pozostaje relatywnie stabilna, osiągając maksimum w przedziale $30\text{--}40^\circ\text{C}$, po czym ulega nieznacznemu spadkowi powyżej tej wartości. Sprawność konwersji (PCE) maleje wraz ze wzrostem temperatury w przypadku większości technologii fotowoltaicznych, zazwyczaj ze współczynnikiem temperaturowym rzędu

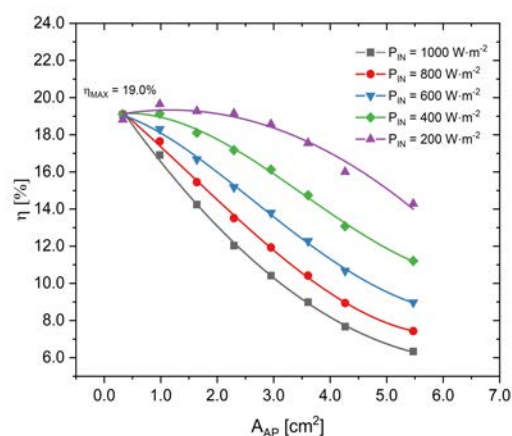
$\kappa = -0,45 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ dla ogniw z krzemu mono- i polikrystalicznego, $\kappa = -0,20 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ dla ogniw z krzemu amorficznego, $\kappa = -0,25 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ dla ogniw z tellurku kadmu, oraz $\kappa = -0,48 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ dla ogniw z selenku miedziowo-indowo-galowego (CIGS) [106].

Wysokie wartości temperatury w sposób znaczący ograniczają żywotność układów DSSC. Długotrwałe oddziaływanie tego czynnika przyspiesza degradację kluczowych komponentów ogniwa, w tym barwnika, elektrolitu oraz materiałów uszczelniających. Zjawisko to skutkuje skróceniem okresu eksploatacji oraz ogólnym pogorszeniem parametrów pracy układu. Wzrost obciążenia termicznego wywołuje procesy desorpcji barwnika z powierzchni półprzewodnika, intensyfikuje parowanie lub wyciek ciekłego elektrolitu, a ponadto powoduje utratę właściwości materiałów uszczelniających. Elementy te odgrywają natomiast kluczową rolę w utrzymaniu integralności strukturalnej ogniwa w długim okresie funkcjonowania [34].

Na Rysunku 29 zestawiono sprawności ogniw μDSSCs dla natężeń światła padającego P_{IN} w zakresie od 200 do $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ przy temperaturach ogniwa wynoszących od 15 do $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) oraz dla zmiennego pola powierzchni oświetlanej (b). Sprawność ogniwa maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury we wszystkich analizowanych przypadkach, przyjmując wartości od $\Delta\eta_1 = -0,0469 \text{ \%}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ przy $P_{IN} = 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ do $\Delta\eta_5 = -0,1273 \text{ \%}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ przy $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Wielkość ta jest prawie dwukrotnie wyższa od wartości opisywanej w literaturze dla standardowego ogniwa DSSC przy oświetleniu wynoszącym $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ wyznaczonej jako $\Delta\eta = -0,0247 \text{ \%}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ [104]. Przedstawione wartości $\Delta\eta$ odpowiadają współczynnikom temperaturowym odpowiednio $\kappa_1 = -0,73 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ oraz $\kappa_5 = -0,88 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$. Sprawność układów μDSSC w rzeczywistych warunkach eksploatacji ulega w konsekwencji obniżeniu z 5,5% (STC) do 4,1% przy temperaturze $T_c = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, co stanowi spadek parametru PCE o 25,5% w stosunku do wartości początkowej. Spadek ten staje się jeszcze wyraźniejszy w warunkach słabszego nasłonecznienia, osiągając wartość 30,8% przy natężeniu oświetlenia $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.



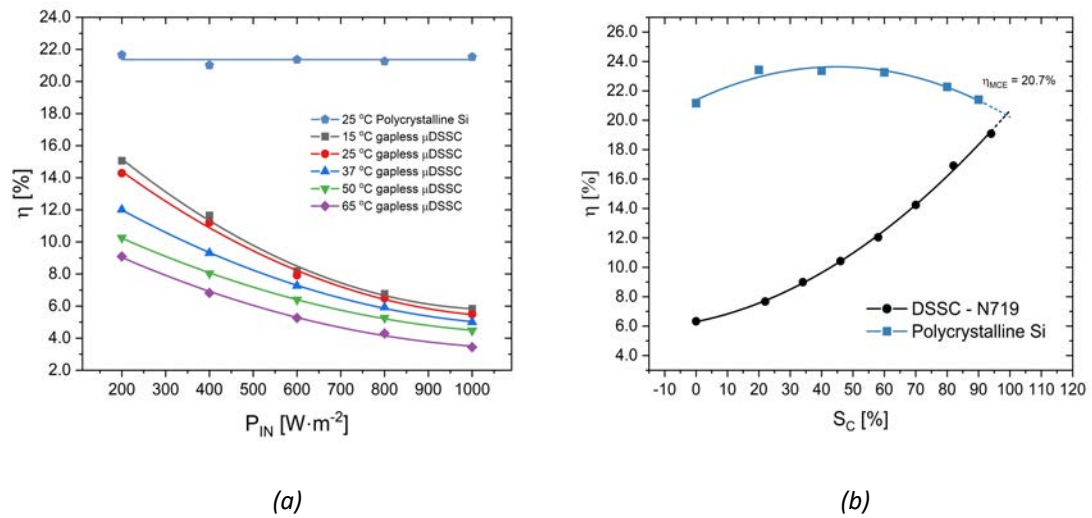
(a)



(b)

Rysunek 29. Zależność sprawności (PCE) ogniwa μDSSC w konfiguracji gapless od: a) temperatury ogniwa dla apertury R_{c1} , b) oświetlanego pola powierzchni ogniwa (R_{c1} - R_{c8}) w temperaturze $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Sprawność ogniwa, zgodnie z Rysunkami 29a i 30a, wzrasta wraz ze spadkiem natężenia promieniowania P_{IN} . Analogiczny wzrost sprawności zaobserwowano w przypadku zmniejszania oświetlanego pola powierzchni, co potwierdzają Rysunki 29b oraz 30b. Maksymalna uzyskana sprawność układu, niezależnie od natężenia padającego światła, wyniosła w przybliżeniu $\eta_{MAX} = 19,0\%$ dla najmniejszej apertury R_{c8} o polu powierzchni $0,328 \text{ cm}^2$ (Rys. 29b). Zarówno ograniczenie oświetlanego pola powierzchni ogniwa, jak i obniżenie natężenia padającego promieniowania prowadzą do proporcjonalnego spadku natężenia prądu generowanego w układzie. Na Rysunku 30 przedstawiono zestawienie sprawności ogniw μ DSSC w konfiguracji *gapless* oraz polikrystalicznych ogniw krzemowych w zależności od natężenia padającego światła (a) oraz stopnia zacielenia ogniwa (b).



Rysunek 30. Porównanie sprawności ogniwa μ DSSC w konfiguracji *gapless* oraz polikrystalicznego ogniwa krzemowego w zależności od: a) natężenia padającego światła w temperaturze 25 °C, b) stopnia zacielenia ogniwa w temperaturze 25 °C przy oświetleniu $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Parametr stopnia zacielenia ogniwa S_C stanowi stosunek zacielenego pola powierzchni aktywnej A_C - A_{AP} do całkowitego pola powierzchni aktywnej A_C co wyrażono poniższym wzorem:

$$S_C = \left(1 - \frac{A_{AP}}{A_C}\right) \cdot 100\% \quad (38)$$

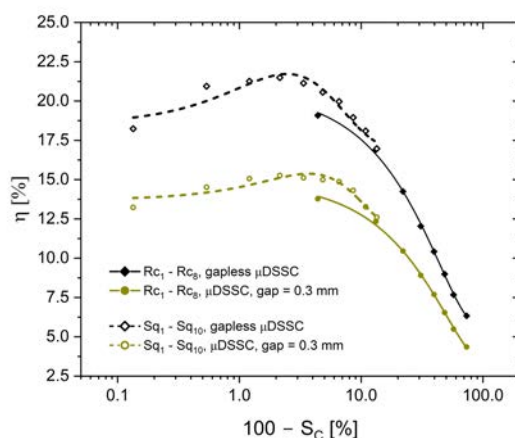
Proporcjonalność oporu szeregowego względem oświetlanego pola powierzchni ogniwa pozwala na wyznaczenie maksymalnej sprawności układu (MCE), opisanej równaniem 39. Wyznaczenie tej wielkości realizuje się poprzez ekstrapolację krzywej sprawności ogniwa dla $A_{AP} = 0$ lub $S_C = 100\%$ (Rys. 30b).

$$\eta_{MCE} = \eta|_{\lim A_{AP} \rightarrow 0} \quad (39)$$

Parametr η_{MCE} pozostaje niezależny od oświetlanego pola powierzchni oraz natężenia promieniowania. Właściwość ta stanowi istotne ułatwienie podczas porównywania różnych konstrukcji ogniw, opisywanych w licznych publikacjach naukowych. Istotnym ograniczeniem pozostaje jednak fakt, że omawiany wskaźnik pomija wpływ oporu szeregowego R_s przy wyznaczaniu sprawności układu η .

Polikrystaliczne ogniwo krzemowe, w przeciwieństwie do układu $\mu DSSC$, nie wykazuje zależności sprawności od natężenia światła (Rysunek 30a), a jego sprawność zależy tylko w niewielkim stopniu od stopnia zaślonecia. Układy te można w tym kontekście traktować jako punkt odniesienia charakteryzujący się niskim oporem R_s , który nie ogranicza parametrów pracy urządzenia. Oba analizowane typy ogniw wykazują identyczną wartość maksymalnej sprawności teoretycznej w granicy 100% zaślonecia, wynoszącą $\eta_{MCE} = 20,7\%$. Wielkość ta znacznie odbiega od teoretycznego limitu sprawności obliczonego przez Shockleya i Queissera, wynoszącego 32,23% dla krzemowego ogniwa słonecznego opartego na pojedynczym złączu p-n (298 K, pasmo wzbronione półprzewodnika 1,1 eV, promieniowanie słoneczne 1000 W/m²). W przypadku barwnika N719, charakteryzującego się pasmem wzbronionym o szerokości 2,1 eV [107], teoretyczny limit sprawności Shockleya-Queissera wynosi jednak 20,5% [108]. Rezultat ten wykazuje zatem wysoką zbieżność z wyznaczonym parametrem η_{MCE} .

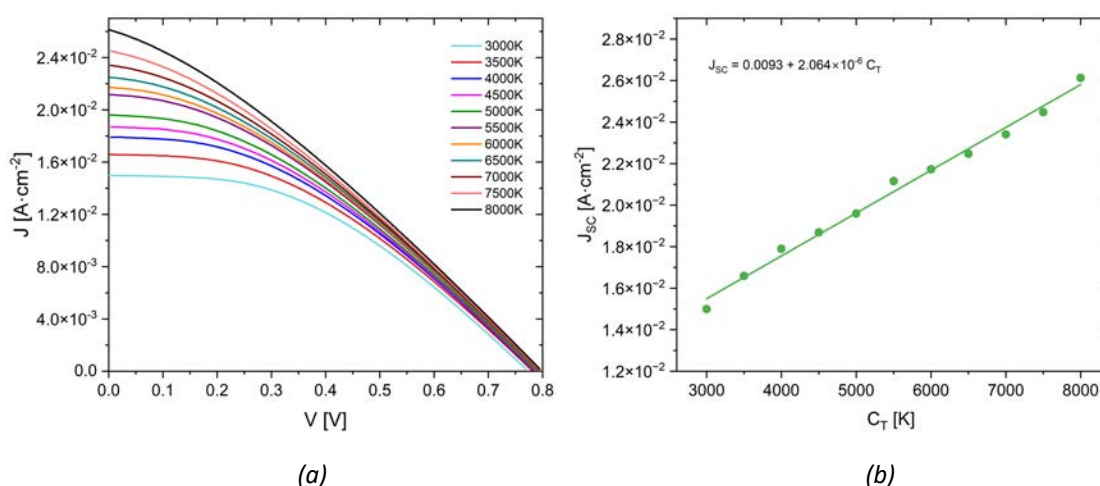
Zastosowanie apertur o geometrii prostokątnej utrudnia uzyskanie małego pola powierzchni otworu z zachowaniem wysokiej precyzji. Analiza zależności sprawności ogniwa od oświetlanego obszaru dla niewielkich pól A_{AP} wymagała zatem przygotowania apertur kwadratowych o powierzchni w przedziale od 1 cm² do 0,01 cm². Na Rysunku 31 zestawiono zależności sprawności (PCE) dla ogniwa w konfiguracji gapless oraz układu z przestrzenią międzyelektrodową 0,3 mm, wyznaczone przy użyciu apertur kwadratowych i prostokątnych.



Rysunek 31. Porównanie sprawności ogniw $\mu DSSC$ w konfiguracji gapless oraz standardowej z przestrzenią międzyelektrodową 0,3mm dla apertur Rc_1-Rc_8 i Sq_1-Sq_{10} , wyznaczonych w warunkach STC.

Sprawność ogniwa w konfiguracji *gapless* przewyższa średnio o 27,5% wartość tego parametru dla układu z przestrzenią międzyelektrodową 0,3 mm. Krzywa sprawności dla apertur kwadratowych w obu analizowanych przypadkach przyjmuje kształt paraboliczny, osiągając maksimum dla $S_C = 97,5\%$ na poziomie $\eta_{MAX} = 21,7\%$. Spadek tej wielkości dla najmniejszych apertur kwadratowych wynika z obniżenia wartości napięcia V_{OC} . Parametr PCE dla obu krzywych wykazuje zbieżność w przypadku pola powierzchni $A_{AP} = 1 \text{ cm}^2$, podczas gdy dla mniejszych obszarów A_{AP} sprawność wyznaczona przy użyciu apertur kwadratowych jest wyższa od wartości uzyskanych dla apertur prostokątnych. Zastosowanie małych apertur wiąże się z występowaniem błędów względnych, generowanych przez zjawiska odbicia i rozpraszania światła w szklanej warstwie elektrody. Zjawiska te mogą w konsekwencji prowadzić do przeszacowania wyznaczonej sprawności ogniwa.

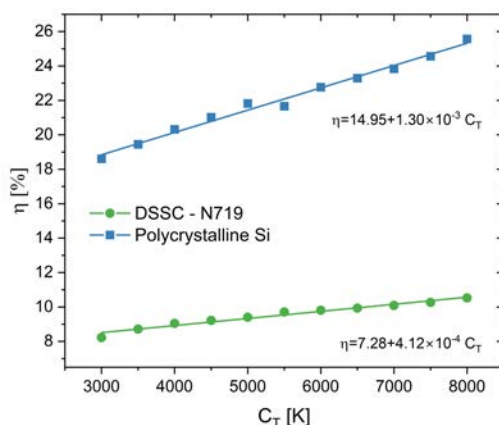
Na Rysunku 32 zestawiono krzywe $J-V$ ogniwa, wyznaczone dla różnych temperatur barwowych padającego światła przy natężeniu promieniowania $P_{IN} = 600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.



Rysunek 32. Porównanie parametrów pracy ogniwa μDSSC w konfiguracji *gapless* w zależności od temperatury barwowej padającego światła: a) krzywe $J-V$ oraz b) gęstość prądu zwarcia; pomiary przeprowadzone przy natężeniu promieniowania $P_{IN} = 600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ i temperaturze $T_C = 25^\circ\text{C}$.

Wzrost temperatury barwowej padającego światła skutkuje podwyższeniem gęstości prądu zwarcia J_{SC} ogniwa. Zwiększenie temperatury barwowej (C_T) determinuje wyższy udział promieniowania o krótkich długościach fali w widmie padającego światła (Rysunek 16b). Energia fotonu pozostaje odwrotnie proporcjonalna do długości fali świetlnej. Maksymalna absorpcja barwnika N719 występuje w przedziale długości fali od około 370 do 550 nm (Rys. 20a). Elektrony wzbudzone przy wyższych energiach charakteryzują się większym prawdopodobieństwem przejścia do pasma przewodnictwa półprzewodnika TiO_2 [109].

Rysunek 33 przedstawia zestawienie sprawności ogniów μ DSSC oraz polikrystalicznych ogniów krzemowych, wyznaczonych w funkcji temperatury barwowej padającego światła.



Rysunek 33. Zestawienie sprawności ogniwa μ DSSC oraz polikrystalicznego ogniwa krzemowego w zależności od temperatury barwowej padającego światła; $T_C = 25^\circ\text{C}$, $P_{IN} = 600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Polikrystaliczne ogniwo krzemowe wykazuje jeszcze bardziej wyraźną niż układ DSSC zależność sprawności konwersji (PCE) od temperatury barwowej padającego promieniowania. Współczynnik dla ogniwa krzemowego przyjmuje wartość $\Delta C_T = 1,30 \times 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$, w porównaniu do $\Delta C_T = 4,12 \times 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$ wyznaczonej dla układu μ DSSC. Wielkość ta wskazuje, że ogniwa barwnikowe charakteryzują się ponad trzykrotnie mniejszą podatnością na fluktuacje analizowanego parametru światła. Krzemowe ogniwa słoneczne, analogicznie do układów DSSC, posiadają specyficzny zakres długości fali, w którym proces absorpcji promieniowania zachodzi najintensywniej. Szczegółowe aspekty absorpcji oraz przejść elektronowych wykazują jednak pewne odchylenia, wynikające z różnic w strukturze materiałowej i mechanizmach absorpcji. Proces pochłaniania światła przez ogniwa krzemowe przebiega najintensywniej w znacznie szerszym zakresie widma, obejmującym długości fali 400 nm to 1100 nm. Energia fotonów w podanym przedziale umożliwia wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, co bezpośrednio skutkuje generacją par elektron-dziura.

6.2 Efektywność mikroprzepływowego wymiennika ciepła

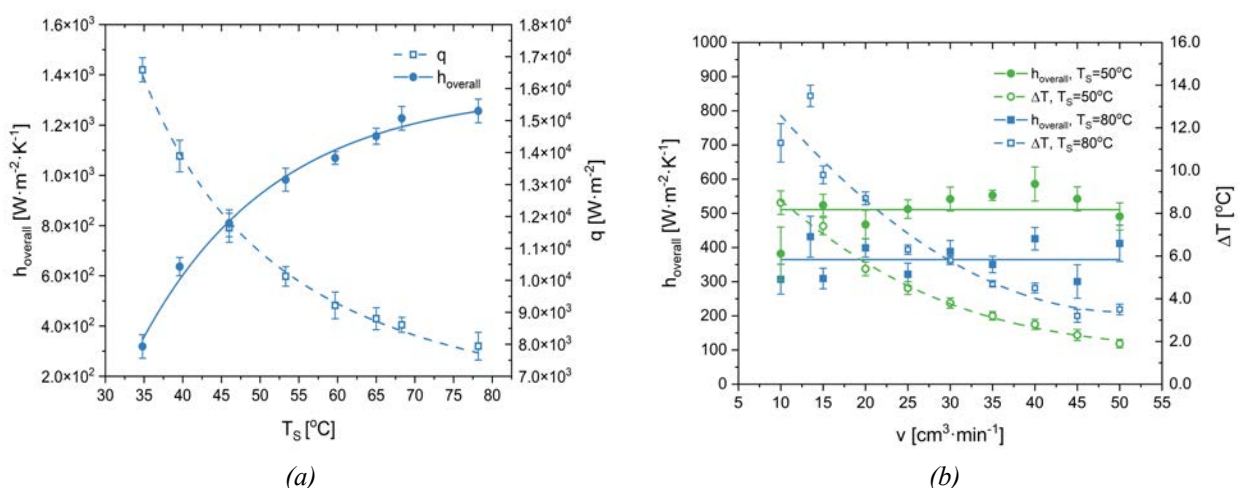
Całkowity współczynnik przenikania ciepła $h_{overall}$, stanowi wskaźnik parametrów wymiany ciepła układu MHE i został wyznaczony na podstawie poniższego równania:

$$h_{overall} = \frac{Q}{A \cdot \Delta T_{LM}} = \frac{Cp \cdot m \cdot (T_{out} - T_{in})}{A \cdot \Delta T_{LM}},$$

$$\text{gdzie } \Delta T_{LM} = \frac{(T_s - T_{in}) - (T_s - T_{out})}{\ln \frac{(T_s - T_{in})}{(T_s - T_{out})}} \quad (40)$$

gdzie: Q [W] to strumień ciepła przejmowany przez wodę; m [kg·s⁻¹] – masowe natężenie przepływu wody chłodzącej; $A = 6,13 \cdot 10^{-4}$ m² – pole powierzchni przewodzenia ciepła (powierzchni górnej ścianki mikrokanatu); ΔT_{LM} [°C] – średnia różnica temperatur między ścianką kanału a płynem chłodzącym; T_s [°C] – temperatura górnej powierzchni ogniwa; T_{in} [°C] oraz T_{out} [°C] – temperatury płynu chłodzącego odpowiednio na wlocie i wylocie z układu. Ciepło właściwe wody $Cp = 4,184 \cdot 10^3$ J·(kg·K)⁻¹ oraz jej gęstość $\rho = 997$ kg·m⁻³ przyjęto jako wartości stałe w analizowanym zakresie temperatur pomiarowych.

Rysunek 34 przedstawia wyznaczone eksperymentalnie zależności całkowitego współczynnika przenikania ciepła $h_{overall}$, gęstości strumienia ciepła q przekazywanego przez górną ściankę mikrokanatu oraz wzrostu temperatury wody chłodzącej (ΔT). Wymienione parametry zestawiono w funkcji temperatury powierzchni ogniwa przy objętościowym natężeniu przepływu wody na poziomie $v = 10$ cm³·min⁻¹ (Rys. 34a). Druga część analizy (Rysunek 34b) uwzględnia wpływ natężenia przepływu wody na rozpatrywane parametry dla dwóch wartości temperatury powierzchni ogniwa: $T_s = 50 \pm 3$ °C and 80 ± 4 °C zmierzonych przy temperaturze otoczenia równej 20 °C (Rys. 34b). Praktyczne zastosowanie kolektora słonecznego wiąże się najczęściej z występowaniem różnicy temperatur między otaczającym powietrzem a powierzchnią urządzenia w przedziale od 30 do 60 °C.



Rysunek 34. Zależność całkowitego współczynnika przenikania ciepła $h_{overall}$ oraz gęstości strumienia ciepła q lub wzrostu temperatury wody chłodzącej ΔT , wyznaczona eksperymentalnie, od: a) temperatury powierzchni ogniwa T_s przy $v = 10$ cm³·min⁻¹, b) natężenia przepływu chłodziwa v przy $T_s = 50$ °C oraz 80 °C.

Wartości gęstości strumieni ciepła, wyznaczone dla natężenia przepływu $v = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, mieściły się w przedziale od $q = 0,8 \times 10^4$ do $1,53 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Układ MHE umożliwił osiągnięcie różnicy temperatur wody w zakresie $\Delta T = 1,9 - 8,5^\circ\text{C}$ dla $T_s = 50^\circ\text{C}$ oraz $\Delta T = 3,2 - 13,5^\circ\text{C}$ dla $T_s = 80^\circ\text{C}$, w zależności od objętościowego natężenia przepływu chłodziwa. Całkowite współczynniki przenikania ciepła przyjmowały wartości w granicach od $0,32 \cdot 10^3$ do $1,42 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$, malejąc wraz ze wzrostem wielkości T_s . Rozpatrywane parametry nie zależały jednak od natężenia przepływu wody chłodzącej w badanym przedziale pomiarowym. Teoretyczna liczba Nusselta (Nu) dla w pełni rozwiniętego przepływu laminarnego w kanałach o przekroju prostokątnym stanowi wielkość stałą, zależną wyłącznie od geometrii profilu. Założenie o podgrzewaniu przepływającej wody chłodzącej wyłącznie od strony górnej powierzchni kanału oraz o stałym rozkładzie temperatury ścianki na jego długości (przypadek H1, L1) pozwala na wyznaczenie parametru Nu z wykorzystaniem aproksymacji wielomianowej piątego stopnia, zaproponowanej przez G. L. Moriniego [110]:

$$Nu = 5,385 - 6,4026 \cdot a + 8,2377 \cdot a^2 - 7,4582 \cdot a^3 + 3,5329 \cdot a^4 - 0,609 \cdot a^5 \quad (41)$$

gdzie: parametr a określa współczynnik kształtu kanału, przy założeniu $x/y < 1$. Założenie o stałej gęstości strumienia ciepła docierającego do górnej powierzchni kanału (przypadek H2, L1) umożliwia wyznaczenie parametru Nu za pomocą kolejnej aproksymacji wielomianowej, zaproponowanej przez M. Spigę oraz G. L. Moriniego [72]:

$$Nu = 4,9460 - 4,2699 \cdot a + 4,2859 \cdot a^2 - 4,3557 \cdot a^3 + 2,9119 \cdot a^4 - 0,8321 \cdot a^5 \quad (42)$$

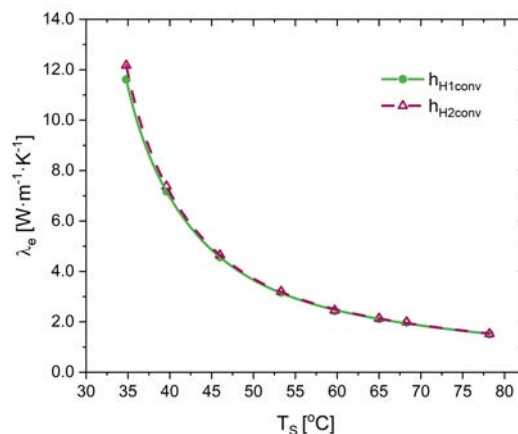
Podstawienie otrzymanej wartości $a = 0,135$ do równania 41 pozwala na wyznaczenie liczby Nusselta na poziomie $Nu_{H1} = 4,654$, podczas gdy wielkość ta obliczona na podstawie równania 42 wynosi $Nu_{H2} = 4,438$. Współczynniki wnikania ciepła, wyznaczone w konsekwencji dla problemów H1 oraz H2 dla wody w temperaturze 25°C , przyjmują wartości odpowiednio $h_{H1conv} = 2925 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$ oraz $h_{H2conv} = 2789 \text{ W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1}$. Powyższe obliczenia opierają się na założeniu stałego współczynnika przewodzenia ciepła wody $\lambda_w = 0,598 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ oraz średnicy zastępczej kanału $d_e = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Różnica pomiędzy obiema wyznaczonymi wartościami współczynnika wnikania ciepła pozostaje bardzo niewielka. Oba analizowane przypadki można zatem traktować jako stany graniczne, a wielkość h_{conv} w układzie MHE może ulegać zmianom w wyznaczonych powyżej granicach.

Całkowity opór przenikania ciepła $R_{overall}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) stanowi sumę oporów połączonych szeregowo, obejmujących opór wnikania R_{conv} , opór przewodzenia R_{cond} oraz opory kontaktowe na granicach warstw R_i , co zdefiniowano w poniższym równaniu:

$$\frac{1}{h_{overall}} = R_{overall} = R_{conv} + R_{cond} + R_I = \frac{1}{h_{conv}} + \sum_n \frac{s_n}{\lambda_n} + \sum_{n-1} R_{In} = \frac{1}{h_{conv}} + \frac{s_e}{\lambda_e} \quad (43)$$

gdzie: $s_e = 4,21 \cdot 10^{-3}$ m określa całkowitą grubość wszystkich warstw ogniwa, przez które następuje przewodzenie ciepła. Parametr λ_e [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] stanowi zastępczy współczynnik przewodzenia ciepła materiału złożonego z n warstw, z których każda charakteryzuje się współczynnikiem przewodzenia λ_n [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]. Struktura ta obejmuje dodatkowo $n-1$ granic warstw (interfejsów), generujących opory kontaktowe R_{In} [$\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$]. Analizowany przypadek obejmuje dwa szklane podłoża z powłokami FTO (elementy 1 i 7 na Rysunku 12), warstwę blokującą (2), pięć warstw TiO_2 (3), warstwę rozpraszającą (4) oraz tkaninę węglową (6) infiltrowaną elektrolitem.

Współczynnik λ_e , wyznaczony na podstawie równania 43 przy założeniu stałej wielkości $h_{conv} = h_{H1conv}$, przyjmuje wartości w granicach od 1,51 do 11,6 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Przyjęcie założenia $h_{conv} = h_{H2conv}$ determinuje przedział wartości od 1,52 do 12,2 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Zestawione wielkości w obu analizowanych przypadkach maleją do poziomu 1,5 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ wraz ze wzrostem temperatury T_s (Rysunek 35). Niskie temperatury powierzchni ogniwa $T_s < 40$ °C stanowią jedyny przypadek, w którym współczynniki wnikania ciepła wykazują nieznaczny wpływ na wielkość strumienia ciepła. Uzyskane rezultaty dowodzą, że etapem limitującym proces wymiany ciepła w układzie μDSSC jest przewodzenie ciepła przez kolejne warstwy ogniwa, co wykazuje pełną zgodność z modelem opisanym przypadkiem H2. Niskie wartości współczynnika przewodzenia ciepła stanowią z kolei cechą charakterystyczną wielowarstwowych, porowatych struktur bazujących na tlenkach metali [111].



Rysunek 35. Zależność zastępczego współczynnika przewodzenia ciepła λ_e od temperatury powierzchni ogniwa T_s .

Odniesienie wielkości q do całkowitego pola powierzchni ogniwa $A_{CELL} = 14,5 \text{ cm}^2$, determinuje gęstości strumieni ciepła w granicach od $q_{CELL} = 3,26 \times 10^3$ do $6,46 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Wyznaczone wartości przyjmują poziom od 3 do 6 razy wyższy od

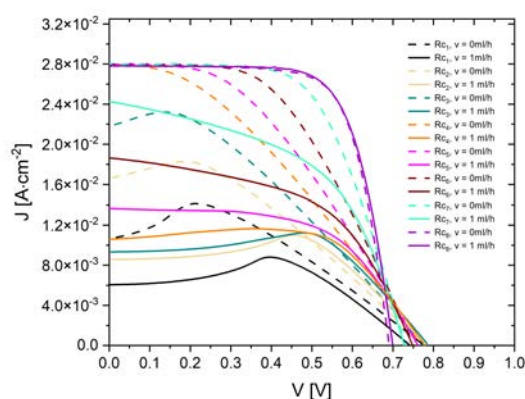
maksymalnego strumienia energii promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi ($1 \text{ Słońce} = 1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$). Powyższe zestawienie dowodzi, że sprawność cieplna mikroprzepływowego panelu słonecznego, pomimo niskich wielkości współczynnika λ_e nie jest limitowana oporem przewodzenia ciepła w strukturze ogniwa. Warunki klimatyczne Europy Środkowej pozwalają na wygenerowanie od 3 do 3,5 kW mocy cieplnej z 1 m^2 powierzchni kolektora w słoneczny dzień. Standardy projektowe zakładają, że 1 m^2 kolektora słonecznego pokrywa zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową dla jednej osoby, podczas gdy pole powierzchni krzemowych paneli fotowoltaicznych, niezbędne do zabezpieczenia potrzeb elektroenergetycznych czteroosobowej rodziny, szacuje się na około 30 m^2 .

Podsumowując, mikroprzepływowy wymiennik ciepła stabilizuje warunki termiczne układu, co bezpośrednio skutkuje wzrostem sprawności elektrycznej ogniwa, a jednocześnie umożliwia pozyskanie użytecznej ilości energii cieplnej na cele gospodarcze.

6.3 Analiza oporów transportu masy i ładunku, oraz ich wpływ na sprawność ogniwa

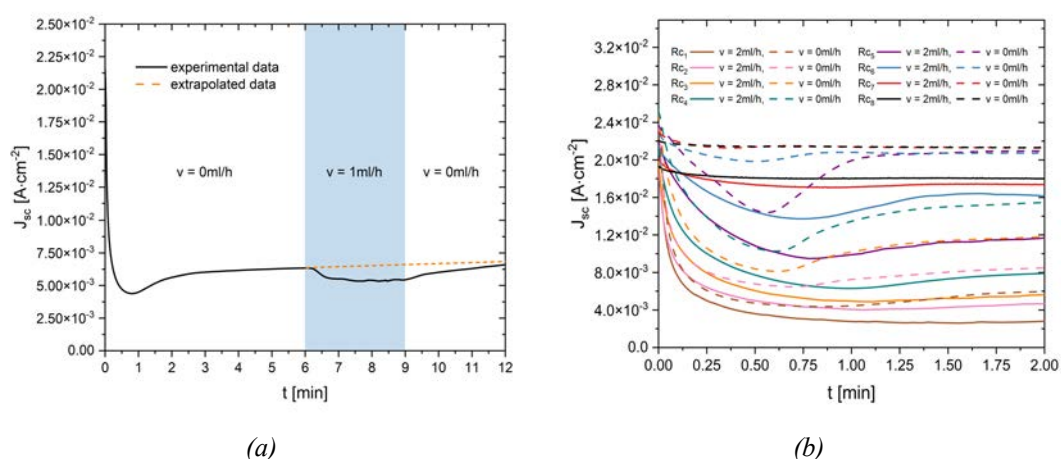
Eksperymentalne badania wpływu przepływu elektrolitu na parametry pracy ogniwa

Wpływ oporów transportu masy w elektrolicie na całkowitą sprawność ogniwa staje się zauważalny wyłącznie w sytuacji, gdy opory te dominują nad pozostałymi oporami transportu ładunku w układzie. Konfiguracja *gapless* ogniwa minimalizuje wpływ oporów elektrolitu, dlatego badania eksperymetalne przeprowadzono z wykorzystaniem ogniwa w konfiguracji standardowej, bez tkaniny węglowej CC, z przestrzenią międzyelektrodową na poziomie 0,3 mm. Rysunek 36 przedstawia zestawienie krzywych J - V , wyznaczonych dla warunków stacjonarnych oraz dynamicznych. Ogniwo z najmniejszą powierzchnią oświetloną R_{c8} nie wykazuje zauważalnego wpływu przepływu elektrolitu na kształt krzywej J - V , co potwierdzają identyczne wielkości napięcia V_{oc} oraz gęstości prądu J_{sc} . Strumień elektronów transportowanych przez jony w elektrolicie przyjmuje w tym przypadku niewielkie wartości (niski prąd), a pole powierzchni elektrod jest wystarczająco duże, aby opór transferu jonów między elektrodami nie odgrywał dominującej roli. Wzrost liczby przenoszonych elektronów determinuje negatywny wpływ dynamicznych warunków przepływu na parametry układu, co skutkuje obniżeniem gęstości prądu zwarcia J_{sc} oraz całkowitej sprawności ogniwa. Opisane zjawisko potwierdza wyraźny wzrost oporu transportu masy. Konwekcyjny ruch czynnika o charakterze laminarnym wzdłuż powierzchni elektrod w warunkach dynamicznych zaburza równowagę elektrochemiczną układu, a w konsekwencji destabilizuje proces migracji jonów poprzez fizyczne wydłużenie dystansu ich przemieszczania.



Rysunek 36. Krzywe J-V ogniwa μ DSSC z przestrzenią międzyelektrodową = 0,3 mm, wyznaczone w warunkach STC dla apertur R_{c1} - R_{c8} , przy natężeniu przepływu elektrolitu $v = 0 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ (linia przerywana) oraz $v = 1 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ (linia ciągła).

Powyższy wniosek znajduje potwierdzenie w przebiegu krzywej zaprezentowanej na Rysunku 37a. Wykres ten przedstawia zależność gęstości prądu zwarcia J_{SC} w funkcji czasu dla okresowo zmiennych warunków przepływu elektrolitu.

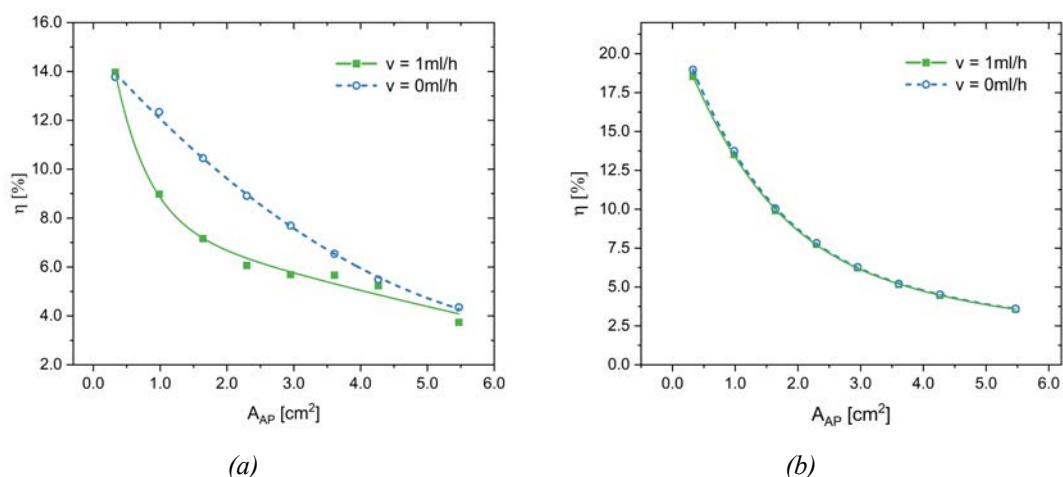


Rysunek 37. Zmiana gęstości prądu zwarcia w czasie: a) dla apertury R_{c1} , z uwzględnieniem zainicjowania ($v = 1 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$) oraz wstrzymania ($v = 0 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$) przepływu elektrolitu, b) dla apertur R_{c1} - R_{c8} przy natężeniu przepływu $v = 0 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ (linia przerywana) oraz $v = 2 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$ (linia ciągła).

Stabilizacja układu w warunkach stacjonarnych wymaga czasu około 6 minut. Trzyminutowe wymuszenie ruchu czynnika po upływie tego czasu skutkuje zaburzeniem równowagi elektrochemicznej układu, co bezpośrednio determinuje spadek wartości parametru J_{SC} . Wstrzymanie ruchu czynnika pozwala z kolei na powrót gęstości prądu zwarcia do pierwotnie ustabilizowanego poziomu. Analiza zestawionych na Rysunku 37b krzywych dla przypadku bez przepływowego oraz układu z wymuszonym ruchem czynnika dowodzi, że ruch elektrolitu każdorazowo skraca czas niezbędny do ustanowienia stanu ustalonego. Wyznaczona wielkość

parametru J_{SC} w warunkach dynamicznych przyjmuje jednak zawsze wartości niższe od poziomu uzyskanego dla reżimu stacjonarnego.

Rysunek 38 przedstawia zestawienie sprawności ogniwa μ DSSC z przestrzenią międzyelektrodową 0,3 mm (a) oraz w konfiguracji *gapless* (b) dla reżimu stacjonarnego oraz przy natężeniu przepływu elektrolitu na poziomie $v = 1 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$.



Rysunek 38. Zestawienie sprawności ogniwa μ DSSC pracującego w reżimie stacjonarnym ($v = 0$) oraz w warunkach dynamicznych (natężenie przepływu elektrolitu $v = 1 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$): (a) układ z przestrzenią międzyelektrodową 0,3 mm; (b) układ w konfiguracji *gapless*; apertury $R_{c1} - R_{c8}$, warunki STC.

Przebieg charakterystyk na Rysunku 38a potwierdza bezwzględny spadek sprawności ogniwa wywołany przepływem elektrolitu we wszystkich analizowanych konfiguracjach pomiarowych, przy czym wyznaczone krzywe wykazują zbieżność zarówno dla skrajnie dużych, jak i małych oświetlonych powierzchni układu. Opisany spadek sprawności zanika całkowicie w przypadku ogniwa μ DSSC (Rysunek 38b), co stanowi bezpośredni rezultat minimalizacji oporów transportu masy w warstwie elektrolitu.

7. Dyskusja wyników i wnioski

7.1 Kluczowe ustalenia dotyczące transportu w mikrofluidalnych DSSC

Mikroprzepływowe fotoelektrochemiczne ogniwa słoneczne wykazują potencjał do odegrania jednej z kluczowych roli w transformacji energetycznej gospodarki, pod warunkiem pomyślnego skalowania urządzeń laboratoryjnych przy jednoczesnym zachowaniu ich sprawności oraz dostosowaniu procesów wytwórczych do wymogów produkcji masowej. Niniejsza praca badawcza stanowi krok w kierunku komercjalizacji omawianej technologii. Zrealizowane eksperymenty przenoszą kierunek prac badawczych z badań podstawowych w dziedzinie fizyki i inżynierii materiałowej na badania stosowane w obszarze inżynierii chemicznej, konstrukcji układów oraz ich optymalizacji. Zrealizowany projekt oraz proces technologiczny objęły wytworzenie fotoelektrochemicznego ogniwa słonecznego w konfiguracji *gapless* o powierzchni fotoaktywnej przekraczającej 7 cm². Konfiguracja *gapless* ogniwa μ DSSC minimalizuje fizyczną separację między elektrodami. Eliminacja przestrzeni międzyelektrodowej redukuje opory transportu masy w warstwie elektrolitu. Parametr ten stanowi składową oporu szeregowego, definiowanego jako krytyczny czynnik limitujący całkowitą sprawność ogniwa μ DSSC. Obniżenie wartości oporu szeregowego determinuje wzrost efektywności transportu ładunku, co bezpośrednio maksymalizuje sprawność konwersji energii w układzie. Obecność tkaniny węglowej w przestrzeni międzyelektrodowej generuje z kolei wzrost hydraulicznych oporów przepływu w strukturze układu. Zastosowana konfiguracja mikrokanałowa zapobiega powstawaniu zamkniętych stref na powierzchni powłoki FTO. Struktura ta eliminuje w konsekwencji obszary o ograniczonej przewodności elektrycznej. Synergia konfiguracji *gapless* oraz architektury mikroprzepływowej stanowi skuteczne rozwiązanie problemów limitujących skalowalność ogniw typu DSSC. Równomierny przepływ czynnika kompensuje ubytki elektrolitu oraz zapobiega powstawaniu martwych stref pozbawionych medium jonoprzewodzącego. Równomierna dystrybucja czynnika w przestrzeni międzyelektrodowej determinuje również efektywność procesu regeneracji zdegradowanego sensybilizatora. Zjawisko to odgrywa fundamentalną rolę w kontekście optymalizacji żywotności eksploatacyjnej ogniwa. W toku badań udało się ustalić przede wszystkim, że:

- ✓ Konstrukcja ogniwa μ DSSC w konfiguracji *gapless* umożliwia uzyskanie sprawności konwersji energii PCE na poziomie minimum 6% w warunkach STC oraz współczynnika wypełnienia FF sięgającego 68%. Zestawione parametry wykazują dużą zbieżność z wynikami literaturowymi dla konwencjonalnych, małoskalowych ogniw DSSC o powierzchni fotoaktywnej poniżej 1 mm² i przestrzeni międzyelektrodowej na poziomie 0,05 mm. Przeprowadzone badania potwierdzają w konsekwencji wykonalność procesu skalowania mikroprzepływowych ogniw DSSC przy jednoczesnym zachowaniu ich wysokiej sprawności oraz pełnym wykorzystaniu potencjału dynamicznych warunków przepływu.
- ✓ Analiza zjawiska częściowego zacielenia powierzchni fotoaktywnej ogniwa ujawnia znaczący potencjał w zakresie optymalizacji mikroukładu.

Maksymalna sprawność elektryczna η_{MAX} dla prostokątnej apertury Rc₈ o polu powierzchni 0,328 cm² (współczynnik zacienienia $S_C = 95,6\%$) osiąga poziom 19%. Zastosowanie kwadratowej apertury o polu powierzchni Sq₇ 0,16 cm² ($S_C = 97,8\%$) determinuje uzyskanie jeszcze wyższej wartości $\eta_{MAX} = 21,7\%$. Powyższe rezultaty stanowią najwyższe wielkości sprawności zareportowane dotychczas w literaturze naukowej dla ogniw typu DSSC. Otrzymane parametry oscylują w bezpośrednim sąsiedztwie teoretycznego limitu Shockleya-Queissera, wyznaczonego na poziomie 20,5% dla barwnika N719 zaadsorbowanego na TiO₂ o szerokości pasma wzbronionego 2,1 eV. Przeprowadzona analiza dowodzi, że zacienienie powierzchni aktywnej układu umożliwia redukcję oporu szeregowego R_S do poziomu zerowego w fizycznej granicy $S_C = 100\%$. Wyprowadzone relacje wskazują na teoretyczną możliwość podwyższenia sprawności skonstruowanego mikroukładu z wyjściowego poziomu 6% do ponad 20% na drodze jego dalszej optymalizacji.

- ✓ Sprawność ogniwa μ DSSC wykazuje liniowy spadek wraz ze wzrostem temperatury, przy czym dynamika tego procesu ulega zmianie w zależności od natężenia oświetlenia układu. Współczynniki temperaturowe przyjmują wartości $-0,73 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ dla natężenia promieniowania $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ oraz $-0,88 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ dla wielkości $200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Eksploatacja ogniwa w warunkach rzeczywistych determinuje w konsekwencji obniżenie sprawności układu z poziomu 5,5% (dla standardowych warunków testowych STC) do 4,1% przy temperaturze $T_c = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, co przekłada się na redukcję parametru PCE o 25,5%. Powyższa relacja potwierdza konieczność skutecznego zarządzania profilami temperaturowymi modułów fotowoltaicznych w celu utrzymania wysokiej sprawności elektrycznej w warunkach eksploatacyjnych.

Kolejny etap prac badawczych obejmował analizę wpływu natężenia promieniowania oraz jego temperatury barwowej na całkowitą sprawność układu. Uzyskane wyniki eksperymentalne dowodzą, że:

- ✓ Ogniwa μ DSSC bazujące na sensybilizatorze N719 charakteryzują się ponad trzykrotnie niższą wrażliwością na zmiany temperatury barwowej światła w zestawieniu z polikrystalicznymi ogniwami krzemowymi.
- ✓ Sprawność konwersji energii PCE układów μ DSSC wzrasta liniowo w funkcji temperatury barwowej padającego promieniowania. Spadek natężenia światła generuje z kolei analogiczny wzrost parametru PCE, co wykazuje ścisłą analogię do zjawiska zacienienia, odpowiedzialnego za redukcję oporu szeregowego struktury.
- ✓ Zmniejszona czułość widmowa ogniw μ DSSC optymalizuje ich parametry pracy w środowisku o zmiennych warunkach oświetleniowych, w tym w przestrzeniach otwartych oraz przy ekspozycji na sztuczne źródła światła. Omówiona stabilność widmowa, skorelowana z podwyższoną sprawnością w warunkach zacienienia lub niskiego natężenia promieniowania, gwarantuje wyższą elastyczność eksploatacyjną układów μ DSSC na tle konwencjonalnych modułów z krzemu polikrystalicznego.

Integracja ogniwa z mikroprzepływowym wymiennikiem ciepła umożliwiła precyzyjną regulację profilu temperaturowego podczas procedur testowych. Stabilizacja warunków termicznych układu w środowisku eksploatacyjnym zyskuje na znaczeniu w kontekście wysokiej wrażliwości temperaturowej ogniwa, determinującej spadek parametru PCE o ponad 25%. Zrealizowane badania eksperymentalne pozwoliły na ocenę skuteczności układu oraz identyfikację mechanizmów limitujących wymianę ciepła w mikroprzepływowym wymienniku. Proces przewodzenia ciepła przez wielowarstwową strukturę ogniwa stanowi czynnik limitujący gęstość strumienia cieplnego odbieranego z układu. Otrzymana wartość tego strumienia dla temperatur powierzchniowych z zakresu 50–80 °C przewyższa jednak od 3 do 6 razy gęstość promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi (1 Słońce = 1000 W·m⁻²). Powyższa zależność dowodzi, że sprawność termiczna wymiennika MHE w zakresie użytecznych parametrów eksploatacyjnych nie podlega ograniczeniom wynikającym ze zjawiska przewodnictwa cieplnego wewnątrz struktury ogniwa. Sprawność cieplna układu w warunkach rzeczywistych wykazuje w konsekwencji ścisłą zbieżność z wydajnością konwencjonalnych kolektorów słonecznych.

Sprawność wielkopowierzchniowych ogniw, ograniczona do poziomu około 6% w warunkach STC, stanowi na obecnym etapie rozwoju technologii DSSC główną barierę technologiczną hamującą proces komercjalizacji tych urządzeń. Zrealizowane prace badawcze potwierdzają możliwość znacznego podwyższenia sprawności konwersji energii PCE mikroukładów μ DSSC na drodze skutecznej redukcji oporu szeregowego struktury. Przedstawiona koncepcja warunkuje potencjalny wzrost parametru PCE do poziomu przekraczającego 20% dla ogniw z sensybilizatorem N719 oraz powyżej 30% dla układów DSSCs wykorzystujących mieszaniny barwników o szerokim widmie absorpcji promieniowania optycznego [99].

7.2 Implikacje praktyczne i aplikacyjne

Instalacja fotowoltaiczna o powierzchni 100 m² bazująca na ogniwach μ DSSC, w pełni zabezpiecza zapotrzebowanie elektroenergetyczne domu jednorodzinnego w strefie klimatycznej Europy Środkowej. Generowana moc cieplna pokrywa równocześnie zapotrzebowanie na ciepłą wodę użytkową dla populacji liczącej do 100 osób lub gwarantuje ogrzewanie basenu o powierzchni 200 m². Należy jednak podkreślić, że eksploatacja mikroprzepływowych ogniw μ DSSC wiąże się z istotnymi ograniczeniami. Zastosowanie ciekłego elektrolitu stwarza ryzyko wycieków oraz ogranicza trwałość układu. Dodatkowo przepływ elektrolitu sprzyja regeneracji barwnika i ogranicza jego degradację. Istotnymi wyzwaniami pozostają również wrażliwość układu na temperaturę, a szczególnie dodatkowym wyzwaniem jest zapewnienie szczelności układu oraz ograniczenie parowania rozpuszczalników, co ma istotne znaczenie dla długoterminowej stabilności pracy. W przypadku zastąpienia ciekłego elektrolitu np. cieczą jonową, jej niska lotność sprzyja ograniczeniu strat związanych z odparowaniem rozpuszczalnika oraz poprawie długoterminowej stabilności układu. Również w przypadku zastąpienia ciekłego elektrolitu cieczą jonową, jej wyższa lepkość może pogarszać warunki hydrodynamiczne przepływu i zwiększać opory transportu masy.

Przedstawione wyniki stanowią solidną podstawę do dalszej skalowalności oraz komercjalizacji mikroprzepływowych elektrochemicznych układów μ DSSC, wyznaczając jednocześnie kierunki ich dalszego rozwoju, obejmujące optymalizację transportu masy i energii, poprawę trwałości materiałowej oraz doskonalenie rozwiązań konstrukcyjnych.

7.3 Wnioski końcowe

- ⇒ Sprawność konwersji energii PCE wielkopowierzchniowych mikroukładów μ DSSC $> 7 \text{ cm}^2$ osiąga poziom 6% w standardowych warunkach testowych (STC).
- ⇒ Zastosowanie przysłon optycznych determinuje drastyczną redukcję szeregowych oporów transportu ładunku R_s . Zjawisko to wydatnie zwiększa sprawność PCE do poziomu 19-22%, zbliżając układ do teoretycznej granicy sprawności!
- ⇒ Wskaźnik całkowitego współczynnika wypełnienia (*Integral Fill Factor*, IFF), definiuje zależność sprawności ogniwa od oporów migracji jonów w konfiguracji *gap* (z przerwą). Wyznaczone wartości tego parametru oscylują w przedziale 58-88%.
- ⇒ Parametr maksymalnej sprawności ogniwa (*Maximum Cell Efficiency*, MCE) charakteryzuje ogniwa μ DSSC niezależnie od powierzchni naświetlania i intensywności promieniowania. Ekstrapolacja wyników dla rezystancji $R_s = 0$ ustala graniczną wartość MCE w układzie *gapless* na poziomie 20,7%.
- ⇒ Gęstość strumienia cieplnego odbieranego z układu w temperaturach 50–80 °C przewyższa od 3 do 6 razy standardowe promieniowanie słoneczne ($1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$). Sprawność termiczna mikroprzepływowego wymiennika nie podlega zatem ograniczeniom wynikającym z przewodnictwa samej struktury ogniwa i odpowiada wydajności konwencjonalnych kolektorów.
- ⇒ Wdrożenie konfiguracji mikrokanałowej pozwala na kontrolowany przepływ elektrolitu, warunkując fizyczną regenerację ogniwa. Konfiguracja *gapless* całkowicie eliminuje przy tym ograniczenia dyfuzyjne i spadki sprawności, charakterystyczne dla układów *gap* pracujących w warunkach dynamicznych.

Dorobek naukowy

Artykuł naukowy: Mikita Davykoza, Roman Szafran, *Comprehensive analysis of the performance of a microfluidic photoelectrochemical solar cell with heat exchanger*. Chemical Engineering Journal. 2024, vol. 499, art. 155162, s. 1-27.

Zrealizowany projekt naukowo-badawczy: grant Ministerstwa Edukacji i Nauki "Opracowanie zintegrowanego systemu wytwarzania i magazynowania energii" (program "Studenckie koła naukowe tworzą innowacje"), nr SKN/SP/533699/2022, kierownik projektu i główny wykonawca, okres realizacji 07.04.2022 - 06.08.2023.

Zrealizowany projekt naukowo-badawczy: grant Ministerstwa Edukacji i Nauki "Prezentacja zintegrowanego systemu wytwarzania i magazynowania energii" (program "Najlepsi z najlepszych! 4.0."), nr W32, kierownik projektu i główny wykonawca, okres realizacji 04.01.2023 - 30.06.2023.

Patent: Polska, nr PL 249163, opubl. 09.03.2026. Zgłosz. nr 444946 z 22.05.2023 . *Wielocelkowy mikrofluidalny elektrochemiczny panel fotowoltaiczny z magazynem energii* / Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL ; Roman Szafran, Mikita Davykoza. 17 s.

Materiał konferencyjny: Mikita Davykoza, Roman Szafran, *Towards direct electrical integration of VRFB with DSSC - the influence of charging parameters on the system performance*. W: The 9th Annual World Congress of Advanced Materials, WCAM-2023, Tokio, Japonia.

Materiał konferencyjny: Mikita Davykoza, Roman Szafran, *Towards direct microfluidic integration of VRFB with DSSC: influence of electrolyte flow hydrodynamics on cell efficiency*. W: PEAMEET 2023 International Meet on Power Electronics and Applications, April 17, 2023, Walencja, Hiszpania.

8. Bibliografia

- [1] International Energy Institute (IEI), "Statistical Review of World Energy 2023," *BP Energy Outlook 2023*, vol. 70, pp. 8–20, 2023.
- [2] W. Steffen, W. Broadgate, L. Deutsch, O. Gaffney, and C. Ludwig, "The trajectory of the anthropocene: The great acceleration," Apr. 01, 2015, *SAGE Publications Inc.* doi: 10.1177/2053019614564785.
- [3] National Centers for Environmental Information. National Oceanic and Antomspheric Administration, "Monthly Climate Reports."
- [4] United Nations Department of Economic and Social Affairs 2024., "UN Population Division Data Portal." [Online]. Available: <https://population.un.org/dataportal/home>.
- [5] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2023," pp. 23–28, 2023.
- [6] Thesis of Chiara Liliana Boldrini, "Materials and devices for solar generation of electricity and fuels".
- [7] V. Fthenakis, J. E. Mason, and K. Zweibel, "The technical, geographical, and economic feasibility for solar energy to supply the energy needs of the US," *Energy Policy*, vol. 37, no. 2, pp. 387–399, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.ENPOL.2008.08.011.
- [8] N. Armaroli and V. Balzani, "Towards an electricity-powered world," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 9, pp. 3193–3222, 2011, doi: 10.1039/c1ee01249e.
- [9] M. Z. Jacobson and M. A. Delucchi, "Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials," *Energy Policy*, vol. 39, no. 3, pp. 1154–1169, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.ENPOL.2010.11.040.
- [10] M. A. Delucchi and M. Z. Jacobson, "Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part II: Reliability, system and transmission costs, and policies," *Energy Policy*, vol. 39, no. 3, pp. 1170–1190, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.ENPOL.2010.11.045.
- [11] Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, "Krajowy Raport Inwentaryzacyjny 2011. Inwentaryzacja gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988– 2009."
- [12] J. Szczepańska, "Problemy środowiska w województwie łódzkim".
- [13] P. I. Ekonomiczny, "Neutralność klimatyczna Bełchatowa Przyszłość regionu po zamknięciu," Warszawa, 2021.
- [14] M. K. i Środowiska, "Polityka energetyczna Polski do 2040 r.," Warszawa, 2021.

- [15] K. Europejska, "Mechanizm sprawiedliwej transformacji: z myślą o wszystkich." [Online]. Available: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/finance-and-green-deal/just-transition-mechanism_pl
- [16] Ministerstwo Klimatu i Środowiska; Agencja Rynku Energii S.A., "Sytuacja energetyczna w Polsce - Krajowy bilans Energii," 2024.
- [17] P. Heller, "1 - Introduction to CSP systems and performance," P. B. T.-T. P. of C. S. P. (CSP) S. Heller, Ed., Woodhead Publishing, 2017, pp. 1–29. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100447-0.00001-8>.
- [18] J. J. Burkhardt, G. Heath, and E. Cohen, "Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Trough and Tower Concentrating Solar Power Electricity Generation: Systematic Review and Harmonization," *J. Ind. Ecol.*, vol. 16, no. Supplement 1, Apr. 2012, doi: 10.1111/J.1530-9290.2012.00474.X.
- [19] P. Wu, X. Ma, J. Ji, and Y. Ma, "Review on Life Cycle Assessment of Greenhouse Gas Emission Profit of Solar Photovoltaic Systems," *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 1289–1294, May 2017, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2017.03.460.
- [20] P. E. Hardisty, T. S. Clark, and R. G. Hynes, "Life cycle greenhouse gas emissions from electricity generation: A comparative analysis of australian energy sources," *Energies (Basel)*, vol. 5, no. 4, pp. 872–897, 2012, doi: 10.3390/EN5040872.
- [21] "Tech – Desertec." Accessed: Mar. 03, 2026. [Online]. Available: <https://desertec.org/en/tech/>
- [22] R. A. Marques Lameirinhas, J. P. N. Torres, and J. P. de Melo Cunha, "A Photovoltaic Technology Review: History, Fundamentals and Applications," *Energies 2022, Vol. 15*, vol. 15, no. 5, Mar. 2022, doi: 10.3390/EN15051823.
- [23] B. Dunn, H. Kamath, and J. M. Tarascon, "Electrical energy storage for the grid: A battery of choices," *Science (1979)*, vol. 334, no. 6058, pp. 928–935, 2011, doi: 10.1126/science.1212741.
- [24] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, and D. G. Nocera, "Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6474–6502, Nov. 2010, doi: 10.1021/CR100246C/ASSET/CR100246C.FP.PNG_V03.
- [25] A. M. Wolsky, "The status and prospects for flywheels and SMES that incorporate HTS," *Physica C Supercond.*, vol. 372–376, no. PART 3, pp. 1495–1499, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0921-4534(02)01057-2.
- [26] J. B. Goodenough, H. D. Abruna, and M. V. Buchanan, "Basic Research Needs for Electrical Energy Storage. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage, April 2-4, 2007," Apr. 2007, doi: 10.2172/935429.

- [27] M. J. M. A. Rasul and J. Kim, "Comprehensive review and comparison on battery technologies as electric-powered source in marine applications," *J. Energy Storage*, vol. 88, no. April, p. 111509, 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.111509.
- [28] P. Breeze, "Chapter 13 - Solar Power," P. B. T.-P. G. T. (Third E. Breeze, Ed., Newnes, 2019, pp. 293–321. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102631-1.00013-4>.
- [29] M. Wiatros-Motyka and EMBER, "Global Electricity Review: Global Trends," *Ember*, vol. 4, no. April, pp. 15–17, 2023.
- [30] T. Zhang, M. Wang, and H. Yang, "A review of the energy performance and life-cycle assessment of building-integrated photovoltaic (BIPV) systems," *Energies (Basel)*, vol. 11, no. 11, 2018, doi: 10.3390/en11113157.
- [31] R. G. Szafran and M. Davykoza, "The influence of electrolyte flow hydrodynamics on the performance of a microfluidic dye-sensitized solar cell," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 24, Dec. 2021, doi: 10.3390/APP112412090/S1.
- [32] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, Oct. 2003, doi: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [33] M. A. Saeed, K. Yoo, H. C. Kang, J. W. Shim, and J. J. Lee, "Recent developments in dye-sensitized photovoltaic cells under ambient illumination," *Dyes and Pigments*, vol. 194, p. 109626, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109626.
- [34] K. Sharma, V. Sharma, and S. S. Sharma, "Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, p. 381, 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2760-6.
- [35] A. Mashreghi and F. B. Moghadam, "Effect of photoanode active area on photovoltaic parameters of dye sensitized solar cells through its effect on series resistance investigated by electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of Solid State Electrochemistry*, doi: 10.1007/s10008-016-3133-7.
- [36] M. A. Saeed, H. C. Kang, K. Yoo, F. K. Asiam, J. J. Lee, and J. W. Shim, "Cosensitization of metal-based dyes for high-performance dye-sensitized photovoltaics under ambient lighting conditions," *Dyes and Pigments*, vol. 194, p. 109624, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109624.
- [37] J. Nelson, "The Physics of Solar Cells," *The physics of solar cells, by Jenny Nelson. London: Imperial College Press, 2003*, vol. 57, Apr. 2003, doi: 10.1142/p276.
- [38] J. Bisquert, "Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 2, pp. 325–333, Jan. 2002, doi: 10.1021/jp011941g.

- [39] A. J. . Bard, L. R. . Faulkner, and H. S. White, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [40] D. Pletcher and Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Elsevier Science, 2001.
- [41] A. Hauch and A. Georg, "Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 22, pp. 3457–3466, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00540-0.
- [42] M. Berginc, U. Opara Krašovec, M. Jankovec, and M. Topič, "The effect of temperature on the performance of dye-sensitized solar cells based on a propyl-methyl-imidazolium iodide electrolyte," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 9, pp. 821–828, May 2007, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2007.02.001.
- [43] E. Guillén Rodríguez, "PHOTOELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF DYE SOLAR CELLS BASED ON NANOSTRUCTURED ZINC OXIDE SUBSTRATES," 2011.
- [44] F. Shaik, S. S. Lingala, and P. Veeraboina, "Effect of various parameters on the performance of solar PV power plant : a review and the experimental study," *Sustainable Energy Research*, 2023, doi: 10.1186/s40807-023-00076-x.
- [45] M. Rawa *et al.*, "Single Diode Solar Cells—Improved Model and Exact Current–Voltage Analytical Solution Based on Lambert’s W Function," *Sensors*, vol. 22, no. 11, p. 4173, May 2022, doi: 10.3390/s22114173.
- [46] N. Koide, A. Islam, Y. Chiba, and L. Han, "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 182, no. 3, pp. 296–305, Sep. 2006, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2006.04.030.
- [47] R. Ndegwa, E. Ayieta, J. Simiyu, and N. Odero, "A Simplified Simulation Procedure and Analysis of a Photovoltaic Solar System Using a Single Diode Model," *Journal of Power and Energy Engineering*, vol. 08, no. 09, pp. 65–93, Sep. 2020, doi: 10.4236/jpee.2020.89006.
- [48] M. Zaimi, H. El Achouby, A. Ibral, and E. M. Assaid, "Determining combined effects of solar radiation and panel junction temperature on all model-parameters to forecast peak power and photovoltaic yield of solar panel under non-standard conditions," *Solar Energy*, vol. 191, no. August, pp. 341–359, 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.09.007.
- [49] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, and P. Lund, "Device physics of dye solar cells," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, 2010, doi: 10.1002/adma.201000726.
- [50] N. Kutlu, "Investigation of electrical values of low-efficiency dye-sensitized solar cells (DSSCs)," *Energy*, vol. 199, p. 117222, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117222.

- [51] N. M. F. T. S. Araújo, F. J. P. Sousa, and F. B. Costa, "Equivalent Models for Photovoltaic Cell – a Review," *Revista de Engenharia Térmica*, vol. 19, no. 2, p. 77, 2020, doi: 10.5380/reterm.v19i2.78625.
- [52] S. Shah, N. N. S. Baharun, S. N. F. Yusuf, and A. K. Arof, "Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) using Copper Nanopowder (CuNW) in TiO₂ as Photoanode," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 515, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/515/1/012002.
- [53] Y. Y. Smolin, S. Janakiraman, M. Soroush, and K. K. S. Lau, "Experimental and theoretical investigation of dye sensitized solar cells integrated with crosslinked poly(vinylpyrrolidone) polymer electrolyte using initiated chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 635, pp. 9–16, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2016.12.034.
- [54] M. Calasan, S. H. E. Abdel Aleem, and A. F. Zobaa, "A new approach for parameters estimation of double and triple diode models of photovoltaic cells based on iterative Lambert W function," *Solar Energy*, vol. 218, no. February, pp. 392–412, 2021, doi: 10.1016/j.solener.2021.02.038.
- [55] X. Gao, Y. Cui, J. Hu, G. Xu, and Y. Yu, "Lambert W-function based exact representation for double diode model of solar cells: Comparison on fitness and parameter extraction," *Energy Convers. Manag.*, vol. 127, pp. 443–460, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.09.005.
- [56] A. A. Zaky *et al.*, "Modeling and Optimization of Triple Diode Model of Dye-Sensitized Solar Panel Using Heterogeneous Marine Predators Algorithm," *Mathematics*, vol. 10, no. 17, p. 3143, Sep. 2022, doi: 10.3390/math10173143.
- [57] T. Nguyen-Duc, H. Nguyen-Duc, T. Le-Viet, and H. Takano, "Single-diode models of PV modules: A comparison of conventional approaches and proposal of a novel model," *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 6, pp. 1–22, 2020, doi: 10.3390/en13061296.
- [58] A. B. Muñoz-García *et al.*, "Dye-sensitized solar cells strike back," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 22, pp. 12450–12550, Nov. 2021, doi: 10.1039/D0CS01336F.
- [59] M. Aliaghayee, "Analytical extraction of the single-diode model parameters for macro-porous silicon-based dye-sensitized solar cells using Lambert W-function," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 26, no. 5, pp. 1193–1199, May 2022, doi: 10.1007/S10008-022-05153-7.
- [60] J. Gong, K. Sumathy, Z. Zhou, and Q. Qiao, "Modeling of interfacial and bulk charge transfer in dye-sensitized solar cells," *Cogent Eng.*, vol. 4, no. 1, 2017, doi: 10.1080/23311916.2017.1287231.
- [61] L. Cojocaru, C. Olivier, T. Toupance, E. Sellier, and L. Hirsch, "Size and shape fine-tuning of SnO₂ nanoparticles for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 1, no. 44, pp. 13789–13799, Oct. 2013, doi: 10.1039/c3ta12279d.

- [62] T. Pauporté and J. Finne, "Impedance spectroscopy study of anodic growth of thick zirconium oxide films in H₂SO₄, Na₂SO₄ and NaOH solutions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no. 1, pp. 33–41, Nov. 2006, doi: 10.1007/s10800-005-9011-0.
- [63] V. M. Guérin, J. Elias, T. T. Nguyen, L. Philippe, and T. Pauporté, "Ordered networks of ZnO-nanowire hierarchical urchin-like structures for improved dye-sensitized solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 37, pp. 12948–12955, Aug. 2012, doi: 10.1039/c2cp42085f.
- [64] N.-T. Nguyen, S. T. Wereley, and A. House, *Fundamentals and Applications of Microfluidics - Second Edition*. 2002.
- [65] M. Davykoza and R. G. Szafran, "Comprehensive analysis of the performance of a microfluidic photoelectrochemical solar cell with heat exchanger," *ChEnJ*, vol. 499, p. 155162, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.CEJ.2024.155162.
- [66] G. V. Research, "Microfluidics Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Medical/Healthcare, Non-Medical), By Material (Silicon, Glass), By Technology, By Region, And Segment Forecasts, 2024 - 2030," 2024.
- [67] M. Davykoza, "Praca dyplomowa: Projekt i badania mikrofluidalnego ogniwa słonecznego," Wrocław University of Science and Technology, 2021.
- [68] D. Mijatovic, J. C. T. Eijkel, and A. Van Den Berg, "Technologies for nanofluidic systems: Top-down vs. bottom-up - A review," *Lab Chip*, vol. 5, no. 5, pp. 492–500, 2005, doi: 10.1039/b416951d.
- [69] S. M. Scott and Z. Ali, "Fabrication methods for microfluidic devices: An overview," *Micromachines (Basel)*, vol. 12, no. 3, 2021, doi: 10.3390/mi12030319.
- [70] T. M. Squires and S. R. Quake, "Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale."
- [71] J. M. Vicent-Luna, J. Idígoras, S. Hamad, S. Calero, and J. A. Anta, "Ion transport in electrolytes for dye-sensitized solar cells: A combined experimental and theoretical study," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 49, pp. 28448–28455, Dec. 2014, doi: 10.1021/jp509193h.
- [72] M. Spiga and G. L. Morini, "Nusselt numbers in laminar flow for H₂ boundary conditions," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 39, no. 6, pp. 1165–1174, Apr. 1996, doi: 10.1016/0017-9310(95)00205-7.
- [73] F. M. . White and Joseph. Majdalani, "Viscous fluid flow," p. 522, 2021, Accessed: Apr. 27, 2026. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Viscous_Fluid_Flow.html?hl=pl&id=fNb-zQEACAAJ
- [74] J. Wu *et al.*, "Electrolytes in dye-sensitized solar cells," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 5, pp. 2136–2173, Mar. 2015, doi: 10.1021/CR400675M.

- [75] H. A. Stone, A. D. Stroock, and A. Ajdari, "Engineering flows in small devices: Microfluidics toward a lab-on-a-chip," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 36, pp. 381–411, 2004, doi: 10.1146/annurev.fluid.36.050802.122124.
- [76] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Tetracyanoborate Ionic Liquid Electrolyte," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 24, pp. 7732–7733, Jun. 2006, doi: 10.1021/JA061714Y.
- [77] P. J. Sebastián, A. Olea, J. Campos, J. A. Toledo, and S. A. Gamboa, "Temperature dependence and the oscillatory behavior of the opto-electronic properties of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 81, no. 3, pp. 349–361, Feb. 2004, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2003.11.011.
- [78] G. Kron, T. Egerter, G. Nelles, A. Yasuda, J. H. Werner, and U. Rau, "Electrical characterisation of dye sensitised nanocrystalline TiO₂ solar cells with liquid electrolyte and solid-state organic hole conductor," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 242–246, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01590-5.
- [79] D. K. Lee, T. Suresh, H. J. Yun, Y. R. Kim, and J. H. Kim, "Effect of temperature on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells based on an iodine quasi-solid state electrolyte," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 1116–1121, 2016, doi: 10.1166/SAM.2016.2717.
- [80] A. S. . Lavine and D. P. . DeWitt, "Fundamentals of Heat and Mass Transfer," 2020, Accessed: Apr. 05, 2026. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Fundamentals_of_Heat_and_Mass_Transfer.html?hl=uk&id=6piuzQEACAAJ
- [81] C. W., H. S., and C. Gau, "Microchannel Heat Transfer," *Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems*, Jan. 2011, doi: 10.5772/13353.
- [82] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, Nov. 2010, doi: 10.1021/CR900356P.
- [83] E. Skoplaki and J. A. Palyvos, "On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: A review of efficiency/power correlations," *Solar Energy*, vol. 83, no. 5, pp. 614–624, May 2009, doi: 10.1016/J.SOLENER.2008.10.008.
- [84] S. Singh, A. Malik, and H. S. Mali, "A critical review on single-phase thermo-hydraulic enhancement in geometrically modified microchannel devices," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 235, 2023, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121729.

- [85] K. Yang and C. Zuo, "A novel multi-layer manifold microchannel cooling system for concentrating photovoltaic cells," *Energy Convers. Manag.*, vol. 89, pp. 214–221, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2014.09.046.
- [86] H. Abou-Ziyan, M. Ibrahim, and H. Abdel-Hameed, "Characteristics enhancement of one-section and two-stepwise microchannels for cooling high-concentration multi-junction photovoltaic cells," *Energy Convers. Manag.*, vol. 206, p. 112488, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2020.112488.
- [87] H. Yu, T. Li, X. Zeng, T. He, and N. Mao, "A Critical Review on Geometric Improvements for Heat Transfer Augmentation of Microchannels," *Energies* 2022, Vol. 15, Page 9474, vol. 15, no. 24, p. 9474, Dec. 2022, doi: 10.3390/EN15249474.
- [88] B. Ramos-Alvarado, P. Li, H. Liu, and A. Hernandez-Guerrero, "CFD study of liquid-cooled heat sinks with microchannel flow field configurations for electronics, fuel cells, and concentrated solar cells," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 31, no. 14–15, pp. 2494–2507, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.APPLTHERMALENG.2011.04.015.
- [89] Z. Han, J. Dong, X. Pan, and Y. Chen, "Effect of microfluidic electrolyte on the photovoltaic performance of ZnO nanowire-based dye-sensitized solar cells," *Materials Research Innovations*, vol. 19, no. 6, pp. 435–440, Sep. 2015, doi: 10.1179/1433075X15Y.0000000067.
- [90] G. P. Rutkowski and B. A. Grimes, "Microfluidically Augmented Dye-Sensitized Solar Cells: Integrating Nanoscale Materials with Microfluidics for Performance and Longevity Enhancement," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 6311–6321, Sep. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00952.
- [91] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991, doi: 10.1038/353737a0.
- [92] A. Lamberti *et al.*, "Microfluidic sealing and housing system for innovative dye-sensitized solar cell architecture," in *Microelectronic Engineering*, Elsevier, Aug. 2011, pp. 2308–2310. doi: 10.1016/j.mee.2010.12.114.
- [93] I. Aramendia, U. Fernandez-Gamiz, A. Martinez-San-vicente, E. Zulueta, and J. M. Lopez-Guede, "Vanadium redox flow batteries: A review oriented to fluid-dynamic optimization," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.3390/EN14010176.
- [94] M. Messaggi *et al.*, "Analysis of flow field design on vanadium redox flow battery performance: Development of 3D computational fluid dynamic model and experimental validation," *Appl. Energy*, vol. 228, pp. 1057–1070, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.APENERGY.2018.06.148.

- [95] H. J. Snaith, "The perils of solar cell efficiency measurements," *Nature Photonics* 2012 6:6, vol. 6, no. 6, pp. 337–340, May 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.119.
- [96] B. C. O'Regan and J. R. Durrant, "Kinetic and energetic paradigms for dyesensitized solar cells: Moving from the ideal to the real," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1799–1808, Nov. 2009, doi: 10.1021/AR900145Z/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2009-00145Z_0001.GIF.
- [97] J. N. Clifford, E. Palomares, K. Md. Nazeeruddin, M. Grätzel, and J. R. Durrant, "Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: Evidence for the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 17, pp. 6561–6567, May 2007, doi: 10.1021/jp067458t.
- [98] J. Halme, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and P. Lund, "Spectral characteristics of light harvesting, electron injection, and steady-state charge collection in pressed TiO₂ dye solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 14, pp. 5623–5637, Apr. 2008, doi: 10.1021/JP711245F.
- [99] Y. Ren *et al.*, "Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells," *Nature*, vol. 613, no. 7942, pp. 60–65, Oct. 2023, doi: 10.1038/s41586-022-05460-z.
- [100] A. Sen, M. H. Putra, A. K. Biswas, A. K. Behera, and A. Groß, "Insight on the choice of sensitizers/dyes for dye sensitized solar cells: A review," *Dyes and Pigments*, vol. 213, May 2023, doi: 10.1016/j.dyepig.2023.111087.
- [101] J. Lin *et al.*, "Several biological benefits of the low color temperature light-emitting diodes based normal indoor lighting source," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/S41598-019-43864-6.
- [102] A. Ghosh, P. Selvaraj, S. Sundaram, and T. K. Mallick, "The colour rendering index and correlated colour temperature of dye-sensitized solar cell for adaptive glazing application," *Solar Energy*, vol. 163, pp. 537–544, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.02.021.
- [103] A. Roy, A. Ghosh, S. Bhandari, P. Selvaraj, S. Sundaram, and T. K. Mallick, "Color Comfort Evaluation of Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Based Building-Integrated Photovoltaic (BIPV) Glazing after 2 Years of Ambient Exposure," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 39, pp. 23834–23837, Oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b05591.
- [104] B. Tripathi, P. Yadav, and M. Kumar, "Effect of varying illumination and temperature on steady-state and dynamic parameters of dye-sensitized solar cell using AC impedance modeling," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/646407.

- [105] S. R. Raga and F. Fabregat-Santiago, "Temperature effects in dye-sensitized solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 7, pp. 2328–2336, Jan. 2013, doi: 10.1039/c2cp43220j.
- [106] H. D. Mohring and D. Stellbogen, "Annual energy harvest of PV systems - Advantages and drawbacks of different PV technologies," *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, no. September, pp. 1–5, 2008.
- [107] F. Matar, T. H. Ghaddar, K. Walley, T. DosSantos, J. R. Durrant, and B. O'Regan, "A new ruthenium polypyridyl dye, TG6, whose performance in dye-sensitized solar cells is surprisingly close to that of N719, the 'dye to beat' for 17 years," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 36, pp. 4246–4253, Sep. 2008, doi: 10.1039/B808255C.
- [108] S. Rühle, "Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells," *Solar Energy*, vol. 130, pp. 139–147, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [109] S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, "Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 13, pp. 4808–4818, Apr. 2009, doi: 10.1021/ja8091278.
- [110] G. L. Morini, "Analytical determination of the temperature distribution and Nusselt numbers in rectangular ducts with constant axial heat flux," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 43, no. 5, pp. 741–755, Mar. 2000, doi: 10.1016/S0017-9310(99)00188-X.
- [111] D. S. Smith *et al.*, "Thermal conductivity of porous materials," *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 17, pp. 2260–2272, Sep. 2013, doi: 10.1557/JMR.2013.179.