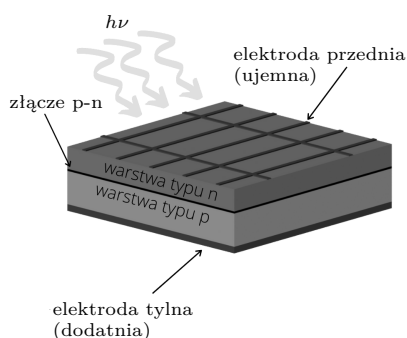


Nowa generacja perowskitowych ogniw słonecznych

*Radboud University Nijmegen

Tłumaczenie: Olga DUDA

Waqas PERVEZ*

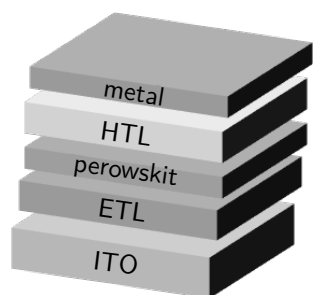


Rys. 1. Schemat przedstawiający ogniw słonecznych pierwszej generacji. Warstwy półprzewodników typu n oraz p zbudowane są z krzemu zawierającego odpowiednie domieszki innych pierwiastków

Ogniwa drugiej generacji występują w różnych odmianach. Do ich budowy wykorzystuje się materiały takie, jak: tellurek kadmu (CdTe), diselenek miedziowo-indowo-galowy (CIGS), uwodorniony krzem amorficzny.

Ogniwo barwnikowe składa się ze szkła fluorowanego jako podłoża, półprzewodnika typu n, takiego jak ZnO, TiO_2 , Fe_2O_3 itp., cząsteczek barwnika do pochłaniania światła, elektrolitu do regeneracji i przeciwelektrody do gromadzenia ładunków.

Organiczne ogniw słoneczne zawiera fotoaktywne warstwy składające się z polimeru półprzewodnikowego, pochodnej fulereny i metalowych elektrod do zbierania nośników ładunku.



Rys. 2. Schemat perowskitowego ogniw słonecznego: ITO – tlenek cyny domieszkowany indem, ETL – warstwa transportująca elektrony, HTL – warstwa transportująca dziury. ETL i HTL wykonane są z polimerów organicznych

O perowskitach w Δ_{15} pisali Michał Dusza, Magdalena Woźniak i Olga Malinkiewicz.

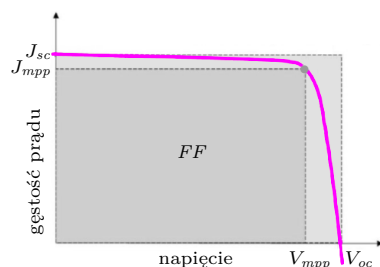
W obliczu trwającego kryzysu klimatycznego coraz więcej ludzi na całym świecie szuka sposobów na walkę z globalnym ociepleniem. Część mieszkańców Ziemi stara się minimalizować swój negatywny wpływ na środowisko poprzez zmniejszenie spożycia mięsa, ograniczenie zużycia tworzyw sztucznych i paliw kopalnych i, co najważniejsze, wprowadzenie w życie filozofii *zero-waste*. W dzisiejszej erze cyfrowej mogłoby się wydawać, że zużycie prądu odgrywa równie ważną rolę. W rzeczy samej, prąd elektryczny okazuje się „gwiazdą wśród paliw”, jeśli spojrzeć na raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej z 2018 roku. Wynika z niego, że konsumpcja elektryczności stanowi 20% całkowitego zużycia energii na świecie [1]. Wśród dostępnych zasobów, które są obfite, czyste i zrównoważone, elektrownie wodne, energia wiatrowa i fotowoltaika jako źródła energii odnawialnej są najlepszym wyborem do wytwarzania zielonej energii elektrycznej.

Chociaż aktualnie elektrownie wodne dostarczają najwięcej energii na świecie spośród źródeł odnawialnych, to rozwój tej dziedziny energetyki jest mocno ograniczony przez takie czynniki, jak: odpowiednia lokalizacja elektrowni, dostępność wody, wysokie koszty, podatność na susze i ryzyko powodzi. Energia wiatrowa jest źródłem dobrze przystosowanym do produkcji na dużą skalę, ale też ma swoje ograniczenia, takie jak nierównomierny przepływ powietrza. Trudno jest też zainstalować turbiny wiatrowe na podwórku przy domu. Ale już ogniwa słoneczne mogą być powszechnie rozmieszczane na dachach domów. Energia słoneczna jest uważana za najbardziej odpowiedni wybór ekologicznej i czystej technologii wytwarzania energii elektrycznej na małą skalę.

Ogniwo słoneczne to urządzenie, które zamienia energię światła na nadającą się do wykorzystania energię elektryczną. Takie ogniw jest złączem p-n, czyli składa się z dwóch warstw różnego typu półprzewodników. Półprzewodnik typu p to taki, w którym nośnikami prądu są dziury, a półprzewodnik typu n to taki, w którym nośnikami prądu są elektrony. Kiedy światło pada na złącze p-n, na styku warstw generowane są pary elektron-dziura, które przemieszczają się do zewnętrznego obwodu przez metalowe elektrody. Wyróżnia się trzy generacje ogniw słonecznych.

Ogniwa pierwszej generacji (rys. 1) wytwarzane są z kryształów krzemu lub arsenku galu. Druga generacja znana jest jako cienkowarstwowa i ma bardziej skomplikowaną strukturę warstwową (więcej na marginesie). Ogniw barwnikowe (zwane też ogniwem uczulonym barwnikiem), organiczne ogniw słoneczne i wreszcie ogniw perowskitowe (którego schemat budowy przedstawia rysunek 2) zaliczane są do trzeciej generacji ogniw słonecznych. Warstwą aktywną pochłaniającą światło w tym ostatnim jest związek o strukturze perowskitu (jodek metyloamonowo-ołowiowy). Kiedy ogniw jest wystawione na działanie światła słonecznego, to w wyniku pochłonięcia fotonu przez warstwę perowskitu powstaje tzw. ekscyton, czyli para elektron-dziura. Ze względu na małą energię wiązania ekscytonu, w temperaturze pokojowej ulega on łatwo rozpadowi i w konsekwencji elektron i dziura poruszają się dalej jako swobodne nośniki ładunku. Elektrony przepływają do półprzewodnika typu n, a dziury do półprzewodnika typu p, a następnie do metalowych elektrod, pomiędzy którymi w konsekwencji pojawia się napięcie.

Pomimo iż obecnie rynek ogniw fotowoltaicznych jest zdominowany przez krzem – ze względu na jego długą historię zastosowania w panelach słonecznych, jak również wydajność, z jaką w owych zastosowaniach się sprawdza – bez wątpliwości można stwierdzić, że istnieją nisze rynkowe, w których rozwijające się technologie, jak ogniwa organiczne czy perowskitowe, mogłyby zaistnieć. Czyniąc technologię słoneczną dostępną dla wszystkich, należy pamiętać, że wykorzystujące tę technologię ogniwa powinny być opłacalne, łatwe w obsłudze i możliwe do produkowania na dużą skalę. Produkowane z tańszych materiałów,



Rys. 3. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa słonecznego



taniami metodami organiczne i perowskitowe ogniwa słoneczne mogą stać się tańsze od ogniw opartych na krzemie. Ponieważ składają się z cieńszych warstw pochłaniających (o grubości kilku nm), są elastyczne i lżejsze niż ogniwa krzemowe. Ponadto dostępne są w różnych kolorach, co wnosi walor estetyczny, dodatkowo poszerzając wachlarz możliwych zastosowań.

Organiczne ogniwa słoneczne są starsze niż ich perowskitowy odpowiednik i, pomimo mniejszej mocy wyjściowej, były już z powodzeniem stosowane w praktyce, czego przykładami są: drzewa solarne firmy OPVIUS umieszczone przy wejściu do siedziby Merck w Niemczech [2], elastyczne, organiczne ogniwo słoneczne Heliatak zainstalowane na zadaszeniu w Stade Roland Garros we Francji [3] oraz folia organiczna „ASCA” firmy ARMOR zastosowana w szklarniach ogrodnich [4]. Organiczne ogniwa słoneczne mają wiele zalet, jednak osiągające wyższą wydajność ogniwa perowskitowe wydają się najlepszym materiałem z punktu widzenia rynku. Niektóre firmy, takie jak Oxford PV i Saule Technologies, rozpoczęły produkcję perowskitowych ogniw słonecznych, przenosząc raczkującą technologię z laboratorium do przemysłu. W roku 2016 firma Oxford PV zainicjowała komercjalizację perowskitowych ogniw słonecznych, przyłączając się do przejęcia byłego zakładu produkcyjnego niemieckiej firmy Bosch Solar CIS Tech wyposażonego w 17 000 m² powierzchni [5]. W lipcu 2019 roku zdobyła dotację w wysokości 65 mln funtów na dalsze usprawnienie produkcji ogniw perowskitowych przy użyciu metody osadzania próżniowego [6]. W grudniu 2018 roku polska firma Saule Technologies rozpoczęła projektowanie i produkcję niskotemperaturowych perowskitowych ogniw słonecznych metodą druku strumieniowego (*ink-jet*). Procesy niskotemperaturowe są niezbędne przy wytwarzaniu elastycznych perowskitowych ogniw słonecznych w procesie druku strumieniowego, ponieważ elastyczne podłoża nie mogą być obrabiane w temperaturze powyżej 150°C [7]. W metodzie druku strumieniowego element piezoelektryczny kieruje osadzaniem atramentu na wcześniej określonych obszarach. Pomiędzy składnikami atramentu dochodzi do reakcji chemicznej, w rezultacie której powstają ciemne kryształy perowskitu. W ten sposób w ciągu kilku sekund powstaje fotoaktywna warstwa o wzorze plastra miodu. W najbliższych latach produkcja perowskitowych ogniw słonecznych będzie musiała zmierzyć się z wieloma wyzwaniami, jak lepsza konwersja energii (bliżej teoretycznej granicy 31%), przejście ze skali laboratoryjnej na skalę masowej produkcji oraz zwiększona stabilność i niezawodność.

Podstawowym narzędziem do sprawdzania wydajności ogniwa słonecznego jest charakterystyka prądowo-napięciowa, którą teraz w skrócie omówimy. Jest to zależność gęstości prądu (czyli natężenia przypadającego na jednostkę przekroju poprzecznego) od napięcia, którą najwygodniej przedstawić w postaci wykresu (rys. 3). Sprawność ogniwa jest dana wzorem:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc}}{p_{in}} \cdot FF,$$

gdzie J_{sc} jest gęstością prądu zwarcia (*short circuit*), V_{oc} jest napięciem obwodu otwartego (*open circuit*), p_{in} jest natężeniem promieniowania padającego na ogniwo (moc na jednostkę powierzchni), a FF jest tzw. współczynnikiem wypełnienia (*fill factor*). Gęstość prądu zwarcia oznacza maksymalny prąd na jednostkę powierzchni, jaki może przepłynąć przez ogniwo. Współczynnik wypełnienia odpowiada największemu polu prostokąta, jaki można zmieścić pod krzywą na wykresie charakterystyki prądowo-napięciowej, i jest on dany wzorem:

$$FF = \frac{J_{mpp} V_{mpp}}{J_{sc} V_{oc}},$$

gdzie J_{mpp} i V_{mpp} opisują wspomniany prostokąt o największym polu, którego wierzchołek odpowiada tzw. punktowi maksymalnej mocy (*maximum power point*).

Najwyższa do tej pory zarejestrowana wydajność ogniw perowskitowych wynosi 25,2% (wynik certyfikowany przez National Renewable Energy Lab, NREL). Wydajność ta jest lepsza niż dla ogniw starszych technologii, jak

Źródła

- [1] International Energy Agency 2018
World Energy Outlook report
- [2] Merckgroup.com
- [3] Heliatek.com
- [4] Asca.com
- [5] OxfordPV.com/news 14 Nov. 2016
- [6] OxfordPV.com/news 3rd July 2019
- [7] Sauletech.com

ogniwa drugiej generacji (cienki film) oparte na CIGS (sprawność 23,4%) i CdTe (sprawność 22,1%), a nawet pierwszej generacji ogniwo krzemowe (sprawność 22,8%).

Dokładniejsza analiza działania ogniwa perowskitowego (wykraczająca poza ramy tego artykułu) wymaga rozróżnienia pewnych obszarów w warstwie perowskitu: rdzenia i interfejsu. Ten ostatni to obszar styku z sąsiednią warstwą, w którym, jak się okazuje, zachodzą kluczowe dla działania ogniwa procesy, mające istotny wpływ na sprawność. Ich dokładniejsze zrozumienie może jeszcze tę sprawność poprawić. Jest to więc ciągle przedmiot badań, podobnie jak eksperymentowanie z innymi materiałami, takimi jak węgiel i azot, zamiast ołowiu i jodku (które są toksyczne). Syntetyzowanie perowskitów o różnych składach, badanie ich własności i postęp w zrozumieniu budowy tego materiału w nanoskali mogą przyczynić się do opracowania jeszcze wydajniejszych, trwalszych i tańszych ogniw, które będzie można efektywnie wykorzystywać na coraz większą skalę.



Tyrania większości: Jak budżet partycypacyjny w Polsce dyskryminuje mniejszości

* Wydział Matematyki, Informatyki i Mechaniki, Uniwersytet Warszawski

Grzegorz *PIERCZYŃSKI**, Piotr *SKOWRON**

karta wyborcza	
a (koszt 120)	<input type="radio"/>
b (koszt 200)	<input checked="" type="radio"/>
c (koszt 500)	<input type="radio"/>
d (koszt 600)	<input type="radio"/>
e (koszt 500)	<input checked="" type="radio"/>
f (koszt 180)	<input type="radio"/>
g (koszt 1000)	<input checked="" type="radio"/>
h (koszt 110)	<input type="radio"/>

Karta do głosowania przez aprobaty. Wyborca, nazwijmy go i , zagłosował na projekty b, e oraz g . Zakładając, że jego zadowolenie to liczba pieniędzy przeznaczona na projekty, na które zagłosował, mamy $u_i(b) = 200$, $u_i(e) = 500$, $u_i(g) = 1000$ oraz $u_i(p) = 0$ dla $p \notin \{b, e, g\}$

Co gorsza, tyrania większości jest tak naprawdę **tyranią największej mniejszości**. Okazuje się, że nawet mała grupa wyborców może zdecydować o całym budżecie gminy; dzieje się tak, gdy głosy oddane przez pozostałych wyborców są rozproszone na różne projekty. Przykładowo, gdyby w Krakowie w 2020 roku 3586 wyborców (8,5% wszystkich wyborców) umówiło się, że chcą zagłosować na ten sam kosztowny projekt, to mogliby wykorzystać cały budżet przeznaczony na projekty ogólnomiejskie (6,4 mln zł). Byłoby to bardzo niesprawiedliwe.

Budżet partycypacyjny to proces, w którym mieszkańcy gminy decydują o tym, jak rozdysponować część środków z jej budżetu. W pierwszej fazie zgłaszane są propozycje projektów – aby zgłosić projekt, należy m.in. przygotować jego opis oraz podać koszt realizacji. Kolejnym krokiem jest głosowanie, na podstawie którego podejmowana jest decyzja, które z projektów zostaną zrealizowane. Pytanie brzmi: w jaki sposób sprawiedliwie rozdysponować środki z budżetu?

Przykładowo, w Warszawie w 2021 roku pośród wybranych pomysłów znalazły się trzy kosztowne projekty dotyczące budowy infrastruktury dla rowerów. Projekty te sumarycznie kosztowały aż 11,5 mln złotych, co stanowiło około 46% dostępnych środków. Na projekty te zagłosowało 39% wyborców. Oznacza to, że wyborcy ci zdecydowali o proporcjonalnie większej kwocie, niż wynikałoby to z ich liczby. Z drugiej strony, projekt modernizacji bieżni przy Szkole Podstawowej nr 222 nie otrzymał finansowania. Projekt ten kosztowałby tylko 3,2% przeznaczonych dla dzielnicy środków, a zagłosowało na niego aż 4,5% wyborców z tej dzielnicy. Co więcej, żaden z projektów, na który zagłosowali ci wyborcy, nie został wybrany – ich głosy zostały zignorowane. Patrząc ogólniej, gdyby zrezygnować z połowy projektów rowerowych, na które oddano 32 tysiące głosów, można by zrealizować inne, które otrzymały w sumie ponad 200 tysięcy głosów!

Przykład ten pokazuje, że metoda głosowania stosowana w Warszawie dyskryminuje pewne grupy wyborców. Przyjrzyjmy się jej bliżej.

Reguła 1 (reguła zachłanna). *Wyborcy głosują przez aprobaty: każdy wyborca może zagłosować na kilka projektów. Następnie wybieramy projekty w kolejności liczby otrzymanych głosów, dopóki pozwalają na to dostępne środki.*

Żałujemy, że mamy 20 projektów: 10 niebieskich i 10 czerwonych. Możemy zrealizować tylko 10 z nich. Żałujemy, że 51% wyborców głosuje na wszystkie niebieskie, a 49% na czerwone. Reguła zachłanna wybrałaby 10 projektów niebieskich. To zjawisko jest nazywane **tyranią większości**. Bardziej sprawiedliwe byłoby zrealizowanie 6 projektów niebieskich i 4 czerwonych, lub nawet 5 niebieskich i 5 czerwonych.