



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 76 07 28 (P. 221305)

Pierwszeństwo: 75 07 28 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 77 06 20

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.

H01M 14/00

H01M 16/00

Twórcy wynalazku: Jack St. Clair Kilby, Jay Wallace Lathrop,
Wilbur Arthur Porter

Uprawniony z patentu: Texas Instruments Incorporated, Dallas
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób przetwarzania energii słonecznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przetwarzania energii słonecznej.

Znanych jest wiele systemów i technik przetwarzania i wykorzystywania energii słonecznej, jednakże, ponieważ oświetlenie nie jest ciągłe, konieczne jest stosowanie środków do gromadzenia odbieranej energii. Funkcję tę spełniają matryce wielopowierzchniowych ogniw słonecznych podłączone do baterii akumulatorów, przy czym systemy praktycznie stosowane mające taką konstrukcję, mają cztery zasadnicze wady.

Po pierwsze znane techniki wytwarzania sprawnych ogniw słonecznych zużywają stosunkowo duże ilości materiału półprzewodnikowego jako podłoże wykorzystując małą ilość materiału jako materiał aktywny. Po drugie, ogniwa półprzewodnikowe są zwykle niskonapięciowymi przyrządami wymagającymi wzajemnych połączeń zdolnych do przenoszenia prądów rzędu tysięcy A, przy mocach rzędu kilowatów. Po trzecie, ponieważ konieczne jest równoległe łączenie dużej liczby ogniw słonecznych, dla uzyskania użytecznej mocy wyjściowej z dużych powierzchni, to wszelkie wady i upływy w pojedynczym ogniwie mogą w poważnym stopniu obniżyć parametry całej matrycy. Zwiększa to dodatkowo koszty wytwarzania i potęguje problemy związane z niezawodnością wykonanej matrycy. Po czwarte, ponieważ energia słoneczna musi być gromadzona tak, aby mogła być następnie użyta wtedy, gdy jest to konieczne,

2

konwencjonalne systemy ogniw słonecznych wykorzystuje się do ładowania akumulatorów. Akumulatory takie są drogie, duże i trudne w obsłudze.

Znany jest system, w którym zwykle ogniwa słoneczne wykorzystuje się do uruchomienia ogniwa do elektrolitycznej dysocjacji wody. Wodór wytwarzany w tym ogniwie jest magazynowany do późniejszego wykorzystania. System ten rozwiązuje częściowo problem magazynowania energii słonecznej, przy czym ma on wyżej wymienione wady znanych systemów. Czyniono również próby uproszczenia problemu wzajemnych połączeń przez stosowanie dużych płytek monokrystalicznego krzemu.

Ponadto czyniono również starania w celu opracowania sposobu wytwarzania wodoru/tlenu poprzez fotolizę wody przy zastosowaniu półprzewodników. Przykłady tego typu sposobu opisano w takich publikacjach jak „Fotokatalityczne wytwarzanie wodoru jako alternatywa przetwarzania energii słonecznej” SN Paleocrassas, Solar Energy, tom 16, Pergamon Press 1974; „Elektrochemiczna fotoliza wody za pomocą półprzewodnikowej elektrody” A. Fujishima, K. Monola, Nature, tom 238, 2972, oraz „Komórki fotoelektrochemiczne” M. Eisenberg, H. P. Silverman, Electrochemica Acta, tom 5, Pergamon Press, Ltd, 1961. Zgodnie z tymi publikacjami energia świetlna stosowana jest do wzbudzenia elektronów w elektrodzie z materiałów stanowiących osnowę luminoforów, przykła-

3
dowo półprzewodnika i/ albo specjalnego barwnika, do poziomów energetycznych przy których utleniają wodę wytwarzając tlen.

W przypadku gdy odpowiednia pojedyncza elektroda umieszczona jest ~~w~~ właściwy sposób w przyległym przedziale, oddzielnym odpowiednią membraną stanowiącą separator roztworu, i połączona elektrycznie zewnętrznym obwodem elektrycznym z poprzednią elektrodą, to zarówno wodor jak i tlen mogą wydzielać się na oddzielonych elektrodach. Powyższe rozwiązania mają takie same wady, jak to już wyżej opisano, ponieważ konieczne jest łączenie poszczególnych, oddzielnych ogniw wzajemnie ze sobą za pomocą zewnętrznego obwodu elektrycznego i nie są praktyczne w użyciu, gdyż zbyt mały procent widma jest wykorzystany, a z uzyskiwanej energii tylko niewielka część jest przetwarzana na energię użyteczną, zaś uszkodzenie poszczególnego ogniwa w elektrodzie wpływa niekorzystnie na jego efektywność.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu przetwarzania energii słonecznej nie mającego wad znanych sposobów, umożliwiającego wyeliminowanie zewnętrznego obwodu elektrycznego, łączącego dużą liczbę pojedynczych ogniw, stanowiące oddzielne urządzenie, wyeliminowanie separatorów przykładowo membran, dzielących zbiorniki poszczególnych ogniw oraz produkcję przetworników o dużej liczbie ogniw jako jednego zespołu.

Cel wynalazku osiągnięto przez opracowanie sposobu przetwarzania energii słonecznej w produkty reakcji polegającego na ~~zainicjowaniu~~ dużej liczby półprzewodnikowych generatorów fotoelektrycznych w elektrolicie, naświetlaniu dużej liczby półprzewodnikowych generatorów fotoelektrycznych światłem, dla wytworzenia elektrycznych potencjałów a przez to wytworzenia produktów reakcji z elektrolitu, gromadzeniu co najmniej jednego z produktów reakcji a następnie rekombinowaniu produktu, dla wytworzenia energii elektrycznej, w którym zgodnie z wynalazkiem stosuje się półprzewodnikowe generatory fotoelektryczne zawierające półprzewodnikowy materiał typu p/n i n/p i kontaktuje się bezpośrednio z elektrolitem co najmniej wybrane obszary systemu tych generatorów fotoelektrycznych powodując przepływ prądu bezpośrednio przez elektrolit, dla wywołania reakcji elektrochemicznej w elektrolicie i wytworzenia produktów reakcji, przy czym co najmniej jeden z produktów reakcji stanowi gaz.

Zastosowanie sposobu według wynalazku, w którym po raz pierwszy zastosowano generatory półprzewodnikowe bezpośrednio zwilżane elektrolitem i będących w styku z elektrolitem oraz spowodowano przepływ wytworzonego prądu bezpośrednio przez elektrolit, zapewnia rozwiązanie wszystkich problemów wynikających z zastosowania znanych sposobów, ponieważ eliminuje zewnętrzny obwód elektryczny oraz konieczność stosowania separatorów roztworu, przykładowo membran. Spowodowało to całkowitą zmianę konstrukcji przetworników, które to mają dużą liczbę ogniw wytworzonych w odpowiednim procesie w arkuszu półprzewodnikowego materiału zanur-

4
zonym bezpośrednio w elektrolicie, zwilżającym powierzchnię ogniw.

Szczególnie korzystne jest to, że dopuszczalne jest występowanie w przetworniku elementów uszkodzonych. Nowa konstrukcja przetworników opracowana w oparciu o sposób według wynalazku umożliwiła znaczne zwiększenie ich jakości i efektywności działania oraz zmniejszenie wyńiarów, większą zwartość konstrukcji i lepsze wykorzystanie materiałów.

Przedmiot wynalazku opisano w odniesieniu do przetworników wytworzonych w wyniku zastosowania sposobu według wynalazku, przedstawionych w przykładach wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przetwornik energii słonecznej w przekroju poprzecznym, fig. 2 — elektryczny schemat zastępczy fragmentu struktury przetwornika z fig. 1, fig. 3 — przetwornik w innym przykładzie wykonania, fig. 4 — elektryczny schemat zastępczy fragmentu struktury przetwornika z fig. 3, fig. 5 — charakterystykę napięciowo-prądową przejścia pomiędzy elektrodą generatora fotoelektrycznego a elektrolitem, fig. 6 — uproszczony schemat zastępczy fragmentu struktury przetwornika z fig. 3, fig. 7 — przetwornik w kolejnym przykładzie wykonania, fig. 8 — zastępczy schemat elektryczny fragmentu struktury przetwornika z fig. 7, fig. 9 — schemat konstrukcyjny konwencjonalnego półprzewodnikowego ogniwa fotoelektrycznego w przekroju poprzecznym, fig. 10 — przykład efektywniejszego wykorzystania materiału półprzewodnikowego, fig. 11 fragment struktury generatora taśmowego, w przekroju poprzecznym; fig. 12 — wydłużony cylindryczny przetwornik elektrolityczny, w rzucie aksometrycznym, fig. 13 — funkcjonalny schemat blokowy systemu, z zastosowaniem przetwornika, fig. 14 — schemat procesu formowania fotoelektrycznego generatora taśmowego.

Przetwornik 10 energii słonecznej na chemiczną zawiera słoneczne ogniwo 11 zamocowane tak, że jego górna powierzchnia jest zwilżana elektrolitem 13 (fig. 1). Pokrywa przetwornika 10 jest wykonana z arkusza materiału przepuszczającego światło, korzystnie ze szkła, i ma dolną powierzchnię 14. Górna powierzchnia ogniwa słonecznego 11 jest naświetlana świetlnymi promieniami 15 i 16.

Ogniwo 11 jest ogniwem półprzewodnikowym, w którym półprzewodnikowa płytka 11a jest wykonana z materiału takiego jak krzem. Dyfuzyjna warstwa 11b jest uzyskiwana metodą konwencjonalną, przez maskowanie tlenkowe i domieszkowanie, w wyniku czego uzyskuje się złącze 11c, rozciągające się na części powierzchni ogniwa 11. Podłoże jest wykonane korzystnie z krzemu typu n o rezystywności 0,5 do 1,0 cm, na którym naniesiona jest dyfuzyjna warstwa typu p o koncentracji powierzchniowej 10^{18} na cm^2 i szerokości złącza 0,5 do 1,0 μm .

Elektrody 11d i 11e są przezroczyste i wykonane korzystnie z metalu szlachetnego, takiego jak platyna albo pallad, przez napylenie warstwy takiego metalu o grubości 15,0 nm na powierzchnię płytki półprzewodnikowej i spiekanie w temperaturze 250°C w ciągu 5 minut. Alternatywnie wykorzy-

stuje się cienkie nieprzezroczyste elektrody z tych metali nałożone tylko na części naświetlonej powierzchni. Ogniwo 11 jest umieszczone pomiędzy izolującymi kształtkami 11g.

Pod wpływem działania świetlnych promieni 15 i 16 na złączu 11c wytwarzane jest napięcie 0,4 V do 0,6 V. Napięcie to pojawia się na elektrodach 11c i 11a ogniwa powodując przepływ prądu przez elektrolit 13 jak to uwidoczniło przerywanymi liniami 18.

Jako elektrolit 13 stosuje się płyn, w którym przepływ prądu wywołuje użyteczną reakcję przy napięciu uzyskiwanym z ogniwa. Jeżeli wykorzystywane jest ogniwo krzemowe, elektrolitem jest chlorek niotru NOCl. W tym przypadku na elektrodzie 11e, stanowiącą katodę, jest wytwarzany tlenek azotu, natomiast na elektrodzie 11d, stanowiącej anodę jest wytwarzany chlor. Otrzymywane produkty są gazami oddzielone od siebie za pomocą półprzepuszczalnej membrany 17 zamocowanej do izolatora 17a. Tlenek azotu jest doprowadzany przez wylotowy otwór 49, a chlor przez otwór 20. Świeży elektrolit doprowadzany jest przez otwór 21. Przetwornik 10 pracuje w sposób ciągły absorbując energię optyczną padającą na ogniwo 11 dla spowodowania przepływu prądu w elektrolicie 13, a więc wymieszanie reakcji chemicznej w elektrolicie umożliwiającej wytworzenie, zgromadzenie i przechowywanie co najmniej jednego produktu reakcji.

W tego rodzaju przetworniku zbędne jest stosowanie zewnętrznych połączeń elektrycznych. Jeżeli w tym samym elektrolicie zanurzonych jest kilka ogniw 11, 11', 11'' (fig. 2), nie są wymagane żadne połączenia pomiędzy nimi. Wskutek niezależności każdego z tych ogniw 11, 11', 11'', ogniwo rozwarte albo zawarte nie pogarsza własności użytkowych innych ogniw zanurzonych w elektrolicie przykładowo, gdy w tym samym elektrolicie zanurzonych jest sto ogniw, z których pięć jest uszkodzonych, wartość wyjściowa uzyskiwana z całego zespołu ogniw stanowi 95% wartości uzyskiwanej w przypadku wszystkich sprawnych ogniw.

Chociaż znana jest pewna ilość reakcji, które mogą być uruchomione napięciem uzyskiwanym już z pojedynczego ogniwa, to inne pożądane reakcje wymagają wyższych napięć.

Przetwornik 110, zawiera dwa ogniwa 111 i 112 połączone szeregowo (fig. 3, 4). Ogniwa 111 i 112 są umieszczone pomiędzy izolującymi kształtkami 111g, zaś ich górne powierzchnie są zwilżane elektrolitem 113. Pokrywa przetwornika 110 jest wykonana z arkusza materiału przepuszczającego światło, mającego dolną powierzchnię 114. Górne powierzchnie ogniw 111 i 112 są oświetlane świetlnymi promieniami 115 i 116.

Ogniwo 111 jest dwuwarstwowym przyrządem półprzewodnikowym wykonanym na podłożu typu n w sposób podobny do opisanego dla ogniwa 11 z fig. 1. Wskutek napromieniowania świetlnym promieniem 115, na złączu 111c ogniwa 111 powstaje napięcie od 0,4 V do 0,6 V.

Ogniwo 112 jest wykonane na podłożu typu p z dyfuzyjną warstwą 112b wyznaczającą złącze 112c. Warstwę typu n uzyskuje się metodą dy-

fuzji o koncentracji powierzchniowej 10^{19} na cm^2 i grubości złącza od 0,5 do 1,0 μm . Elektrody 111d i 112d są wykonane metodą opisaną w związku z ogniwem 11 z fig. 1.

Pod wpływem naświetlania świetlnymi promieniami 116 w ogniwie 112 na złączu 112c wytwarzane jest napięcie około 0,5 V. Warstwa 122 metalu wykonana jest korzystnie z aluminium i zapewnia galwaniczne połączenie z dolną powierzchnią ogniw 111 i 112. Dla zapewnienia galwanicznego połączenia ogniw wykorzystuje się dyfuzyjne warstwy 111f i 112f, przy czym warstwa 111f zawiera domieszki typu n, a warstwa 112f typu p. Ogniwa 111, 112 działają w ten sposób, że przy naświetlaniu ich energią świetlną, za pomocą świetlnych promieni 115 i 116, prąd płynie z ogniwa 111 przez warstwę 122 metalu do ogniwa 112 a następnie przez elektrolit 113, jak to uwidoczniło za pomocą linii 118.

Ponieważ ogniwo 111 połączone jest szeregowo z ogniwem 112, przy naświetlaniu ogniw 111 i 112, pomiędzy elektrodą 111d i elektrodą 112d powstaje napięcie około 1 V. Elektrolit 113 jest płynem, w którym przepływ prądu przy tym napięciu wywołuje żadaną reakcję. W opisanym przykładzie wykonania elektrolitem 113 jest 10% wodny roztwór kwasu jodowodorowego HJ. Wskutek przepływu prądu przez elektrolit 113 na elektrodzie 112d, stanowiącej katodę, wydziela się wodór, a na elektrodzie 111d, stanowiącej anodę — jony jodu.

Wodór jest usuwany z przetwornika 110 przez wylotowy 121, a świeży elektrolit jest dostarczany przez otwór 119. Przetwornik 110 jest zasilany energią świetlną promieni 115 i 116 padających na ogniwa 111 i 112, co powoduje przepływ prądu w elektrolicie 113 i wydzielanie z elektrolitu 113 wodoru i jodu. Ponieważ tylko jeden z końcowych produktów jest gazem, do rozdzielania produktów końcowych nie jest potrzebna żadna membrana. Jednak w przypadku niektórych reakcji może być pożądane zastosowanie membrany dla przeciwdziałania dyfuzji jonów pomiędzy elektrodami, co może stworzyć pewnego rodzaju chemiczne krótkie spięcie. W tym celu może być pożądane fizyczne odseparowanie anody i katody.

W elektrolicie są zanurzone dalsze pary ogniw 111, 112 (fig. 4). Jeśli jest to wymagane, metalowa warstwa 122 jest powiększona, aby zapewnić dolny styk do wszystkich ogniw 111, 112 zanurzonych w elektrolicie albo każdej parze ogniw 111, 112 przyporządkowuje się osobny fragment tej warstwy. Na fig. 4 uwidoczniło schemat zastępczy przetwornika dla przypadku, gdy wszystkie ogniwa są połączone warstwą 112 metalu. Ogniwa 111 mają podłoże wykonane z materiału typu n, natomiast ogniwa 112 mają podłoże z materiału typu p. Promienie 115, 116 światła pobudzają ogniwa 111, 112.

Każde ogniwo 111, 112 wraz z elektrolitem 113 stanowi impedancję nieliniową Z o charakterystyce uwidocznionej na fig. 5. W przypadku stosowania roztworu kwasu jodowodorowego napięcia V_0 , wynosi około 0,5 V.

Na fig. 6 uwidoczniło uproszczony schemat obwodu, w którym impedancje spolaryzowane w

kierunku przewodzenia zostały zamienione w układzie diodami, natomiast spolaryzowane w kierunku zaporowym — rezystorami. Z podanego schematu wynika, że niektóre ogniwa są rozwarte, nie wpływając przy tym na pracę innych ogniów, znajdujących się w przetworniku 110 pokazanym na fig. 3. W przypadku, gdy ogniwo o dowolnej polaryzacji jest rozwarte, jego sygnał wyjściowy jest tracony, lecz nie wpływa to na sygnały wyjściowe innych ogniów umieszczonych w elektrolicie.

Podobnie, jeżeli ogniwo o dowolnej polaryzacji jest zwarte, zostaje ono spolaryzowane napięciem 0,5 V względem elektrolitu. Z fig. 5 wynika, że w tych warunkach płynie mały prąd, lecz inne ogniwa nie są pobudzane. Wobec tego, jeżeli sto ogniów tego typu n i sto ogniów typu p zostanie połączonych tak, jak to uwidoczniło na fig. 4, to uszkodzenie pięciu procent ogniów typu n i pięciu ogniów typu p, spowoduje zmniejszenie sygnału wyjściowego nie więcej niż o pięć procent.

Dla jeszcze innych żądanych reakcji są wytwarzane jeszcze wyższe napięcia. Przykładowo efektywna elektroliza wody wymaga napięcia wyższego od 2 V. Uzyskuje się w układzie uwidocznionym na fig. 7 i 8. W tym przypadku żądane napięcie jest dostarczane przez dwie pary ogniów 211, 212, 211', 212'. Każda para ogniów 211, 212, 211', 212' identyczne z uwidocznionymi na fig. 3. Ogniwa 211, 212, 211', 212' są usytuowane pomiędzy izolującymi kształtkami 211g. Szeregowe połączenie par ogniów 211, 212, 211', 212' jest zrealizowane za pomocą metalowej warstwy 223 zapewniającej połączenie galwaniczne z warstwami powierzchniowymi ogniów 212 i 211'. Warstwa ta korzystnie jest wykonana z aluminium.

Wszystkie cztery ogniwa są wystawione na działanie świetlnych promieni 215, 216, 215' i 216' i wytwarzają napięcie około 2 V pomiędzy elektrodą 211d, stanowiącą anodę i elektrodą 212d, stanowiącą katodę. Dwa środkowe ogniwa 212 i 211' są wystawione na działanie światła, przy czym są zabezpieczone przed zetknięciem się z elektrolitem za pomocą przezroczystej epoksydowej warstwy 24.

Gdy jako elektrolit wykorzystuje się wodę, przy elektrodzie 212d' wydziela się wodór, natomiast przy elektrodzie 211d — tlen. Ponieważ oba produkty są gazami, stosuje się półprzepuszczalną membranę 217. Wodór jest usuwany przez otwór 220, natomiast tlen przez otwór 219. Wodę uzupełnia się przez otwór 221 w sposób zapewniający zachowanie ciągłości reakcji.

Podane przykłady stanowią jedynie ilustracje i możliwe są różnorodne modyfikacje i rozwiązania zastępcze. Krzem może być zastąpiony innymi półprzewodnikami, takimi jak arsenek galu lub german. Podobnie chociaż opisano ogniwa fotoelektryczne ze złączem p-n, do wytwarzania napięcia przy korzystaniu energii ze źródła światła, wykorzystuje się elementy z barierą Schottky'ego i elementy MOS. Wyższe napięcia wymagane dla niektórych reakcji mogą być uzyskane przez szeregowo połączenie identycznych ogniów, jak również za pomocą metody zmiennej polaryzacji ogniów. Reakcje uzyskiwane za pomocą omawianych

nowych metod nie są ograniczone do jednej klasy składników chemicznych, przy czym osiągnięto istotną redukcję połączeń ogniwa.

Nie jest niezbędnym wykonywanie sztywnych wyprowadzeń na zewnątrz ogniwa. Pojedyncze ogniwo uwidocznione na fig. 1 nie wymaga połączeń wewnętrznych, a dla dwu wersji ogniów uwidocznionych na fig. 3 wymagane jest tylko jedno połączenie. To uproszczenie pozwala rozważać ekonomiczne struktury realizowane z dużej liczby małych ogniów. Jest to istotne odejście od rozwiązań konwencjonalnych, w których z reguły dąży się do obniżenia kosztów drogą powiększenia obszarów złącz.

Zastosowanie mniejszych ogniów pozwala na uzyskanie wyższej efektywności. Fakt ten ilustruje porównanie fragmentów struktur półprzewodnikowych uwidocznionych na fig. 9 i fig. 10. Konwencjonalne ogniwo plenarne zawiera złącze 41 znajdujące się 1 μm poniżej powierzchni. Nośniki generowane przez świetlne promienie 42 są wytwarzane w ogniwie do głębokości 100 μm chociaż zbierane są tylko nośniki generowane w obrębie długości dyfuzji złącza.

W przypadku kryształów krzemowych o dobrej jakości, długość drogi dyfuzji wynosi 35 μm . Warstwa 43 stanowi aktywną część elementu. Uzyskanie warstwy aktywnej o tej grubości wymaga stosowania stosunkowo grubej płytki podłoża, wobec czego krzem jest cięty na plastry o grubości 300 μm dla zapewnienia niezbędnej wytrzymałości. W takiej płytce tylko 35/300 albo 12% materiału wykorzystuje się użytecznie do wytwarzania prądu. Gdy płytki są wycinane z dużego kryształu i uwzględniane są straty występujące przy cięciu, użyteczna część płytki stanowi około 4% materiału początkowego.

Według wynalazku uzyskano strukturę o znacznie wyższej efektywności (fig. 10). W przypadku powierzchni sferycznej o średnicy 100 μm ponad 97% materiału znajduje się w obrębie długości dyfuzji złącza 41, natomiast w przypadku powierzchni sferycznych o średnicy 200 μm około 73% materiału znajduje się w obrębie długości dyfuzji, a zatem część ta jest potencjalnie użyteczna. Chociaż powierzchnie sferyczne są szczególnie korzystne dla tych celów, efektywność małych sześciątów i kształtów o charakterze prostopadłościastych jest znacznie lepsza w porównaniu do efektywności dużych powierzchni płaskich stosowanych w rozwiązaniach konwencjonalnych.

Trudno jest wykorzystywać małe ogniwa wykorzystując technikę prowadzenia połączeń wymagających dwu połączeń na ogniwie i stosowanie grubych doprowadzeń pozwalających na przesyłanie dużych prądów wytwarzane w matrycy. Zredukowanie ilości styków wymaganych w ogniwie umożliwia uwzględnienie alternatywnej techniki łączenia. W kolejnym przykładzie wykonania (fig. 11), wiele częściowych sferycznych powierzchni 30, 31, 32, 33, 34 tworzy część jednego rzędu warstwy tych powierzchni.

Rdzenie sferycznych powierzchni 30, 32 i 33 są wykonane z półprzewodnika typu p. Rdzenie po-

wierzchni sferycznych 31 i 34 są wykonane z materiału typu n. Rdzenie mają odpowiednio dyfuzyjne powierzchnie 30a, 31a, 32a, 33a i 34a tworzące złącza p-n każdej sferycznej powierzchni. Złącza te mają również kształt sferyczny. Sferyczne powierzchnie 30, 31, 32, 33, 34 o różnych wymiarach są scalone w matrycy 35 z materiału izolacyjnego, korzystnie żywicy silikonowej.

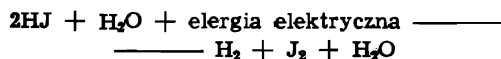
Dolne części każdej sferycznej powierzchni są usuwane dla uzyskania dostępu do materiału rdzenia. Matryca 35 oddziela powierzchnie sferyczne oraz pokrywa i zabezpiecza złącza utworzone przez warstwy dyfuzyjne. Metaliczny przewodnik 36 tworzy połączenia galwaniczne z rdzeniem każdej powierzchni 30, 31, 32, 33, 34 i łączy powierzchnie sferyczne w strukturę porównywalną ze strukturą z fig. 3.

Druga warstwa 37 stanowi wspólną podstawę całej matrycy 35 i tworzy warstwę ochraniającą metaliczny przewodnik 36. Silikonowa matryca 35 i inne materiały powierzchniowe związane z każdą z powierzchni sferycznych przepuszczają światło w taki sposób, że padająca energia optyczna nasświetla całą górną połowę każdej z powierzchni 30, 31, 32, 33, 34. Występują także pewne odbicia od metalicznej warstwy 36 i pewna część odbitego światła osiąga dolne połowki powierzchni sferycznych.

Górne powierzchnie są wyposażone w elektrody 30b, 31b, 32b, 33b, 34b i są tak umieszczone, że wszystkie elektrody są indywidualnie zwilżane elektrolitem po umieszczeniu ich w przetwornikach.

W kolejnym przykładzie wykonania pasek albo arkusz ogniw słonecznych, takich jak uwidocznione na fig. 11, jest obudowany dla przekształcenia promieniowania słonecznego w prąd elektryczny, a zatem wymuszenie reakcji chemicznej wewnątrz przetwornika. Wydłużona eliptyczna rura 50 ma część bazową 51, na której spoczywają wydłużone paski 52 albo arkusze ogniw słonecznych. Górne części 53 mają kształty zapewniające uzyskanie cylindrycznego efektu soczewkowego, dzięki czemu padające promieniowanie zgodnie z oznaczoną drogą promieni 54 jest załamane dla osiągnięcia górnej powierzchni paska 52 ogniw słonecznych.

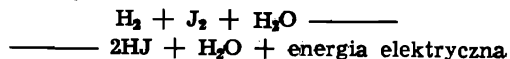
W przykładzie zastosowania przetwornika według wynalazku w kompletnym systemie (fig. 13) szereg rur 50 jest zmontowany tak, że ich osie są nachylone. Paski 52 spoczywają na dnie każdej rury 50. Elektrolit stanowi wodny roztwór jodowodoru, a wewnątrz każdej rury 50 zachodzi reakcja.



Otrzymany jod występuje w postaci trójjodu (J_3), który powstaje w wyniku reakcji jonów uzyskiwanych z HJ z wytwarzanym jodem J. W każdym przypadku produkty tej reakcji wodór i jony trójjodu są usuwane rurociągami 56 i 58. Wodór odprowadzany rurociągiem 56 jest przesyłany do magazynującej jednostki 60, w której jest sprężony i przechowywany w postaci gazu lub w postaci wodoru. Jod jest efektywnie magazy-

nowany w elektrolicie i jest transportowany za pomocą rur 57 do rurociągu 58.

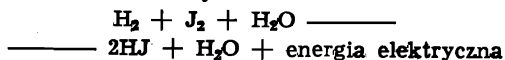
Gdy jest to wymagane, energię elektryczną otrzymuje się z systemu drogą rekombinacji wodoru i jodu w paliwowym ogniwie 61, wodorohalogenowym. W paliwowym ogniwie 61 zachodzi reakcja:



Wodór jest przekazywany do paliwowego ogniw 61, za pomocą rury 59, natomiast jod jest transportowany w postaci roztworu wodnego za pomocą rury 62. Ponieważ roztwór w matrycy rur 50 jest również podgrzewany słonecznymi promieniami 54, z systemu pobierana jest energia cieplna za pomocą konwencjonalnego wymiennika 63 ciepła. Zrekombinowane produkty paliwowe ogniw 61 są zwrócone do rur 50 za pomocą rurociągu 64 i rur 65.

System uwidoczniony na fig. 13, jest systemem zamkniętym przystosowanym do pracy ciągłej. Zastosowanie materiałów takich jak kwas jodowodorowy jest efektywne, gdyż reakcja ładowania jest prowadzona bez zauważalnego przyrostu potencjału elektrody, a reakcja rozładowania jest prowadzona bez zauważalnej polaryzacji elektrody.

W rezultacie reakcje



pozwalają z dużym przybliżeniem uzyskać odwracalność termodynamiczną, co zapewnia efektywność gromadzenia energii i systemu zasilania.

Dla innych zastosowań może być pożądane zastosowanie systemu tego typu do wytwarzania wodoru. Gdy jest to potrzebne, wodór jest pobierany z rurociągu 56 albo z magazynującej jednostki 60 jak to uwidoczniono przerywaną linią 60a. W przypadku, gdy wodór jest usuwany z systemu, konieczne jest zmodyfikowanie systemu. Wykonuje się to zastępując paliwowe ogniwo 61 jednostką, w której siarczek wodoru jest mieszany z jonami trójjodu tworząc nowy kwas jodowodorowy, który jest zwracany do konwerterów słonecznych za pomocą rurociągu 64. Jeżeli jest to wymagane, siarczek jodowodoru jest wytwarzany z wodoru otrzymywanego z rurociągu 56 albo jest dostarczany ze źródła zewnętrznego.

Zastosowania w systemach dowolnego typu, wymagają dziesiątek albo nawet setek metrów kwadratowych pasków ogniw słonecznych. Efektywne wytwarzanie tego elementu systemu ma więc podstawowe znaczenie. Produkcja takich pasków musi być ekonomiczna i efektywna pod względem zużycia materiałów. Ponieważ paski tego typu są wytwarzane metodami stosowanymi przy produkcji obwodów cienkowarstwowych, to wyższą efektywność pozwala uzyskać stosowanie małych cząstek.

Podczas wytwarzania arkuszy ogniw słonecznych (fig. 14) najpierw formowane są krzemowe kule 301, 302, 303, 304, 305. Kule te są uzyskiwane w drodze mielenia albo wytwarzane w procesie zbliżonym do wykorzystywanego przy wytwarzaniu drutu ołowianego. Krzem domieszko-

wany do 5×10^{17} na cm^3 poddawany jest mieleniu w młynie rurowym i wypychany przez dyszę. Tworzone są kropelki krzemu, które opadają z wysokości około 2,4 m. W czasie tego opadania, krzem zestala się tworząc elementy o kształcie kulistym z małym stożkiem wystającym z końcowej części krzepnącej kuli.

To odchylenie kształtu od kształtu kulistego nie ma wpływu na przebieg procesu, chociaż może być pożądanym zastosowanie redystrybucji koncentracji domieszek przez wygrzewanie kul przez 12 godzin w temperaturze 1300°C . W strukturze uwidocznionej na fig. 11 stosowane są zarówno kule typu p jak i kule typu n, przy czym obydwa rodzaje kul są wykonane w ten sam sposób.

Chociaż niektóre kule mogą mieć wewnątrz granice ziaren, a zatem nie stanowią pojedynczego kryształu, większość z nich nadaje się do omawianego zastosowania. Następnie kule sortuje się według średnic: przy czym chociaż wykorzystywane są kule o dowolnych średnicach, korzystnie wykorzystuje się kule o ograniczonych wahanach wymiarów w dowolnej chwili. Przykładowo w opisanym procesie produkcji kule są sortowane na grupy ograniczone wielkością średnic nie większą niż 0,025 mm.

Następnie kule 301, 302, 303, 304, 305 poddawane są dyfuzji dla uzyskania niezbędnych złącz pomiędzy warstwami powierzchniowymi 301a, 302a, 303a, 304a, 305a i bryłą materiału. W kulach typu p wytwarzana jest warstwa powierzchniowa typu n. Uzyskuje się to za pomocą procesu dyfuzji gazowej z zastosowaniem fosforu jako źródła. Korzystnie warstwy 301, 302a, 303a, 304a, 305a mają złącza o szerokości $0,5 - 1 \mu\text{m}$ i koncentrację powierzchniową 10^{19} na cm^2 . W kulach typu n wytwarzana jest warstwa powierzchniowa typu p za pomocą podobnego procesu dyfuzji z zastosowaniem boru jako źródła. Otrzymywana warstwa p ma złącze o szerokości od $0,5$ do $1,0 \mu\text{m}$ i koncentrację powierzchniową 10^{19} na cm^2 .

Następnie na powierzchnie kul nakładane są wyprowadzenia metalowe, korzystnie z platyny, przy czym wybór metalu zależy od użytego elektrolitu. Cienka przezroczysta warstwa platyny uzyskiwana jest przez napylenie warstwy o grubości $15,0 \text{ nm}$ na powierzchnię kuli. W systemie napylenia kule są mieszane dla zapewnienia pokrycia ich całej powierzchni. Następnie platyna jest spiekana przez 5 minut w temperaturze 250°C tworząc wyprowadzenie warstw powierzchniowych kul obu typów.

Na kule nakładana jest powłoka izolacyjna 301c, 302c, 303c, 304c, 305c, korzystnie z tworzyw akrylowych o grubości $0,012 \text{ mm}$. Warstwa ta nie jest wymagana gdy kule są odsunięte od siebie w następującym potem procesie wytwarzania albo gdy kule typu p nie stykają się z kulami typu n.

Następnie kule typu p i typu n z powłoką izolacyjną 301c, 302c, 303c, 304c, 305c są wymieszane i rozmieszczone na prowizorycznym podłożu. Kule 301, 302, 303, 304, 305 są umieszczone na tymczasowym podłożu 307, które wcześniej pokrywane jest warstwą wosku parafinowego o grubości $0,05 \text{ mm}$. Podłoże 307 jest nieznacznie podgrzewane i kule 301, 302, 303, 304, 305 są wciskane w warstwę 308

wosku, który utrzymuje kule na swoich miejscach podczas wykonywania kolejnych etapów.

Podłoże 307 i kule 301, 302, 303, 304, 305 są zalwane warstwą 309 kompozycji izolacyjnej, korzystnie z żywicy silikonowej. Wybór kompozycji zależy częściowo od wybranych elektrolitów, gdyż warstwa 309 nie może ulegać zniszczeniu przy kontakcie z elektrolitem. Stosowanie przezroczystej żywicy jest wskazane z tego względu, że pozwala ona światłu dotrzeć do większej części powierzchni kul. Po utwardzeniu warstwy 309 następuje usunięcie jej górnej powierzchni, co odsłania części brył lub rdzenia kul 301, 302, 303, 304, 305.

Następnie trawi się odsłonięte kule za pomocą środka trawiącego składającego się z roztworu HNO_3 i HF w proporcji 250:4 z dodatkiem 52 trójalkilaminy. W rezultacie zostaje usunięta warstwa 310 krzemu o grubości około $0,012 \text{ mm}$ i oczyszczone złącza.

Wytrawioną powierzchnię arkusza podgrzewa się, w rezultacie czego krawędzie warstwy 300 żywicy silikonowej zginają się nad górnymi powierzchniami kul 301, 302, 303, 304, 305 i zabezpieczają odsłonięte złącza. Następnie arkusz jest umieszczony w systemie galwanizacji jonowej, po czym na całą powierzchnię arkusza napyłana jest warstwa 311 metalu, korzystnie aluminium, o grubości $0,00127 \text{ mm}$. Warstwa 311 łączy rdzenie wszystkich kul 301, 302, 303, 304, 305. Jeżeli to pożądané, powierzchnie odsłonięte wskutek usunięcia warstwy 310 są szlifowane mechanicznie albo poddawane działaniu źródła implantującego jony przed procesem galwanizacji jonowej, dla ułatwienia uzyskania połączenia galwanicznego.

Po usunięciu arkusza z urządzenia metalizującego jest on pokryty dodatkową warstwą 312 materiału zwiększającego wytrzymałość i chroniącego warstwę metalową. Warstwa 312 wykonana jest również z żywicy silikonowej, chociaż przezroczystość nie jest tu wymagana. Po naniesieniu i zabezpieczeniu warstwy 312 następuje usunięcie podłoża 307. Dolna powierzchnia arkusza zostaje następnie wymyta w roztworze, korzystnie w trójchloroetylenie dla usunięcia z odsłoniętych powierzchni kul 301, 302, 303, 304, 305 lakieru.

Uzyskana sieć krystaliczna jest w zasadzie taka sama jak struktura uwidoczniona na fig. 11. Po zakończeniu procesu uzyskane arkusze materiału są cięte na paski 52 uwidocznione na fig. 12 i wprowadzane do rur 50, gdzie są wykorzystywane jako przetworniki światła słonecznego.

Wszystkie wymagane procesy są wykonywane etapowo albo w sposób ciągły. Procesy ciągłe są z reguły korzystniejsze z punktu widzenia ekonomicznego i mogą być łatwo wykorzystane do realizacji opisanych procedur. W tym przypadku tymczasowym podłożem 307 jest szeroki pas stali nierdzewnej, który jest wykorzystany do przenoszenia arkusza pomiędzy kolejnymi procesami, po wykonaniu których struktura jest usuwana z pasa w postaci ciągłej taśmy. Następnie taśma jest zamocowana tak, aby możliwe było odbieranie promieniowania przez warstwy 311 i 312 leżące naprzeciw siebie.

Zastosowanie małych kul jest szczególnie korzyst-

ne jednak mogą być stosowane ogniwa fotoelektryczne o dowolnym kształcie.

Przykładowo wykonuje się paski 52 metodami realizacji warstw cienkich. W tym przypadku cienkie warstwy materiału półprzewodnikowego są osadzone na cienkich arkuszach metalu, względnie nanosi się półprzewodnik, korzystnie krzem, na podłożu, korzystnie szafirowe. W przypadku, gdy warstwy półprzewodnikowe są podzielone na niezależne od siebie fotogeneratory o małych powierzchniach, można realizować pracę z tolerancją uszkodzeń.

Ogniwa elektryczne nie podlegają ograniczeniom pod względem kształtu i nie są ograniczone do elementów ze złączami p-n. Przykładowo stosuje się elementy z barierą Schottky'ego. Bariery Schottky'ego zawierają warstwę metaliczną umieszczoną bezpośrednio na powierzchni materiału półprzewodnikowego, przy czym materiał ten oraz metal są dobrane w taki sposób, że w miejscu połączenia metalu z półprzewodnikiem powstaje bariera która przewodzi wówczas, gdy jest nasświetlana. Dla wykorzystania elektrolitów opisanych w tym zgłoszeniu platynę należy zastąpić aluminiumowymi stykami palcowymi.

W każdym przypadku wybrane obszary elementów fotoelektrycznych są zwilżane elektrolitem, w którym zachodzi reakcja chemiczna. Pod zwilżaniem, w rozumieniu niniejszego zgłoszenia rozumie się, że elektrolit fizycznie i elektrycznie współpracuje co najmniej z wybranymi obszarami ogniwa fotoelektrycznych.

Światło padające na ogniwo fotoelektryczne, ko-

rzystnie przechodzi przez elektrolit, jednak ogniwa fotoelektryczne mogą być skonstruowane tak, aby otrzymywały światło inną drogą niż przez elektrolit, przy czym w dalszym ciągu są one zwilżane przez elektrolit umożliwiając przepływ prądu z ogniwa, dla wykorzystania warunków dla pożądanej reakcji chemicznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przetwarzania energii słonecznej w produkty reakcji, polegający na zanurzeniu dużej liczby półprzewodnikowych generatorów fotoelektrycznych w elektrolicie, nasświetlaniu dużej liczby półprzewodnikowych generatorów fotoelektrycznych światłem, dla wytworzenia elektrycznych potencjałów a przez to wytworzenia produktów reakcji z elektrolitu, gromadzeniu co najmniej jednego z produktów reakcji a następnie rekombinowaniu produktu dla wytworzenia energii elektrycznej, **znamienny tym**, że stosuje się półprzewodnikowe generatory fotoelektryczne, zawierające półprzewodnikowy materiał typu p/n i kontaktuje się bezpośrednio z elektrolitem co najmniej wybrane obszary styku tych generatorów fotoelektrycznych, powodując przepływ prądu bezpośrednio przez elektrolit, dla wywołania reakcji elektrochemicznej w elektrolicie i wytworzenia produktów reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się co najmniej jeden z produktów reakcji stanowiący gaz.

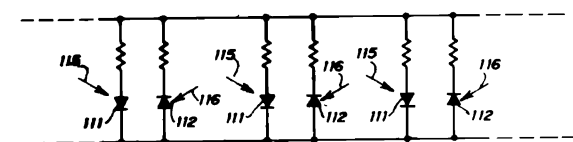
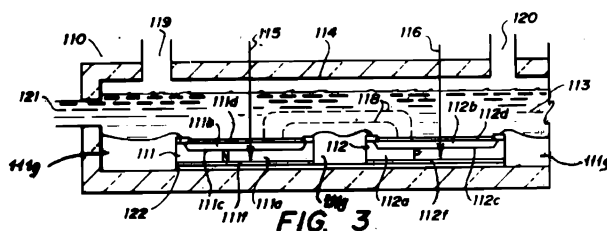
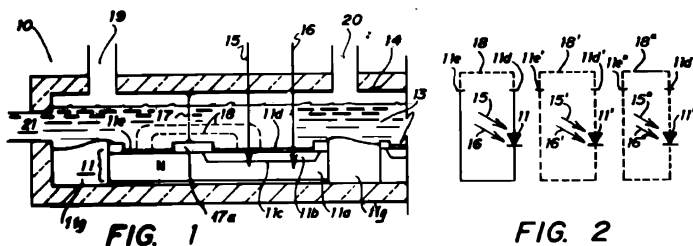
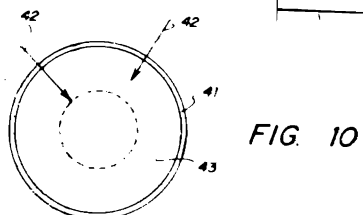
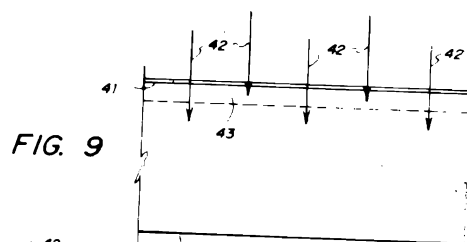
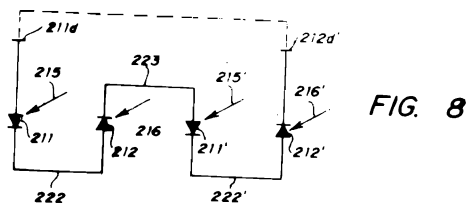
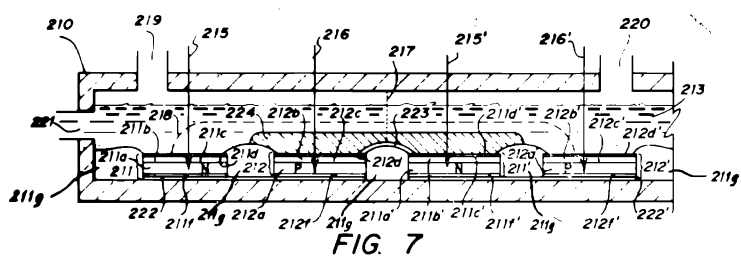
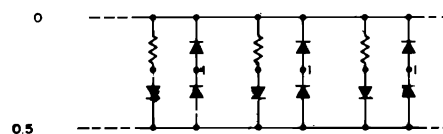
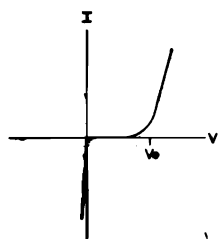


FIG. 4



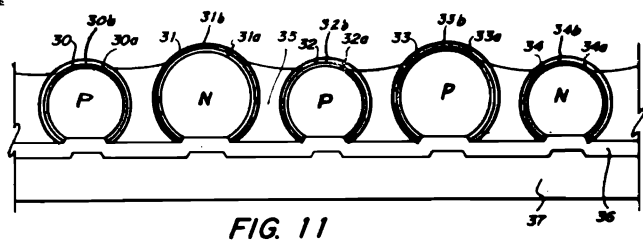


FIG. 11

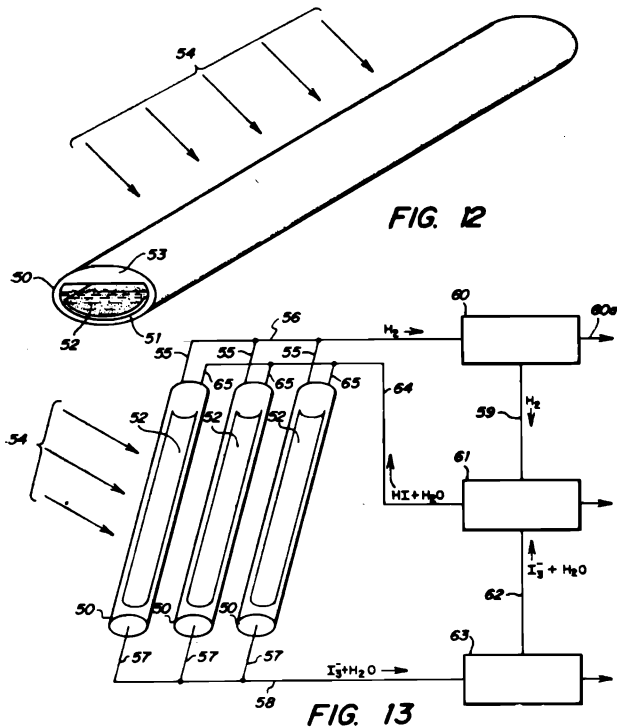


FIG. 12

FIG. 13

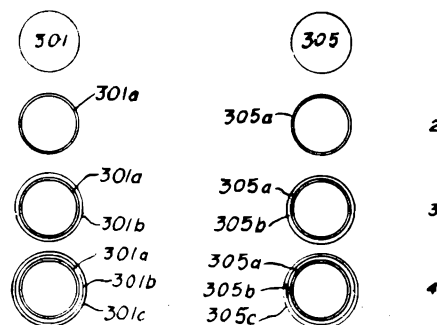


FIG. 14