

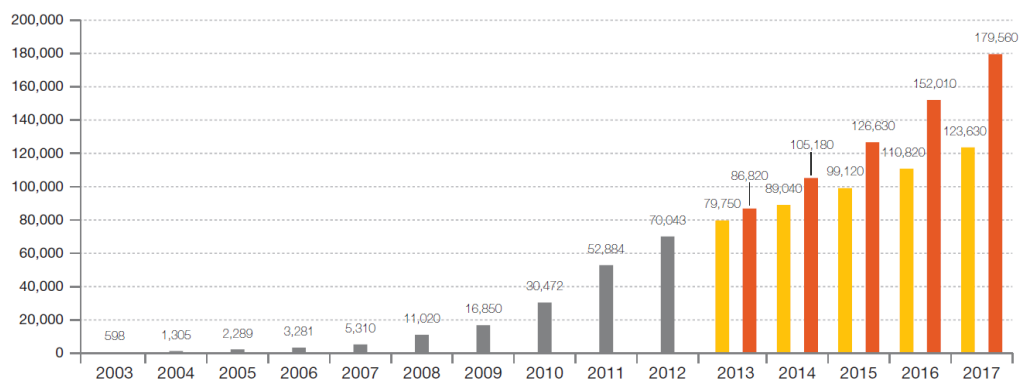
Technologiczny postęp w fotowoltaice

Autor: prof. dr hab. Ewa Klugmann-Radziemska, prof. nadzw. PG, Politechnika Gdańska

("Czysta Energia" - nr 5/2014)

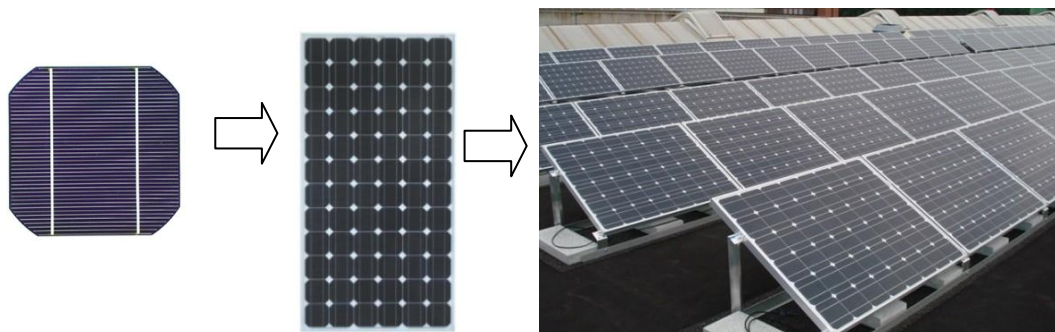
Po energetyce wodnej i wiatrowej fotowoltaika jest trzecią pod względem mocy zainstalowanej technologią, wykorzystującą odnawialne źródła energii.

Skumulowana moc instalacji fotowoltaicznych na świecie przekroczyła imponującą wartość 100 GW. W 2012 r. zainstalowano na świecie systemy fotowoltaiczne o łącznej mocy 31,1 GW, z czego do sieci podłączono 17,2 GW. Europa wciąż pozostaje dominującym na globalnym rynku PV obszarem (55% mocy zainstalowanej w 2012 r.). Scenariusze rozwoju fotowoltaiki przewidują, że w samym tylko 2017 r. moc zainstalowana wyniesie 48 GW (scenariusz pesymistyczny Business-as-Usual) albo aż 84 GW (scenariusz optymistyczny Policy-Driven scenerio), który zakłada wprowadzenie nowych mechanizmów wsparcia, wynikających z politycznej woli rozwoju fotowoltaiki¹. Spowoduje to, że w 2017 r. sumaryczna moc instalacji PV w Europie wyniesie odpowiednio: 124 GW albo nawet 180 GW (rys. 1).



Rys. 1. Skumulowana moc instalacji fotowoltaicznych w Europie [GW] do 2017 r. – scenariusz pesymistyczny (kolor żółty) i optymistyczny (kolor pomarańczowy)¹

Podstawowym elementem systemu fotowoltaicznego jest ogniwo słoneczne (fotowoltaiczne). Wystawione na działanie promieni słonecznych staje się źródłem napięcia stałego. Ogniwa są grupowane i łączone ze sobą, tworząc moduły fotowoltaiczne. Połączone moduły tworzą panele fotowoltaiczne, stanowiące elementy systemu fotowoltaicznego, zwanego również generatorem PV lub polem modułów (rys. 2).



Rys. 2. Ogniwo fotowoltaiczne – moduł fotowoltaiczny – system fotowoltaiczny²

Tak więc pojedyncze ogniwo jest podstawowym elementem każdego systemu PV i od jego wydajności zależy uzysk energii z systemu.

Od pierwszych dokonań, stanowiących podstawy rozwoju fotowoltaiki, minęło 175 lat. W 1839 r. Aleksander Edmund Becquerel, badając zachowanie się ciał stałych w elektrolicie, zaobserwował, że przy naświetleniu jednej z dwóch elektrod sporządzonych z tego samego metalu i zanurzonych w elektrolicie powstaje między nimi napięcie. Cztery lata później Charles Fritts³ wyprodukował pierwsze ogniwo słoneczne cynowo-selenowe.

Pionierskie ogniwa słoneczne na monokrystalicznym krzemie wykorzystano w 1958 r. w satelicie okołoziemskim Vanguard I, w którym zainstalowano moduły, składające się z sześciu ogniw, dostarczających 5 W mocy elektrycznej. Po kilku miesiącach wyczerpały się zwykłe baterie, natomiast panele fotowoltaiczne zasilają nadajnik pojazdu jeszcze przez sześć lat. Kolejnym dokonaniem było wytworzenie pierwszego fotoogniwa cienkowarstwowego – ogniwo z $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ otrzymano na początku lat 60. XX w.⁴

W celu uzyskania większej sprawności konwersji i stabilności w latach 80. poprzedniego stulecia wytworzono ogniwa wielozłączone, zwane tandemowymi lub *multijunction devices*⁵⁻⁷. Jeszcze wyższą sprawność konwersji ma się możliwość uzyskać, stosując koncentratory promieniowania.

Obecnie technologie fotowoltaiczne można podzielić na trzy grupy. Za ogniwa I generacji uważa się te, które wykonane są na bazie krystalicznego krzemu, II generacja to ogniwa cienkowarstwowo, natomiast trzecią generację stanowią ogniwa, mające za zadanie przekroczyć barierę Shockleya-Queissera, którą jest poziom 31% sprawności dla pojedynczego złącza⁸.

Produkcja tanich i wysokowydajnych ogniw w tradycyjnych technologiach z krystalicznego krzemu (ogniwa I generacji) ograniczona jest poprzez wymaganą grubość podłoża krzemowego, którego koszty produkcji są wysokie (głównie ze względu na jego znaczną energochłonność), a jednocześnie niewielkie możliwości zwiększenia sprawności ogniw.

I generacja – ogniwa krzemowe

Najistotniejszym materiałem do produkcji ogniw PV na całym świecie jest krzem. To drugi pod względem powszechności występowania pierwiastek na świecie, dostępny niemal w nieograniczonych ilościach. Występuje on zarówno w postaci czystej, jak i w związkach chemicznych. Krzem został zidentyfikowany jako pierwiastek przez Antoine'a Lavoisiera w 1787 r. Humphry Davy w 1800 r. błędnie uznał, że krzem jest związkiem chemicznym i opinia ta przetrwała aż do 1824 r., kiedy to Jöns Jacob Berzelius otrzymał czysty krzem z krzemionki SiO_2 , przeprowadzając ją kwasem fluorowodorowym w SiF_4 i redukując go potasem.

Technologie pierwszej generacji oparte są na krzemie krystalicznym (mono- lub multi/polikrystalicznym) i wykorzystaniu złącza *p-n*.

Czysty krzem (metalurgiczny, od 98 do 99% czystości) otrzymuje się z dwutlenku krzemu (SiO_2), który łączy się z węglem, tworząc krzem i dwutlenek węgla. W celu wykorzystania go do produkcji ogniw PV jest on oczyszczany w procesie Siemens.

Ogniwa z krystalicznego krzemu są klasyfikowane w trzech grupach, w zależności od dalszego przebiegu procesu produkcji podłoża krzemowego:

- monokrystaliczne (*sc-Si*) – monokrystaliczny krzem wytwarza się z roztopionego krzemu polikrystalicznego metodą Czochralskiego, który opracował ją w 1916 r., lub w procesie topienia strefowego (metoda *float-zone*); (Jan Czochralski ur. 23 października 1885 w Kcyni, zm. 22 kwietnia 1953 w Poznaniu – polski chemik, metaloznawca, odkrywca powszechnie stosowanej do dzisiaj metody otrzymywania monokryształów krzemu, nazwanej później metodą Czochralskiego),
- multikrystaliczne (*mc-Si*) lub polikrystaliczne (*pc-Si*) – w zależności od rozmiarów ziaren o jednej orientacji krystalograficznej: *mc-Si* od 1 mm do 10 cm, *pc-Si* od 1 μm do 1 mm; proces produkcji multikrystalicznego krzemu polega na kontrolowanym roztopieniu i ponownym krzepnięciu krzemu w kwarcowym tyglu,
- taśmy i folie krzemowe, otrzymywane metodą EFG (ang. Edge-Defined Film-Fed Growth), polegającą na wyciąganiu z roztopionego materiału krzemowego taśmy, powstającej na grafitowej matrycy.

Komercyjna produkcja modułów c-Si rozpoczęła się w 1963 r., kiedy firma Sharp Corporation wyprodukowała i zainstalowała pierwszy moduł o mocy 242 W.

Obecnie technologie I generacji obejmują 89% rynku. Zgodnie z raportami GTM Research z listopada 2012 r. oraz International Renewable Energy Agency z tego samego roku, udział technologii II generacji zmalał w 2011 r. do zaledwie 11% w porównaniu z 2009 r., kiedy wynosił on aż 18%⁹.

II generacja – ogniwa cienkowarstwowe

Zaletą technologii drugiej generacji jest zdecydowana redukcja zużycia drogich materiałów, a tym samym poprawa stosunku ceny do mocy ogniwa.

Po ponad 20 latach badań i rozwoju technologii wytwarzania cienkowarstwowe ogniwa słoneczne zaczynają być stosowane na coraz większą skalę. Mogą one potencjalnie zapewnić niższy koszt uzyskania energii elektrycznej niż ogniwa słoneczne na bazie krzemu krystalicznego.

Ogniwa cienkowarstwowe składają się z cienkich warstw o grubości od 1 do 4 mikrometrów, osadzanych na tanim podłożu, takim jak szkło, polimer albo metal. W efekcie wymagają one znacznie mniejszej ilości materiału półprzewodnikowego do absorpcji i konwersji na energię elektryczną tej samej ilości światła słonecznego (do 99% mniej niż w przypadku krystalicznych ogniw słonecznych). Ponadto z cienkich folii można produkować elastyczne, lekkie konstrukcje, które wykorzystuje się jako elementy budowlane (zintegrowane z budynkiem instalacje fotowoltaiczne BIPV).

Obecnie stosowane są trzy podstawowe typy ogniw cienkowarstwowych: ogniwa z amorficznego krzemu (*a-Si* i *a-Si/μc-Si*), ogniwa z tellurku kadmu (CdTe) oraz ogniwa z selenku miedziowo-indowego CuInSe_2 (*Copper-Indium-Selenide* – CIS) i selenku miedziowo-indowo-galowego CuInGaSe_2 (*Copper-Indium-Gallium-Diselenide* – CIGS).

Zaletami ogniw cienkowarstwowych są w szczególności:

- materiałooszczędność i niska cena,
- oszczędność czystych materiałów półprzewodnikowych,
- niskie straty materiałowe – unika się hodowania krysztalu i cięcia bloku monokrystalicznego,
- zintegrowany proces łączenia szeregowego modułów w zależności od wymaganego napięcia baterii na wyjściu,
- stosowanie techniki cienkowarstwowej umożliwia prostą realizację stosu ogniw, czyli struktury warstwowej, połączonych szeregowo złącz *p-n* o różnych wartościach przerwy energetycznej, oraz pozwala na lepsze wykorzystanie widma słonecznego, a tym samym zwiększa sprawność konwersji.

Możliwe jest wytwarzanie laboratoryjne pojedynczych ogniw z amorficznego krzemu o wymiarach kilku cm^2 , osiągających sprawność konwersji na poziomie 11-12% (przejście z laboratoryjnej do masowej skali produkcji skutkuje zawsze znacznym spadkiem sprawności). Krzem amorficzny (*a-Si*) to niekrystaliczny alotrop, pozyskiwany z krzemu, masowo wykorzystywany przy produkcji ogniw fotowoltaicznych, wyświetlaczy LCD i OLED. Żywotność krzemu w tej postaci jest ponad dwukrotnie niższa niż krzemu monokrystalicznego. Produkcja ogniw fotowoltaicznych z krzemu amorficznego różni się znacznie od technologii na bazie krzemu krystalicznego. Procesy wytwarzania ogniw

fotowoltaicznych z *a-Si* są proste, energooszczędne i materiałoszczędne, a dodatkowo możliwe jest otrzymanie ogniw o dużej powierzchni. Ponadto w przeciwieństwie do monokrystalicznego krzemu, nie ma w tej technologii strat materiałowych związanych z cięciem płytek i polerowaniem ich, co obniża koszt produkcji ogniw. Krzem amorficzny może być osadzany na dużych powierzchniach szklanych w procesie niskotemperaturowym. Posiada on jednak istotną wadę. W przypadku ogniw amorficznych krzemowych obserwuje się odwrotną zależność temperaturową niż dla ogniw krystalicznych, tzn. następuje wzrost sprawności wraz ze wzrostem temperatury. Jednak po napromieniowaniu ich sprawność znów spada ze wzrostem temperatury i stabilizuje się na niższym poziomie. Zjawisko to, znane jako efekt degradacyjny Staeblera-Wrońskiego, powoduje zmniejszenie sprawności do ok. 35% wartości początkowej.

Ogniwa z tellurku kadmu (CdTe) są tańsze (koszt produkcji wynosi ok. 0,75 dol./W), a jednocześnie osiągają wyższą sprawność: w warunkach laboratoryjnych do 16,7%¹⁰. Produkowane są na podłożu szklanym z warstwą transparentną tlenku indowo-cynowego (ITO), pełniącą funkcję kontaktu przedniego, a następnie bardzo cienką warstwą siarczku kadmu CdS typu n i CdTe typu p, odgrywającego rolę absorbera. CdS pochłania niewielki zakres światła widzialnego i niebieskiego, pozwalając pozostałej części widma dotrzeć do aktywnej warstwy tellurku kadmu. Tylony kontakt metaliczny wytwarzany jest poprzez napyłanie.

Dwuselenek miedziowo-indowy CuInSe_2 jest coraz częściej wykorzystywany jako cienkowarstwowy materiał fotowoltaiczny. Ogniwa tworzone są przez naparowanie próżniowe warstwy CdS na powierzchni kryształu CuInSe_2 albo przez: naparowanie związków dwuskładnikowych $\text{Cu}_3\text{Se}_2\text{-InSe}$ lub $\text{Cu}_3\text{Se}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$, naparowanie tych pierwiastków z trzech źródeł (Cu, In, Se), rozpylanie katodowe, epitaksję wiązką molekularną oraz rozpraszanie pirolityczne.

Ogniwa CIGS wykonane są ze stopu miedzi, indu, galu i selenu. W tej technologii często cały moduł zbudowany jest z jednego ogniwa. Zgodnie z wynikami badań Instytutu Fraunhofera, cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne CIGS, opracowane przez niemiecki instytut Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, posiadają sprawność laboratoryjną, wynoszącą 20,8%, co oznacza, że ogniwo CIGS przekroczyło sprawność monokrystalicznych odpowiedników.

II generacja – technologie

Systemy fotowoltaiczne trzeciej generacji bazują na takich technologiach jak:

- CPV (ang. Concentrated Photovoltaics) – skupianie promieni słonecznych na absorberze, którym jest ogniwo fotowoltaiczne,
- ogniwa słoneczne Grätzela DSSC (ang. Dye-sensitized solar cells),
- organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPV),

- nowe koncepcje, które są jeszcze w fazie rozwoju i nie zostały skomercjalizowane.

CPV ma swoje korzenie w technologii kosmicznej i wykorzystuje multizłączone ogniwa, składające się z kilku ogniw z materiałów półprzewodnikowych o różnej przerwie energetycznej, ułożonych jedno na drugim. Zastosowane koncentratory promieniowania redukują koszty systemu poprzez zastąpienie powierzchni pokrytej kosztownymi ogniwami tańszymi elementami skupiającymi promieniowanie. Technologia korzysta z soczewek i zwierciadeł w celu skupienia promieniowania słonecznego na małej powierzchni, uzyskując koncentrację od 2 do 1000 sun (1 sun – 1 słońce – promieniowanie o natężeniu 1000 W/m²).

W Sharp Corporation opracowano ogniwo o trzech złączach z systemem skupiającym promieniowanie słoneczne (CPV) o sprawności 44,4% przy koncentracji 302. Również Solar Junction poinformowało, że dzięki tej technologii osiągnięto rekordowy poziom 44% wydajności przy koncentracji 947.

Ogniwa fotowoltaiczne typu DSC lub DSSC (ang. Dye-sensitized Solar Cells), zwane niekiedy ogniwami fotoelektrochemicznymi, to niedrogie, ale mało efektywne ogniwa, w których konwersja energii zachodzi w sposób podobny do tego, w jaki następuje w roślinach i algach. Są one stosunkowo proste do wytworzenia i mogą być eksploatowane znacznie dłużej niż tradycyjne, krzemowe ogniwa krystaliczne. Problemem pozostaje uzyskanie wyższej, stabilnej sprawności. Na przestrzeni ostatnich lat dokonano znacznego postępu w konstrukcji ogniw fotowoltaicznych typu DSSC. Ogniwa tego rodzaju budowane są najczęściej na bazie dwóch płyt ze szkła TCO, umieszczonych równolegle i oddalonych od siebie o ok. 40 μm, pomiędzy którymi znajdują się nanowarstwy półprzewodnika, pokrytego światłoczułym barwnikiem, i nanowarstwa katalityczna oraz elektrolit. Wszystkie wymienione elementy ogniwa mają istotny wpływ na jego sprawność. Laboracyjną wydajność na wysokim poziomie ok. 12% osiągnięto dzięki zastosowaniu nowych barwników szerokopasmowych i elektrolitów¹¹, jednak sprawność w warunkach naturalnych wynosi zazwyczaj poniżej 5%.

Organiczne ogniwa fotowoltaiczne (OPV) to takie, w których do absorpcji promieniowania i transportu ładunków zastosowano materiały organiczne. Ogniwa te mogą być wykonane jako elastyczne, co daje możliwość szerokiego stosowania ich w budownictwie. Technologie produkcji organicznych ogniw fotowoltaicznych mogą być nieskomplikowane, co gwarantuje ich niską cenę. Najprostsze ogniwo organiczne zbudowane jest z pojedynczej warstwy półprzewodnika organicznego, znajdującego się między dwoma elektrodami. Górna wykonana jest z ITO, natomiast dolna z materiału dobrze przewodzącego energię elektryczną. Podstawową wadę tego typu ogniw stanowi niska sprawność. Pierwsze ogniwo tego typu zostało zbudowane już w 1958 r. i miało sprawność zaledwie 0,01%. W 2010 r. National Renewable Energy Laboratory (NREL) zaprezentował elastyczne organiczne ogniwo fotowoltaiczne wytworzone w Konarka Technologies, charakteryzujące się rekordową wydajnością w swojej klasie ogniw, wynoszącą 8,3%.

Oprócz wymienionych technologii trzeciej generacji, istnieje wiele nowych koncepcji budowy ogniw słonecznych. Zakładają one np. wykorzystanie kropek kwantowych (QD – ang. quantum dots). Są to nanokryształki półprzewodnika o wielkości 1-20 nm. Badaniem

kropek kwantowych naukowcy zajęli się w latach 70. ubiegłego wieku, słusznie sądząc, że umożliwią one skonstruowanie nowych urządzeń elektronicznych lub optycznych. Jednym z potencjalnych zastosowań kropek kwantowych może być użycie ich jako elementów absorbujących światło w wysokowydajnych ogniwach słonecznych.

W National Renewable Energy Laboratory (NREL) skonstruowano ogniwo fotowoltaiczne trzeciej generacji z kropkami kwantowymi, które osiąga wysoką wartość napięcia otwartego obwodu. Ogniwa składają się z warstwy szkła, ITO, kropek siarczku ołowiu, fluorku litu oraz glinu, tworzących złącze Schottky'ego. Poprzez zmienianie rozmiaru kropek kwantowych można dostosować je do pochłaniania i emitowania światła o określonych długościach fali padającego promieniowania, co pozwala zoptymalizować ich wydajność. W przyszłości ogniwa tego typu mogą osiągnąć wysokie sprawności przy niskich kosztach produkcji.

Porównanie sprawności ogniw fotowoltaicznych 1., 2. i 3. generacji⁹

Technologia	1. Generacja		2. Generacja			3. Generacja		
	sc-Si	mc-Si, pc-Si	a-Si	CIS/CIGS	CdTe	wielozłączowe, CPV	DSSC	organiczne /polimerowe
Sprawność STC [%]	20-24	14-18	6-8	10-12	8-10	36-41	8,8	8,3

* STC (ang. Standard Test Conditions): natężenie promieniowania 1000 W/m², masa powietrza AM 1,5, temperatura ogniwa 25°C

Porównując dane przedstawione w tabeli oraz wyniki analiz rynku, można wyciągnąć wniosek, że tradycyjne technologie fotowoltaiczne, oparte na krystalicznym krzemie, utrzymują swoją wiodącą pozycję, jednak w przyszłości można spodziewać się coraz większej ekspansji technologii II generacji. Nie należy również lekceważyć nowych koncepcji, które obecnie znajdują się na etapie rozwoju, ale w przyszłości mogą stać się wiodącymi.

Również w Polsce obserwuje się zainteresowanie technologiami cienkowarstwowymi. KGHM Energetyka realizuje pilotażową budowę farm fotowoltaicznych o łącznej mocy 200 kW, z zastosowaniem ogniw zarówno I, jak i II generacji. Natomiast firma ML SYSTEM realizuje projekt badawczy pn. „Kompleksowy program badawczy, mający na celu komercjalizację ogniw fotowoltaicznych DSSC”, współfinansowany przez Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

Źródła

1. Masson G., Latour M., Rekinger M., Theologitis I.T., Papoutsi M.: *Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017*. EPIA 2013.
2. Klugmann-Radziemska E.: *Fotowoltaika w teorii i praktyce*. BTC. 2009.
3. Fritts C.E.: *A new form of selenium cell*. „Proc. Am. Ass. Adv. Sci” 33/1883.
4. Shirland F.A.: *A.R.L. Tech. Report 60*. Harshaw Chemical. 1960.
5. Birkmire R. (et. al.): *Proc. 17 Photovoltaic Spec. Conf.* IEEE. New York 1984.
6. Chafin R.J. (et. al.): *Proc. 17 Photovoltaic Spec. Conf.* IEEE. New York 1984.
7. Dondero R.C. (et. al.): *Proc. 18 IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* New York 1985.
8. Shockley W., Queisser H.J.: *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. „J Appl Phys” 32/1961.
9. Dobrotkova Z. (i in.): *Cost Analysis of Solar Photovoltaics*. International Renewable Energy Agency (IRENA). 2012.
10. Green M.A. (i in.): *Solar Cell Efficiency Tables (Version 37). Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. John Wiley&Sons. New York. 2011.
11. Grätzel M.: *Recent Advances in Mesoscopic Solar Cells. Accounts of Chemical Research*. Washington 2009.