



Sol Gel Self-Cleaning Method for Photovoltaic Glass Coatings

Stancho YORDANOV, Mihaela ALEKSANDROVA, Bojidar JIVOV,
Vladimir PETKOV, Marieta GACHEVA

Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Metal Science, Equipment and Technologies
with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”,
67 “Shipchenski Prohod” Blvd, Sofia, Bulgaria, e-mail: stancho14@abv.bg

Abstract

Titania (TiO_2) is an ideal material due to its excellent physicochemical properties and is being explored in high-efficiency solar cell applications, especially for photo-oxidative self-cleaning. Self-cleaning on photovoltaic panels has not been sufficiently studied and reported in the literature. This study synthesized, characterized titanium dioxide (TiO_2) thin film for self-cleaning photovoltaic application. The TiO_2 was synthesized using the sol-gel method and dip coating was used for the deposition on glass substrate at optimized parameters. Thin film coating is performed using glass slides from AGC Glass Europe. Two organic titanium precursors were used to prepare the TiO_2 deposition solution: Titanium isopropoxide (TTIP) and titanium tetrabutoxide – $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. The hydrolyzing agent is distilled water and the stabilizer is nitric acid / HNO_3 /and acetylacetone (AcAc). Many samples were obtained at different ratios of the components involved, rate of application of the solution on the glass substrate, and different curing and holding temperatures. The samples were characterized by TG, XRD, AFM and other analysis

Keywords: Sol gel, photovoltaic, glass coatings.

Зол гел метод за самопочистване на фотоволтаични стъклени покрития

Станчо ЙОРДАНОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА, Божидар ЖИВОВ,
Владимир ПЕТКОВ, Мариета ГАЧЕВА

1. Увод

Интензивното изграждането на фотоволтаични системи представлява адекватна енергийна алтернатива [1-7], съобразена със съвременните тенденции към висока енергийна ефективност, употреба на екологични възобновяеми източници на енергия и повишаване енергийната независимост на отделните потребители. Спрямо крайните консуматори на генерираната електроенергия фотоволтаичните централи се класифицират на три основни категории [1, 2, 4]: самостоятелни инсталации (обезпечаващи захранване единствени на отделни обекти) предимно оборудвани със системи за съхранение на електроенергия, инсталации свързани към Националната електроразпределителна мрежа и комбинирани (хибридни) системи съчетаващи характеристиките на предходните две. Разработени са разнообразни фотоволтаични инсталации [2, 4] за бизнес, производствени или индустриални обекти с мощност от 10 kWp, 30 kWp, над 200 kWp и до 500 kWp или приложими за многофамилни или еднофамилни жилищни сгради с мощност предимно от 10 kWp.

Пълноценното функциониране на фотоволтаичните инсталации се обуславя от редица фактори [1, 2, 4]: позициониране и ориентация на соларните модули, въздействие на цикличните денонощни и сезонни метеорологични изменения, климатична специфика на региона, замърсяване [8, 9] на работната повърхността на фотоволтаичните панели и

др. Преобладаващи замърсители представляват разнообразни фракции прахови частици [8, 9] от естествен или индустриален произход, разнородни локални повърхностни отлагания, продукти от жизнения цикъл на различни популации биологични организми и други. При различните типове фотоволтаични инсталации са приложими разнообразни почистващи системи [8, 9]: ръчни, автоматизирани, роботизирани и други. Същевременно съществен интерес представлява разработването на иновативни наноразмерни, самопочистващи се покрития [10, 11], получени чрез технологични методи осигуряващи дълготраен ефект, висока атмосферна устойчивост и наличие на други експлоатационни показатели [10-40]: антирефлексни, хидрофобни, пожароустойчиви, противопрахови, антиобледенителни, противозамъглителни и други.

Получени са TiO_2 наноструктурни, самопочистващи се [16-20], антирефлексни [18, 20] покрития, приложими за фотоволтаични повърхности, соларни клетки, соларни концентратори [17] и други системи [19]. Изследвана е ролята на на оразмерната структура [18] и характера на микроморфологията на отложените слоеве за формиране на крайните функционални свойства на покритията. Проведени са лабораторни тестове за наличие на самопочистващи се свойства на дотирани TiO_2 - покрития, отложени на стъкловидни подложки [16].

Чрез прилагане на зол-гелен метод [21] и химическо отлагане на паро-газова фаза при атмосферно налягане [22, 23] (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition – APCVD) са получени експериментални TiO_2 антирефлексни покрития [21-23], позволяващи подобряване на ефективността на монокристални [21, 22] и поликристални [23] силициеви соларни клетки.

Изследвани са технологичните възможности за отлагане на двуслойни самопочистващи се [24, 25] $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ антирефлексни [26] тънки филми, приложими за изготвяне на повърхностни покрития и тяхното влияние върху ефективността на фотоволтаичните модули.

В лабораторни условия чрез термично изпарение при стайна температура [27] са отложени бинарни $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ антирефлексни покрития, подходящи за соларни клетки (Metal/insulator/n-Si/p-Si). Разработката е приложима за изготвяне на повърхностни покрития на фотоволтаични устройства, при които е недопустимо използването на високи реакционни температури.

По зол-гелен метод [28-31] са получени експериментални самопочистващи се [31], антирефлексни двуслойни [29, 31] $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и трислойни [28, 30] $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{TiO}_2$ и $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ покрития за соларни клетки [28, 30] и други приложения в соларната енергетика. Изследвани са антирефлексните свойства на получени многослойни експериментални покрития със сложна stacks-структура ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$), приложими за поликристални силициеви соларни клетки [32].

Чрез прилагане на магнетронно разпращаване са изготвени експериментални образци на полислойни тънки филми (със структура $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$) със самопочистващи се свойства [33] и наличие на висока отразяваща способност, подходящи за соларни фронтални рефлектори.

Разработени са суперхидрофобни самопочистващи се [34] композитни покрития, получени в бинарната оксидна системата редуциран графенов оксид – титанов оксид (rGO-TiO_2). Отложени са наноразмерни антирефлексни покрития с участие на Ta_2O_5 и TiO_2 , приложими за изготвяне на монокристални [35] и поликристални [36] силициеви соларни клетки. Изследвани са наноразмерни антирефлексни покрития със състав $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ и фотокаталитични свойства, подходящи за изготвяне на високоефективни тънки филми за силициеви фотоволтаични модули [37]. Разработени са експериментални антирефлексни TiO_2/Ni покрития, приложими за фотоволтаични клетки [38]. Анализирани са възможностите за повишаване на производителността [39] на силициеви

соларни клетки, чрез прилагане на антирефлексни, повърхностни покрития от типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}$ и NPs/TiO_2 . На базата на SnO_2 и други компоненти са разработени модифицирани наноструктурни самопочистващи се, хидрофобни фотоволтаични покрития с висока устойчивост при динамични метеорологични условия и циклични сезонни изменения [40].

В настоящето изследване са анализирани технологичните възможности за изготвяне по зол-гелен метод на самопочистващи се дълготрайни защитни покрития, потенциално приложими при производството на различни фотоволтаични модули с повишена ефективност.

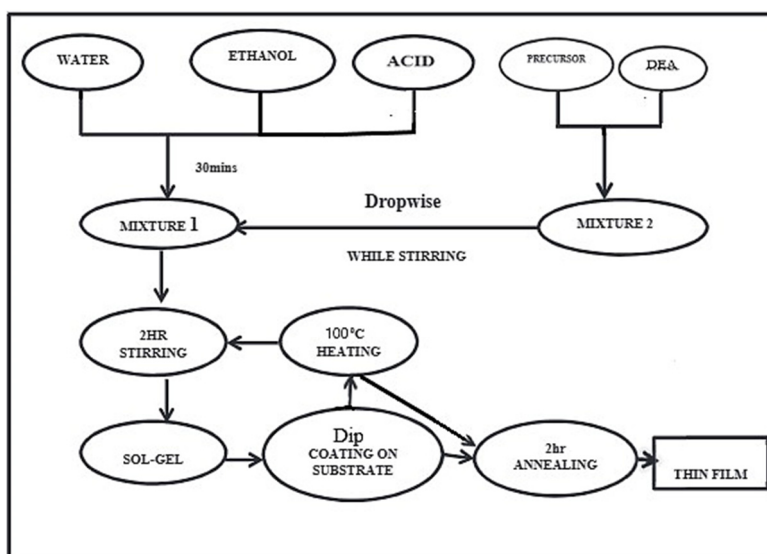
2. Експериментална част

Всички съединения бяха доставени като аналитични степени и бяха използвани без допълнителни модификации. Тънкослойните покрития са извършени върху предметни стъкла от AGC Glass Europe. TiO_2 прекурсори и разтворителите са 99% титанов изопропоксид – $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)$ и 99,9% етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), всички закупени от Alfa Aesar – Германия. Хидролизирацията е дестилирана вода, а стабилизаторът е азотна киселина $/\text{HNO}_3/$.

Изследвани са много варианти на покрития, включващи TiO_2 , различни видове разтворители и силанови производни.

Стъклените субстрати се почистват в ацетон, за да се избегне всякакво органично замърсяване и след това се промиват с етанол и вода. За всички експерименти се използва двойно дестилирана вода. Прекурсорни материали като $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)$ и силанови производни са използвани за синтеза на покривните слоеве. Изопропанолът, етанолът и водата действат като разтворители. Оцетната киселина се използва като хелатиращ агент.

Целта на изследването е да се получи самопочистващо се стъкло, предназначено за фотоволтаици, в строителството, в автомобилостроенето и други области. Нанасянето на покритие от титанов оксид с дебелина няколко nm върху външната страна на стъклото създава два механизма, чрез които стъклото се самопочиства. Първият е фотокаталитичният ефект, при който ултравиолетовите лъчи катализират разграждането на органичните съединения на повърхността. Вторият е хидрофилизиращият ефект, при който водата образува тънък слой, отмивайки разрушените органични съединения

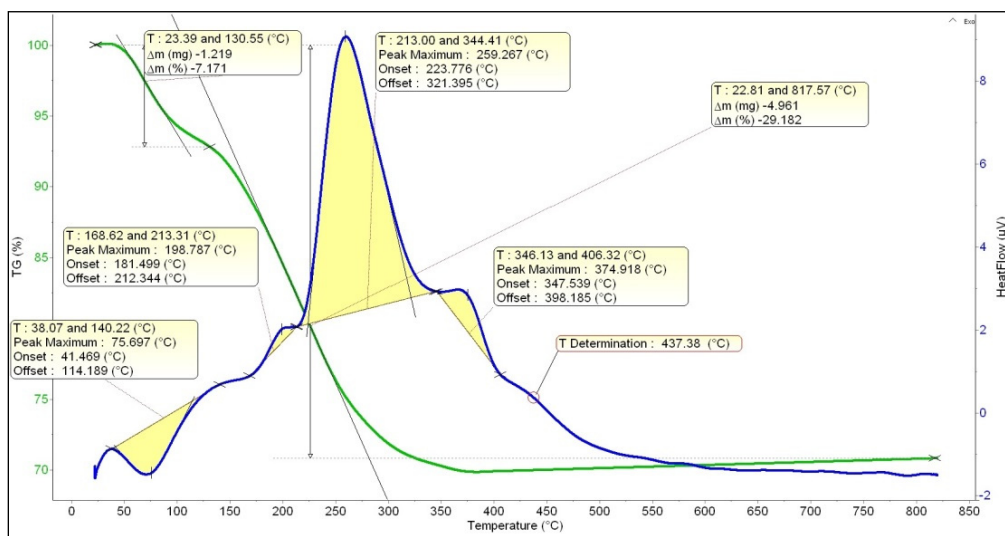


Фигура 1. Схема на експериментите

3. Резултати и дискусия

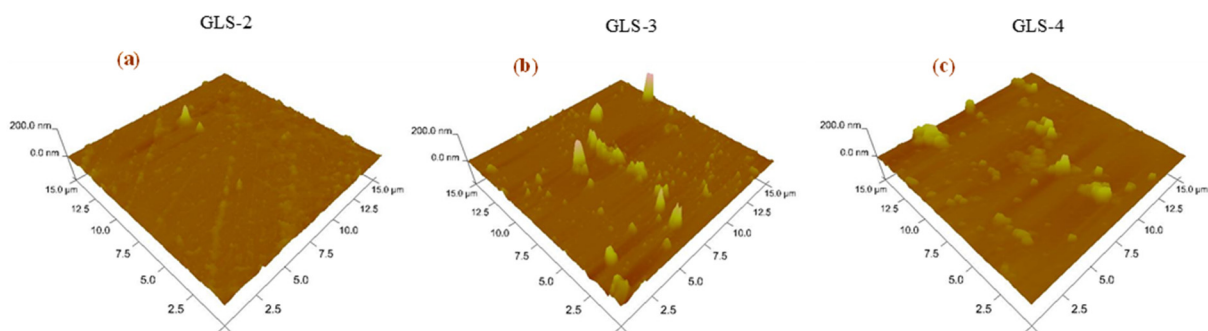
Термичната стабилност на гела се проверява чрез едновременен термогравиметричен (TG) и диференциален термичен анализ (DTA) (фигура 2).

Ендотермичният пик в диапазона 38 – 140°C е свързан с изпаряването на физически адсорбирана вода и/или органичен разтворител като етилен гликол. Екзотермичните пикове при около 200°C, 260°C, 370°C са свързани с интензивното изгаряне на алкоксидните групи, свързани с Ti атоми. Много малък екзотермичен пик при около 437°C се дължи на кристализацията на TiO₂ (анатаз).



Фигура 2. Термогравиметричен (TG) и диференциален термичен анализ (DTA).

Според TG кривата се получава силна загуба на тегло (~30%), която завършва при почти 300°C, когато настъпи дехидратация и изгаряне на органичните вещества. Над тази температура не се наблюдава загуба на тегло в пробата.



Фигура 3. 3D AFM изображения на пробата: (a) GLS-2, (b) GLS-3, (c) GLS-4.

Сравнени са AFM изображенията на трите типа покритие (фигура 3). От AFM измерванията се установи, че топографията на повърхността на трите проби е различна, което се дължи на покритието в системата. Различни структури в диапазона от 100 nm до 200 nm са наблюдавани от 3D изображенията.

Избрани са експериментални стъкловидни образци (2x7 cm) с наличие на хидрофобни и хидрофилни покрития, отложени чрез зол-гелен метод и са в процес на изследване в реални експлоатационни условия на територията на ТЕЦ „София“.

Опитните образци са потенциално приложими при производството на фотоволтаични панели с повишена ефективност и устойчивост в условията на индустриална среда и под въздействието на различни метеорологични фактори.

4. Изводи

По зол-гелна технология са получени тънки филми TiO_2 , отложени на стъклени подложки по метода на потапяне. В лабораторни условия е изготвена серия експериментални образци при изменение на съотношението на включените компоненти, скоростта на нанасяне на разтвора върху стъкления субстрат и режима на термична обработка. При проведените изследвания чрез XRD, AFM и други методи при получените опитни образци е установена нанокристална структура и формирана плътна повърхност на изготвените покрития. Експерименталните образци са подложени на въздействието на комплексни експлоатационни фактори в реална индустриална среда при циклични метеорологични условия.

Основна възможност за потенциално приложение на разработените състави представлява изготвянето на устойчиви самопочистващи се покрития на фотоволтаични панели с повишена ефективност.

Благодарности

Авторският колектив изразява благодарност за активното съдействие на специалистите от сектор „Сигурност“ – ТР „София“.

Литература

1. Kalogirou S. A., The potential of solar industrial process heat applications. *Applied Energy*, 2003, 76: 337-61.
2. Singh G. K., Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review, *Energy*, Vol. 53, 2013, pp. 1-13.
3. Barwicki J., M. Kubon, A. Marczuk, “New Developments of Solar Energy Utilization in the Aspect of EU Directives”, *Agric. Eng.* 21, 2017, pp. 15–24.
4. Hernández-Callejo L., S. Gallardo-Saavedra, V. Alonso-Gómez, “A review of photovoltaic systems: Design, operation and maintenance”, *Solar Energy*, Vol. 188, 2019, pp. 426-440.
5. Kougias, I.; Taylor, N.; Kakoulaki, G.; Jäger-Waldau, A. The role of photovoltaics for the European Green Deal and the recovery plan. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 144, 111017.
6. Rynska E., Review of PV Solar Energy Development 2011–2021 in Central European Countries, *Review, Energies* 2022, 15, 8307.
7. Kulińska E., M. Dendera-Gruszka, “New Perspectives for Logistics Processes in the Energy Sector”, *Energies*, 15 (15), 2022, 5708.
8. Mani M., R. Pillai, Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: research status, challenges and recommendations. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 2010, pp. 3124–3131.
9. Yilbas B. S., H. Ali, M. M. Khaled, N. Al-Aqeeli, N. Abu-Dheir, K. K. Varanasi, Influence of dust and mud on the optical, chemical, and mechanical properties of a PV protective glass. *Sci. Rep.* 5, 2015, 15833.
10. Son J., S. Kundu, L.K. Verma, M. Sakhuja, A.J. Danner, C.S. Bhatia, H. Yang, A practical superhydrophilic self cleaning and antireflective surface for outdoor photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98, 2012, pp. 46–51.
11. Zhi, J., Zhang, L.-Z., Durable Superhydrophobic Surface with Highly Antireflective and Self-Cleaning Properties for the Glass Covers of Solar Cells, 2018
12. Wang, X., and Shen, J., Sol-gel Derived Durable Antireflective Coating for Solar Glass. *J. Sol-gel Sci. Technol.* 53, 2010, pp. 322–327

13. Quan Y.-Y., L.-Z. Zhang, Experimental investigation of the anti-dust effect of transparent hydrophobic coatings applied for solar cell covering glass. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 160, 2017, pp. 382–389.
14. Huang, Z., Cai, C., Kuai, L., Li, T., Huttula, M., and Cao, W., Leaf-structure Patterning for Antireflective and Self-Cleaning Surfaces on Si-Based Solar Cells. *Solar Energy* 159, 2018, pp. 733–741.
15. Ong, N.; Tohir, M.; Said, M.S.; Nasif, M.S.; Alias, A.H.; Ramali, M.R. Development of fire safety best practices for rooftops grid-connected photovoltaic (PV) systems installation using systematic review methodology. *Sustain. Cities Soc.* 2022, 78, 103637.
16. Medina-Valtierra, J., Frausto-Reyes, C., Ramírez-Ortiz, J., and Camarillo-Martínez, G., Self-Cleaning Test of Doped TiO₂-Coated Glass Plates under Solar Exposure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2009, pp. 598–606
17. Weng, K.-W., and Huang, Y.-P., Preparation of TiO₂ Thin Films on Glass Surfaces with Self-Cleaning Characteristics for Solar Concentrators. *Surf. Coat. Techn.* 231, 2013, pp. 201–204.
18. Salvaggio, M. G., Passalacqua, R., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G., Lanza, M., et al., Functional Nano-Textured Titania-Coatings with Self-Cleaning and Antireflective Properties for Photovoltaic Surfaces. *Solar Energy* 125, 2016, pp. 227–242.
19. Rad, A. S., Afshar, A., Azadeh, M., Anti-reflection and Self-Cleaning Meso-Porous TiO₂ Coatings as Solar Systems Protective Layer: Investigation of Effect of Porosity and Roughness. *Opt. Mater.* 107, 2020, 110027.
20. Afzal A., A. Habib, I. Ulhasan, M. Shahid, A. Rehman, Antireflective Self-Cleaning TiO₂ Coatings for Solar Energy Harvesting Applications, *Frontiers in materials*, Vol. 8, 2021, Article 687059.
21. San Vicente, G., Morales, A., Gutiérrez, M. T., Sol-gel TiO₂ Antireflective Films for Textured Monocrystalline Silicon Solar Cells. *Thin Solid Films* 403–404, 2002, pp. 335–338.
22. Hocine, D., Belkaid, M. S., Pasquinelli, M., Escoubas, L., Torchio, P., Moreau, A. Characterization of TiO₂ Antireflection Coatings Elaborated by APCVD for Monocrystalline Silicon Solar Cells. *Phys. Status Solidi C* 12, 2015, pp. 323–326.
23. Hocine, D., Belkaid, M. S., Pasquinelli, M., Escoubas, L., Simon, J. J., Rivière, G. A., et al., Improved Efficiency of Multicrystalline Silicon Solar Cells by TiO₂ Antireflection Coatings Derived by APCVD Process. *Mater. Sci. Semiconductor Process.* 16, 2013, pp. 113–117.
24. Soklic A., M. Tasbihi, M. Kete, U. L. Stangar, Deposition and Possible Influence of a Self-Cleaning Thin TiO₂/SiO₂ Film on a Photovoltaic Module Efficiency. *Catal. Today* 252, 2015, pp. 54–60.
25. Adak, D., Ghosh, S., Chakrabarty, P., Mondal, A., Saha, H., Mukherjee, R., et al., Self-cleaning V-TiO₂:SiO₂ Thin-Film Coatings with Enhanced Transmission for Solar Glass Cover and Related Applications. *Solar Energy* 155, 2017, pp. 410–418.
26. Li, J., Lu, Y., Lan, P., Zhang, X., Xu, W., Tan, R., et al., Design, Preparation, and Durability of TiO₂/SiO₂ and ZrO₂/SiO₂ Double-Layer Antireflective Coatings in Crystalline Silicon Solar Modules. *Solar Energy* 89, 2013, pp. 134–142.
27. Jiao, K. L., Anderson, W. A., SiO₂/TiO₂ Double-Layer Antireflective Coating Deposited at Room Temperature for Metal/insulator/n-Si/p-Si Solar Cells. *Solar Cells* 22, 1987, pp. 229–236.
28. Lien, S., Wu, D., Yeh, W., and Liu, J., Tri-layer Antireflection Coatings (SiO₂/SiO₂-TiO₂/TiO₂) for Silicon Solar Cells Using a Sol-Gel Technique. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 90, 2006, pp. 2710–2719.
29. San Vicente, G., Morales, A., Germán, N., Suarez, S., and Sánchez, B., SiO₂/TiO₂ Antireflective Coatings With Photocatalytic Properties Prepared by Sol-Gel for Solar Glass Covers. *J. Solar Energ. Eng.* 134, 2012, 041011.
30. Ye, L., Zhang, Y., Zhang, X., Hu, T., Ji, R., Ding, B., et al., Sol-gel Preparation of SiO₂/TiO₂/SiO₂-TiO₂ Broadband Antireflective Coating for Solar Cell Cover Glass. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 111, 2013, pp. 160–164.
31. Lin, W., Zheng, J., Yan, L., Zhang, X., Sol-gel Preparation of Self-Cleaning SiO₂-TiO₂/SiO₂-TiO₂ Double-Layer Antireflective Coating for Solar Glass. *Results Phys.* 8, 2018, pp. 532–536.

32. Liao, K., Chen, J., Xia, L., Zhong, S., and Luo, X., Study about the Effect of Antireflection Coating Stacks ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$) on the Performances of Multicrystalline Silicon Solar Cells under the Encapsulation Condition. *Opt. Mater.* 109, 2020, 110318.
33. Xu, Y. J., Liao, J. X., Cai, Q. W., Yang, X. X., Preparation of a Highly Reflective $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ Thin Film with Self-Cleaning Properties by Magnetron Sputtering for Solar Front Reflectors. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 113, 2013, pp. 7–12.
34. Prabhu, S., Cindrella, L., Joong Kwon, O., and Mohanraju, K., Superhydrophilic and Self-Cleaning rGO-TiO₂ Composite Coatings for Indoor and Outdoor Photovoltaic Applications. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 169, 2017, pp. 304–312.
35. Sagar, R., Rao, A., Nanoscale TiO_2 and Ta_2O_5 as Efficient Antireflection Coatings on Commercial Monocrystalline Silicon Solar Cell. *J. Alloys Comp.* 862, 2021, 158464.
36. Thomas, R. E., Varma, S., Waechter, D., Dodd, C. X., and Das, S. R., Screen Printed Ta_2O_5 and TiO_2 Antireflection Coatings for Crystalline and Polycrystalline Silicon Solar Cells. *Can. J. Phys.* 67, 1989, pp. 430–434.
37. Noh, H. N., and Myong, S. Y., Antireflective Coating Using a $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ Nanoparticle Photocatalytic Composition for High Efficiency Thin-Film Si Photovoltaic Modules. *Solar Energ. Mater. Solar Cell* 121, 2014, pp. 108–113.
38. Haider, A. J., Najim, A. A., and Muhi, M. A. H., TiO_2/Ni Composite as Antireflection Coating for Solar Cell Application. *Opt. Commun.* 370, 2016, pp. 263–266.
39. Ho, W.-J., Lee, Y.-Y., Lin, C.-H., and Yeh, C.-W., Performance Enhancement of Plasmonics Silicon Solar Cells Using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In NPs}/\text{TiO}_2$ Antireflective Surface Coating. *Appl. Surf. Sci.* 354, 2015, pp. 100–105.
40. Syafiq A., A. K. Pandey, N. A. Rahim, B. Vengadaesvaran, S. Shahabuddin, Self-cleaning and weather resistance of nano-SnO₂/modified silicone oil coating for photovoltaic (PV) glass applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, volume 30, 2019, pp.12584–12596.