

Материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: Паращук Д.Ю. Органические солнечные батареи // 10 прорывных идей в энергетике на следующие 10 лет: 5-й юбилейный доклад Ассоциации по развитию международных исследований и проектов в области энергетики «Глобальная энергия», 2023. С. 47–58. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: <https://globalenergyprize.org/ru/2023/06/15/doklad-10-proryvnyh-idej-v-jenergetike-na-sledujushhie-10-let/>

Д.Ю. Паращук

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛНЕЧНЫЕ БАТАРЕИ

Введение. Текущая глобальная потребность в энергии соответствует мощности в 13 ТВт, при этом примерно 80% энергии производится за счет сжигания углеродсодержащего топлива. Поскольку скорость сжигания такого топлива примерно в 1000 раз превышает темп его естественного накопления, доступные ресурсы, прежде всего нефти и газа, в обозримой перспективе будут истощены. С другой стороны, солнечная энергия имеет потенциал полностью удовлетворить глобальные энергетические потребности человечества, хотя этот ресурс практически не используется. Наиболее удобный способ использования энергии солнца — ее преобразование в электричество с помощью солнечных батарей (СБ) — солнечная фотовольтаика. Под СБ понимаются единичные солнечные элементы (СЭ), размер которых не превышает 20 см, солнечные модули, состоящие из электрически соединенных СЭ, а также солнечные панели, составленные из модулей. Для удовлетворения всех энергетических потребностей РФ достаточно покрыть площадь 100х100 кв. км (=10 кв. Гм) солнечными панелями с 10% КПД. Однако текущий уровень технологий солнечной фотовольтаики не позволяет это сделать по экономическим причинам, поскольку ватт солнечного фотоэлектричества слишком дорог в сравнении с «углеродным ваттом». Тем не менее, глобальная установленная мощность солнечной фотовольтаики уже превысила 1 ТВт и показывает годовой прирост около 25% в год, при этом стоимость солнечного ватта постепенно снижается. Однако пока еще только 5% глобального потребления электрической энергии приходится на фотовольтаику.

В настоящее время подавляющая доля солнечной электроэнергии производится кремниевыми солнечными панелями, обладающими КПД выше 20% и сроком службы в десятки лет, но слишком дорогими для более масштабного применения. В связи с этим внимание во всем мире сосредоточено на поиске более дешевых альтернатив солнечному кремнию, производство которого энергозатратно и дорого, т.к. принципиально требует высоких температур и вакуума. Такой альтернативой видятся дешевые тонкопленочные (~100 нм) полупроводниковые материалы, которые, например, можно быстро наносить из растворов на большие площади, используя, в частности, имеющиеся технологии полимерной и печатной индустрии. Так, если типичный кремниевый завод может произвести 0.1 Мм² пластин в год, то на производство площади в 10 Гм² потребуется 100 лет и 1000 таких заводов. При этом 10 рулонных машин способны напечатать площадь порядка 10 Гм² всего лишь за один год. Кроме того, тонкопленочная фотовольтаика может быть легкой, гибкой, полупрозрачной и цветной, что дает новые возможности для ее различных применений, в частности, в авиации, космосе, сельском хозяйстве и архитектуре. Наиболее бурный рост исследований в последние 10 лет наблюдался в области органической и т.н. перовскитной фотовольтаике. Лучшие лабораторные образцы последней по КПД достигли

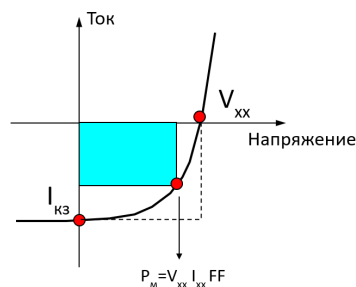


Рис. 1. Вольтамперная характеристика солнечного элемента (батареи) при освещении. Площадь закрашенного прямоугольника отвечает максимальной мощности P_m

уровня кремниевой фотовольтаики. Перовскитные СБ основаны на неорганических материалах со структурой перовскита, состоящих из свинца, галогенов и иногда органического соединения. Однако токсичный свинец выступает существенным экологическим фактором, сдерживающим масштабное производство перовскитных СБ. Кроме того, как органические, так и перовскитные СБ требуют качественной герметизации для их защиты от атмосферных кислорода и влаги, что удорожает стоимость солнечного модуля. В настоящей работе рассмотрены органические СБ (ОСБ).

Принципы работы солнечных элементов

В основе работы СЭ лежит фотоэлектрический эффект, состоящий в том, что при поглощении света активном слое появляются носители тока — электроны и дырки, которые собираются на электродах элемента, т.е. дырки идут на анод, а электроны двигаются на катод. В неорганических солнечных элементах такое разделение зарядов выполняют с помощью р-п или гетеропереходов. Типичная вольт-амперная характеристика (ВАХ) СЭ при освещении показана на рис. 1. СЭ выдает максимальную электрическую мощность P_m в точке максимальной мощности ВАХ, отвечающей максимуму произведения тока СЭ на напряжение на нем. Точку максимальной мощности удобно находить через безразмерный фактор заполнения (ФЗ) ВАХ, который определяют как отношение площадей двух прямоугольников: $\Phi Z = P_m / (V_{xx} I_{кз})$ (рис. 1), где V_{xx} — напряжение холостого хода, $I_{кз}$ — ток короткого замыкания СЭ. Таким образом, максимальная электрическая мощность СЭ определяется произведением трех основных параметров $P_m = \Phi Z V_{xx} I_{кз}$. Очевидно, что для достижения максимального КПД необходимо стремиться максимизировать все эти три основных параметра. ФЗ ограничен потерями зарядов на рекомбинацию и в оптимальных СЭ может превышать 90%. Максимальные $I_{кз}$ и V_{xx} для полупроводникового СЭ определяется фактически шириной запрещенной зоны (оптической щели), Δ (рис. 2), используемых полупроводниковых материалов. При этом, чем меньше Δ , тем больше поглощается фотонов, отвечающих различным длинам волн солнечного спектра и соответственно выше $I_{кз}$, но при этом меньше V_{xx} , максимальное значение которого задается величиной Δ . Поэтому для полупроводникового СЭ с одним активным слоем имеется оптимальное значение Δ , при котором достигается максимальное произведение $V_{xx} I_{кз}$, а значит и КПД СЭ. Для стандартного солнечного спектра (AM1.5G) оптимальная величина Δ отвечает ближнему ИК-диапазону, при этом такие материалы как Si и GaAs имеют практически идеальную величину Δ . Для активного слоя СЭ из полупроводника с оптимальной Δ , в котором поглощение фотона приводит к появлению электронов и дырок, максимально возможное КПД при стандартном солнечном освещении в земных условиях, т.е. для спектра AM1.5G при интенсивности излучения 100 мВт/см^2 , составляет величину около 30%, называемую пределом Шокли-Квиссе.

В органических полупроводниках поглощение кванта света как правило порождает не свободные электроны и дырки, а их связанное кулоновским притяжением состояние, называемое

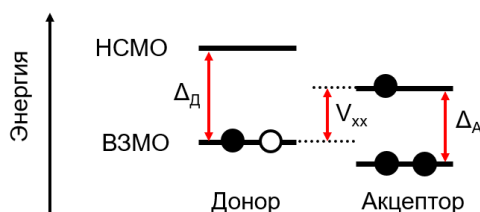


Рис. 2. Упрощенная энергетическая диаграмма, иллюстрирующая соотношение между уровнями энергий граничных орбиталей — нижней свободной и высшей заполненной молекулярными орбиталями (НСМО и ВЗМО) молекул донора и акцептора. Показано состояние с разделенными зарядами, сплошной кружок обозначает электрон, незакрашенный — дырку

экситоном. Для генерации свободных зарядов необходимо диссоциировать экситон на свободные электроны и дырки, для этого необходимо приложить энергию, отвечающую энергии связи экситона. В органических полупроводниках характерная энергия связи экситона обычно лежит в диапазоне 0.3–0.5 эВ. Из-за того, что необходима дополнительная энергия на диссоциацию экситона максимально возможный КПД ОСБ будет ниже предела Шокли-Криссена. Для диссоциации экситона на свободные заряды в органической фотовольтаике используют гетеропереход типа II (рис. 3а) — контакт двух полупроводников. Полупроводник, на котором оказывается электрон/дырка после диссоциации экситона называют акцептором/донором электронов (рис. 2). При поглощении кванта света в одном из полупроводников рождается экситон, который мигрирует в область гетероперехода, где диссоциирует на свободные электрон и дырку. Далее электрон по фазе акцептора движется к катоду, а дырка по фазе донора — к аноду. В органических полупроводниках типичная длина диффузии экситона за время его жизни обычно составляет несколько нанометров, что намного меньше характерной длины поглощения света (десятки нанометров). В связи с этим в планарном гетеропереходе (рис. 3а) только экситоны, рожденные в пределах их длины диффузии от границы гетероперехода, имеют шанс ее достигнуть и диссоциировать. Для того, чтобы подавляющая часть экситонов диссоциировала на границе гетероперехода используют концепцию объемного гетероперехода (рис. 3б), где материалы донора и акцептора образуют композит в состоянии фазового расслоения на нанометровом масштабе. Например, в растворяемом методе нанесения активного слоя, оптимальную морфологию объемного гетероперехода получают путем нанесения раствора смеси донора и акцептора на подложку при специально подобранных условиях (тип растворителя, соотношение донор-акцептор и т.д.) часто с последующей постобработкой, например, путем температурного отжига или выдержкой полученной пленки в парах растворителя.

Материалы для органических солнечных батарей

ОСБ представляет собой многослойную структуру, где активный слой, обеспечивающий генерацию фотоиндуцированных электрических зарядов при освещении, заключен между вспомогательными слоями, обеспечивающими сбор фотоиндуцированных зарядов — электронов и дырок — соответственно на катоде и аноде (рис. 4). Также вспомогательные слои выполняют обычно из широкозонных материалов, тем самым они выполняют функции блокировки экситонов, т.е. «запирают» их пределах активного слоя.

В грубом приближении движение электронов/дырок в органическом полупроводнике можно представить перескоками между НСМО/ВЗМО соседних молекул акцептора/донора. Уровням НСМО и ВЗМО в терминах физики полупроводников отвечают соответственно потолок валентной зоны и дно зоны проводимости, разделенными запрещенной зоной Δ . В гетеропереходе максимально возможное V_{xx} определяется разницей $E_D(\text{ВЗМО}) - E_A(\text{НСМО})$ (рис. 2). При этом пара

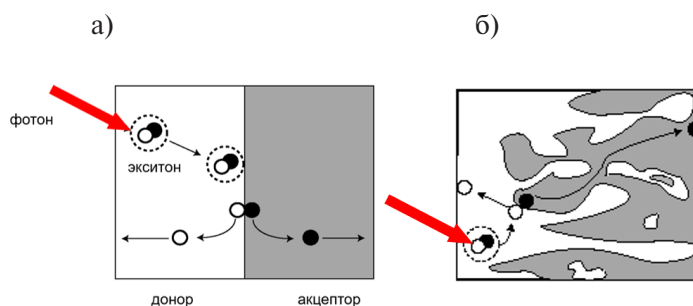


Рис. 3. Планарный и объемный гетеропереходы. В качестве примера показан экситон, фотовозбужденный в материале донора, который диффундирует к гетеропереходу (граница между донором и акцептором), где диссоциирует на свободные электроны и дырки, которые движутся соответственно по фазе акцептора к катоду и по фазе донора к аноду СЭ

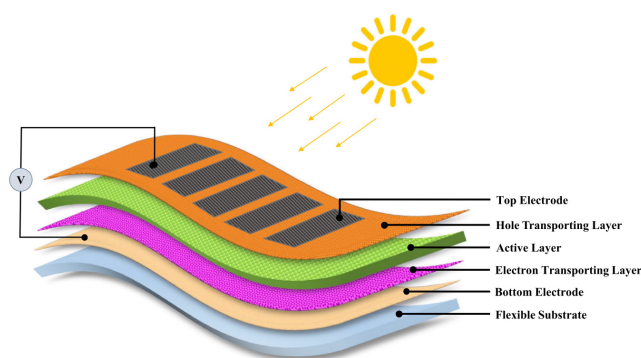


Рис. 4. Схема гибкой ОСБ (Top electrode — анод, bottom electrode — катод, hole/electron transport layer — вспомогательные слои)

материалов донор-акцептор должна обладать оптимальными разностями энергий граничных орбиталей $E_D(\text{НСМО})-E_A(\text{НСМО})$ и $E_A(\text{ВЗМО})-E_D(\text{ВЗМО})$, чтобы, с одной стороны, обеспечить эффективную диссоциацию экситона, но, с другой стороны, слишком большая разница будет уменьшать V_{xx} . В наиболее эффективных ОСБ эта разница составляет величину не более 0.5–1 эВ. Максимальный $I_{кз}$ будет тем больше, чем меньше оптическая щель $\Delta \sim E(\text{НСМО})-E(\text{ВЗМО})$. Для наиболее эффективных ОСБ оптимальная Δ для донора и акцептора составляет величину около 1.4 эВ.

Исходя из указанных особенностей работы гетеропереходных ОСБ, для их активного слоя необходимы органические полупроводниковые материалы со следующими свойствами: максимальное оптическое поглощение, чтобы толщина активного слоя составляла десятки нанометров; минимально возможная энергия связи экситона для уменьшения энергетических потерь на его диссоциацию, максимальная длина диффузии экситона, достаточная подвижность электронов по фазе акцептора и дырок по фазе донора. Кроме того, пленки для ОСБ должны быть термо-, фото- и химически стабильны в течение ожидаемого срока службы ОСБ.

Долгие годы в органической фотовольтаике в качестве акцептора использовали в основном фуллерены C_{60} , C_{70} и их растворимые производные (например, PCBM на рис. 5). Однако фуллерены имеют малое оптическое поглощение, кроме того, их НСМО слишком низка, что обеспечивает эффективную диссоциацию экситонов, но приводит к ощутимым потерям в V_{xx} . В результате максимальный КПД ОСБ с фуллереновыми акцепторами немного превышал 10%. Примерно 10 лет назад началась активная разработка и исследование нефуллереновых акцепторов, которые

позволили практически удвоить КПД ОСБ и приблизить его к 20%. В настоящее время китайские исследователи, благодаря массивным и во многом эмпирическим поисковым исследованиям, выступают мировыми лидерами по разработке нефуллереновых акцепторов, а также донорных материалов для высокоэффективных ОСБ (рис. 5).

В области ОСБ конкурируют два подхода к формированию активного и вспомогательных слоев — жидкофазный («мокрый»), т.е. из растворов, и парофазный («сухой») — обычно путем осаждения в вакуумной камере терморезистивным методом. Для «мокрого» нанесения материалы должны иметь приемлемую растворимость (обычно не менее 1 г/л), этим способом можно наносить как низкомолекулярные материалы, так и полимеры. Для «сухого» нанесения подходят только низкомолекулярные материалы с молекулярной массой не более 1000, которые допускают возгонку в вакууме при температурах не выше 500–600 °С.

Также конкурируют между собой т.н. малые молекулы и полимеры, т.е. низко- и высокомолекулярные соединения. К преимуществам полимеров относят отличные пленкообразующие свойства, которые как правило сложнее достичь с низкомолекулярными соединениями. К недостаткам полимеров относят низкий уровень воспроизводимости при синтезе, наличие неконтролируемых примесей, в частности остатков катализаторов и т.д. С другой стороны, низкомолекулярные соединения допускают намного лучшую химическую чистоту, полный контроль молекулярной структуры и высокую воспроизводимость, а также возможность высоковакуумной глубокой очистки для материалов, которые можно испарить в вакууме. При этом наиболее высокие КПД ОСБ получены на основе жидкофазных методов с активным слоем на основе объемных гетеропереходов, состоящим из полимерного донора и низкомолекулярного акцептора (рис. 5). Более того, используют тройные и четверные смеси донорных и акцепторных материалов, что позволяет достичь рекордных значений КПД (см. ниже).

В настоящее время исследованы многие тысячи материалов для активного слоя ОСБ. Характерные примеры молекулярных структур донорных и акцепторных материалов для наиболее эффективных ОСБ приведены на рис. 5.

КПД

Задача корректного измерения КПД СЭ является сама по себе непростой задачей. Поэтому наиболее надежные данные по КПД получает в специальных сертификационных центрах, где измерения проводят при стандартных условиях солнечного освещения со спектром, максимально приближенным к стандарту AM1.5G и заданной температуре СБ. Сертифицированные значения КПД лучших исследовательских образцов ОСБ приведены на рис. 6. Как правило, для многих типов образцов СБ наивысшие КПД получают на СЭ с маленькой рабочей площадью, существенно меньшей 1 см². Для ОСБ рекордное сертифицированное значение КПД составляет 19,2%, полученное для СЭ с рабочей площадью около 0,03 см². Активный слой этих рекордных по КПД образцов состоял из тройного композита, включающего два полимерных донора и низкомолекулярный нефуллереновый акцептора. Однако КПД модулей, составленных из многих последовательно соединенных солнечных элементов, всегда ниже рекордных величин, полученных на единичных солнечных элементах небольшой площади. Рекордное сертифицированное значение КПД для субмодуля площадью 19 см², выполненного на основе четырехкомпонентного полимерного композита с тремя акцепторами, достигает 15,7%. Наивысший сертифицированный значение КПД для ОСБ в виде модуля площадью около 1,5 м² составляет 13,1%. Следует отметить, что обычно рекордные по КПД ОСБ выполнены на твердых подложках, а переход на гибкие подложки зачастую приводит к снижению КПД. Таким образом, достигнутые КПД ОСБ в принципе уже достаточны для самых разнообразных практических применений. При этом не просматривается каких-либо фундаментальных ограничений для достижения КПД ОСБ с одним гетеропереходом выше 20%. Однако срок службы рекордных по КПД ОСБ обычно

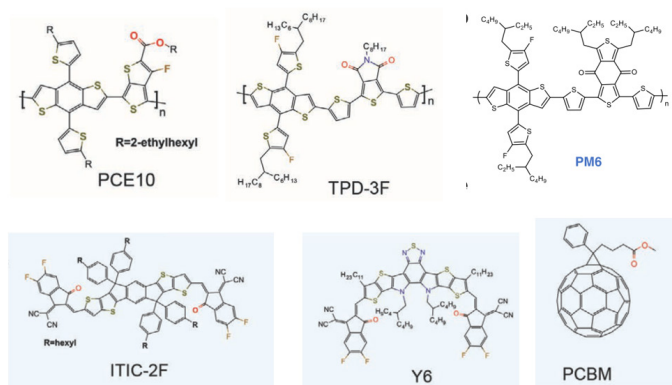


Рис. 5. Примеры материалов активного слоя наиболее эффективных ОСБ. Сверху приведены примеры полимерных донорных материалов, снизу — примеры низкомолекулярных акцепторных материалов

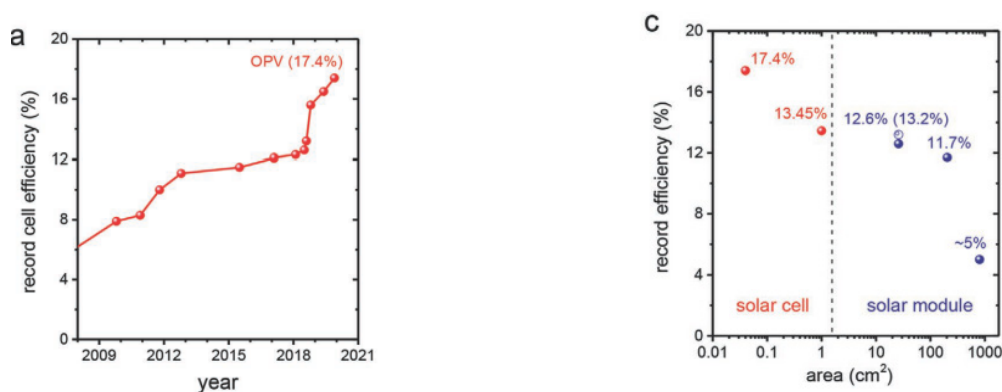


Рис. 6. Сертифицированные значения кпд лучших исследовательских образцов ОСБ

слишком краткий, поскольку вся процедура их оптимизации (материалов и параметров рабочих слоев, материалов электродов и т.д.) сфокусирована именно на достижении наивысшего кпд без должного внимания вопросам стабильности.

Таким образом задача повышения стабильности ОСБ в рабочих условиях и при хранении, особенно для ОСБ на гибких подложках, выступает на первый план.

Стабильность

Стабильность выступает одним из наиболее узких мест ОСБ, именно она и определяет срок их службы, который обычно определяется как интервал времени, в течение которого КПД уменьшилось до 80% от исходного, T80. Органические материалы в целом склонны к деградации под действием различных факторов, в частности света, особенно УФ-диапазона, повышенной температуры, атмосферных влаги и кислорода. Поэтому для практического использования ОСБ необходимо их герметизировать для защиты от воздействия окружающей атмосферы и как правило УФ-излучения. Кроме того, срок службы ОСБ также существенно зависит от стабильности вспомогательных слоев и электродов, а также интерфейсов между активным слоем, вспомогательными слоями и электродами.

Деградационные процессы в ОСБ очень разнообразны, они могут происходить как при освещении, так и в темновом режиме. Более того, они протекают по-разному в различных режимах работы СБ, в частности в режимах короткого замыкания и холостого хода, а также в точке

максимальной мощности (рис. 1). Последняя очевидно наиболее близка к эксплуатационному режиму СБ. Процессы деградации включают в себя, в частности, нестабильность морфологии донорно-акцепторного композита, фото и термодеградацию интерфейсов и слоев, причем некоторые из них могут быть обратимы. Например, в темное время суток может происходить частичное восстановление КПД СБ, которое уменьшилось во время дневного освещения.

Вместе с тем, среди органических полупроводников есть весьма стабильные, на основе которых могут быть выполнены ОСБ с приемлемыми значениями КПД. Так, недавно были приготовлены высокостабильные образцы ОСБ, приготовленные как из паровой фазы («сухие»), так из раствора («мокрые»), которые потом подвергали ускоренному старению, т.е. освещали светом с интенсивностью, намного превышающей естественную солнечную. «Сухие» образцы с исходным КПД 6,7%, где в качестве донора использовали полициклический углеводород, а в качестве акцептора — фуллерен C70, подвергали непрерывному светодиодному освещению повышенной интенсивности, отвечающему интенсивности до 37 «солнц», в течении 68 дней. Путем экстраполяции полученных данных на стандартные условия солнечного освещения авторы пришли к выводу, что срок службы ОСБ в терминах T80 при качественной герметизации и в условиях естественного солнечного освещения по оптимистическим оценкам достигает 27 000 лет (!), а по наиболее консервативной оценке составляет около 120 лет. Герметизированные «мокрые» образцы с исходным КПД около 10% на основе полимерного донора и нефуллеренового акцептора испытывали аналогичным образом. В результате экстраполяции на естественные условия солнечного освещения был предсказан их срок службы T80=30 лет в условиях естественного солнечного освещения. Таким образом, при надлежащей герметизации ОСБ могут быть использованы во многих практических применениях.

Стоимость

Стоимость производства ОСБ для них выступает одним из ключевых факторов, определяющих возможности их коммерциализации. Поскольку масштабного производства ОСБ пока нет, весьма сложно спрогнозировать стоимость будущей технологии ОСБ.

Оценки показывают, что 60-80% стоимости модулей ОСБ составляет производство материалов (синтез и очистка) для них, а именно, компонентов активного слоя, а также материалов вспомогательных слоев, электродов, подложек и герметизации. Наиболее дорогим является синтез и очистка материалов активных слоев ОСБ (рис. 5), поскольку требуется многостадийный синтез, требующий соответствующих прекурсоров, затрат растворителей и многократных операций по очистке. Поэтому наибольшее внимание в ближайшие годы будет уделяться разработке более дешевых в производстве материалов активного слоя.

При этом стоимость самой технологии производства ОСБ — «мокрой» или «сухой» — не является пока ключевым фактором. Хотя стоимость «мокрой» технологии может быть намного ниже, чем «сухой» при больших масштабах производства, поскольку для нанесения пленок можно адаптировать имеющиеся рулонные машины, разработанные для полиграфической и полимерной промышленности. Традиционным аргументом против «сухой» технологии служит то, что она требует вакуума и повышенных температур, что влечет за собой увеличение затрат энергии на производство и соответственно рост себестоимости ОСБ. Также «сухую» технологию сложнее совместить с рулонной. С другой стороны, «сухая» технология десятилетиями отработана в микроэлектронике и успешно применяется для производства органических светодиодов и экранов на их основе. При этом «сухая» технология позволяет намного лучше контролировать чистоту материалов и параметры слоев многослойной структуры ОСБ. Поэтому в настоящее время нет консенсуса, какая технология будет предпочтительной.

Тем не менее, оценки показывают, что стоимость органического электричества вполне может быть ниже кремниевого.

Перспективные области применения

В ближайшие годы ОСБ не достигнут необходимой степени зрелости для конкуренции с кремниевыми СБ для промышленного производства электроэнергии. При этом ожидается, что будут активно развиваться нишевые применения, где ОСБ имеют весомые преимущества перед другими типами СБ, а именно за счет гибкости, малого веса, полупрозрачности, возможности получения различных цветов солнечных панелей. Потенциал коммерциализации ОСБ в основном определяется тремя факторами: кпд, срок службы и стоимость (рис. 7). Также немаловажны такие факторы, как экологическая безопасность на всем жизненном цикле СБ: производство самих модулей и материалов для них, эксплуатация и утилизация отработанных модулей. Кроме того, существенным параметром выступает энергетический фактор, определяемый как временной интервал, в течение которого модуль отдаст затраченную на его производство и разработку энергию (energy payback time). Основные нишевые применения, которые видятся наиболее перспективными в ближайшие 10 лет рассмотрены ниже.

Фотовольтаика в помещениях (in-door)

В помещениях — офисах, квартирах, складах, цехах, торговых центрах и т.д. — как правило имеется искусственное и(или) естественное освещение. Характерный уровень интенсивности такого освещения более чем в 100 раз ниже в сравнении с прямым солнечным светом, но, тем не менее, свет в помещении может быть использован для работы СБ, питающих разнообразную электронику с низким энергопотреблением (на уровне ~ 10 мкВт), например, сенсоры и датчики, гаджеты, видеокамеры, радио идентификационные метки (RFID), а также устройства интернета вещей (IoT). Рынок устройств фотовольтаики, предназначенных для работы в помещениях, показывает ежегодный прирост более 30% и ожидается, что он достигнет 850 млн долл. в 2023 г.

Пока ОСБ еще не вышли на рынок фотовольтаики для помещений, но имеют высокий потенциал. Во-первых, путем выбора материалов активного слоя спектр fotocувствительности ОСБ может быть сравнительно легко подстроен под спектр искусственного освещения, в частности от светодиодов и флуоресцентных ламп, который заметно отличается от спектра солнечного света. В настоящее время продемонстрированы лабораторные образцы различных типов ОСБ с кпд в диапазоне 20–30%, что превышает кпд кремниевых СБ при аналогичных условиях искусственного освещения. Отметим, что предельный кпд ОСБ для работы на искусственном свете может достигать 60%, что существенно выше предела Шокли-Квиссе, рассчитанного для условий прямого солнечного освещения. Во-вторых, условия эксплуатации СБ в помещениях как правило намного менее жесткие, чем при работе на открытом воздухе, что делает менее острыми проблемы стабильности ОСБ. При этом более высокой стабильности ОСБ при работе в помещениях способствует сравнительно низкий уровень освещения, отсутствие перепадов температур, уровня влажности и т.д.

Интеграция в здания

Различные здания по всему миру потребляют около 40% глобально производимого электричества. При этом общую площадь фасадов, крыш и окон зданий оценивают в 230 млрд м². Архитектурно-интегрированная фотовольтаика нацелена на использование этих площадей для выработки электроэнергии при солнечном освещении. Использование таких площадей под СБ могло бы дать около 11% глобального производства электричества к 2050 г. При этом архитектурно-интегрированная фотовольтаика не требует выделения дополнительных территорий, что необходимо для работы солнечных электростанций. Кроме того, покрытые солнечными панелями внешние площади зданий могут улучшить их шумовую и термоизоляцию, а также электромагнитную защиту. В настоящее время рынок архитектурно-интегрированной фотовольтаики на 80% состоит из панелей на основе монокристаллического кремния, устанавливаемых на крыши

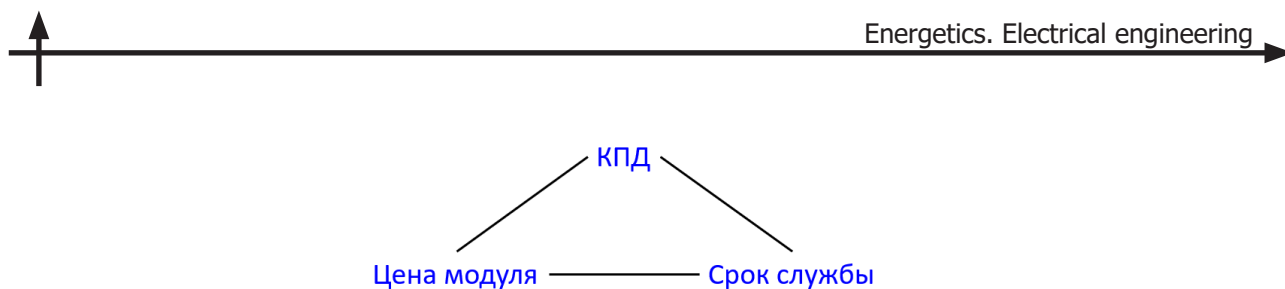


Рис. 7. Ключевые факторы, определяющие перспективы коммерциализации СБ

зданий. К концу 2020 г. по всему миру таких солнечных панелей установлено на общую мощность 9 ГВт. Вместе с тем рынок архитектурно интегрированной фотовольтаики пока составляет около 5% всего рынка фотовольтаики, но ожидается его ежегодный рост на более чем 20%, и он может достичь почти 90 млрд долл к 2030 г.

ОСБ перспективны для архитектурно-интегрированной фотовольтаики в сравнении с традиционными кремниевыми солнечными панелями за счет их гибкости, малого веса, полупрозрачности и возможности получать различные цветовые оттенки. Кроме того, ОСБ более эффективно преобразуют рассеянное и падающее под углом солнечное излучение. Так, КПД солнечных панелей максимален при нормальном падении и существенно падает с увеличением угла падения света. Солнечные панели, установленные на крышах, обычно не имеют поворотной системы слежения за Солнцем, поэтому значительную часть времени солнечный свет падает не в оптимальных условиях, т.е. при нормальном падении. Недавние сравнительные натурные испытания кремниевых и гибких органических солнечных модулей, установленных наклонно (под углом 45°) и вертикально (под углом 90°), показали, что нормированное на максимальное значение КПД ОСБ может быть до 30% выше, чем КПД кремниевых. Также перспективным направлением представляется интеграция в окна зданий полупрозрачных ОСБ со спектром поглощения в ближнем ИК-диапазоне. В таком случае наличие ОСБ не будет визуально заметным. При этом оконные стекла могут служить отличной герметичной защитой от влияния окружающей атмосферы, что будет способствовать длительному сроку службы ОСБ.

ОСБ в области архитектурно-интегрированной фотовольтаики делают только первые шаги. Так, компания Heliatek в последние несколько лет устанавливает гибкие модули с КПД до 8%. К настоящему времени Heliatek установил модули ОСБ общей площадью более 1500 м². ОСБ изготовлены по «сухой» рулонной технологии и покрыты с двух сторон герметизирующим пластиком, на который приходится почти вся толщина модуля, составляющая 2 мм. Модули имеют удельный вес менее 2 кг/м² и наклеиваются на крыши и фасады зданий с помощью скотча. Данные модули отрабатывают вложенную в их производство энергию менее, чем за полгода, что существенно меньше, чем для всех других типов СБ. Особенно перспективны такие модули для применения в зданиях, срок службы которых менее 20 лет, например, склады, легкие ангары и т.д.

Космос

Еще одним перспективным направлением развития органической фотовольтаики выступает космос по следующим причинам. Во-первых, тонкопленочные СБ имеют высокие энерго-массовые параметры батарей в терминах удельной мощности (Вт/кг), что исключительно важно с точки зрения их доставки в космос. Во-вторых, широкоформатные тонкопленочные ОСБ, выполненные на гибких подложках, в частности, полимерных, могут быть доставлены в сложенном виде и развернуты в виде надувных конструкций или за счет центробежных сил. В-третьих, в космосе нет главных «врагов» стабильности ОСБ — кислорода и воды. Однако космос насыщен радиацией в виде заряженных частиц (протонов, электронов, α -частиц и различных ионов), а также электромагнитным излучением УФ, рентгеновского и γ -диапазонов, так что радиация может служить ключевым источником деградации СБ.



Рис. 8. Применения СБ внутри помещений

Кремниевые СБ имеют удельную мощность не более 1 Вт/г, а многокаскадные СБ на основе полупроводников группы АЗ-В5, которым принадлежат рекордные КПД среди всех известных типов СБ, превышают 3 Вт/г, в частности для трехкаскадного элемента на основе GaInP/GaAs/GaInAs. При этом неорганические СБ как правило хрупкие и жесткие. При исполнении ОСБ на гибких подложках их удельная мощность может быть на порядок величины выше, так, недавно была достигнута рекордная удельная мощность 33 Вт/г, при этом основной вклад в вес ОСБ дает подложка и защитные слои.

Существенно, что радиационная стойкость ОСБ может быть значительно выше, чем у неорганических СБ в силу следующих причин. Во-первых, ОСБ состоят из легких элементов, в основном из углерода и водорода, которые имеют малое сечение поглощения рентгеновского и γ -излучения по сравнению с более тяжелыми элементами, из которых состоят неорганические СБ (кремний, элементы III и V групп). Во-вторых, активный слой ОСБ представляет собой обычно аморфную пленку, поэтому радиация, приводящая к дефектам кристаллической решетки и быстрой деградации неорганических СБ, гораздо менее существенна для ОСБ. Наконец, π -сопряженная система, придающая полупроводниковые свойства органическим материалам, также способствует их радиационной стойкости. На высокую радиационную стойкость π -сопряженных соединений указывает то, что ароматические соединения составляют основную долю органического вещества в космическом пространстве, кроме того, около 15% космического углерода существует в виде полициклических углеводородов. Известно, что традиционные (не полупроводниковые) полимеры с ароматическими мономерными группами имеют на порядки величины более высокую радиационную стойкость, чем полимеры с насыщенными связями, как например, полиэтилен. Такие полимеры могут быть использованы в качестве подложек и защитных слоев для ОСБ. Недавние исследования пленок полициклических углеводородов на Международной космической станции показали их высокую стойкость к радиации и солнечному излучению в условиях околоземного космоса.

В последние годы выполнен ряд испытаний образцов ОСБ на аэростатах, поднимающихся на высоты в несколько десятков километров и ракете, достигшей высоты 240 км. Эти испытания, в ходе которых измеряли КПД образцов ОСБ, показали, что в целом ОСБ хорошо переносят нагрузки в виде перепадов температур, вакуума, радиации и сильно меняющихся условий освещения. Поэтому, представляется, что дальнейшие исследования ОСБ в условиях космоса или в земных условиях, моделирующих космические, вполне способны привести к массовому проникновению ОСБ на низкие околоземные орбиты, а в перспективе возможно и к применению ОСБ на более высоких околоземных орбитах и в более дальнем космосе.

Заключение

Таким образом, значения КПД лабораторных образцов ОСБ уже достигли уровня, вполне достаточного для большого числа разнообразных практических применений, но наиболее узкими местами ОСБ остаются их недостаточный срок службы и высокая стоимость. При этом проведенные исследования по методике ускоренного старения показывают, что при качественной герметизации от атмосферных кислорода и воды срок службы ОСБ может достигать десятков лет. Высокая стоимость ОСБ прежде всего связана с дороговизной материалов для активного и вспомогательных слоев для них. Поэтому усилия исследователей будут направлены не поиск более простых синтетических методик для получения материалов для ОСБ. В связи с этим ожидается, что в ближайшие годы прежде всего будут развиваться нишевые применения ОСБ, в частности, фотовольтаика внутри помещений, архитектурно-интегрированная и космическая фотовольтаика.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Паращук Д.Ю., Кокорин А.И.** Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии, *Росс. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, v. 52, № 6, 107–117 (2008).
- [2] **Shockley W., Queisser H.J.** Detailed Balance Limit of Efficiency of P-N Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, v. 32, № 3, 510–519 (1961).
- [3] **Труханов В.А., Паращук Д.Ю.** Нефуллереновые акцепторы для органических солнечных фотоэлементов, *Высокомолекулярные соединения, серия С*, v. 56, № 1, 76–88 (2014).
- [4] **Yan C., Barlow S., Wang Z., Yan H., Jen A.K.Y., Marder S.R., Zhan X.** Non-fullerene acceptors for organic solar cells, *Nature Reviews Materials*, v. 3, № 3, 18003 (2018), DOI: 10.1038/natrevmats.2018.3
- [5] **Zhu L., Zhang M., Zhou G., Hao T., Xu J., Wang J., Qiu C., Prine N., Ali J., Feng W., Gu X., Ma Z., Tang Z., Zhu H., Ying L., Zhang Y., Liu F.** Efficient Organic Solar Cell with 16.88% Efficiency Enabled by Refined Acceptor Crystallization and Morphology with Improved Charge Transfer and Transport Properties, *Adv. Energy Mater.*, v. 10, № 18, 1904234 (2020), doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201904234>
- [6] **Liu Q., Jiang Y., Jin K., Qin J., Xu J., Li W., Xiong J., Liu J., Xiao Z., Sun K., Yang S., Zhang X., Ding L.** 18% Efficiency organic solar cells, *Science Bulletin*, v. 65, № 4, 272–275 (2020), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.01.001>
- [7] **Green M.A., Dunlop E.D., Yoshita M., Kopidakis N., Bothe K., Siefer G., Hao X.** Solar cell efficiency tables (version 62), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 31, № 7, 651–663 (2023), DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.3726>
- [8] **Zhu L., Zhang M., Xu J., Li C., Yan J., Zhou G., Zhong W., Hao T., Song J., Xue X., Zhou Z., Zeng R., Zhu H., Chen C.-C., MacKenzie R.C.I., Zou Y., Nelson J., Zhang Y., Sun Y., Liu F.** Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology, *Nat. Mater.*, №(2022), DOI: 10.1038/s41563-022-01244-y

- [9] **Sosorev A.Y., Godovsky D.Y., Paraschuk D.Y.** Hot kinetic model as a guide to improve organic photovoltaic materials, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, № 5, 3658–3671 (2018), DOI: 10.1039/C7CP06158G
- [10] **Brabec C.J., Distler A., Du X.Y., Egelhaaf H.J., Hauch J., Heumueller T., Li N.** Material Strategies to Accelerate OPV Technology Toward a GW Technology, *Adv. Energy Mater.*, v. 10, № 43, 10 (2020), DOI: 10.1002/aenm.202001864
- [11] **Burlingame Q., Huang X., Liu X., Jeong C., Coburn C., Forrest S.R.** Intrinsically stable organic solar cells under high-intensity illumination, *Nature*, v. 573, № 7774, 394–397 (2019), DOI: 10.1038/s41586-019-1544-1
- [12] **Li Y., Huang X., Ding K., Sheriff H.K.M., Ye L., Liu H., Li C.-Z., Ade H., Forrest S.R.** Non-fullerene acceptor organic photovoltaics with intrinsic operational lifetimes over 30 years, *Nat. Commun.*, v. 12, № 1, 5419 (2021), DOI: 10.1038/s41467-021-25718-w
- [13] **Guo J., Min J.** A Cost Analysis of Fully Solution-Processed ITO-Free Organic Solar Modules, *Adv. Energy Mater.*, v. 9, № 3, 1802521 (2019), DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201802521>
- [14] **Mathews I., Kantareddy S.N., Buonassisi T., Peters I.M.** Technology and Market Perspective for Indoor Photovoltaic Cells, *Joule*, v. 3, № 6, 1415–1426 (2019), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.026>
- [15] **Xie L., Song W., Ge J., Tang B., Zhang X., Wu T., Ge Z.** Recent progress of organic photovoltaics for indoor energy harvesting, *Nano Energy*, v. 82, № 105770 (2021), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105770>
- [16] **Srivishnu K.S., Rajesh M.N., Prasanthkumar S., Giribabu L.** Photovoltaics for indoor applications: Progress, challenges and perspectives, *Solar Energy*, v. 264, № 112057 (2023), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.112057>
- [17] **Feroze S., Distler A., Forberich K., Ahmed Channa I., Doll B., Brabec C.J., Egelhaaf H.-J.** Comparative analysis of outdoor energy harvest of organic and silicon solar modules for applications in BIPV systems, *Solar Energy*, v. 263, № 111894 (2023), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.111894>
- [18] "https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-building-integrated-photovoltaics-bipv-market" (2024), retrieved <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-building-integrated-photovoltaics-bipv-market>
- [19] **Xiong S., Fukuda K., Lee S., Nakano K., Dong X., Yokota T., Tajima K., Zhou Y., Someya T.** Ultrathin and Efficient Organic Photovoltaics with Enhanced Air Stability by Suppression of Zinc Element Diffusion, *Advanced Science*, v. 9, № 8, 2105288 (2022), DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202105288>
- [20] **Bryson K.L., Elsaesser A., Foing B.H., Goreva Y., Peeters Z., Ricco A.J., Salama F.** First results of the ORGANIC experiment on EXPOSE-R on the ISS, *International Journal of Astrobiology*, v. 14, № 1, 55–66 (2014), DOI: 10.1017/S1473550414000597
- [21] **Cardinaletti I., Vangerven T., Nagels S., Cornelissen R., Schreurs D., Hruby J., Vodnik J., Devisscher D., Kesters J., D’Haen J., Franquet A., Spampinato V., Conard T., Maes W., Deferme W., Manca J.V.** Organic and perovskite solar cells for space applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 182, № 121–127 (2018), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.024>
- [22] **Xu Z., Xu G., Luo Q., Han Y., Tang Y., Miao Y., Li Y., Qin J., Guo J., Zha W., Gong C., Lu K., Zhang J., Wei Z., Cai R., Yang Y., Li Z., Ma C.-Q.** In situ performance and stability tests of large-area flexible polymer solar cells in the 35-km stratospheric environment, *National Science Review*, v. 10, № 4, (2022), DOI: 10.1093/nsr/nwac285
- [23] **Reb L.K., Böhmer M., Predeschly B., Grott S., Weindl C.L., Ivandekic G.I., Guo R., Dreißgacker C., Gernhäuser R., Meyer A., Müller-Buschbaum P.** Perovskite and Organic Solar Cells on a Rocket Flight, *Joule*, v. 4, № 9, 1880–1892 (2020), DOI: 10.1016/j.joule.2020.07.004
- [24] **Reb L.K., Böhmer M., Predeschly B., Grott S., Weindl C.L., Ivandekic G.I., Guo R., Spanier L.V., Schwartzkopf M., Chumakov A., Dreißgacker C., Gernhäuser R., Roth S.V., Meyer A., Müller-Buschbaum P.** Space- and Post-Flight Characterizations of Perovskite and Organic Solar Cells, *Solar RRL*, v. 7, № 9, 2300043 (2023), DOI: <https://doi.org/10.1002/solr.202300043>