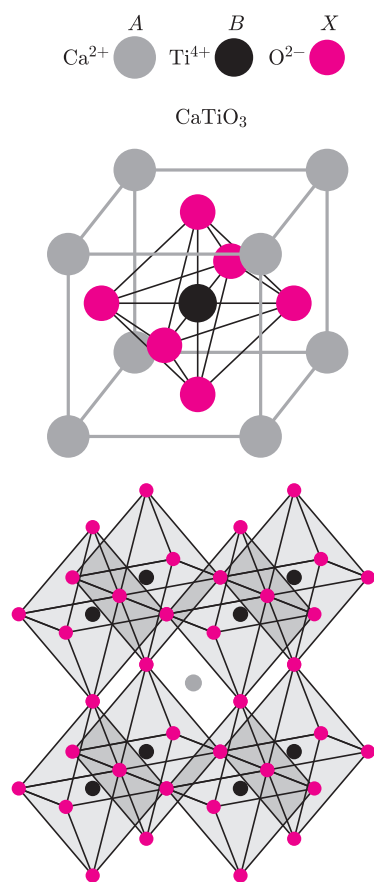


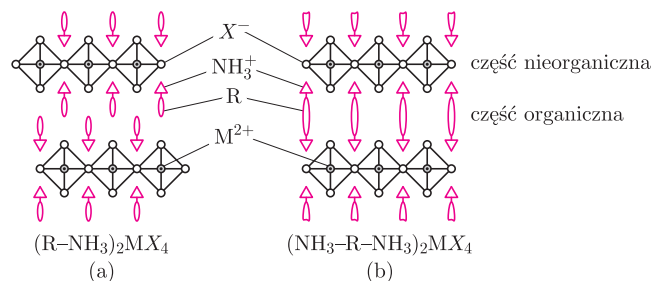
Perowskity – przyszłość fotowoltaiki

Magdalena WOŹNIAK*, Michał DUSZA*, Olga MALINKIEWICZ**

Fotowoltaika to dziedzina nauki badająca zjawisko zamiany energii światła słonecznego na energię elektryczną.



Rys. 1. Struktura krystaliczna pierwszego perowskitu – tytanianu wapnia CaTiO₃.



Rys. 2. Struktura 2D organiczno-nieorganicznych perowskitów z dwiema (a) i jedną (b) warstwą organicznych komponentów.

Czym jest perowskit? Pierwszym sklasyfikowanym perowskitem był tytanian wapnia CaTiO₃, odkryty w 1839 roku w skałach Uralu przez Gustava Rosego. Niemiecki geolog kurtuazyjnie nadał mu nazwę nawiązującą do nazwiska rosyjskiego mineraloga Lwa hrabiego Perowskiego. Cechą charakterystyczną perowskitu jest specyficzna struktura krystaliczna (rys. 1). Idealna struktura perowskitu, oznaczana ogólnym wzorem ABX₃, zawiera kation metalu B⁴⁺ otoczony sześcioma anionami X (O²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) w taki sposób, że razem tworzą one ośmiościan foremny (oktaedr) BX₆. A jest kationem metalu (Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Sn²⁺, Pb²⁺) znajdującym się między kolejnymi ośmiościanami oraz równoważącym ładunek sieci. Wszystkie związki, które mają taką samą strukturę krystaliczną jak tytanian wapnia, nazywane są obecnie perowskitami.

Perowskity nie tylko występują naturalnie w środowisku, jak choćby wspomniany CaTiO₃, ale można je też wytwarzać w wyniku syntezy chemicznej, wymieniając w miarę dowolnie występujące w nich pierwiastki lub grupy chemiczne przy zachowaniu specyficznej struktury krystalicznej.

W organiczno-nieorganicznych hybrydach perowskitowych jon metalu A jest zastąpiony przez organiczny kation, którego obecność decyduje o rozpuszczalności perowskitu i możliwości wykorzystania szerokiej gamy technik nanoszenia warstw. W ogólności kation ten może zawierać do trzech wiązań —C—C— lub —C—N—, najczęściej jest to kation metyloamoniowy lub formamidowy. W większości organiczno-nieorganicznych kompozytów składniki połączone są losowo lub mają uporządkowanie bliskiego zasięgu. To, co wyróżnia hybrydy perowskitowe, czyli np. CH₃NH₃PbI₃, to fakt, że organiczne i nieorganiczne fragmenty mają uporządkowanie dalekiego zasięgu (rys. 2), dzięki czemu zyskują one niezwykle właściwości optoelektroniczne.

Perowskity w ogniwach słonecznych. Ogniwa perowskitowe ze względu na swoje unikatowe właściwości mogą stać się niebawem jedną z istotnych technologii na rynku fotowoltaicznym, a nawet konkurować z aktualnie dominującym krzemem. Wysoka wydajność, dowolne podłoże, na którym wytwarzane mogą być moduły perowskitowe, niski koszt oraz skalowalność procesów produkcji to tylko niektóre z ich zalet. Obecnie trwają intensywne prace nad zwiększeniem stabilności tych ogniw oraz wyeliminowaniem obecnego w nich ołowiu.

Jeszcze kilka lat temu z perowskitami nie wiązano wielkich oczekiwań, natomiast dziś są one niewątpliwie nadzieją fotowoltaiki. Już po trzech latach od wytworzenia pierwszego ogniwa perowskitowego osiągnięto – w skali laboratoryjnej – sprawność rzędu 20%. Jest to najszybciej rozwijająca się technologia w historii fotowoltaiki. Przypomnijmy, że najczęściej stosowane obecnie ogniwa krzemowe, budowane w technologii już dojrzałej, udoskonalanej od wielu lat, osiągają sprawność nieco przekraczającą 20% i nie wiąże się już nadziei, że na tym polu nastąpi przełom istotnie zmieniający *status quo*. Dalsze usprawnienie ogniw perowskitowych (mówi się o możliwym osiągnięciu sprawności na poziomie około 30%) to wystarczająco wiele, aby usprawiedliwić związane z nimi oczekiwania. To tylko jedna z przewag tej technologii nad wykorzystywanymi obecnie i bynajmniej nie najważniejsza.

Już ponad dwie dekady temu prace nad perowskitami prowadzono w laboratoriach IBM. Badano je jednak pod kątem potencjalnego zastosowania w technologii diod i tranzystorów, jednakże nie uzyskano na tyle zadowalających wyników, aby kontynuować dalsze badania w tej dziedzinie. Pierwsze prace nad wykorzystaniem perowskitów w strukturze ogniw słonecznych rozpoczęły się dopiero w 2009 roku, kiedy to do zespołu Tsutomu Miyasakiego z Japonii dołączył student Akihiro Kojima. Miyasaka prowadził wtedy prace nad ogniwami barwnikowymi

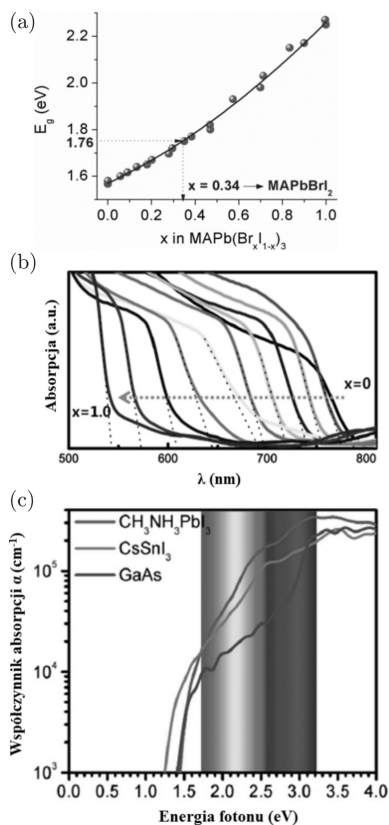
*Wrocławskie Centrum Badań EIT+
**Saule Technologies

z płynnym elektrolitem. Kojima zasugerował, by barwniki zastąpić perowskitem, jednak nie uzyskano oczekiwanych rezultatów w postaci zwiększenia sprawności. Przełom nastąpił dopiero w maju, kiedy naukowcy Uniwersytetu w Oksfordzie pod kierownictwem Henry'ego Snaitha wprowadzili w miejsce płynnego elektrolitu polimer, uzyskując sprawność ogniwa na bardzo dobrze już rokującym poziomie 10%. Równoległe pojawiły się wyniki badań zespołu Michaela Grätzela z Lozanny potwierdzające atrakcyjność perowskitu w zastosowaniach fotowoltaicznych.

Zalety. Możliwość doboru składu perowskitu z szerokiej gamy materiałów organicznych i nieorganicznych pozwala na uzyskanie zróżnicowanych właściwości. Przykładem może być tu modulacja progowej długości fali absorbowanego światła, co umożliwia wytwarzanie ogniw słonecznych o różnych barwach. Mogą one zatem być nie tylko przyrządem generującym energię elektryczną, ale także służyć jako elementy dekoracyjne np. w fotowoltaice zintegrowanej z budynkiem. Dzięki zawartości części organicznej zyskujemy możliwość produkcji elastycznych ogniw cienkowarstwowych, co znacząco rozszerza wachlarz potencjalnych zastosowań (ogniwa z krzemu krystalicznego są bardzo kruche i wymagają grubych szyb zabezpieczających). Dostosowując grubość materiału aktywnego w ogniwie perowskitowym, możemy wytworzyć moduły o różnym poziomie przezroczystości. Dodatkowo atutem perowskitów jest bardzo duży współczynnik absorpcji (czyli pochłaniania światła), przewyższający nawet absorpcję arsenku galu GaAs (rys. 3c). Pozwala to na wytwarzanie ogniw niezwykle cienkich, o grubości rzędu zaledwie kilkuset nanometrów. Dzięki temu wytworzone w ogniwie ładunki nie muszą przemierzać dużych odległości, co minimalizuje straty (np. z powodu rekombinacji). Już teraz, na wczesnym etapie rozwoju tej technologii, ogniwa perowskitowe mogą wytwarzać bardzo wysokie napięcia: rzędu 1 V, czyli prawie równe napięciu wytwarzanemu przez ogniwa na bazie GaAs.

Atrakcyjność perowskitów podnoszą również aspekty technologiczne, takie jak niska temperatura procesu wytwarzania warstwy aktywnej. Mimo iż sama produkcja perowskitu nie wymaga wysokich temperatur, większość ogniw stosowanych wykorzystuje podłoża szklane. Wynika to z faktu, iż perowskit nakłada się na cienką warstwę tlenku tytanu TiO_2 , która wymaga wygrzewania aż w 500°C . Zastąpienie tej warstwy materiałem organicznym wyeliminuje konieczność stosowania wysokich temperatur. Podłożem może zatem być plastik, tekstylia, a nawet papier, co pozwala na nowe możliwości zastosowania elastycznych perowskitowych modułów słonecznych. Brak konieczności stosowania wysokich temperatur oraz energochłonnych procesów próżniowych pozwala na wytworzenie modułów fotowoltaicznych o bardzo krótkim czasie zwrotu energetycznego, czyli czasu, po jakim moduł wygeneruje energię równą energii, jaką wykorzystano do jego produkcji. Wykorzystanie metod mokrej chemii do nanoszenia cienkich warstw zapewnia technologii perowskitowej wysoki stopień skalowalności i przepustowości produkcji. To wszystko przekładać się będzie na niskie koszty perowskitowych modułów fotowoltaicznych. Powyższe atuty wystarczają, by usprawiedliwić duże i wciąż rosnące zainteresowanie tą technologią przedstawicieli świata biznesu.

Przeszkody. Problemem ograniczającym możliwość masowej produkcji modułów perowskitowych jest ich niska stabilność. Stosowane perowskity rozkładają się pod wpływem wilgoci, dlatego niezbędne jest zastąpienie ich perowskitami bardziej odpornymi na czynniki zewnętrzne lub zapewnienie odpowiedniej izolacji, która nie wpłynie znacząco na wydajność, jak i cenę ogniw. Drugą słabością technologii perowskitowej jest obecność ołowiu w warstwie aktywnej. Mimo że nie są to ilości na tyle znaczące, aby przekreślić tę technologię, nawet gdyby ołowiu nie dało się zastąpić, to poszukuje się perowskitów wolnych od tego pierwiastka, np. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$, aby uniknąć negatywnych dla zdrowia ludzi i środowiska konsekwencji. Ogniwa perowskitowe nie tylko będą mogły konkurować z krzemem jako technologia wykorzystywana na dużą skalę w elektrowniach fotowoltaicznych, ale mają także potencjał do zdominowania rynku ogniw cienkowarstwowych. Elastyczne, lekkie, tanie i wydajne ogniwa mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach powszechnego użytku, takich jak smartfony, tablety czy notebooki. Odzież generująca energię, elewacje budynków z baterii słonecznych czy samochody elektryczne zasilane bądź wspomagane przez energię słoneczną to zbliżająca się przyszłość, którą mogą zdominować właśnie ogniwa perowskitowe.



Rys. 3. Przerwa energetyczna perowskitu $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ w funkcji składu (a) i absorpcja tych związków (b) oraz porównanie współczynnika absorpcji $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ z innymi półprzewodnikami (c).