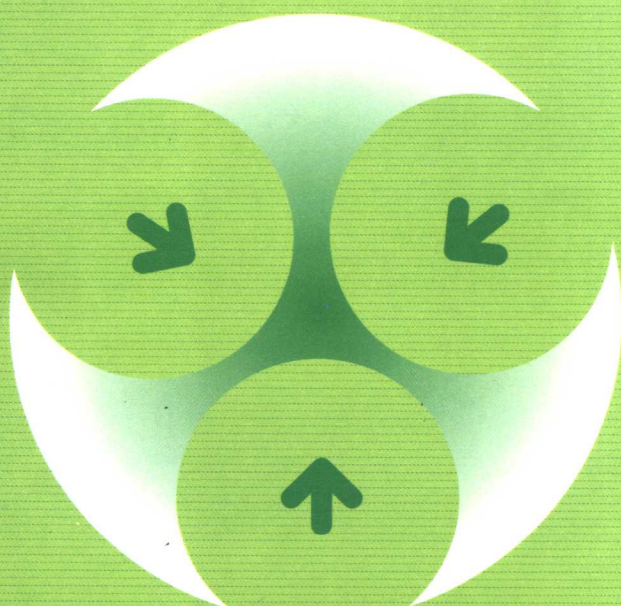


21世纪高等院校规划教材

新型能源技术与应用

高虹 张爱黎 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

21 世纪高等院校规划教材

新型能源技术与应用

高虹 张爱黎 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书系统地介绍了太阳能、氢能、生物质能、海洋能、风能、地热、冷能、分布式能源技术、可燃冰和煤层气的开发与利用现状和技术。第1章太阳能,主要介绍各种新型太阳能电池的原理和特性。第2章氢能,主要介绍水分解法,以天然煤气、煤炭、生物质为原料制氢和氢气的存储方法。第3章生物质能,主要介绍生物质能的利用技术和利用生物质能制备燃料乙醇、沼气和生物柴油。第4章海洋能,主要介绍海洋能的种类、特点和应用。第5章风能,主要介绍风能的基本特征、分布与成因及应用研究。第6章地热,主要介绍地热的形成机制、资源评价方法和应用。第7章冷能,主要介绍冷能利用技术及应用。第8章分布式能源技术,主要介绍具有代表性的分布式能源技术和热电冷联产技术。第9章可燃冰,主要介绍天然气水合物的形成条件、探查技术、识别标志及研究现状。第10章煤层气,主要介绍煤层气的产出机理和影响因素及利用技术。

本书可作为环境工程、应用化学、化学工程等专业的本科生和研究生教材,也可供从事新型能源研究开发的专业人士参考借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

新型能源技术与应用 / 高虹,张爱黎编著. —北京:
国防工业出版社, 2007. 2
21世纪高等院校规划教材
ISBN 7-118-04901-8
I. 新... II. ①高... ②张... III. 能源—高等学校
—教材 IV. TK01
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 146347 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 19¼ 字数 440 千字

2007 年 2 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 28.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

能源是人类社会存在与发展的物质基础,面对当今世界的能源短缺,人类正在寻求新的、洁净、安全、可靠的可持续能源系统。目前世界各国都在积极地进行各种能源的开发研究,能源的先进开发利用技术是该领域的热点课题,也是能否充分利用好各种能源的关键所在。在我国各种能源的开发正在兴起,需要一大批能够从事能源开发利用的研究型人才和应用型人才。我们编著此书的目的在于能够为立志从事新型能源研究开发的专业人士提供借鉴,能够为环境工程、应用化学、化学工程专业的本科生和研究生提供文字教材。

本书介绍了包括太阳能、氢能、生物质能、地热、风能、海洋能、冷能、分布式能源技术、可燃冰和煤层气等新型能源的开发与利用现状和技术。本书共计有 10 章,其中第 1 章主要介绍各种新型太阳能电池的原理和特性。第 2 章主要介绍水分解法、以天然煤气、煤炭、生物质为原料制氢和氢气的存储方法。第 3 章主要介绍生物质能的利用技术和利用生物质能制备燃料乙醇、沼气和生物柴油。第 4 章主要介绍海洋能的种类、特点和应用。第 5 章主要介绍风能的基本特征、分布与成因及应用研究。第 6 章主要介绍地热的形成机制、资源评价方法和应用。第 7 章主要介绍冷能利用技术及应用。第 8 章主要介绍具有代表性的分布式能源技术和热电冷联产技术。第 9 章主要介绍天然气水合物的形成条件、探查技术、识别标志及研究现状。第 10 章主要介绍煤层气的产出机理和影响因素及利用技术。

目前国内外有关能源研究方面的书籍出版和发行量逐渐增多,根据我们多年比较丰富的本科生和研究生教学经验,我们编著的《新型能源技术与应用》内容涉及的能源领域广泛,语言表达既具有科学性又言简意赅、通俗易懂,适合于本科生和研究生阅读和学习使用。

本书由高虹博士和张爱黎博士共同编写。其中第 1 章、第 2 章和第 3 章由张爱黎编写,第 4 章、第 5 章、第 6 章、第 7 章、第 8 章、第 9 章、第 10 章由高虹编写。由于水平和时间有限,书中难免有不妥之处,欢迎读者批评指正,提出宝贵意见。

编 者

2007 年 1 月

目 录

第 1 章 太阳能	1
1.1 太阳能电池	1
1.1.1 太阳能的来源	1
1.1.2 太阳能利用史	3
1.1.3 太阳能电池的产生和发展	4
1.1.4 半导体材料	5
1.1.5 半导体与光伏效应	7
1.2 晶体硅太阳能电池	10
1.2.1 晶体硅电池的技术发展	10
1.2.2 单晶硅太阳能电池	12
1.2.3 多晶硅太阳能电池	13
1.2.4 多晶硅薄膜电池	17
1.2.5 其他多晶硅膜太阳能电池	20
1.3 非晶硅太阳能电池	23
1.3.1 非晶硅太阳能电池的研究现状和发展前景	23
1.3.2 非晶硅(α -Si:H)半导体材料	25
1.3.3 非晶硅太阳能电池	27
1.3.4 非晶硅太阳能电池性能的改善	29
1.3.5 新型非晶硅太阳能电池	32
1.3.6 非晶硅太阳能电池在空间能源应用的优势	34
1.3.7 叠层太阳能电池技术	37
1.4 II-VI族多晶薄膜太阳能电池	37
1.4.1 CdTe 薄膜电池	38
1.4.2 CdS 薄膜太阳能电池	39
1.4.3 CuInSe ₂ 薄膜太阳能电池	40
1.4.4 CdS/CdTe 薄膜太阳能电池	44
1.4.5 铜铟镓硒薄膜太阳能电池	46
1.5 III-V族化合物砷化镓太阳能电池	47
1.5.1 GaAs 太阳能电池的特性	47
1.5.2 单结 GaAs 太阳能电池	49
1.5.3 多结叠层 GaAs 太阳能电池	52

1.6	有机光伏电池	54
1.6.1	有机光伏电池的基本原理	55
1.6.2	有机光伏材料	55
1.6.3	有机光伏器件	58
1.6.4	光电转换效率	60
1.6.5	高分子/N 富勒烯光伏电池	61
1.6.6	聚噻吩光伏电池	63
第2章	氢能	64
2.1	氢能概述	64
2.1.1	氢气的来源	64
2.1.2	氢气的性质	64
2.1.3	氢能	65
2.1.4	氢气使用中存在的问题	67
2.1.5	氢能的应用	68
2.2	水分解法制氢	68
2.2.1	电解法	68
2.2.2	热化学循环制氢	70
2.2.3	太阳光催化水解制氢	72
2.3	以天然气、煤炭等原料制氢	78
2.3.1	烃类蒸汽转化法	78
2.3.2	烃类分解生成氢气和炭黑的制氢方法	79
2.3.3	煤汽化法	79
2.3.4	甲烷催化制氢	81
2.3.5	乙醇催化制氢	85
2.3.6	甲醇制氢	86
2.3.7	汽油催化制氢	90
2.3.8	用变压吸附法从工业副产气制氢	91
2.4	以生物质为原料制氢	94
2.4.1	生物法制氢	94
2.4.2	生物质汽化制氢	102
2.4.3	超临界水中湿生物质催化汽化制氢	104
2.5	氢气的存储	107
2.5.1	物理方法储氢	107
2.5.2	化学方法储氢	108
2.5.3	储氢合金	111
第3章	生物质能	116
3.1	生物质能简介	116

3.1.1	生物质	116
3.1.2	生物质能开发的意义	117
3.1.3	生物质利用所面临的主要问题及其解决方法	119
3.1.4	国内外生物质能研究现状	120
3.2	生物质能的利用技术	122
3.2.1	生物质直接燃烧	122
3.2.2	生物质压缩成型技术	124
3.2.3	生物质型煤技术	126
3.2.4	生物质汽化技术	128
3.2.5	生物质热解与液化技术	134
3.3	利用生物质能制备燃料乙醇	138
3.3.1	生物质资源的组成和结构	139
3.3.2	纤维素、半纤维素水解技术	139
3.3.3	转化纤维素类资源生产燃料乙醇	140
3.3.4	燃料乙醇回收与脱水新技术	143
3.4	利用生物质能制备沼气	145
3.4.1	沼气发酵工艺	146
3.4.2	工艺流程设计	149
3.4.3	沼气发酵消化器设计	152
3.4.4	沼气工程的前处理与输配系统	155
3.4.5	沼气的脱硫	157
3.4.6	沼气发酵系统在生态农业中的作用	158
3.5	生物柴油	159
3.5.1	生物柴油的结构及特性	159
3.5.2	生物柴油的制备方法	160
3.5.3	生物柴油的制备工艺	163
3.5.4	生物柴油制备中存在的技术问题及解决办法	164
3.5.5	生物柴油在世界各国的应用情况	165
第4章	海洋能	168
4.1	海洋能的种类和特点	168
4.2	海洋能的成因与能量转换	169
4.3	海洋能的应用	172
4.3.1	海水盐差发电	172
4.3.2	海水温差能发电	173
4.3.3	海水潮汐能发电	175
4.3.4	海水波浪能发电	178
4.3.5	海水海流能发电	182
4.3.6	海洋热能转换技术(OTEC)	182

4.4	海水综合利用	183
4.4.1	大自然的原动力——水的循环	183
4.4.2	海水与生物	184
4.4.3	海水的利用	185
4.5	现代海洋能开发的特点	189
4.5.1	形成新的技术体系	189
4.5.2	国际性开发合作加强	189
4.6	海洋能的国内外开发与利用	190
第5章	风能	196
5.1	风能和风能利用的意义	196
5.2	风能的基本特征	198
5.2.1	风速	198
5.2.2	风级	198
5.2.3	风能密度	199
5.2.4	风能的计算	199
5.3	风能的分布与成因	199
5.4	我国风能资源储量估算	200
5.5	风能的应用研究	200
5.5.1	风力发电	200
5.5.2	风力提水	203
5.5.3	风能致热	205
5.5.4	风帆助航	205
5.6	风能的国内外开发利用现状	206
第6章	地热	213
6.1	地热的形成机制	213
6.1.1	地热的形成	213
6.1.2	地热带类型及分布	215
6.2	地热资源评价的方法	217
6.2.1	天然放热量法	217
6.2.2	平面裂隙法	218
6.2.3	类比法	218
6.2.4	岩浆热平衡法	218
6.2.5	体积法	219
6.3	地热的应用	219
6.3.1	地热供暖	219
6.3.2	地热发电	219
6.3.3	地源热泵	220

6.3.4	地下热水在农林牧副渔业方面的应用	225
6.3.5	地热在医疗卫生及旅游事业方面的应用	225
6.4	地热的开发利用现状	225
第7章	冷能	232
7.1	冷能与冷能利用技术	232
7.1.1	冷能的定义	232
7.1.2	蓄能技术	232
7.2	LNG 蓄冷及其冷能的应用	237
7.2.1	中国液化天然气的发展	237
7.2.2	LNG 蓄冷原理	237
7.2.3	LNG 蓄冷装置的系统流程设计	238
7.2.4	LNG 蓄冷的应用	239
7.3	冷能的开发利用现状	241
第8章	分布式能源技术	244
8.1	分布式能源的定义	244
8.2	分布式能源技术	244
8.2.1	动力与能源转换设备	244
8.2.2	一次和二次能源相关技术	246
8.2.3	智能控制与群控优化技术	246
8.2.4	综合系统优化技术	247
8.2.5	资源深度利用技术	248
8.3	热电冷联产技术	248
8.3.1	小型燃气轮机热电冷联产技术	248
8.3.2	微型燃气轮机热电冷联产技术	251
第9章	可燃冰	259
9.1	天然气水合物—可燃冰	259
9.2	天然气水合物的发现	260
9.3	天然气水合物的研究历史	261
9.4	天然气水合物的形成条件	262
9.5	天然气水合物的探查技术	263
9.5.1	地震地球物理探查	263
9.5.2	流体地球化学探查	264
9.5.3	微地貌勘测与海底视像探查	264
9.5.4	海底热流探查	264
9.5.5	海底地质取样与深海钻探	264
9.5.6	自生沉积矿物法	265

9.6	天然气水合物的识别标志	265
9.6.1	地震标志	265
9.6.2	海底地形地貌标志	266
9.7	天然气水合物的资源评价	266
9.8	天然气水合物开发的利与弊	267
9.9	天然气水合物的研究意义	269
9.10	天然气水合物的研究现状	271
9.10.1	国外天然气水合物研究现状	271
9.10.2	我国天然气水合物的研究现状	275
9.11	天然气水合物在中国的资源利用前景	276
第10章	煤层气	280
10.1	煤层气概述	280
10.2	煤层气的产出机理和影响因素	281
10.2.1	产出机理	281
10.2.2	产能影响因素	281
10.2.3	提高产气量和采收率的途径	282
10.3	煤层气利用技术	283
10.3.1	民用和直接工业应用	284
10.3.2	发电	284
10.3.3	瓦斯汽车	286
10.3.4	管道输送	286
10.3.5	煤层气提纯技术	287
10.4	国内外煤层气的开发利用现状	288
参考文献		295

第1章 太阳能

太阳能是一种巨大且对环境无污染的能源,地球每秒钟获得的太阳能量相当于燃烧500万吨优质煤发出的能量。目前太阳能的利用方式,主要是太阳能的热利用和太阳能的光利用,且主要用于发电。太阳能的热利用,是使用各种形式的集热器将太阳光转换成的热能收集起来,利用气体、液体等中间介质输送到需要热量的设备中,用于热力发电、供暖、干燥、海水淡化、制冷等生产生活目的。太阳能热利用的其他形式对技术的要求相对简单,已趋于成熟,如现已大量用于家庭的小型太阳能热水器、供暖器等。

太阳能的光利用是根据半导体的光电效应制成太阳能电池,太阳光照到这种电池上直接转换成电能。太阳能电池质量轻,无活动部件,使用安全,单位质量的输出功率高,适用于小型或大型发电,所以一问世就倍受关注。利用光电池直接把太阳能转换为电能,是利用太阳能的最有前途方式。本章主要介绍太阳能的光利用——太阳能电池。

1.1 太阳能电池

1.1.1 太阳能的来源

太阳是距离地球最近的一颗恒星,是一个硕大而炽热的球体。太阳的直径为 $1.39 \times 10^9 \text{m}$, 大约是地球直径的109倍;体积为 $1.42 \times 10^{27} \text{m}^3$, 大约是地球体积的130万倍;质量为 $1.98 \times 10^{30} \text{kg}$, 大约是地球质量的33万多倍;密度为 $1.4 \times 10^3 \text{kg/m}^3$, 大约是地球密度的1/4。

人们肉眼能看见的太阳的部分称为光球,光球的外面是透明程度不同的太阳大气。太阳大气主要由两部分组成:下层厚约 $5 \times 10^5 \text{m}$, 称为反变层;上层厚约 $1.3 \times 10^7 \text{m}$, 称为色球层;最外面还有一层密度很小的日冕。太阳的表面温度约为 $6 \times 10^3 \text{K}$;越靠近中心,温度就越高,中心处温度约达 $2 \times 10^7 \text{K}$, 压力高达 $3 \times 10^{16} \text{Pa}$ 。在这样的高温高压条件下,太阳物质的原子早已离子化了,形成了“等离子体”,并且发生剧烈的热核聚变反应,同时释放巨大的能量。太阳能是从太阳表面向四面八方发射出来的。

太阳物质中至少包含60多种元素,其中含量最丰富的元素就是氢和氦,氢大约占整个太阳物质的70%以上,氦大约占25%。太阳上发生的核聚变反应是将4个氢核聚变成1个氦核,同时释放出大量的能量。

$$1 \text{ 个氢核的质量} = 6.64 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$4 \text{ 个氢核的质量} = 4 \times 1.672648 \times 10^{-27} \text{ kg} = 6.690592 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Delta m = 6.690592 \times 10^{-27} \text{ kg} - 6.64 \times 10^{-27} \text{ kg} = 4.58 \times 10^{-29} \text{ kg}$$

根据爱因斯坦的质能关系: $E = mc^2$

$$E = 4.58 \times 10^{-29} \text{ kg} \times (2.998 \times 10^8 \text{ m/s})^2 = 4.12 \times 10^{-12} \text{ J} = 2.51 \times 10^7 \text{ eV}$$

1 个氦核的生成伴随着 $2.51 \times 10^7 \text{ eV}$ 能量的释放。据估计,太阳每秒钟向外发射的总能量高达 $3.74 \times 10^{26} \text{ J}$,相当于每秒钟燃烧 $1.28 \times 10^{16} \text{ t}$ 标准煤所放出的能量。换句话说,太阳的总辐射功率高达 $3.74 \times 10^{26} \text{ W}$ 。如果以一个功率为百万千瓦的发电厂作为标准的话,那么太阳的总辐射功率就相当于 3.7×10^{17} 个这样大型发电厂发出的功率。

太阳能只有通过辐射的方式才能到达地球。太阳到地球的平均距离 D 大约为 $1.495 \times 10^8 \text{ km}$,而地球本身的平均半径 R 只有 $6.37 \times 10^3 \text{ km}$,所以从太阳发射出来的总功率中,只有大约 $1/22$ 亿能够到达地球大气上界。尽管如此,到达地球大气上界的太阳辐射功率仍高达 $1.73 \times 10^{17} \text{ W}$,相当于 1.73 亿个吉瓦级的大型发电厂所发出的功率总和。

太阳辐射进入地球大气层后,要受到大气中的空气分子、水蒸气和灰尘的散射,还要受到大气中的氧、臭氧、水蒸气以及二氧化碳的吸收。因此,到达地球表面的太阳辐射的强度会显著地减弱,并且太阳光谱的能量分布会发生相当大的变化。观测和计算的结果表明:被大气分子和灰尘反射回宇宙空间的太阳辐射,约占到达地球大气上界的太阳辐射功率的 30%;而被大气所吸收的太阳辐射约占到达地球大气上界的太阳辐射功率的 23%。因此,穿过大气层到达地球表面的太阳辐射功率为 $8.1 \times 10^{16} \text{ W}$,约占到达地球大气上界的太阳辐射功率的 47%。此外,由于地球表面的海洋面积约占 79%,所以到达陆地表面的太阳辐射功率就只有到达整个地球表面的太阳辐射功率的 21%,即大约有 $1.7 \times 10^{16} \text{ W}$ 。不仅如此,因为陆地上还有许多高山峻岭、荒芜沙漠、茂密森林以及江河湖泊,所以真正到达人类经常居住和生活地区的太阳辐射功率,据估计最多只有 $7 \times 10^{15} \text{ W} \sim 10 \times 10^{15} \text{ W}$,也就是只有到达地球大气上界的太阳辐射功率的 5%~6%而已。

1. 影响太阳辐射的因素

对于一个具体的地理位置而言,太阳对地球表面的辐射取决于地球的公转与自转、大气层的吸收与反射、气象条件等。

地球绕太阳运行的轨道为一椭圆形,但是 6 月所接收的能量(离太阳最远)为 12 月(离太阳最近)的 94%,差别不大。在一年中,太阳从南向北移动 47° 再返回,平均每月移动 8° ;但东西向却每天移动 360° ,日出到日落为 180° ,两者都影响到达地面的能量。

太阳光在穿过大气层到达地球表面的过程中受到大气各种成分的吸收,经大气与云层的反射,最后以直射光和漫射光到达地面。在大气成分中,臭氧对紫外线吸收很强烈,按吸收能量算,水气占首位,它吸收入射总能量的 20%左右。

由于太阳入射角不同,穿过大气层的厚度随之变化。对于具体地点的日照取决于该地点所在的纬度和季节,在一天之内的辐射量可按下式计算:

$$\text{阳光照射强度} \quad P = I(\varphi) \cos \varphi$$

$$\text{一天内的总照射量} \quad \text{TSI} = 2 \cdot \int_0^{D/2} I(\varphi) \cos \varphi'' dt$$

式中: φ 为阳光相对于天顶入射角; φ'' 为阳光于接受器法线的入射角,即 $\varphi'' = \varphi - \phi$, ϕ 为接受器与地面的倾角; D 为日出到日落的时间; t 为时间。

由于气象等不确定因素,每个地区的年辐射量只能根据气象资料计算,或仪器实测得出。

2. 太阳能的特点

太阳能数量巨大,是取之不尽、用之不竭的能源。太阳能的使用不用像对地球上所蕴

藏的常规能源那样,可能会在几百年后就完全枯竭。太阳普照大地,太阳能分布广阔,获取方便。太阳能不需要开采和运输,使用中安全卫生,对环境无污染,是当之无愧的清洁能源。但是太阳能的缺点使其未能够迅速地、大面积地推广运用。①太阳能强度弱。虽然到达地球大气上界和到达地球表面的太阳能都十分巨大,但是它的强度相当弱,即在单位时间内投射到单位面积上的太阳能是相当少的。从到达地球大气上界的太阳能来说,太阳常数的值就说明这个强度的大小,即在地球大气外层每平方米垂直于太阳光线的面积上接收到的太阳辐射功率只有 1353W 。而垂直投射到地球表面每平方米上的太阳辐射功率就只有 $1353\text{W} \times 47\% = 640\text{W}$,相当于在 1m^2 的面积上放一只 640W 的电炉。显然,这样一只电炉是烧不开水的。一只电炉面积只有 0.03m^2 ,这么大的面积上,太阳辐射的功率只有 $640\text{W} \times 0.03 = 20\text{W}$ 。②太阳能具有不连续性。对于地球的绝大部分地区,平均一年总有一半时间处于黑暗之中;而在其余时间里还要受天气的影响,就是说在阴雨天利用太阳能已经十分困难,而在夜晚就根本无法利用太阳能了。③太阳能具有不稳定性。同一个地点同一天内,日出和日落的太阳辐射强度远远不如正午前后。同一地点,冬季太阳辐射的强度不如夏季。

1.1.2 太阳能利用史

人类将太阳能作为一种能源和动力加以利用只有 300 多年的历史。真正将太阳能作为“近期急需的补充能源”和“未来能源结构的基础”,则是在 1992 年以后。

1900 年—1920 年,世界上太阳能研究的重点是太阳能动力装置,但采用的聚光方式多样化,且开始采用平板集热器,实用目的比较明确,造价仍然很高。

1920 年—1945 年,20 多年中,太阳能研究工作处于低潮,参加研究工作的人数和研究项目大为减少,其原因是矿物燃料的大量开发利用及第二次世界大战,太阳能不能解决当时对能源的急需,因此受到冷落。

1945 年—1965 年,在第二次世界大战结束后的 20 年再次兴起了太阳能研究热潮。在这一阶段,太阳能研究工作取得了一些重大进展,比较突出的有:1955 年,以色列泰伯等在第一次国际太阳热科学会议上提出选择性涂层的基础理论,并研制成实用的黑镍等选择性涂层,为高效集热器的发展创造了条件;1954 年,美国贝尔实验室研制成实用型硅太阳能电池,为光电电池大规模应用奠定了基础。

1965 年—1973 年,太阳能的研究工作停滞不前,主要原因是太阳能利用技术处于成长阶段,尚不成熟,并且投资大,效果不理想,难以与常规能源竞争,因而得不到公众、企业和政府的重视和支持。

1973 年—1980 年,太阳能开发利用工作处于前所未有的大发展。自从石油在世界能源结构中担当主角之后,石油就成了左右经济和决定一个国家生死存亡、发展和衰退的关键因素。1973 年 10 月爆发的中东战争进一步引发了世界范围的“能源危机”(有的称“石油危机”)。这次“危机”在客观上使人们认识到:现有的能源结构必须彻底改变,应加速向未来能源结构过渡。于是开发利用太阳能热潮再次兴起。

1973 年,美国制定了政府级阳光发电计划,太阳能研究经费大幅度增长,并且成立太阳能开发银行,促进太阳能产品的商业化。日本在 1974 年公布了政府制定的“阳光计划”,其中太阳能的研究开发项目有:太阳房、工业太阳能系统、太阳热发电、光电电池生产

系统等。

1980 年—1992 年,20 世纪 70 年代兴起的开发利用太阳能热潮,进入 80 年代后再次陷入低谷。许多国家相继大幅度削减太阳能研究经费,其中美国最为突出。导致这种现象的主要原因是:世界石油价格大幅度回落,而太阳能产品价格居高不下,缺乏竞争力;核电发展较快,对太阳能的发展起到了一定的抑制作用;太阳能技术没有重大突破,提高效率和降低成本的目标没有实现。

1992 年一至今,由于大量燃烧矿物能源,造成了全球性的环境污染和生态破坏,对人类的生存和发展构成威胁。在这样的背景下,联合国于 1992 年在巴西召开“世界环境与发展大会”,会议通过了《21 世纪议程》和《联合国气候变化框架公约》等一系列重要文件,把环境与发展纳入统一的框架,确立了可持续发展的模式。这次会议之后,世界各国加强了清洁能源技术的开发,将利用太阳能与环境保护结合在一起,使太阳能利用工作走出低谷,逐渐得到加强。

1992 年以后,世界太阳能利用又进入一个发展期,其特点是:太阳能利用与世界可持续发展和环境保护紧密结合,全球共同行动,为实现世界太阳能发展战略而努力;经济效益逐渐提高,太阳能产业化和商业化进程得到加速;国际太阳能领域的合作空前活跃,规模扩大,效果明显。

太阳能的应用可以解决人类社会发展在能源方面的 3 个问题:开发宇宙空间所需的连续不断的能源;解决地面能源面临的矿物燃料减少和环境污染问题;日益发展的电子产品随时随地的供电问题。特别是太阳能电池在使用中不释放包括 CO_2 在内的任何气体,对于改善生物环境、缓解温室气体的有害作用具有重大的意义。

1.1.3 太阳能电池的产生和发展

1. 光子和电子

太阳能电池实际上是太阳光发电机,燃料就是太阳光。太阳光本身就是能量的一种形式,是含有不同能量的光子的微小粒子流。紫光子的能量最高可达 4eV (1eV 就是 1 个电子在真空中加速跨过 1V 电势时所获取的能量)。红光子的能量也可达 1.7eV 。伽马(γ)光子的能量可超过 $1 \times 10^6 \text{eV}$ 。高能量伽马光子经过太阳表面层和地球大气层后会分成 1000 多个能量较小的光子。

光子是没有质量但含有能量的微粒子。太阳能热水器的机理就是光热过程,把太阳光子的能量传递给热水器中的水;太阳能电池的机理就是光生伏打(光电)过程,把太阳光子的能量传递给物体中的电子,使电子获得能量跳越高电位处。

电子是物体原子的基本微粒子。电子像水一样从高电位流向低电位。电子在高电位就具备电能。火力发电机的功能就是把电子推向高电位。火力发电机的燃料是煤、石油和天然气。火力发电机的效率很低,大部分的能量变成废热,并且严重污染人类的生态环境。

2. 太阳能电池

典型的太阳能电池本质上是一个大面积半导体二极管,它利用光伏效应原理把太阳辐射能转换成电能。当太阳光照射到太阳能电池上并被吸收时,其中能量大于禁带宽度 E_g 的光子能把价带中的电子激发到导带上去,形成自由电子,价带中留下带正电的自由

空穴,即电子—空穴对,通常称它们为光生载流子。自由电子和空穴在不停的运动中扩散到pn结的空间电荷区,被该区的内建电场分离,电子被扫到电池的n型一侧,空穴被扫到电池的p型一侧,从而在电池上下两面(两极)分别形成了正负电荷积累,产生“光生电压”,即“光伏效应”(Photo Voltaic Effect)。若在电池两侧引出电极并接上负载,负载中就有“光生电流”通过,得到可利用的电能,这就是太阳能电池的工作原理,如图1.1所示。

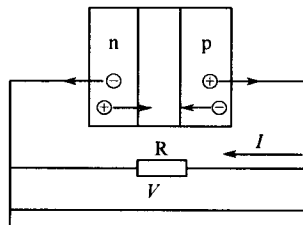


图 1.1 太阳能电池的工作原理

3. 太阳能电池的产生与发展

光伏效应是1839年法国Becquerel第一次在化学电池中观察到的。1876年在固态硒(Se)的系统中也观察到了光伏效应,随后开发出Se/CuO光电池。1954年,贝尔实验室Chapin等人开发出效率为6%的单晶硅光电池,为太阳能光伏发电奠定了技术基础,成为现代太阳能电池时代的划时代标志。

作为能源,硅太阳能电池于1958年首先在航天器上得到应用。在随后10多年里,硅太阳能电池在空间应用中不断扩大,工艺不断改进,电池设计逐步定型。20世纪70年代初,许多新技术引入电池制造工艺,转换效率有了很大提高。与此同时,硅太阳能电池开始引入地面应用,70年代末,地面太阳能电池的产量已经超过了空间电池产量,促使成本不断降低。80年代初,硅太阳能电池发展进入快速发展时期,技术进步和研究开发使太阳能电池效率进一步提高,商业化生产成本持续降低,应用不断扩大。

在太阳能电池的整个发展历程中,先后开发出各种不同结构的电池,如肖特基(MS)电池、MIS电池、MINP电池、异质结电池等,其中同质pn结电池自始至终占据着主导地位,其他结构电池对太阳能电池的发展也产生了重要的影响。

在材料方面,有晶硅电池、非晶硅薄膜电池、铜铟硒(CIS)薄膜电池、碲化镉(CdTe)薄膜电池、砷化镓薄膜电池等。由于薄膜电池被认为是未来大幅度降低成本的根本出路,因此成为太阳能电池研发的重点方向和主流,在技术上得到快速发展,并逐步向商业化生产过渡。多晶硅薄膜电池和Gratzel电池在20世纪90年代中后期开始成为薄膜电池的研发热点,技术发展迅速。

1.1.4 半导体材料

用来产生光伏效应的只有半导体材料。半导体分为元素半导体、化合物半导体、固溶体半导体、非晶态半导体和有机半导体。其中半导体材料的能带结构、晶体结构、化学键、载流子的运输、光与半导体相互作用的物理问题已经研究得比较透彻,这里仅做简要介绍。

1. 固体的能带结构

原子与原子结合形成晶体时,由于原子之间电子的相互作用,使原子原来各自分散的能级形成能带。能带为彼此能量相差很小的准连续组。由于能带的结构不同,形成了金属、半导体和绝缘体。

金属的能带相互搭接,电子只需要很少的能量就可以自由流动;绝缘体能带的结构与半导体相似,只是禁带宽度较大,在正常条件下无法形成导电所需要的载流子。图1.2为

金属、半导体、绝缘体的能带结构示意图。

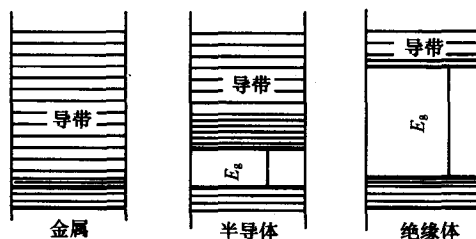


图 1.2 金属、半导体、绝缘体的能带结构示意图

半导体中的禁带除大小不同外,还分为直接禁带和间接禁带。间接禁带半导体中电子的跃迁,或从导带到满带的复合均比直接禁带材料要困难。图 1.3 为 GaAs 与 Si 的能带结构图。图中的横坐标为动量 K ,纵坐标为能量 E 。电子的运动遵守能量守恒和动量守恒原理。当电子获得能量发生跃迁时,对 GaAs 这类直接禁带半导体而言,可以直接到达导带,因其动量未发生变化;但对 Si 这类间接禁带半导体而言,则必须放出或吸收一个声子才能满足动量守恒。因此,间接禁带半导体中电子的跃迁,或从导带到满带的复合均比直接禁带要困难些。

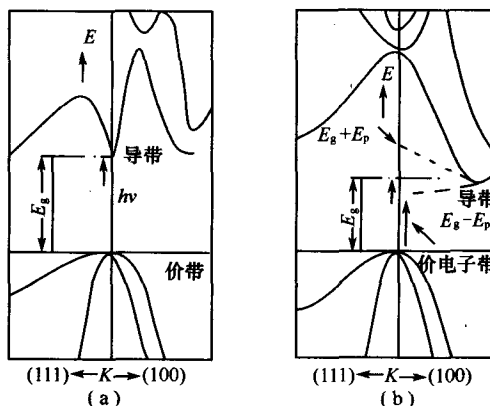


图 1.3 GaAs 与 Si 的能带结构图

(a)GaAs; (b)Si。

E_g —禁带宽度; E_p —声子能量。

2. 载流子的产生与复合

半导体可分为本征半导体和非本征半导体。本征半导体是指在材料纯度较高的条件下,在一定温度范围内,材料中的载流子主要来自热激发或光激发,到达导带的是电子,这时价带中少了一个电子,就形成了空穴。非本征半导体是指载流子一般靠杂质提供。如果杂质提供的载流子浓度明显高于本征载流子浓度,那么半导体的导电行为就被杂质载流子控制,称为杂质半导体。以半导体硅为例,硅是半导体材料,从硅原子中分离出 1 个电子需要 1.12eV 的能量。当太阳光照到硅半导体上,一个具有足够能量的光子(即能量大于 1.12eV)击硅原子上的电子,引起电子跃迁。被分离出来的电子能自由移动,并传送电流。电子从硅原子中逸出后留下了一个空位称空穴,从相邻原子来的电子可以填充这个空穴,于是造成空穴从一个位置移到另一个新的位置。电子的运动传送了电流,这就

是本征半导体硅导电机理。但是纯硅的导电性很差。在纯硅中加入少量的磷,形成电子过剩的 N 型半导体;硅中加入少量的硼,形成空穴过剩的 P 型半导体。就形成了非本征半导体。

由本征激发或杂质电离所形成的载流子浓度在即定温度下处于平衡状态,称为平衡载流子。由辐射、电注入等形成的载流子称为非平衡载流子。在这些激发形式下,载流子不断产生与复合。一旦去掉这些激发形式,由它们所产生的载流子就很快被复合掉,只剩下平衡载流子。如果光生载流子在离开太阳能电池前被复合掉,这部分载流子就不能提供电能。

当光射到半导体时,一部分被反射,一部分被吸收,其余部分则透过。在制作太阳能电池时希望反射率越小越好,但反射率是材料折射率的函数。对硅而言,反射率在 0.30 左右,因此需要采取镀减反射膜或做绒面等措施。

半导体对光的吸收取决于半导体的禁带宽度及能带结构。对直接禁带半导体,当光子的能量大于或等于禁带宽度,一个光子可将价带中的一个电子激发到导带,形成一个电子—空穴对,而剩余的能量则作为热能传给晶体。当光子与间接禁带相作用时,形成一个电子—空穴对就必须吸收或放出一个声子。如上所述,光与半导体相互作用可以产生光生载流子。当将所产生的电子—空穴对靠半导体形成的势垒分开到两极时,两极间就会产生电势,这种现象称为光生伏打效应,简称光伏效应。因此太阳能电池又称光伏器件。在半导体中可以利用各种势垒如 pn 结、肖基特势垒、异质结势垒等。

3. pn 结

当两种不同导电类型的材料结合时(材料直接接触不能达到原子间距,故多采用扩散或离子注入等方法,在其交界处形成 pn 结(见图 1.4)其中 d_n 、 d_p 分别为 n 区与 p 区耗尽层厚度)。n 型区的电子和 p 型区的空穴向对方扩散,直到形成的电场阻止载流子的进一步扩散,从而形成了内建电场。

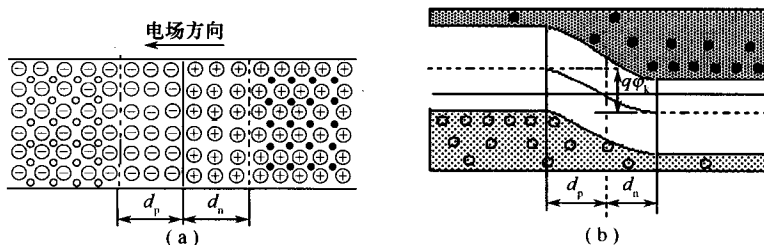


图 1.4 pn 结的电荷分布与能带结构

根据静电作用原理,如在 p 型区产生了电子—空穴对,那么电子 n 型区的正电场进入 n 区,而空穴则被正电场挡在 p 型区;同理,n 型区的空穴进入 p 区,而电子留在 n 区。

1.1.5 半导体与光伏效应

1. 光与半导体的相互作用

当光射到半导体时,一部分被反射,一部分被吸收,其余则透过,即

$$A + R + T = 1$$

式中: A 为吸收率; R 为反射率; T 为透过率。

在制作太阳能电池时希望反射率越小越好。Si 的反射率在 0.3 左右,因此需要采取