

ЕФЕКТИВНІСТЬ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ПЕРОВСКІТУ

Буслова Н. В., к.т.н., доц., Гальченко А. М., магістрант

КПІ ім. Ігоря Сікорського, кафедра електричних мереж та систем

Вступ. Інтерес до розвитку сонячної електроенергетики різко зріс в останні роки. Тільки в 2014 році сумарна потужність сонячних електростанцій в усьому світі досягла значення в 185 ГВт, збільшившись в порівнянні з 2013 роком на 47 ГВт. Таким чином, частка сонячних електростанцій в світовому виробництві електроенергії перевищила три відсотки. В 2010 році сумарна потужність всіх сонячних електростанцій світу становила всього 70 ГВт. Причина такого бурхливого зростання одна: з появою нових технологій і вдосконаленням сонячних батарей різко знизилася вартість останніх. Практично ця вартість впала більш ніж в п'ять разів, а ефективність кращих серійних зразків збільшилася до 20%. Це призвело до того, що, наприклад, в США один кіловат, вироблений на сонячних електростанціях, в 2014 році коштував всього 7.2 цента, тобто став дешевше електрики, виробленої електростанціями, що працюють на вугіллі. Отримання ефективних і дешевих сонячних батарей цікавить вчених всього світу. На сьогоднішній день набуває популярності технологія виготовлення сонячних елементів на основі перовскіту.

Мета роботи – дослідження ефективності сонячних елементів на основі перовскіту.

Матеріали та результати дослідження. Перовскіт – це мінерал переважно чорного або червонувато-коричневого кольору з оригінальною структурою кристалічної решітки. Це порівняно рідкісний на Землі мінерал, титанат кальцію, клас оксидів. Хімічний склад перовскіту – окис кальцію (CaO) 41,1%, двоокис титану (TiO_2) 58,9%. Він багатий вмістом домішок ніобію, заліза, церію, танталу. Зовнішній вигляд кристалів перовскіту представлений на рис. 1.



Рисунок 1 – Кристали перовскіту

Вперше перовскіт був виявлений німецьким геологом Густавом Розі в 1839 році в Уральських горах і названий на честь російського державного діяча графа Льва Перовського, який колекціонував мінерали. Журнал Science включив перовскіт в топ-10 проривів 2013 року, маючи на увазі можливість його використання в сонячній енергетиці.

Структура перовскіту настільки унікальна, що на її основі були створені високотемпературні надпровідні матеріали, іонні провідники, а також деякі матеріали, що володіють властивостями напівпровідників. В результаті досліджень і численних експериментів вдалося отримати матеріали з так званою перовскітною структурою, причому матеріали ці були застосовані для виробництва сонячних батарей.

Удосконалення сонячних елементів на основі перовскітних матеріалів ведуться вченими багатьох країн: Мартіном Гріном у Австралії, Майклом Гретцелем в Швейцарії, Генрі Сайнтом в США, Феліксом Дешлером, Лімінг Дай, Сік Санг Іль в Кореї. Дослідники заявляють в один голос про дешевизну і високу ефективність перспективної технології. До досліджень в цій області приєдналися і фахівці двох факультетів МГУ в Росії. Спільно зі швейцарськими фахівцями на чолі з Майклом Гретцелем в 2015 році були розпочаті роботи в рамках російсько-швейцарського проекту в області перовскітного фотоелектричного перетворення. В ході робіт було вивчено основні принципи і умови формування перовскітних структур для створення сонячних батарей.

Структура та процеси генерації енергії в сенсibilізованій та тонкоплівковій перовскітних сонячних батареях показані на Рис. 2.

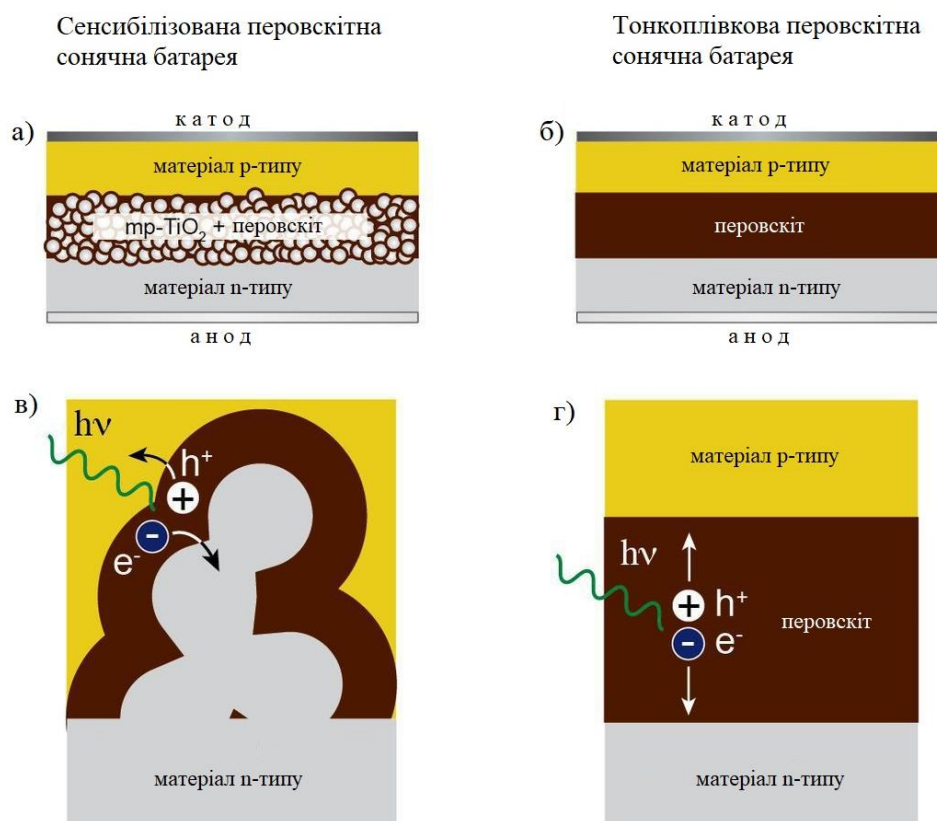


Рисунок 2 – Структура та процеси генерації енергії в перовскітних сонячних батареях

На рис. 2 позначено: а) – структура перовскітної сонячної батареї, в якій активний шар складається з шару пористого оксиду титану TiO_2 покритий поглиначем – шаром перовскіту. Активний шар контактує з матеріалом n-типу для транспорту електронів і матеріалом p-типу для транспорту дірок; б) – структура тонкоплівкової перовскітної сонячної батареї. У цій конструкції плаский шар перовскіту затиснутий між двома струмопровідними контактами; в, г) – генерація і поділ зарядів в пористій і тонкоплівковій структурі.

Принцип перетворення енергії в даних батареях полягає в наступному: сонячне світло надходить крізь електропровідний скляний електрод, насичений барвником, де поглинається. Коли барвник поглинає світло, один з електронів його молекули переходить з основного стану в збуджений стан. Це явище називається «фотозбудження». Збуджений електрон переміщується від барвника в зону провідності TiO_2 . Перехід відбувається дуже швидко, він займає тільки 10^{-15} секунди. У TiO_2 електрон дифундує (проникає шляхом дифузії) через TiO_2 -плівку, досягає скляного електрода і далі по провіднику стікає в другій електрод. Молекула барвника з втратою електрона окислюється. Відновлення молекули барвника до первісного стану відбувається шляхом отримання електрона від йодид-іона, перетворюючи його в молекулу йоду, яка в свою чергу дифундує до протилежного електрода, отримує від нього електрон і знову стає йодид-іоном. За таким принципом сонячна батарея перетворює сонячну енергію в електричний струм, що протікає зовнішнім провідником. Ефективність таких батарей сягає 15.4%.

Британські вчені в Оксфордському університеті зацікавились цією технологією і удосконалили її. Вони виготовили прототип фотоелектричного перетворювача на основі підкладки з інертного оксиду алюмінію, покритого висококрісталічною фазою органометалічного галогеніду. Поки він конвертує близько 11% сонячної енергії в електричну, але у розробників є всі підстави вважати, що подальші зразки впритул наблизяться до кремнієвих фотоелементів. В структурах Гретцеля електрони з органічного барвника, здатного ефективно абсорбувати сонячне світло, перетікають на провідниковий електрод з діоксиду титану. Саме цей матеріал, TiO_2 , на думку авторів нової роботи, і є слабкою ланкою всієї системи, що не дозволяє їй демонструвати належну продуктивність. Зв'язки «титан – кисень» на поверхні сильно відрізняються від таких в об'ємі. Через вплив атмосфери на поверхні TiO_2 утворюються гідроксильні групи (ОН), а також катіони титану. В результаті, з точки зору енергії, поверхня являє собою пересічену місцевість, де електрони, що передаються органічним барвником можуть гальмуватися і втрачати здатність до здійснення корисної роботи. Тому британці вирішили випробувати новий тип абсорбенту серед висококрісталічних фаз органометалічних галогенідів, що структурно належать до перовскітів. В результаті був розроблений перовскітний матеріал, який ефективно абсорбує світлову енергію – змішаний хлорид-йодид метіламонія свинцю з формулою $CH_3NH_3PbI_2Cl$. Він також є хорошим провідником заряду, що зробило використання оксиду титану просто зайвим. Новий перовскіт може бути отриманий у вигляді кристалічної

плівки, яка наноситься накручуванням на поверхню пористого оксиду алюмінію, що є ізолятором; таким чином, всі електрони, що генеруються в шарі перовскіту, будуть безпосередньо передаватися на електрод.

Натомість, вчені з лабораторії Міхаеля Гретцеля Неха Арора та Ібрагім Дар запропонували використовувати тіоціанат міді (CuSCN) замість раніше застосовуваного органічного матеріалу для діркового транспорту зарядів (Hole Transport Material, HTM), і представили дві концепції інтеграції CuSCN в перовскітні батареї. Оскільки тіоціанат міді хімічно нестійкий, і крім того, існують труднощі з інтеграцією його на плівку перовскіту, що перешкоджає досягненню максимальної ефективності перетворення енергії, то по-перше, вони розробили простий динамічний метод осадження з розчину шарів CuSCN товщиною 60 нм. Забезпечений завдяки цій технології високий ступінь однорідності матеріалу дозволяє виготовляти перовскітні сонячні елементи зі стабілізованою ефективністю перетворення енергії більше 20%.

По-друге, вчені ввели між CuSCN і золотим електродом розділовий шар з відновленого оксиду графену. Така інновація забезпечила перовскітним сонячним панелям високу операційну стабільність: після 1000 годин роботи на повній потужності при температурі 60°C вони зберегли 95% стартової ефективності. Це навіть краще, ніж при використанні органічного HTM.

В ході даного дослідження також з'ясувалося, що нестабільність перовскітних пристроїв з тіоціанатом міді викликана поступовим погіршенням контакту між золотом і CuSCN в процесі експлуатації сонячної батареї.

Група дослідників з Кореї, під керівництвом Сік Санг Іля, розробила власну формулу, шляхом змішування метіламонія броміду свинцю з формамідін-йодидом свинцю, вчені домоглися такої структури перовскіту, що встановили рекордний ККД в 17,9%. Залишається проблема – матеріал розчиняється в воді, до того ж розмір структур в тестах не перевищував 10 кв.мм. Пізніше вчені вирішили цю проблему, розробивши новий матеріал на основі фтору, що захищає активний фотоелектричний шар перовскіту від впливу вологи. Результатом дослідження, проведеного під керівництвом професора Джин Ян Кіма з Ульсанського національного інституту науки і техніки і Донг Сук Кіма з Корейського інституту енергетичних досліджень, стало використання модифікованих фторвуглеродних нанотромбоцитів (EFGnPs) в структурі перовскітних сонячних елементів. Фторвуглероди, такі як політетрафторетилен або тефлон, добре відомі своїми супергідрофобними властивостями. Поєднавши вуглець зі фтором, вчені створили двовимірний матеріал з високою гідрофобністю, схожий на тефлон, а потім застосували його до перовскіту. Принцип виготовлення таких сонячних елементів досить простий. Рідина просто розбризкується на поверхню або наноситься у вигляді пари, що дуже просто реалізувати технологічно. На металеву фольгу або на скло наноситься декілька шарів матеріалів, один з яких – перовскіт. Інші матеріали тут потрібні для сприяння переміщенню електронів усередині елемента. Фізик з Оксфордського Університету, Генрі Сайнт, який займається розробкою перовскітних елементів в США, впевнений, що шари сонячної

панелі будуть наноситися так само легко, як при звичайному фарбуванні будь-якої поверхні.

Висновки. Нові безкремнієві сонячні батареї поза всяким сумнівом мають велике майбутнє. А прогнозоване зниження більш ніж в сім разів вартості одної кіловат-години сонячної енергії в порівнянні з нинішніми цінами відкриває найширші перспективи для розвитку гелієвої електроенергетики. Безперечно, перовскітні сонячні панелі мають знайти широке застосування на теренах нашої держави. Україна нині займає одне з перших місць по нарощуванню потужностей фотоелектричних станцій в Європі. За даними національного агентства з енергоефективності та енергозбереження України, за 2016 рік було введено 99,1 МВт потужностей фотоелектричних сонячних станцій. Це майже в 10 разів більше, ніж в 2015 році. Україна має значний потенціал та сприятливі умови для будівництва сонячних електростанцій, тому дослідження нових типів фотоелементів на сьогоднішній день мають безсумнівну актуальність.

Перелік посилань

1. Каталог мінералів. Перовскіт Електронний ресурс. Ключ доступу: <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/perovskite.html>
2. Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells. Електронний ресурс. Ключ доступу: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ee/c7ee02415k/unauth>
3. М. Graetzel Сенсизатор переноса заряда с высокомолярным коэффициентом затухания и его применение в цветосенсибилизированных солнечных батарея
4. Neha Arora, M. Ibrahim Dar. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%// Science AAAS Sep. 28, 2017.
5. Young Chan Kim, Jun Hong Noh, Woon Seok Yang. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange// Science AAAS May 21, 2016.
6. Сонячний потенціал України. Електронний ресурс. Ключ доступу: <http://solarsoul.net/solnechnyj-potencial-ukrainy-2017>