

НАНОКОМПОЗИТЫ В ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Ботвиников Б.Ф., д. т. н., проф. (г. Кельн, Германия),

Назаров Ю. Ф., д. т. н., проф. (г. Москва, Россия),

Шкурупий В.Г., к. т. н. (г. Харьков, Украина),

Ибрагимов И. М., к. т. н. (г. Москва, Россия)

Розглянуто ефективність використання наноконпозитів для сонячних батарей

Солнце всегда было первичным источником энергии для нашей планеты. Благодаря энергии Солнца на Земле накоплены и запасы углеводов, которые сегодня активно сжигаются. Для того, чтобы в настоящее время человечество смогло удовлетворить свои нужды в энергоресурсах, требуется ежегодно 10 млрд. т условного топлива. Если энергию, поставляемую солнцем на нашу планету за год, перевести в то же условное топливо, то эта цифра составит около 100 триллионов т. Каждую минуту Солнце дает Земле столько энергии, сколько все человечество потребляет за год.

Наиболее простой способ преобразования энергии солнечного излучения в электрический ток — использование фотоэлектронной эмиссии (внешнего фотоэффекта), когда происходит испускание электронов твердыми телами под действием электромагнитного излучения (фотонов). К сожалению, до сих пор не удавалось найти достаточно дешевый и эффективный способ превращения солнечной энергии в электрическую. Большая часть солнечных батарей сделана из кремния и требует трудоемких производственных процессов. Именно из-за этого солнечная энергия стоит в 3-4 раза дороже, чем энергия, получаемая от традиционных источников.

Массовые солнечные батареи имеют эффективность (КПД) около 12-18%. Рекорд по эффективности у промышленно выпускаемых элементов достигает 20%, а самые дешевые элементы имеют эффективность порядка 8-10%.

Новые возможности для дальнейшего увеличения КПД солнечных батарей открываются с применением нанотехнологий. Как известно, химические и физические свойства материалов в наноразмерном масштабе сильно изменяются, включая цвет и все фундаментальные характеристики: параметр решетки, электронный и фононный спектры, работа выхода электронов, температура плавления и др. Малые размеры наночастиц приводят к изменению условий для их фазовых и структурных превращений, намагничивания и размагничивания, явлений переноса теплоты и заряда, пропускания и отражения света и т. п.

Существует множество причин такого специфического поведения нанообъектов и наноструктур. Условно их можно разделить на две группы, для которых характерны, во-первых, большая роль свободных поверхностей, границ зерен, фаз и других особенностей раздела в неоднородных материалах и, во-вторых, проявление атомно-молекулярной дискретности строения вещества и квантовых размерных эффектов.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований показали, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Это означает, что с применением наномасштабных частиц возможно осуществление реакций, которые не могут происходить с веществами в компактном состоянии.

Одно из таких перспективных направлений – создание композиционных наноструктур, состоящих из наночастиц металла, размещенных в матрице из иного, не взаимодействующего с наночастицами материала: металла, полупроводника или диэлектрика. При этом удается добиться стабильности наночастиц при умеренных температурах. Подобные гранулированные структуры проявляют ряд физических свойств, которые резко отличают их от обычных материалов.

Наноконпозиты, содержащие металлы или полупроводники, привлекают внимание прежде всего уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника — от десяти до нескольких тысяч. Типичные размеры таких нанообъектов (от 1 до 10 нм) приводят к огромной удельной поверхности. Подобные нанообъекты отличаются по свойствам (ширине полосы поглощения, спектральным характеристикам, электронному переносу) как от блочного материала, так и индивидуального атома или молекулы, причем для полупроводниковых материалов этот эффект особенно сильный, даже если размер частицы достигает сотен нанометров.

Особое значение в наноконпозитах приобретает использование эффекта плазмонного резонанса. Плазмоны – это коллективные колебания свободных электронов в металле. Характерной особенностью возбуждения плазмонов можно считать так называемый плазмонный резонанс, впервые предсказанный немецким физиком Ми в начале XX века. Длина волны плазмонного резонанса, например, для сферической частицы серебра диаметром 50 нм составляет примерно 400 нм, что указывает на возможность взаимодействия между наночастицами далеко за границами дифракционного предела (длина волны излучения много больше размеров частицы). Поэтому наноконпозит может обладать новыми свойствами из-за взаимодействия наночастиц друг с другом. Если размер наночастицы много меньше длины волны электромагнитного поля (несколько десятков нм для видимого света), то наночастица с точки зрения взаимодействия с полем становится обычным маятником. Приложенное электромагнитное поле возбуждает колебания таких наночастиц-маятников, взаимодействуя с их электронами. При этом каждая наночастица излучает свое собственное достаточно слабое поле и, таким образом, взаимодействует с соседними частицами, заставляя их электроны колебаться синхронно со своими. При этом происходит возрастание энергии наносистемы и уникальное изменение свойств наноконпозитов.

На сегодняшний день в подавляющем большинстве солнечных батарей используют кристаллический кремний, оксиды цинка, титана, однако их характеристики оставляют желать много лучшего. Поэтому большой интерес прояв-

ляется к устройствам на основе тонких плёнок (так называемое второе поколение солнечных батарей) и устройствам с высокой эффективностью и малой стоимостью (третье поколение), создание которых требует использования наноструктур. Нанокompозитные устройства, которые могут производиться недорогими методами, в состоянии обеспечить более эффективное преобразование солнечной энергии по сравнению с обычными технологиями. Можно надеяться, что солнечные батареи такого типа будут в ближайшем будущем конкурентоспособны с традиционными источниками электричества.

Анализ научных публикаций показал разнообразие подходов к созданию высокоэффективных солнечных батарей с использованием нанотехнологии. Рассмотрим некоторые из них.

Примером является американская фирма Nanosolar, основанная в октябре 2001 года и располагающая рядом патентов в области нанoeлектроники и солнечных элементов. Благодаря разработанным методикам солнечные батареи Nanosolar более производительны, чем остальные, основанные на кремнии, и отличаются низкой себестоимостью. Методика в технологии производства солнечных элемента сводится к применению плёнок медь-индий-диселенид галлия (так называемые плёнки CIGS). Этот полупроводник характеризуется на 20% большим фотоэлектрическим эффектом, чем современные солнечные элементы на кремнии. Тонкая плёнка CIGS толщиной всего 1 мкм производит столько же электричества, сколько 200-300-микронный полупроводниковый кремниевый элемент. Одно из преимуществ новой технологии производства плёнок - «самосборка» жидкости, состоящей из наночастиц, которые покрывают поверхность плёнки CIGS. Благодаря этому солнечные элементы могут быть нанесены на гибкую основу, что практически невозможно при использовании кремниевых элементов.

Солнечная батарея делается из специальной полупроводниковой плёнки, зажатой между двумя электродами. Свет, попадающий на плёнку, сообщает материалу плёнки достаточно энергии для того, чтобы электроны пришли в движение и покинули свои позиции, оставляя «дырки». Электрическое поле между электродами обеспечивает оттягивание отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных «дырок» соответственно к катоду и аноду. Это достаточно простой процесс, используемый в обычных солнечных батареях, выполненных из неорганических кремниевых полупроводников.

В органических материалах сила, которая удерживает электрон на месте (связывает его с «дыркой») примерно в 100 раз сильнее, чем в полупроводниках. Кроме того, в таких материалах имеются структурные особенности, образующие препятствия для передвижения электронов. Ещё один недостаток органических материалов — они поглощают энергию с меньшим диапазоном волн из солнечного спектра. Таким образом, солнечные батареи, произведенные из органических соединений, обладают эффективностью в 2,5% против 10% для обычных кремниевых батарей и 30% для наиболее продвинутых моделей. Однако при этом у полимеров есть одно существенное преимущество: они могут быть изготовлены с гораздо меньшими затратами, чем кремний — они не требуют особых условий, производятся при комнатной температуре, и могут быть

«распечатаны» на бумаге или материи при помощи устройства, аналогичного струйному принтеру.

Группа ученых из Калифорнийского университета в Беркли разработала солнечные батареи, комбинирующие органические и неорганические материалы: кремниевые нановолокна, диаметром в 7 нм и длиной в 60 нм, были встроены в полимерную пленку. Таким образом, было достигнуто сокращение количества используемых дорогостоящих неорганических материалов. При этом за счет квантового эффекта наблюдалось удвоение поглощаемой из солнечного спектра энергии. Все это в комбинации с гибкостью полимеров позволило создать материал для солнечных батарей совершенно нового уровня. Уже разработаны новые материалы на основе фуллеренов для пластиковых солнечных батарей.

Ученые из Калифорнийского университета в Санта-Барбаре в сотрудничестве с корейскими специалистами разработали двухслойные солнечные батареи из органических материалов. Слои имеют разные физические характеристики. Они поглощают солнечное излучение в разных диапазонах спектра: одни — в коротковолновом, другие — в длинноволновом, что позволяет создать разность потенциалов. Контакты между слоями изготовлены из оксида титана. Коэффициент полезного действия таких батарей составляет более 6%, что является рекордным для органических материалов.

В Университете Ханнама (Корея) и Университете штата Нью-Йорк разработаны фотогальванические элементы, представляющие собой нанокompозитные материалы, составленные из квантовых точек на основе PbSe, привитых к одностенным углеродным нанотрубкам и поли(9-винилкарбазола). Квантовые точки связываются с поверхностью углеродных нанотрубок с помощью нового процесса лигатирования. При инфракрасном облучении нанокompозиты, составленные из модифицированных нанотрубок с поли(9-винилкарбазолом), генерируют фототок с эффективностью, вдвое превышающей эффективность комплекса при отсутствии нанотрубок.

Работа сочетает в себе преимущества каждого из компонентов композита: высокоэффективная экситонная генерация за счет квантовых точек, действенный перенос электрона за счет одностенной углеродной нанотрубки, а также низкий порог перколяции постоянного тока. Все это существенным образом усиливает выход фототока по сравнению с ранее разработанными фотогальваническими элементами.

Группа исследователей из Университета Нового Южного Уэльса предложила новый способ обработки поверхности: на поверхность солнечной батареи наносится тонкопленочный слой серебра (порядка 10 нм), который затем нагревается до температуры 200°C. При этой температуре сплошная пленка серебра разрушается, превращаясь в островки сплюснутой сферической формы диаметром около 100 нм. Падающий на эти островки свет (электромагнитное излучение) вызывает в серебряных наночастицах коллективные колебания свободных электронов (плазмоны). Плазмоны «переизлучают» свет в нижележащий слой кремния, что в целом увеличивает поглощение света солнечной батареей. Данная технология позволяет в перспективе повысить эффективность тон-

копленочных батарей до 13-15 %, что является важным шагом вперед, поскольку начиная с эффективности в 15% использование такой солнечной батареи становится экономически целесообразным.

Традиционные кремниевые солнечные элементы дороги даже при крупномасштабном производстве, так как их производство требует крайне высоких температур, высокого вакуума и многочисленных литографических операций. Поэтому более перспективным является использование гибридного нанокompозитного подхода: включение неорганических нанометровых стержней в органические полупроводниковые пленки. Гибридные элементы из полимера с наностержнями можно изготавливать в массовых количествах при приемлемых условиях, минуя любой из вышеназванных сложных и дорогих этапов. Выращивая наностержни определенного диаметра, можно управлять полосой поглощения нанокompозита, приспособив его для оптимального поглощения окружающего света. Следует полагать, что такой гибридный подход — это наиболее многообещающий путь к достижению эффективности, необходимой для придания пластмассовым солнечным элементам коммерческой жизнеспособности. Он поможет сделать солнечное электричество конкурентоспособным с ископаемыми топливами.

Ученым из Университетов Нью-Мексико и Уэйк Форест удалось создать элементы для солнечных батарей из пластика. Обычные элементы для солнечных батарей из сравнительно дорогого и хрупкого кремния обладают достаточным коэффициентом преобразования энергии (12%), чтобы солнечные панели были экономически эффективными. Современные пластиковые элементы пока не достигают даже порогового уровня в 10%, и преобразуют всего 5,2% энергии, но по заверениям разработчиков, через 4-5 лет будет достигнут пороговый уровень.

Исследователи из Технологического института Нью-Джерси разработали новый тип солнечных батарей, отличающийся невысокой стоимостью и возможностью производить их путем печати на гибкой пластиковой подложке. Суть технологии заключается в том, что углеродные нанотрубки комбинируются с фуллеренами и формируют, таким образом, структуры наподобие «змеевиков». Солнечный свет, падая на полимерную основу, возбуждает в полимере ток, и фуллерены захватывают электроны. Однако фуллерены не обладают электропроводностью, и здесь свою роль играют нанотрубки, проводящие ток аналогично медным проводникам. Захваченные электроны, двигаясь по нанотрубкам, создают в них ток.

В Национальной лаборатории Айдахо, Университете Миссури и компании Mikrocontinuum Inc Массачусетс разрабатывается технология для преобразования солнечной энергии и после захода солнца, в которой используется специальный производственный процесс для нанесения металлических наноантенн (крошечных квадратных спиралек) на лист пластмассы. Такая конструкция позволяет преобразовать до 30% энергии солнечного света, в то время как существующие солнечные батареи могут использовать только 20%. Так как размеры наноантенн очень малы, то они поглощают энергию в инфракрасной части спектра, уже за пределами видимого света. Солнце излучает много тепло-

вой энергии, часть из которой поглощается землей и другими объектами, а позже излучается в течение многих часов после заката. Наноантенны могут воспринимать такое тепловое излучение с более высокой эффективностью, чем обычные солнечные батареи. Нанесение наноантенн на гибкий пластик делает их применение гораздо более удобным и многовариантным по сравнению с распространенными сейчас кремниевыми панелями - от покрытия крыш домов до полиэтиленовых пакетов. К тому же использование недорогих материалов при массовом производстве позволит сделать такую батарею дешевле обычного коврика.

Обобщая вышеизложенное, следует отметить, что наноструктурным солнечным фотопреобразователям уделяется все большее внимание в наземных и космических программах США, Японии и стран Западной Европы. Так, на фирмах Spectrolab и EMCORE, являющихся в США ведущими производителями солнечных батарей, основная часть батарей уже оснащается каскадными элементами на основе наноструктур, что обеспечивает производство солнечных батарей с удельным энергоъемом более 270 Вт/м^2 . По данным Национальной лаборатории по возобновляемой энергии Министерства энергетики США рынок потребления солнечной энергии в последнее десятилетие увеличивается на 25% в год, а к 2020 г. его величина достигнет 15 млрд. долл.