

mgr inż. KINGA ŚWITALSKA

Doradca Energetyczny, Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Poznaniu

PEROWSKITY - EKOINNOWACYJNE ROZWIĄZANIE W PRODUKCJI OGNIW FOTOWOLTAICZNYCH

Nowy kierunek badań

Perowskity mają dużą szansę, by zastąpić krzem w ogniwach słonecznych. Z uwagi na swoje elastyczne właściwości i możliwość otrzymania cienkich warstw, ogniwa te można będzie nanosić na ubrania, papier lub tworzywa sztuczne. Szybkie postępy w badaniach nad perowskitowymi ogniwami słonecznymi uczyniły je wschodzącą gwiazdą świata fotowoltaiki i społeczności akademickiej. Ponieważ metody ich produkcji są wciąż stosunkowo nowe, mają wielką szansę na dalsze badania. Ponadto większy potencjał inżynierii sprzyjają powstaniu bardziej wydajnych ogniw słonecznych, które mają osiągnąć ponad 20% wydajności konwersji energii słonecznej.

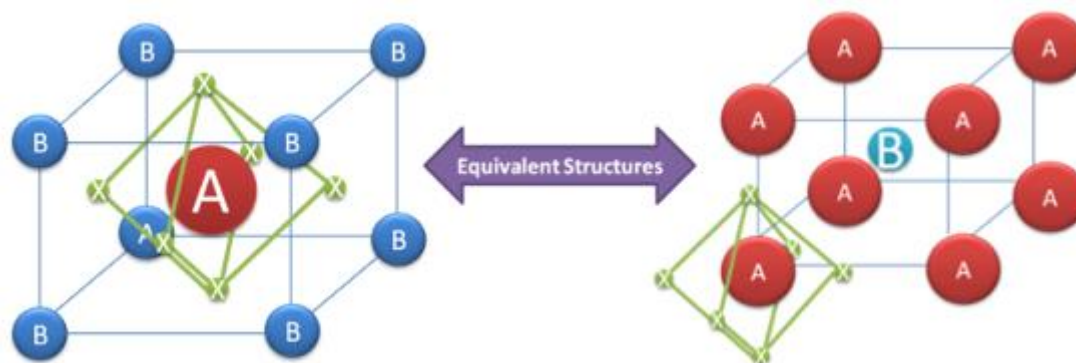
Co to są perowskity?

Termin perowskity i struktury perowskitowe są często używane zamiennie. Perowskit jest rodzajem minerału, który został po raz pierwszy odkryty w górach Ural i nazwany tak od założyciela rosyjskiego towarzystwa geograficznego, mineraloga Lwa Perovskiego. Struktury perowskitowe stanowią każdy związek, który ma taką samą budowę jak minerał perowskitu. Kilka lat temu odkryto, że mogą one być idealnym materiałem do produkcji ogniw fotowoltaicznych. Pochłaniają one światło widzialne (o długości fali 300-800 nm) w taki sposób, że można z nich otrzymać energię elektryczną.



Rys. 1. Mineralny perowskit

Perowskit (mineralny) powstaje z wapnia, tytanu i tlenu w formie CaTiO_3 . Struktury perowskitu mają ogólny wzór ABX_3 i taką samą budowę krystaliczną sieci jak perowskit mineralny. Układ kratowy budowy perowskitu wykazano poniżej (Rys. 2), jednakże wiele struktur w krystalografii może być prezentowana na różne sposoby.

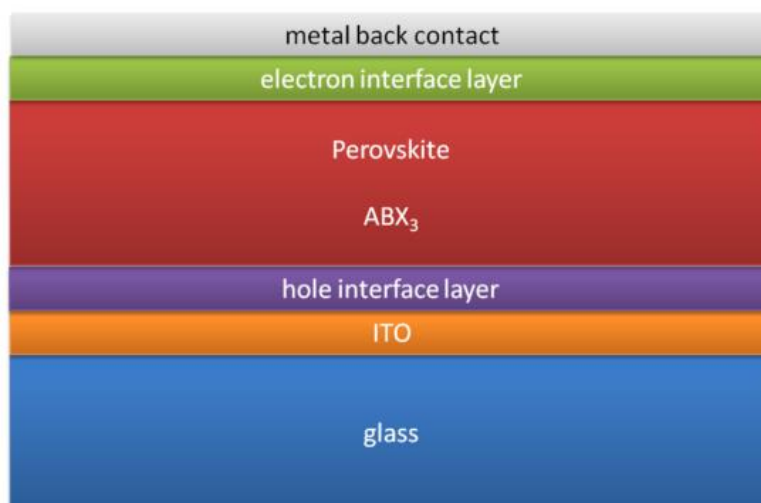


Rys. 2. Układ kratowy budowy perowskitu

Struktura krystaliczna perowskitu ma ogólny wzór ABX_3 . Należy jednak pamiętać, że dwie struktury mogą być równoważne - struktura lewoskrętna jest przedstawiana tak, że atom B jest w położeniu $\langle 0,0,0 \rangle$, struktura prawoskrętna może być również rysowana tak, że atom (lub cząsteczka) A jest w położeniu $\langle 0,0,0 \rangle$. Linie prezentują orientację kryształu bez wiążących wzorców. Struktura perowskitów może mieć wpływ na szeroki wachlarz właściwości, w tym nadprzewodnictwo, magnetoopór spinowy zależny od transportu (spintroniki) i właściwości katalityczne. Perowskity są zatem ciekawym materiałem dla fizyków, chemików i materiałoznawców.

W przypadku ogniw słonecznych z perowskitu, najbardziej wydajną kombinacją materiałów w formie zwykłej ABX_3 są:

- metyloamoniowe (CH_3NH_3)⁺
- kationy nieorganiczne (Pb^{2+})
- nieco mniejsze aniony halogenowe - zwykle chlorek (Cl⁻) lub jodek (I⁻).

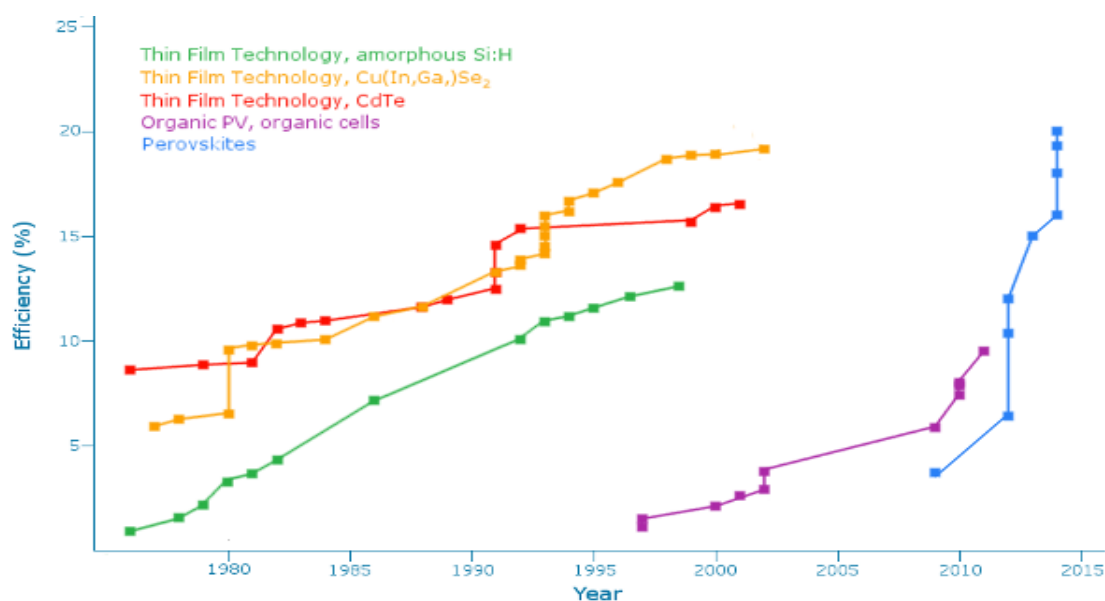


Rys. 3. Ogólna struktura standardowych ogniw słonecznych zbudowanych z perowskitu

Dlaczego perowskitowe ogniwa słoneczne są tak znaczące?

Poniższe wykresy wskazują, dlaczego perowskitowe ogniwa słoneczne stały się tak popularne (dane z roku 2012).

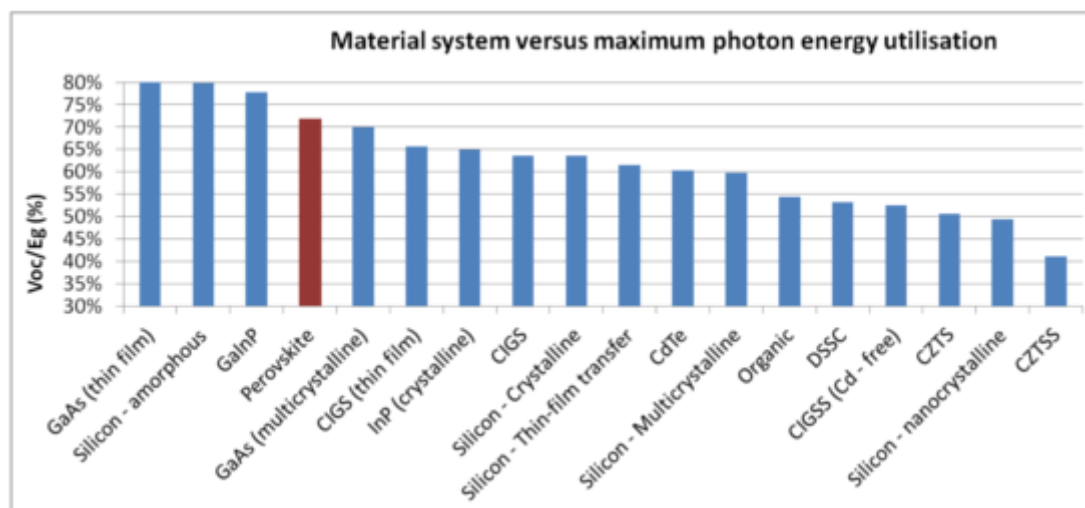
Pierwszy wykres (Rys. 4) przedstawia dane uzyskane z NREL odnośnie wydajności ogniw słonecznych, wskazuje efektywność konwersji urządzeń zbudowanych z perowskitu w ciągu ostatnich lat, w porównaniu do innych technologii. Wykres pokazuje dynamiczny wzrost w stosunku do innych technologii w krótkim okresie czasu. Pomimo dostępnych zasobów i lepszej infrastruktury badawczej ogniwa słoneczne w ostatnich latach, duży wzrost wydajności jest nadal niezwykle istotnym zagadnieniem. Może to sugerować, że dalsze badania sprawności ogniwa słonecznych opartych na perowskitach będą nadal wzrastać w tym tempie.



Rys. 4. Wydajność ogniwa słonecznych

Popularność ogniwa słonecznych z perowskitu wzrasta w zawrotnym tempie w porównaniu do innych rodzajów ogniwa fotoelektrycznych. Mimo, że są one jeszcze wykorzystywane w ramach badań laboratoryjnych, ich udział w całkowitej produkcji będzie w niedalekiej przyszłości zwiększał się.

Poniższy wykres (Rys. 5) wskazuje porównanie w zakresie technologii, z którymi perowskity konkurują. Została zobrazowana ilość energii fotonu, która jest tracona w procesie konwersji energii świetlnej do energii elektrycznej. Dla standardowych ogniwa słonecznych opartych na organicznych związkach, straty te mogą być wysokie, sięgając nawet 50% energii pochłoniętej. Jednak dla ogniwa słonecznych z perowskitu strata jest znacznie mniejsza. Ogniwa słoneczne z perowskitu zbliżają się na ten sam poziom wykorzystania energii fotonu, co technologie monolitycznego krystalicznego krzemu i arsenku galu (GaAs). Ponadto mają znacznie niższe koszty wytwarzania.



Rys. 5. Perowskity i technologie konkurencyjne

Nie odnotowano istotnego negatywnego oddziaływania ogniw słonecznych na bazie perowskitu. Nie zostało udowodnione, że perowskity są mniej ekologiczne od innej technologii. Wykorzystanie ołowiu w perowskitach nie jest pożądaną cechą, jednakże jest używany w dużo mniejszych ilościach niż np. w ołowiowych bateriach. Opracowuje się alternatywny dodatek zamiast ołowiu, który może być również wykorzystany w związkach perowskitowych. Gęstość optyczna perowskitów jest wyższa niż materiałów opartych na krzemie, jednakże jest niższa niż innych aktywnych materiałów. W rezultacie urządzenia perowskitowe wymagają grubszej warstwy, co może powodować pewne ograniczenia w produkcji, szczególnie w procesie wytwarzania urządzenia. Tworzenie grubych jednorodnych warstw może być trudne.

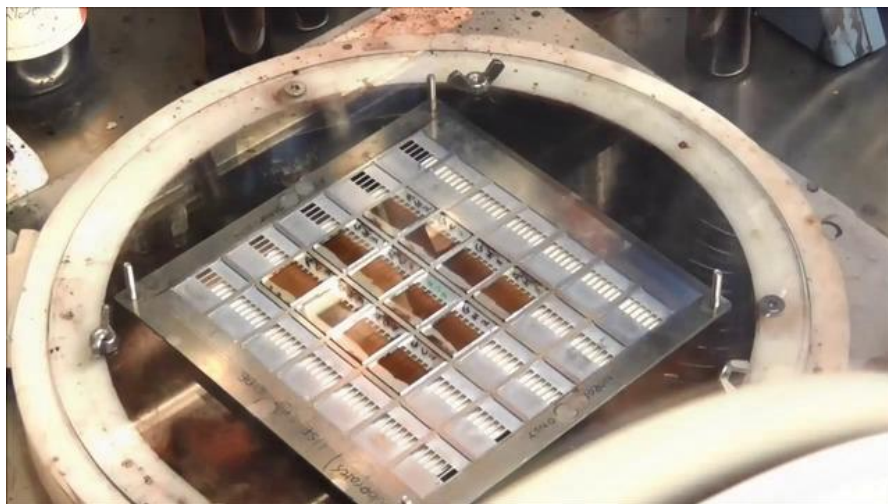
Kluczowym zadaniem będzie zatem poprawa materiałów dla urządzeń opartych na perowskitach, a także technika ich wytwarzania. Obecnie najlepsze ogniwa słoneczne z perowskitu są produkowane w próżni, rozwiązanie metod wytwarzania urządzenia ostatecznie obniży koszty produkcji.

Osiągnięcie niskiej ceny na 1 wat pozyskanej energii będzie wymagało uzyskania perowskitowych ogniw słonecznych o trzykrotnie wyższej wydajności, długiej żywotności i niskich kosztach produkcyjnych. Nie zostało to jeszcze osiągnięte w przypadku innych technologii cienkowarstwowych, jednakże urządzenia oparte na perowskitach wykazują ogromny potencjał dla realizacji tego celu.

Perowskity już teraz są wykorzystywane w dostępnych urządzeniach

Głównym problemem w produkcji ogniw słonecznych z perowskitu jest jakość i grubość filmu. Warstwa aktywna wychwytywania światła perowskitu musi być grubości kilkuset nanometrów – kilka razy więcej niż dla standardowych organicznych ogniw fotowoltaicznych. Jeśli warunki składowania i temperatura annealingu nie są zoptymalizowane to otrzymuje się chropowate powierzchnie z niekompletnym pokryciem. Nawet przy dobrej optymalizacji powstają znaczne chropowatości

powierzchni, dlatego wymagane są grubsze warstwy niż zwykle stosowane. Jednakże uzyskanie efektywności konwersji ponad 11% stanowiło zachętę do dalszych działań.

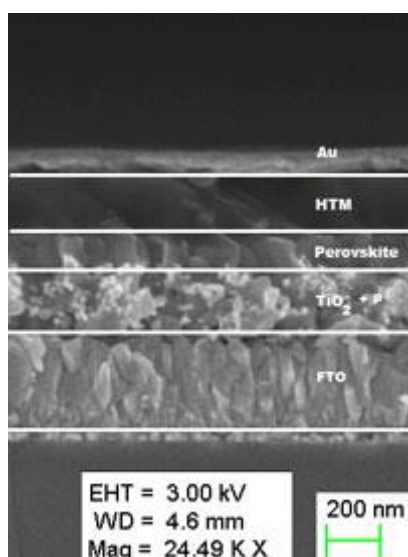


Rys. 6. Produkty firmy Ossila wykorzystujące ogniwa słoneczne z perowskitu

Produkty firmy Ossila zostały przystosowane do użytku z perowskitowymi ogniwami słonecznymi i są wykorzystywane w wielu konfiguracjach. W podstawowym zestawie większość ogniw słonecznych z perowskitu jest zbudowana na bazie przewodzącego tlenkowego przejrzystego szkła powlekanego odparowaną katodą metalu. Stosowana aparatura i materiały są już wykorzystywane w metodach produkcji urządzeń z perowskitu, przetwarzających energię z wysoką wydajnością. Standardowa hermetyzacja epoksydowa nadaje się również do laminowania szkła lub innych warstw barierowych.

Jak działają ogniwa fotowoltaiczne oparte na perowskitach?

Obraz skaningowej mikroskopii elektronowej perowskitowych ogniw słonecznych pozwala zauważyć, że na szkle osadza się porowate podłoże z dwutlenku tytanu (szkło i FTO), które zabezpiecza perowskit. Film jest pokryty organicznym materiałem transportującym (ang. *hole transporting material*, HTM).



Rys. 7. Obraz przedstawiający budowę perowskitowego ogniwa fotowoltaicznego obserwowany w skaningowej mikroskopii elektronowej

Perowskity są materiałem w wielu badaniach

Oparte na perowskitach ogniwa słoneczne są popularnym tematem badań w dziedzinie energii. Tylko przez kilka lat ich wydajność wzrosła od 3% do ponad 16%. Jednakże nadal brakuje szczegółowych analiz poznania mechanizmów działania tego systemu fotowoltaicznego. Naukowcy z Instytutu Politechniki Federalnej w Lausanne (EPFL) ze Szwajcarii oraz z Centrum Helmholtz Instytutu Paliw Solarnych w Berlinie pracują nad mechanizmem transferu elektronów wzdłuż powierzchni półprzewodników absorbujących falę świetlną. Zbadali oni ogniwa słoneczne na bazie perowskitu, wykorzystując rozwiązania techniki spektroskopii. Ich wyniki mogą otworzyć drogę do projektowania systemów fotowoltaicznych pracujących z wysoką efektywnością.

Grupa Michaela Gratzela i Mosera E. Jaquesa przy EPFL, współpracująca z zespołem Roel van de Krol w Instytucie Paliw Solarnych HZB, próbuje zdeterminować wielkość powierzchni transportujących perowskitu przy użyciu technik spektroskopowych. Badacze pracowali już na różnych strukturach ogniw, używając półprzewodnikowego dwutlenku tytanu lub tritlenku aluminium. Oba porowate filmy zostały pokryte perowskitem na bazie jodku ołowiu ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) i "dziurą transportu materiału organicznego", co wspomogło wydobywanie ładunków dodatnich po absorpcji światła. Zastosowane również były techniki superszybkiej spektroskopii laserowej i fotokonduktywności mikrofalowej.

Wyniki wykazały dwa główne nurty. Pierwszy sugeruje, że wielkość rozdziału ładunku elektrycznego od światła słonecznego, docierającego do pochłaniacza perowskitowego, odbywa się poprzez przeniesienie elektronu na skrzyżowaniach dwutlenku tytanu i otworu transportu materiału w czasie mniejszym od pikosekundy.

W drugim nurcie zmierzono poprzez fotokonduktywność mikrofalową który z filmów był znacznie wolniejszy (tlenek tytanu czy aluminium). Rekombinacja tych składowych jest procesem, w wyniku którego traci się energię przerobioną na ciepło i tym samym zmniejsza ogólną wydajność ogniw słonecznych.

Naukowcy stwierdzili, że halogenowe perowskity stanowią unikatowe materiały półprzewodnikowe w ogniwach słonecznych, umożliwiając jednocześnie szybki transfer na skrzyżowaniu elektronów i ładunków dodatnich, a transport obu rodzajów przewodników jest dość skuteczny. Ponadto ich odkrycie pokazuje wyraźną przewagę struktury opartej na warstwie dwutlenku tytan z otworem transportu materiałów. Odkrycie mechanizmu fotoindukcji zwiększy także transfer procesów w perowskitowych ogniw słonecznych opartych na jodku ołowiu.

Perowskity metalohalogenkowe związków ołowiu są obiecującym materiałem w badaniach nad ogniwami fotowoltaicznymi. W ostatnich latach wydajność konwersji energii w ogniwach słonecznych na bazie perowskitu silnie wzrosła, osiągając wartość 20,1%. Długość dyfuzji elektronów i dziur w organicznych metalohalogenkowych perowskitach jest źródłem wielkości wydajności ogniw słonecznych. Pomimo szybkiego wzrostu wydajności ogniw słonecznych na bazie perowskitu, mechanizm działania skrzyżowania tlenku metalu/perowskitu jest nadal poddawany dyskusjom.

Lepsza metoda produkcji ogniw słonecznych z perowskitu

Naukowcy z Uniwersytetu Brown opracowali nową metodę tworzenia ogniw słonecznych z perowskitu, która jest szybsza, prostsza i może wytwarzać cieńsze elastyczne ogniwa o wysokiej wydajności. Nowa metoda wymaga zastosowania kąpeli w rozpuszczalniku w temperaturze pokojowej aby stworzyć kryształy perowskitu, inaczej niż w tradycyjnych metodach krystalizacji. Badania opublikowane w *Journal of Materials Chemistry A* wskazują techniki produkcji wysokiej jakości krystalicznych filmów, z precyzyjną kontrolą grubości na rozległych powierzchniach, i mogą zapoczątkować metodę masowej produkcji ogniw z perowskitu.

Warstwy perowskitu stanowią doskonale amortyzatory światła i są dużo tańsze niż wafle krzemowe, używane w standardowych ogniwach słonecznych. Efektywność ogniw z perowskitu (procent promieni słonecznych przekonwertowany na energię elektryczną) wzrosła w tempie zdumiewające w kilka lat. W pierwszych ogniwach z perowskitu wprowadzonych w 2009 roku udało się uzyskać sprawność na poziomie około 4%, daleką od 25% skuteczności w ogniwach krzemowych. W ostatnim czasie udało się osiągnąć już więcej niż 20% skuteczności. Amerykańska firma First Solar opracowała ogniwa fotowoltaiczne w technologii CdTe o sprawności już 21,5%. Natomiast francuska firma Soitec osiągnęła sprawność modułu fotowoltaicznego w technologii CPV na poziomie 38,9% w warunkach STC. Szybka poprawa wydajności jest obiecująca i naukowcy prowadzą swoisty wyścig, aby rozpocząć korzystanie z ogniw perowskitowych w produktach komercyjnych.

Istnieje wiele różnych sposobów produkcji warstw ogniw perowskitowych, ale prawie wszystkie z nich wymagają dostarczenia ciepła. W prekursorowym rozwiązaniu rozpuszcza się perowskit, który jest następnie pokrywany na podłożu. Ciepło jest stosowane by usunąć rozpuszczalnik, pozostawiając kryształy perowskitu w postaci filmu na podłożu.

Często po obróbce termicznej otrzymywano kryształy o nierównych kształtach, pozostawiając małe otworki w filmie. W ogniwach słonecznych te otworki mogą zmniejszyć ich wydajność. Wysoka temperatura ogranicza również możliwe do zastosowania podłoża, na które nakładany jest film. Na przykład nie można stosować elastycznych tworzyw sztucznych, gdyż są one uszkodzane przez wysoką temperaturę.

Metodę otrzymania cienkiej folii perowskitu, bez konieczności stosowania ciepła, otrzymał doktorant w laboratorium w Padture, Yuanyuan Zhou, stosując tzw. „rozpuszczalnik-rozpuszczalnika” do ekstrakcji (SSE). W jego metodzie perowskity są rozpuszczane w rozpuszczalniku o nazwie NMP i powlekanie na podłożu. Następnie zamiast ogrzewania, przemywa się je w eterze dietylowym (DEE) - drugim rozpuszczalniku, który selektywnie usuwa rozpuszczalnik NMP i pozostaje jedynie płynny film kryształów perowskitu. Z uwagi na brak wysokiej temperatury kryształy mogą być tworzone na praktycznie dowolnym podłożu — nawet wrażliwym na ciepło podłożu z polimerów stosowanych w elastycznych ogniwach fotoelektrycznych. Kolejną zaletą jest to, że cały proces krystalizacji SSE trwa mniej niż dwie minuty, w porównaniu do godziny lub więcej dla obróbki termicznej. Sprawia to, że proces jest bardziej podatny do zastosowania w masowej produkcji.

Metoda SSE umożliwia także otrzymywanie bardzo cienkich filmów przy zachowaniu ich wysokiej jakości. Standardowe perowskitowe warstwy mają na ogół grubość rzędu 300 nanometrów. Doktorant Zhou był w stanie otrzymać filmy wysokiej jakości, o grubości jedynie 20 nanometrów. Te ultracienkie folie są częściowo przezroczyste (folie standardowej grubości są czarne i nieprzezroczyste), więc mogą być stosowane w ogniwach fotowoltaicznych na systemach okiennych. Poprzez skomplikowany skład roztworu można otrzymać ogniwa w różnych kolorach.

Zespół realizuje dalsze badania, aby udoskonalić proces. Wstępne badania ogniw z SSE, we współpracy z naukowcami z Narodowego Laboratorium Energii Odnawialnej w Colorado, wykazały skuteczność konwersji na poziomie ponad 15%. Ogniwa słoneczne oparte na półprzezroczystym 80-nanometrowym filmie, wykonane za pomocą tego procesu, miały wyższą wydajność niż jakikolwiek inny cienkowarstwowy film.

Naukowcy twierdzą, że technologia pozwoli pozyskać tańszą energię w kwocie 10-20 centów na wat. W roku 2013 była to kwota około 75 centów na wat (w USA). Pracownicy z Północnoamerykańskiego Departamentu ds. Energetyki uważają, że przy kwocie 50 centów na wat energetyka solarna będzie w stanie wyprzeć paliwa kopalne.

W przeszłości naukowcy, starający się pozyskać tanią energię ze słońca, byli podzieleni na dwa obozy. Niektórzy twierdzili, że panele słoneczne mogą być wyprodukowane tanią metodą, jednakże ich wydajność będzie bardzo niska. Zdecydowana większość naukowców zaczęła produkować wysokoefektywnościowe panele słoneczne, nawet jeśli były drogie w produkcji. Nowy materiał pozwalał połączyć te dwa światy – panele słoneczne mogły być produkowane stosunkowo tanio, bez ubytku na ich efektywności.

Jeden z najwybitniejszych naukowców zajmujących się technologią solarną, Martin Green z Uniwersytetu Południowej Walii w Australii wykazał, że panele fotowoltaiczne zbudowane z perowskitów mogą być wyprodukowane w prosty i tani sposób, a ich efektywność wzrasta w dynamiczny sposób.

Perowskity są znane od ponad wieku, jednakże nikt nie pomyślał, że produkcja z nich ogniw słonecznych może być tak opłacalna. Cząstki materiału mogą bardzo dobrze absorbować światło. Podczas gdy tradycyjne panele zbudowane z krzemu mają grubość około 180 mm, nowe ogniwa perowskitowe potrzebują mniej niż mm materiału by „uchwycić” tę samą ilość promieni słonecznych. Pigment jest półprzewodnikiem, który także dobrze transportuje energię elektryczną powstałą z energii świetlnej.

Znany wynalazca ogniw fotowoltaicznych, noszących jego nazwisko, Michael Grätzel, twierdzi, że perowskity to „tani jak barszcz” materiał. Jego zespół wyprodukował bardzo efektywne perowskitowe ogniwa – mogą one przekształcić 15% energii pochodzącej ze światła w elektryczność, dużo więcej niż pozostałe tanie panele. Bazując na tym doświadczeniu i znajomości właściwości światła, naukowcy uważają, że efektywność może być w prosty sposób podniesiona do nawet 20-25%, co stanowi wartość osiąganą w dzisiejszych laboratoriach przy znacznie droższej produkcji. Efektywność paneli produkowanych na skalę przemysłową może być niższa. Jednakże sensowne wydaje się połączenie efektywności uzyskanej w laboratorium z ogniw perowskitowych, z wynikami dla pozostałych ogniw. Grätzel uważa, że odkąd procesy przemysłowe stały się prostsze, ogniwa solarne z perowskitów mogą zastąpić materiały pozwalające otrzymać wysoką efektywność w masowej produkcji.

Ogniwa fotowoltaiczne zbudowane z perowskitów mogą tworzyć barwnik natryskiwany cienką warstwą na szkło lub metal. Jednakże to nie są te panele solarne, które wyobrażano sobie w ideach rodem z filmów science-fiction, niemniej cały proces jest porównywalnie prosty. Wysoce niewyobrażalnym zjawiskiem zdaje się być możliwość kupna tubki z „solarną farbą” i zastosowania jej u siebie w domu, jednakże każda warstwa ogniw słonecznych może być wyprodukowana w podobny sposób jak malowanie powierzchni.

Kiedy pierwszy raz zastosowano perowskity w solarach w 2009 roku, ich efektywność była bardzo niska – potrafiły przekształcić jedynie 3,5% energii słonecznej w elektryczność. Ogniwa także nie pracowały bardzo długo, ponieważ płynny elektrolit perowskitu rozpuszczał ogniwa. Naukowcy rzadko mieli wystarczająco dużo czasu by je przetestować zanim przestały działać. W roku 2012 kilka innowacji technologicznych – m.in. sposób aby zastąpić płynny elektrolit materiałem stałym - pozwoliło rozwiązać te problemy i rozpoczęły się badania nad produkcją bardziej wydajnych ogniw słonecznych.

Pomiędzy rokiem 2009 a 2012 badania te przebiegały jedynie teoretycznie, na papierze. Pod koniec lata 2012 wszystko się odmieniło. Efektywność ogniw szybko podwajała się wielokrotnie. Spodziewano się, że będzie dalej rosnać dzięki zastosowaniu demonstracyjnych technik pozwalających na poprawę efektywności także w pozostałych rodzajach ogniw.

Henry Snaith, fizyk z Uniwersytetu w Oxfordzie, pracuje nad komercjalizacją technologii nazwaną „Fotowoltaika oksfordzka”, która kosztowała 4,4 mln dolarów. Grätzel, którego oryginalne ogniwa słoneczne są wykorzystywane w produktach codziennego użytku, jak plecaki czy iPady, wprowadził licencję do firm dla nowej technologii, której celem jest wyparcie tradycyjnych ogniw krzemowych z wielkoskalowej produkcji.

Podobnie jak wszystkie nowe produkty na rynku komercyjnym, panele perowskitowe będą z trudem zastępować te krzemowe. Koszty produkcji ogniw krzemowych spadają, a analizy wskazują, że ich koszt może spaść nawet do 25 centów na wat, co może wyeliminować przewagę kosztową ogniw perowskitowych i zmniejszyć chęć do stosowania nowych technologii. Proces produkcji ogniw perowskitowych w niedalekiej przyszłości powinien być jeszcze prostszy. Jednakże dekada od produkcji pierwszych wydajnych ogniw krzemowych może stanowić okres aby poszukiwania nowego sposobu wytwarzania tych instalacji.

Green uważa, że jedna udana próba produkcji ogniów z perowskitów nie może całkowicie zastępować ogniów krzemowych. Proponuje także możliwość „pomalowania” płynem perowskitowym tradycyjnych ogniów krzemowych, aby zwiększyć ich efektywność i zmniejszyć koszt produkcji w przeliczeniu na 1 wat. To może być łatwiejszy sposób przełamania rynku ogniów słonecznych, zamiast wprowadzania całkowicie nowych komórek solarnych.

Wyzwaniem może być fakt, że materiał zawiera niewielką ilość ołowiu, który jest toksyczny. Będą potrzebne badania sprawdzające, jak bardzo toksyczny jest ten czynnik perowskitu. Należy także podjąć kroki w celu zapewnienia zbierania i recyklingu ogniów słonecznych, aby zapobiec przedostawaniu się do środowiska toksycznych materiałów — podobne kroki realizowane są z zagospodarowaniem akumulatorów kwasowo-ołowiowych stosowanych w samochodach. Trwają również prace nad tym, aby zastąpić w ogniwach element dla ołowiu za pomocą cyny lub innego pierwiastka. Naukowcy z amerykańskiego MIT (Massachusetts Institute of Technology) zaproponowali nowatorski sposób na ograniczenie szkodliwego działania ołowiu, który ma polegać na recyklingu toksycznych elementów z akumulatorów samochodowych. Po obróbce chemicznej uzyskany ołów można przekształcić w ogniwa perowskitowe.

Polacy mają szansę na zrewolucjonizowanie badań nad wykorzystaniem perowskitów do produkcji ogniów fotowoltaicznych

Perowskity występują naturalnie w przyrodzie (np. w skałach), można je również wyprodukować w warunkach laboratoryjnych. Metoda nie jest skomplikowana, nie wymaga specjalistycznej aparatury i drogich substratów. Perowskity są świetnymi pochłaniaczami światła - lepszymi nawet niż kryształy krzemu (najpopularniejszy materiał w ogniwach fotowoltaicznych), a nawet obecny hit w tych zastosowaniach - arsenek galu. Olga Malinkiewicz, doktorantka z Uniwersytetu w Walencji, opracowała prostą metodę wytwarzania tych związków.

Ogniwa fotowoltaiczne wytwarza się przede wszystkim z krzemu. Do produkcji krzemowych ogniów fotowoltaicznych potrzebna jest wysoka temperatura ok. 1000°C. Ogniów krzemowych nie można bezpośrednio nanosić na materiały elastyczne, takie jak plastik czy tekstylia.

Natomiast perowskity dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach co sprawia, że można je nanieść sprayem na dowolne powierzchnie. Do ich wytwarzania nie są potrzebne wysokie temperatury. Materiał tworzy nawet 10-krotnie cieńszą warstwę niż krzem.

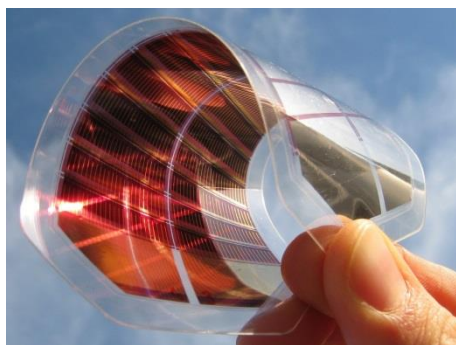
Olga Malinkiewicz uważa, że możliwości wykorzystania perowskitowych ogniów słonecznych są prawie nieograniczone, można z nich otrzymać półprzezroczyste warstwy. Perowskity są także efektywnym źródłem energii. W ciągu ostatnich kilku lat udało się poprawić wydajność perowskitów w ten sposób, że jest ona większa niż w ogniwach zbudowanych z krzemu amorficznego, stosowanego w tańszych ogniwach.

Początkowy sposób produkcji ogniów perowskitowych był bardzo skomplikowany, gdyż wytwarzać je można było tylko na grubym szkłe, ponieważ jeden z elementów ogniów, dwutlenek tytanu, otrzymywano w temperaturze 500°C. Warstwa perowskitowa nie miała najlepszych właściwości. Olga Malinkiewicz opracowała technologię wytwarzania cienkiego filmu z perowskitów. Otrzymany materiał był ciągły, nie było w nim defektów, nie musiał być pokrywany grubym polimerem czy

wytwarzany na odpowiednich podłożach. Dzięki zastosowaniu materiałów do produkcji diod, otrzymała ona perowskity o bardzo dobrej wydajności (12%). Wyniki badań ukazały się w czasopiśmie *Nature Photonics*. Badania zostały nagrodzone podczas konferencji Photonics21. Polka opracowała „perowskitowy tusz”, który laboratoryjna drukarka do materiałów organicznych może nanosić na folię. Dzięki temu mogą powstać cienkie i przezroczyste folie, którymi można okleić przedmioty codziennego użytku (dachówki, okna, elewacje, dach samochodu, laptop) i otrzymać powierzchnię produkującą energię. Malinkiewicz uzyskała już kilka patentów chroniących technologię. Założyła wspólnie z Piotrem Krychem i Arturem Kupczunasem firmę Saule Technologies. W okresie najbliższych miesięcy firma chce zaprezentować pierwsze prototypy folii. Natomiast najdalej za 2 lata opracować technologię produkcji na skalę przemysłową. W tym celu konieczna jest drukarka, która będzie produkować arkusze perowskitu o szerokości np. 1,5–2 m, które nawet po 15–20 latach nie stracą swoich właściwości absorbujących.

Na dzień dzisiejszy perowskity można jedynie wytwarzać na niewielkich powierzchniach (materiał ma powierzchnię tylko 1 cm x 1 cm). Nie są to na tyle duże powierzchnie, by wykorzystywać je w dużych ogniwach słonecznych. Jednak to dopiero początek drogi, gdyż perowskity już teraz wyprzedziły możliwości grafenu, związku w którym budzono wielkie nadzieje.

Szacuje się, że prace nad technologią pochłoną ok. 10 mln euro. Konkurencyjne badania prowadzi zespół naukowo-biznesowy z Oxfordu, który na badania otrzymał 7 mln funtów. Pracuje on nad nakładaniem perowskitu na tafle szkła. Zespół, który pierwszy opracuje wydajną technologię i będzie w stanie zastosować ją na użytek komercyjny, zdobędzie światową sławę i bardzo wysokie profity.



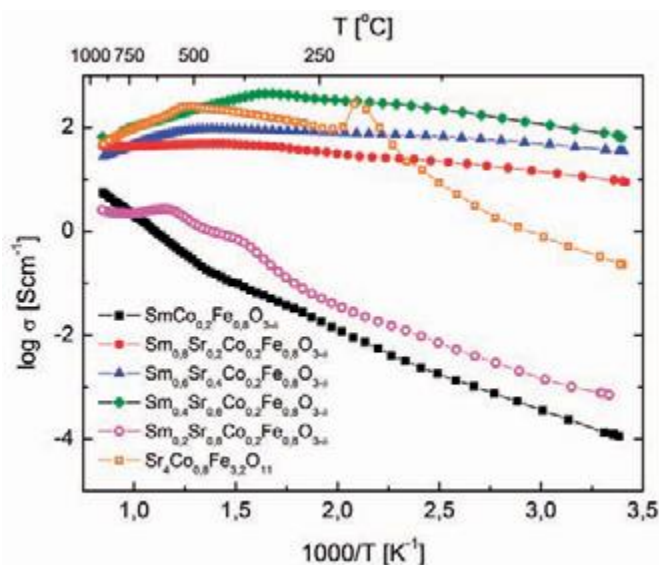
Rys. 8. Perowskity już niedługo będzie można otrzymywać jako elastyczne folie, które będą mogły być nanoszone na każdą powierzchnię

Zastosowanie perowskitów w ogniwach paliwowych - właściwości fizykochemiczne

Tlenkowe ogniwa paliwowe SOFC o wysokiej wydajności w obniżonych temperaturach (600 - 800°C) wymagają zastosowania odpowiedniego procesu technologicznego oraz materiałów. Katoda wykorzystuje efektywne zjawisko mieszanego transportu jonowo-elektronowego.

Jako materiał na katodę mogą nadawać się perowskity z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Perowskity spełniają wymagania względem katody, a ogniwa charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi. W wielu laboratoriach na świecie prowadzone są intensywne badania nad poszukiwaniem nowych rozwiązań.

Zastąpienie trójwartościowych jonów samaru dwuwartościowymi jonami strontu okazało się być korzystne z punktu widzenia właściwości transportowych (zwiększenie wartości przewodnictwa elektrycznego, obecność wakancji tlenowych w wysokich temperaturach, warunkujących transport jonowy) oraz strukturalnych (zmniejszanie dystorsji obecnej w strukturze krystalicznej). Dodatkowo zwiększyła się wartość współczynnika rozszerzalności temperaturowej, co jest zjawiskiem niekorzystnym.



Rys. 9. Właściwości w zakresie przewodnictwa elektrycznego badanych perowskitów

Perowskity mogą być również zastosowane jako utleniacz zanieczyszczeń powietrza

Naukowcy z Politechniki Wrocławskiej porównali aktywność utleniania węglowodorów, połączeń tlenowych i n-propyloaminy na dwóch katalizatorach monolitycznych na bazie perowskitu LaMnO_3 , samego i z dodatkiem platyny. W utlenianiu pochodnych tlenowych oraz aminy sam LaMnO_3 wykazał nieznacznie niższą aktywność niż perowskit z dodatkiem Pt, jednak znacząco niższą w utlenianiu obu węglowodorów. Węglowodory spalały się do CO_2 i wody. Perowskit z dodatkiem platyny umożliwił głębokie utlenianie wszystkich testowanych związków powyżej 320°C , podczas gdy w obecności samego perowskitu produkty pośrednie w gazach poreakcyjnych wykrywano nawet w najwyższych testowanych temperaturach (do 470°C).

Stale rosnąca cena metali szlachetnych powoduje wzrost zainteresowania możliwością uzyskania wysoko aktywnych katalizatorów na bazie tlenków metali. Spośród nich szczególnym zainteresowaniem cieszą się struktury perowskitowe, wykazujące wysoką aktywność, szczególnie w utlenianiu specyficznych zanieczyszczeń powietrza np. połączeń tlenowych. Dodatek metali szlachetnych – Pt, Pd czy Au – może wyraźnie poprawić aktywność struktur perowskitowych w utlenianiu wszystkich grup zanieczyszczeń.

Monolityczny katalizator perowskitowy LaMnO_3 , w utlenianiu n-propyloaminy i związków tlenopochodnych wykazał wysoką aktywność. Jednak w procesie utleniania aminy na obu testowanych katalizatorach powstawały znaczne ilości NO_x , co praktycznie eliminuje je do takiego

zastosowania. Katalizator na bazie samego LaMnO_3 wykazał wyraźnie niższą aktywność w utlenianiu obu węglowodorów.

Węglowodory spalały się do CO_2 i wody. W procesie utleniania połączeń tlenowych w gazach poreakcyjnych wykryto aldehyd octowy, typowy produkt niepełnego spalania, natomiast podczas spalania aminy AO, alkohol n-propylowy i tlenek węgla.

Dodatek platyny znacząco poprawił aktywność perowskitu w utlenianiu węglowodorów. W obecności PER-Pt powyżej 320°C praktycznie nie wykryto obecności produktów pośrednich reakcji utleniania wszystkich związków, podczas gdy na samym perowskicie ich obecność stwierdzono nawet w najwyższych przebadanych temperaturach.

Inne zastosowanie perowskitów

Przemysł półprzewodnikowych pamięci pozwala na zapis coraz większych ilości danych na coraz mniejszych nośnikach opartych na krzemie. W dzisiejszych czasach potrzeba pamięci rzędu TB, a ich żywotność powinna wynosić 10^3 - 10^7 cykli zapisu. Tlenkowe materiały wykazujące zjawisko przełączania rezystywnego mogą zastąpić krzem i zrewolucjonizować branżę w najbliższej przyszłości. Zjawisko przełączania rezystywnego znane jest od wielu lat. Polega ono na zmianie oporu elektrycznego w niewielkim obszarze materiału o wysokim oporze pod wpływem przyłożonego napięcia rzędu kilku woltów. Impuls napięcia o przeciwnej polaryzacji wywołuje powrót do stanu o wysokiej oporności. Dzięki temu możliwy jest zapis informacji przy użyciu niewielkiego napięcia i przy niewielkim przepływie prądu. Trwają badania aby obszar przełączany ograniczyć do rozmiaru rzędu nanometrów oraz osiągnąć lepsze wartości dla powtarzalności i trwałości zapisu niż w obecnie stosowanych pamięciach typu flash-memory. Na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach prowadzone są badania w celu scharakteryzowania cienkich warstw tlenku tantalu i niobu, co pozwoli na określenie ich potencjału wykorzystania w nośnikach pamięci.

Podsumowanie

Energetyka słoneczna jest znacznie bardziej kosztowna od zawodowej. Nowy rodzaj budowy komórek solarnych, złożonych z materiału tańszego od powszechnie stosowanego krzemu, może także wygenerować elektryczność. Ponieważ potencjał tego materiału dopiero jest poznawany, przyciąga on uwagę największych badaczy tego typu produkcji energii, a także firm, które chciałyby tę produkcję skomercjalizować.

Literatura:

- 1) *Understanding perovskite-based solar cells*, 2014.
- 2) Helmholtz Center-Berlin, *Unraveling the mechanism of photoinduced charge transfer processes in lead iodide perovskite solar cells*.

- 3) Alex Dymshits, Alex Henning, Gideon Segev, Yossi Rosenwaks, Lioz Etgar, *The electronic structure of metal oxide/organo metal halide perovskite junctions in perovskite based solar cells*, Scientific Reports vol. 5, article number: 8704, published: 03 March 2015.
- 4) Kevin Stacey, *A better method for making perovskite solar cells*, Brown University, 16 March 2015.
- 5) Kevin Bullis, *A Material That Could Make Solar Power “Dirt Cheap”*, 8 August 2013.
- 6) Ludwika Tomala, *Brakujące ogniwo (słoneczne): Polka udoskonaliła produkcję perowskitów*, PAP - Nauka w Polsce, 09.04.2014.
- 7) Malinkiewicz, O., Yella, A., Lee, Y. H., *Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers*, Nature Photonics 8(2), 128–132 (2013).
- 8) European Commission DG Environment News Alert Service, *Science for Environment Policy*, The University of the West of England, Bristol 02.2015.
- 9) Olga Malinkiewicz, *Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers*, Nature Photonics, Vol 8, p. 128-132 (2014).
- 10) Świerczek. K, Pelic B., Molenda J., Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Fizykochemii Ciała Stałego, *Wybrane właściwości fizykochemiczne perowskitów serii $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{2.8}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$* , Materiały Ceramiczne, 61, 2, (2009), 92-96.
- 11) Anna Musialik-Piotrowska, *Wpływ dodatku platyny na aktywność perowskitu $LaMnO_3$ w utlenianiu wybranych zanieczyszczeń powietrza*, Politechnika Wrocławska, Ochrona powietrza w teorii i praktyce, wyd. IPIŚ PAN Zabrze (2008) 143–150.
- 12) Nowak A., Szot K., Szade J., Schmelzer B., *Badanie struktury atomowej i elektronowej nanowarstw tlenków tantalu i niobu*, Śląskie Międzyuczelniane Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie, 14.12.2012.
- 13) Tze-Bin Song, *Perovskite solar cells: film formation and properties*, Journal of Materials Chemistry A, Published on 16 March 2015.
- 14) Jiandong Fan, Baohua Jia, Min Gu, *Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells*, Photon. Res. / Vol. 2, No. 5 / October 2014.
- 15) www.gramzielone.pl, *Nowy rekord wydajności ogniw fotowoltaicznych CdTe*, 06.02.2015.
- 16) www.gramzielone.pl, *Nowy rekord sprawności modułu fotowoltaicznego CPV*, 26.06.2015.