



*МГУ имени
М.В.Ломоносова*



NMSE

*Лаборатория новых материалов
для солнечной энергетики ФНМ МГУ*

Перовскитная фотовольтаика: новейшая революция в солнечной энергетике

Тарасов Алексей Борисович

Гудилин Е.А., Петров А.А.

alexey.bor.tarasov@gmail.com

кандидат химических наук,
заведующий Лабораторией новых материалов
для солнечной энергетики

Факультет наук о материалах МГУ

Неделя науки МГУ, Москва, 28/11/2017



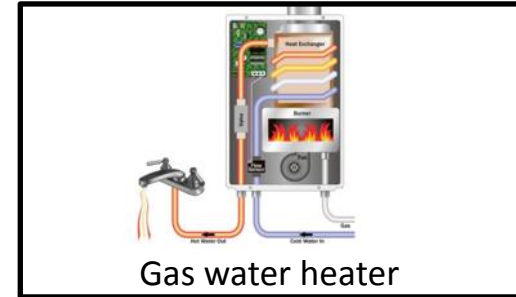
Человечество стремится использовать «чистые» источники энергии



Gasoline car



Turbine airplane



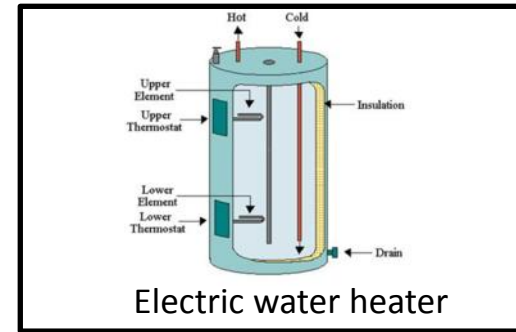
Gas water heater



Electrocar



"Solar Impulse"



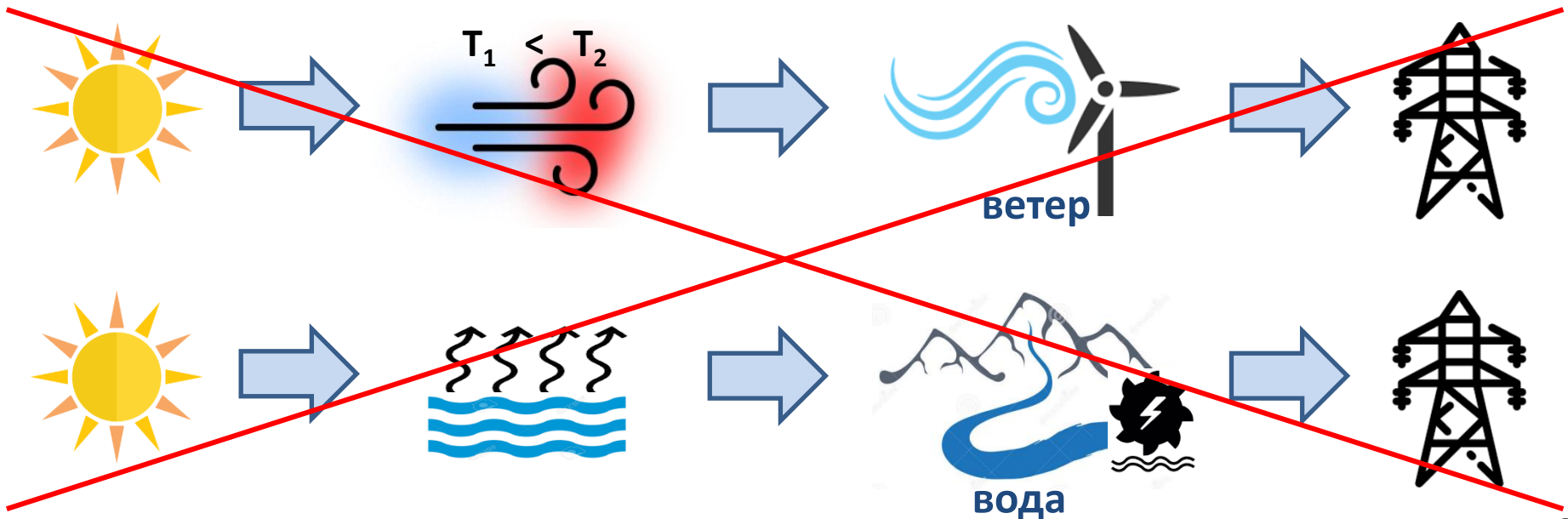
Electric water heater

Откуда берётся электричество?





Любая возобновляемая энергетика «питается» от Солнца, фотовольтаика – прямой способ преобразования энергии

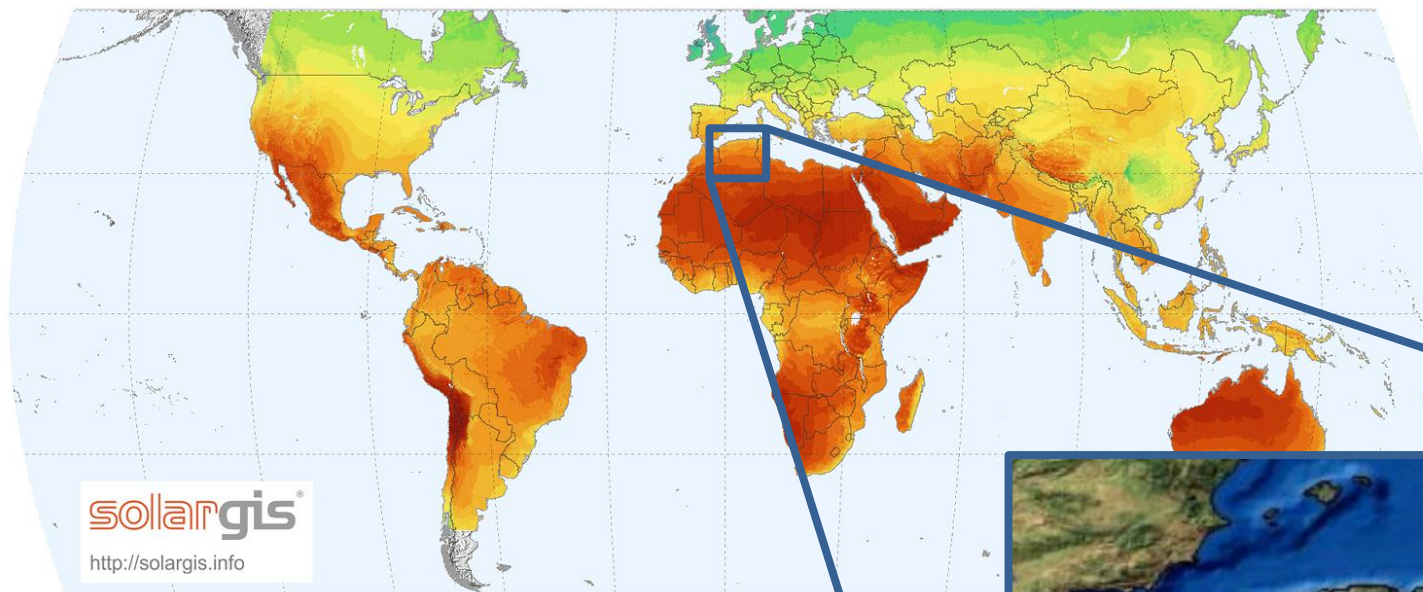




Энергия Солнца – неиссякаемый и самый безопасный источник энергии

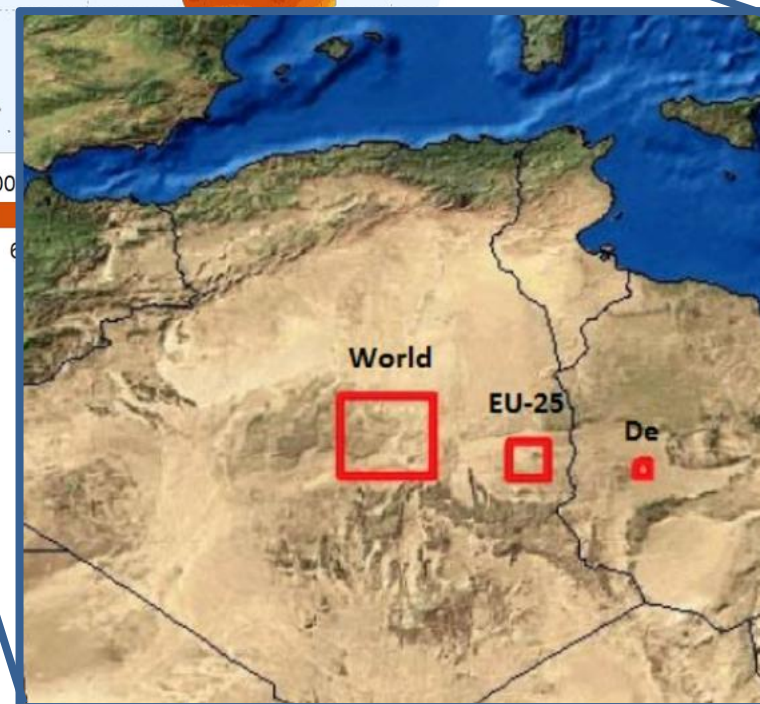


Карта облучения
Земли Солнцем



solargis
<http://solargis.info>

Long-term average of: Annual sum < 700 900 1100 1300 1500 1700 1900 2100
Daily sum < 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6



Для обеспечения потребностей всего
человечества в электроэнергии достаточно
покрыть солнечными батареями участок
пустыни Сахара размером 254 x 254 км



Фотовольтаика предлагает различные способы преобразования энергии солнечного света в электричество



Кремниевые	• Самые распространённые	$\eta \approx 14\%$
Гетероструктурные	• Самые эффективные	$\eta > 25\%$
Органические	• Самые гибкие	$\eta \approx 10\%$
Сенсибилизированные красителем (DSSC)	• Самые дешёвые	$\eta \approx 9\%$
Квантовые точки	• Самые «настраиваемые»	$\eta \approx 8\%$
Перовскитные	• Самые перспективные и быстроразвивающиеся	$\eta > 20\%$

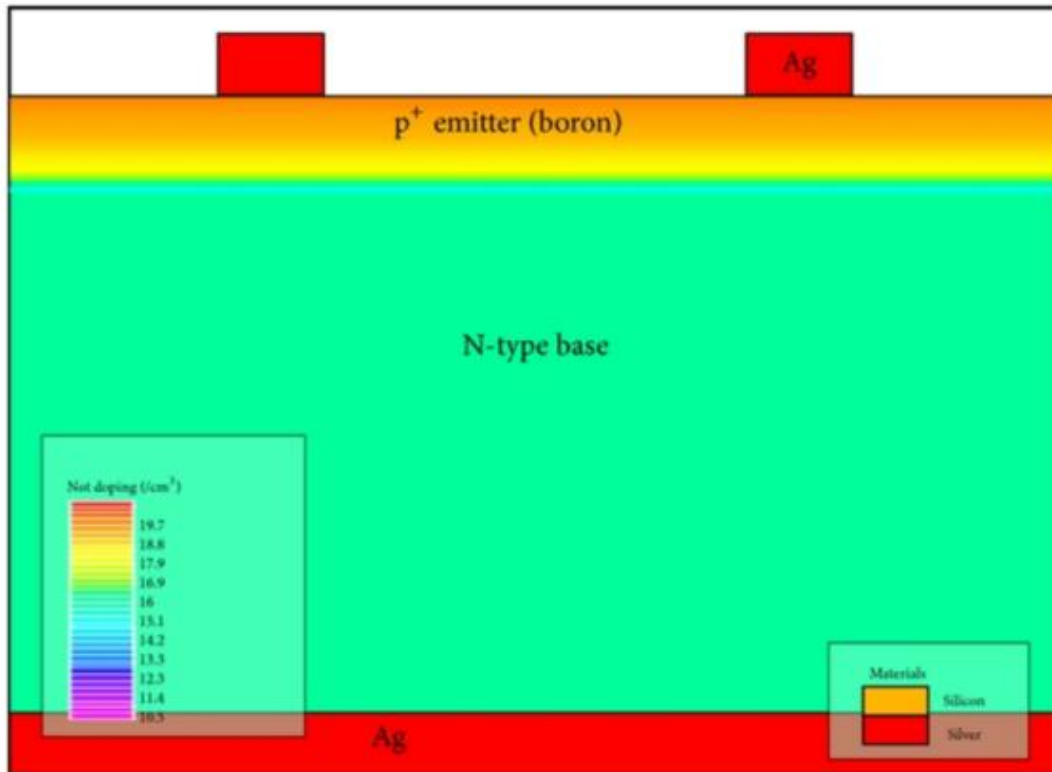


Кремниевые солнечные батареи – самый распространённый тип



Технология получения:

1. Выплавка кремния из песка (**2000°C**)
2. Осаждение кремния из парогазовой смеси водорода и силана (**650 – 1300°C**)
3. Осаждение бора и фосфора из газовой фазы
4. Напыление обратного электрода



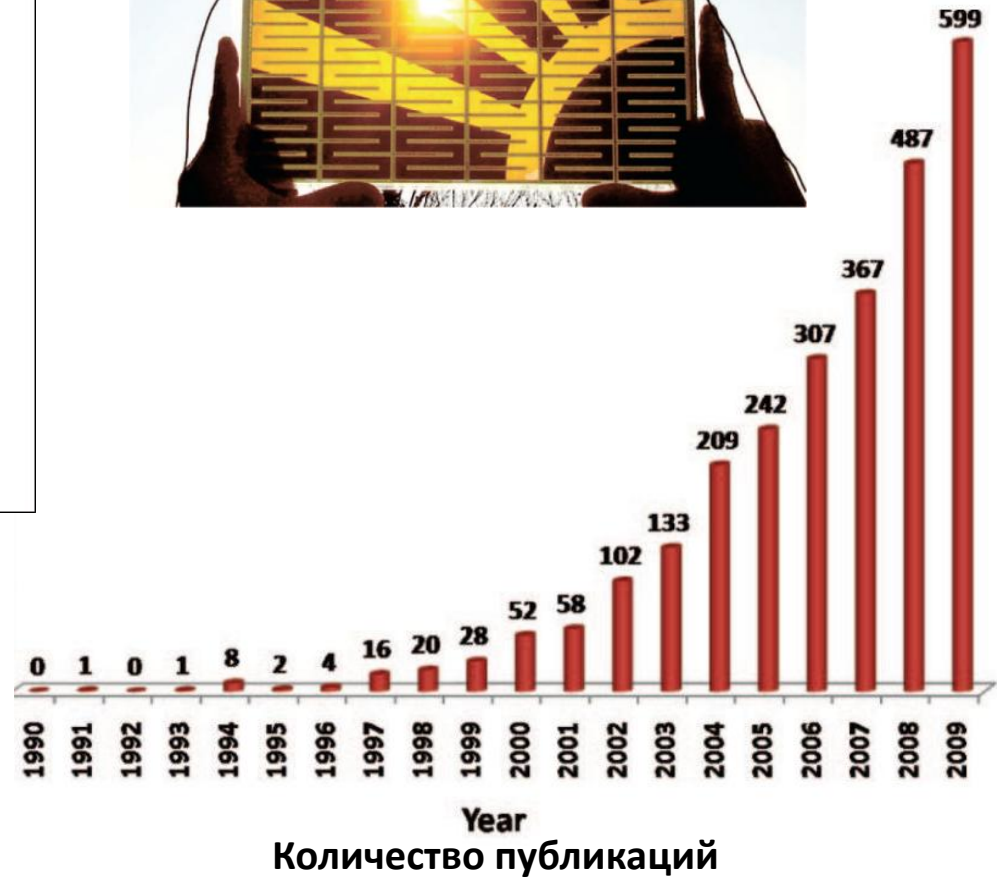
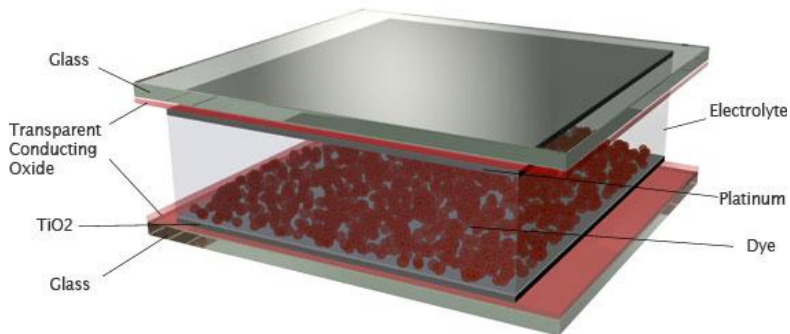
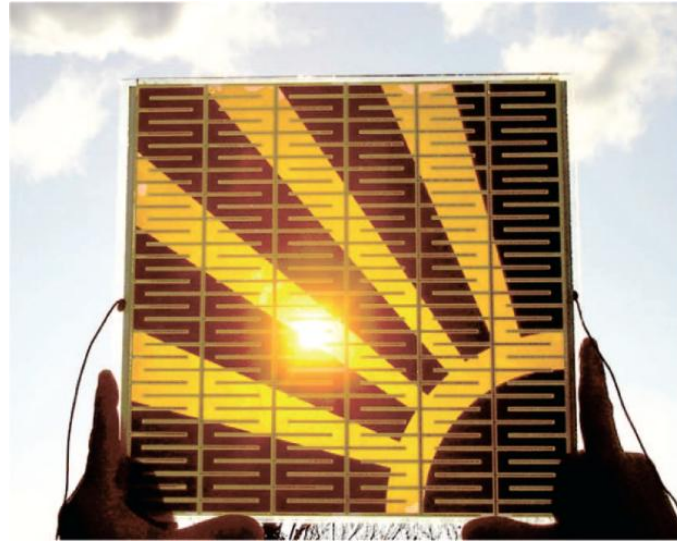
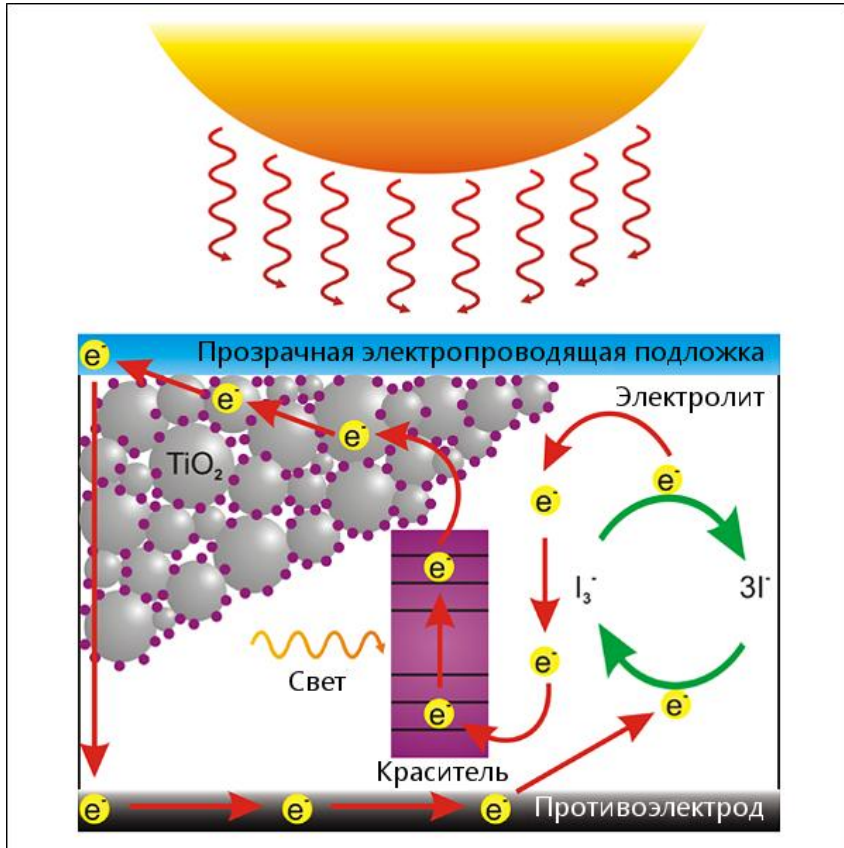
Рекордная эффективность: 21,9%

Средняя эффективность: 12-15%

- × дорогой высокочистый кремний
- × высокая температура производства
- × batch-процесс



В 1991 г М. Гретцель и О'Рейган открыли новый тип дешёвых солнечных ячеек

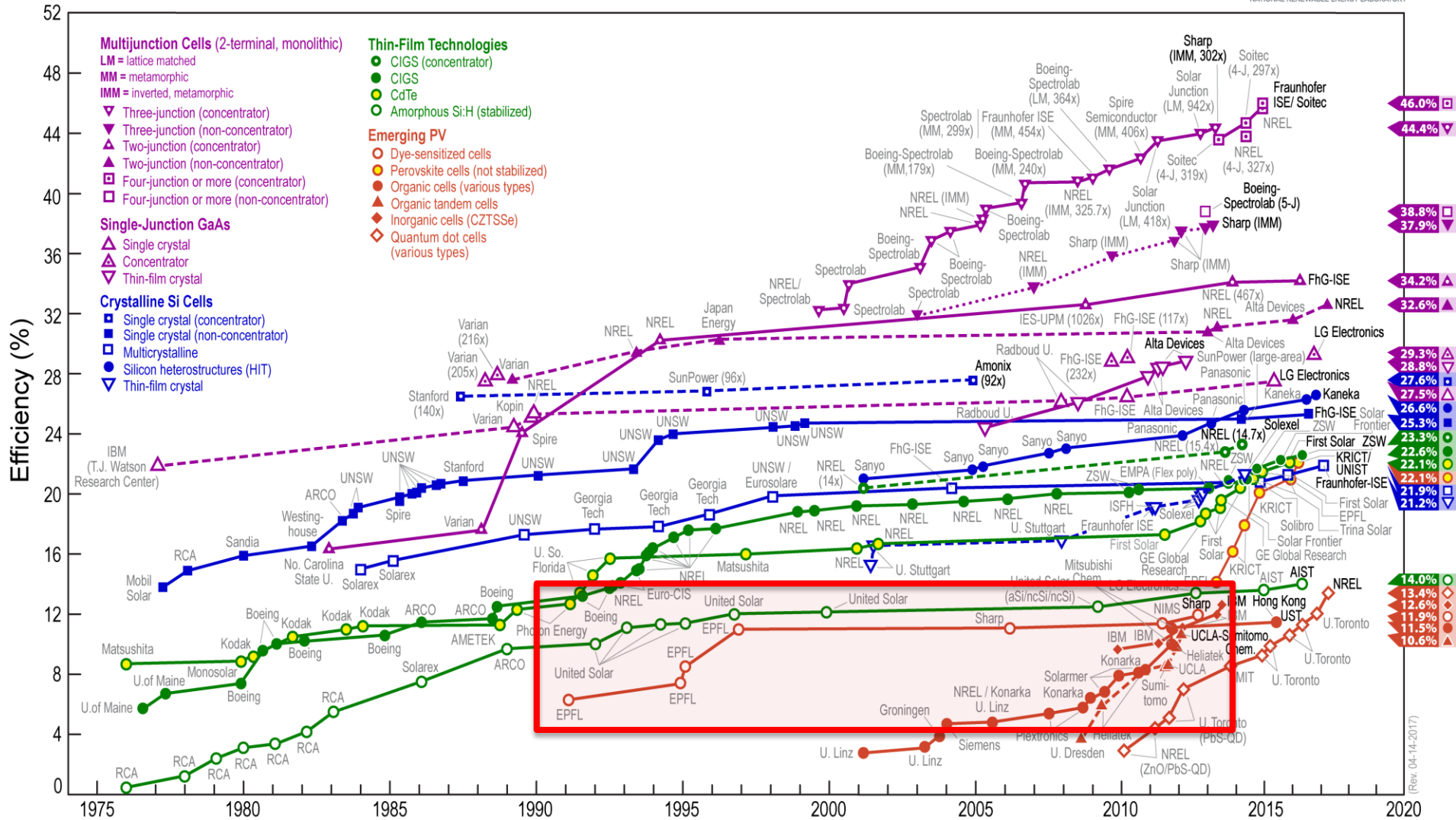




Рост эффективности «гретцелевских» солнечных ячеек быстро достиг устойчивого плато



Best Research-Cell Efficiencies



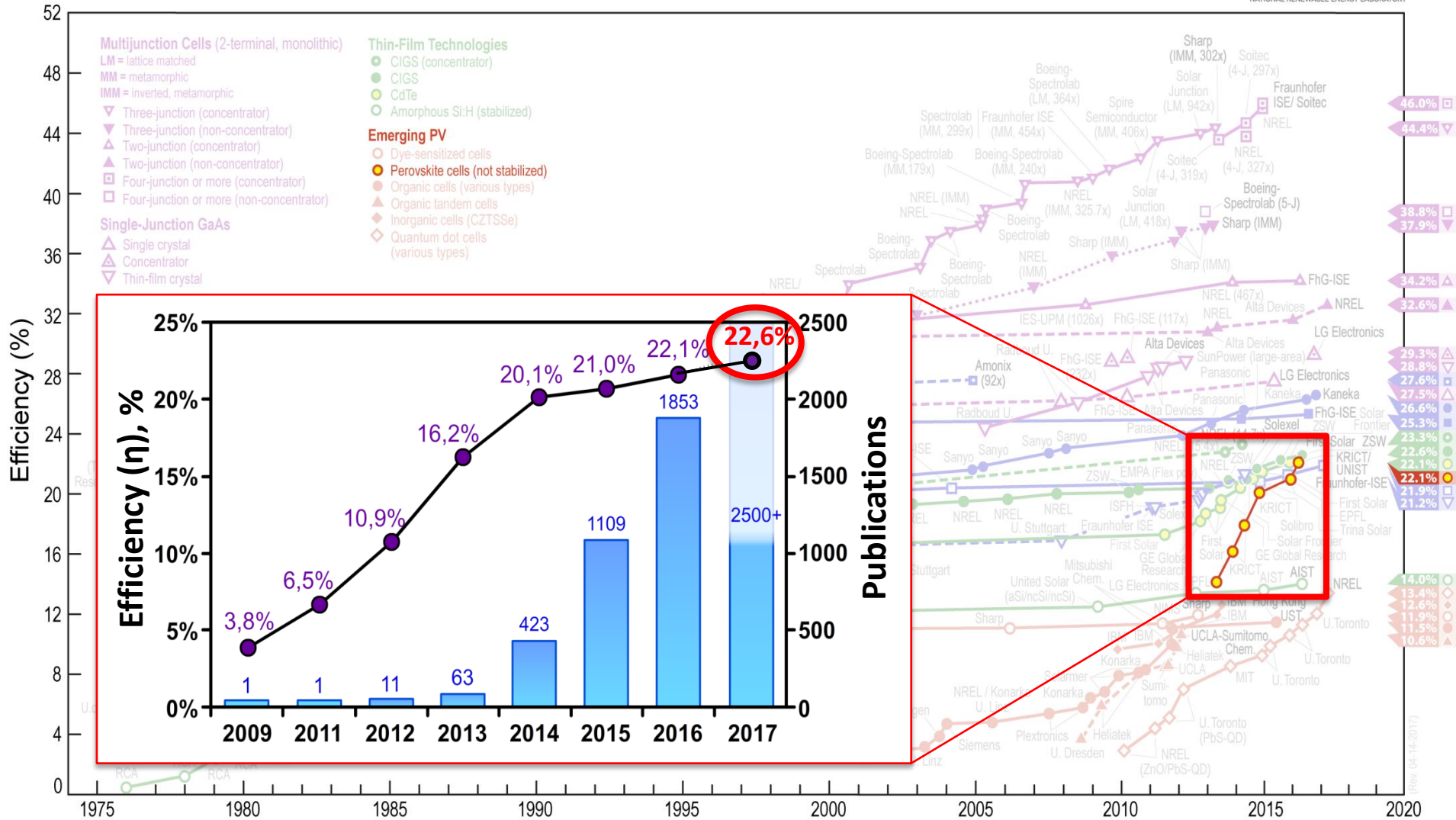
<https://www.nrel.gov/pv/>



Перовскитные солнечные ячейки – самая быстроразвивающаяся область фотовольтаики



Best Research-Cell Efficiencies

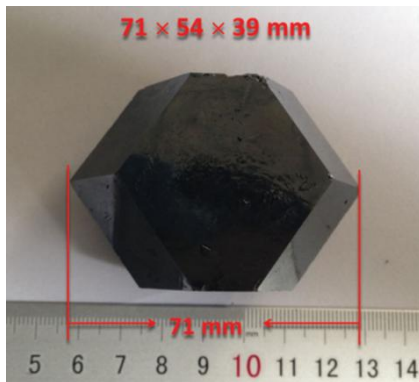




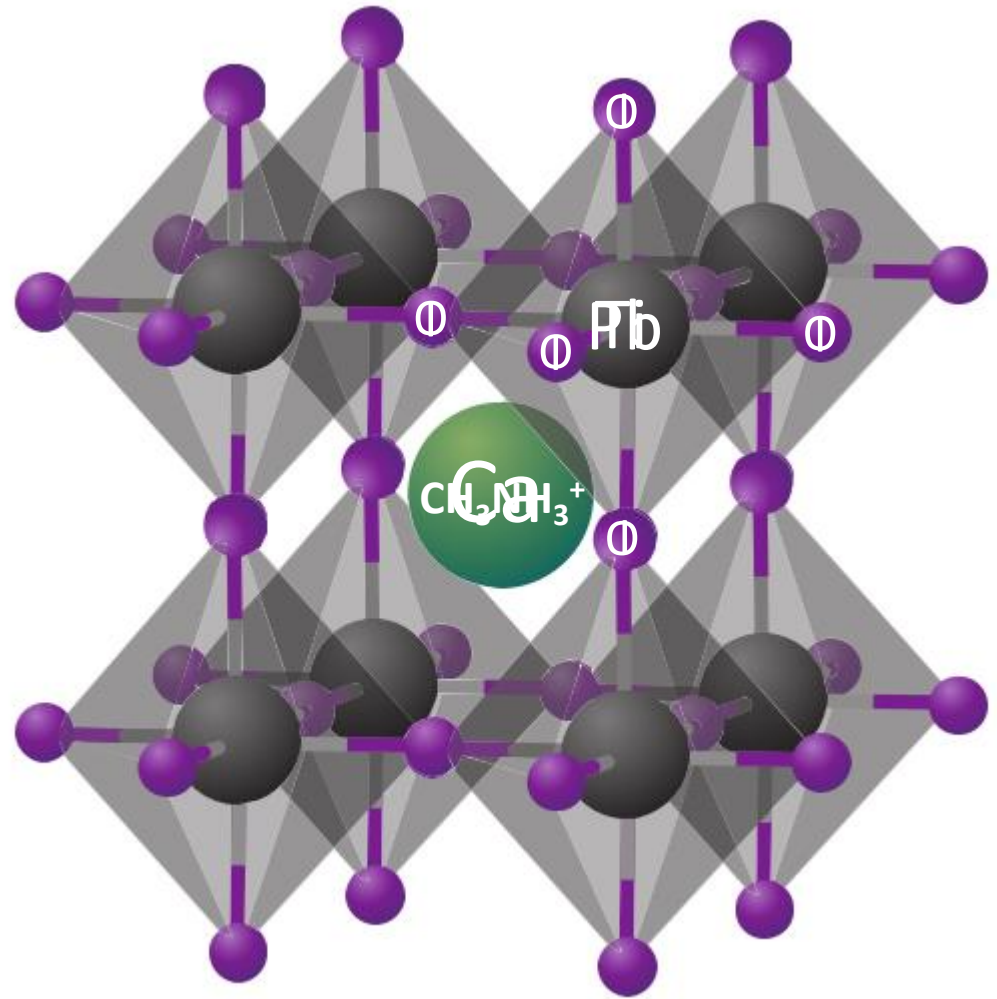
Кристаллическая структура гибридных перовскитов аналогична структуре минерала «перовскит»



Минерал «перовскит»
(CaTiO_3)



Искусственный
органонеорганический перовскит
($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)





Существуют два основных типа архитектуры ячеек: планарная и мезопористая



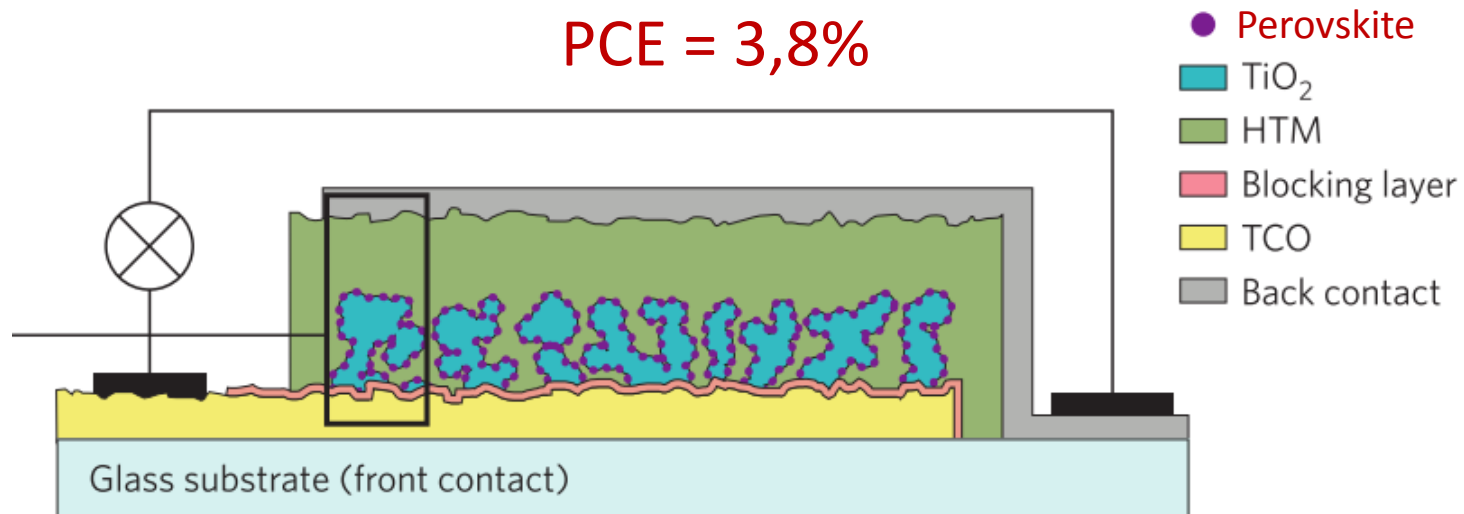
1893: впервые синтезирован перовскит CsPbI_3

1957: определена структура, обнаружена фотопроводимость

1978, Weber: заменил Cs^+ на CH_3NH_3^+

...

2009, Kojima: применил $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ вместо красителя в DSSC:



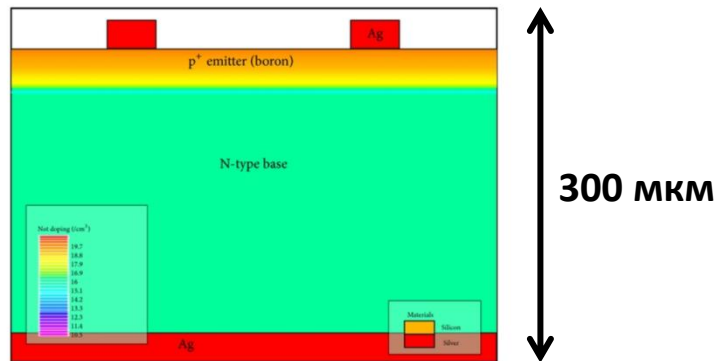


Кремниевые солнечные батареи

Рекордная эффективность: 21,9%
Средняя эффективность: 12-15%

Технология получения:

1. Выплавка кремния из песка (**2000°C**)
2. Осаждение кремния из парогазовой смеси водорода и силана (**650 – 1300°C**)
3. Осаждение бора и фосфора из газовой фазы
4. Напыление обратного электрода



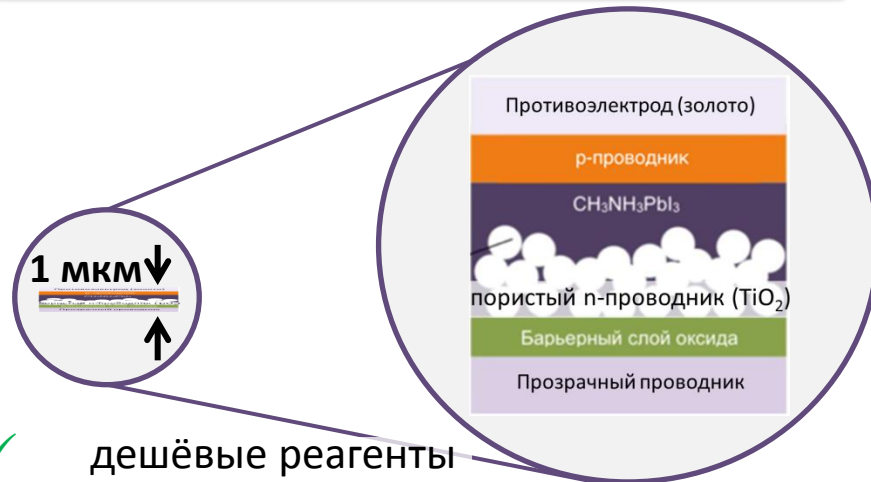
- ✗ дорогой высокочистый кремний
- ✗ высокая температура производства
- ✗ batch-процесс

Перовскитные солнечные батареи

Рекордная эффективность: 22,6%
Средняя эффективность: ~20%

Технология получения:

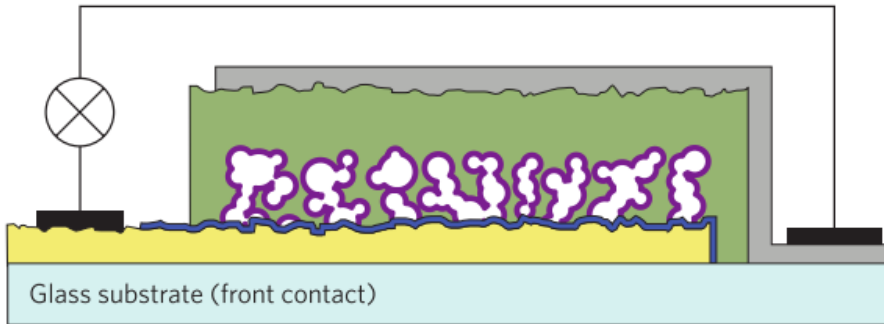
1. Нанесение блокирующего слоя TiO_2 (**450 °C**)
2. Нанесение слоя перовскита (**100 °C**)
3. Нанесение дырочно-проводящего слоя
4. Напыление металлического электрода
5. Герметизация ячейки



- ✓ дешёвые реагенты
- ✓ не требуется высокая температура
- ✓ возможность гибких носителей
- ✓ выигрыш в стоимости энергии в 2 раза
- ✗ сложность масштабирования

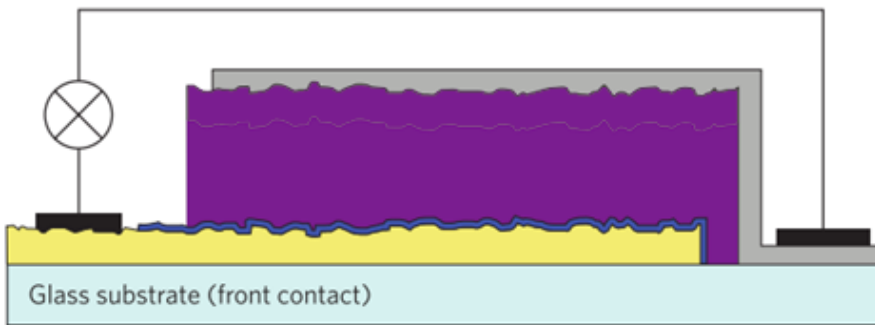


Существуют два основных типа архитектуры ячеек: планарная и мезопористая



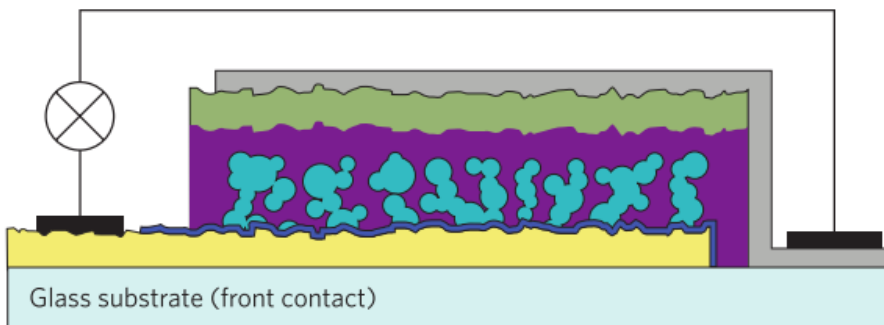
2012, Lee:

Замена TiO_2 на Al_2O_3
Перовскит проводит электроны



2012, Etgar:

Ячейка Без HTM
Перовскит проводит дырки

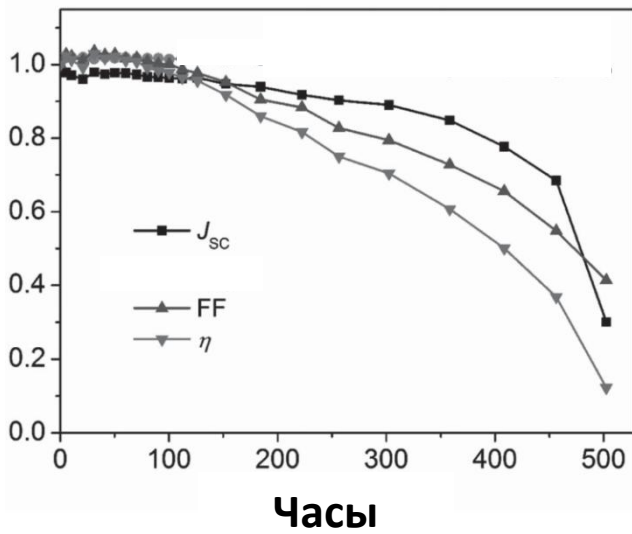


2013, Нео:

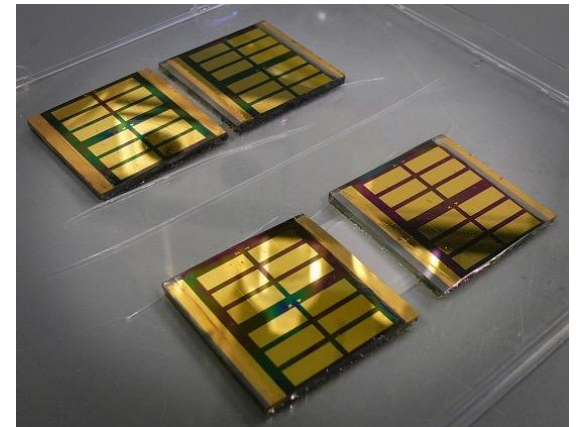
Нанокompозит
PCE = 12,8%
Уменьшение толщины слоя до 200-300 нм



1. Стабильность
2. Токсичность
3. Масштабируемость

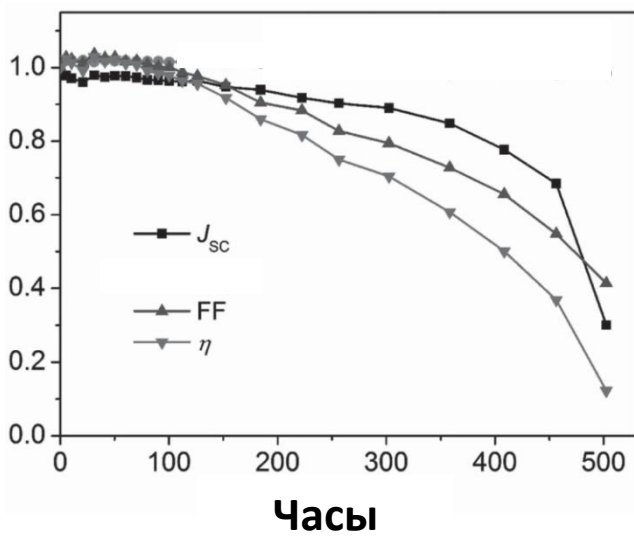


Pb

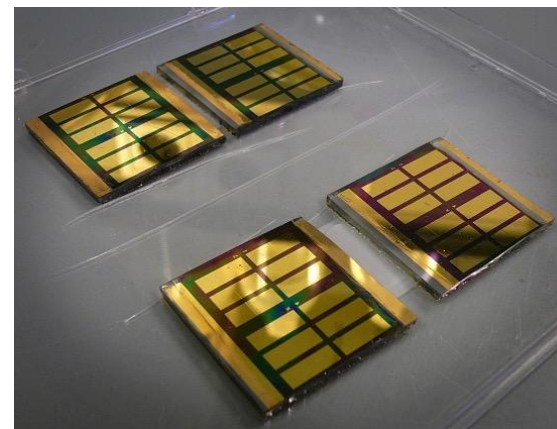


2x2 см

1. **Стабильность**
2. Токсичность
3. Масштабируемость



Pb



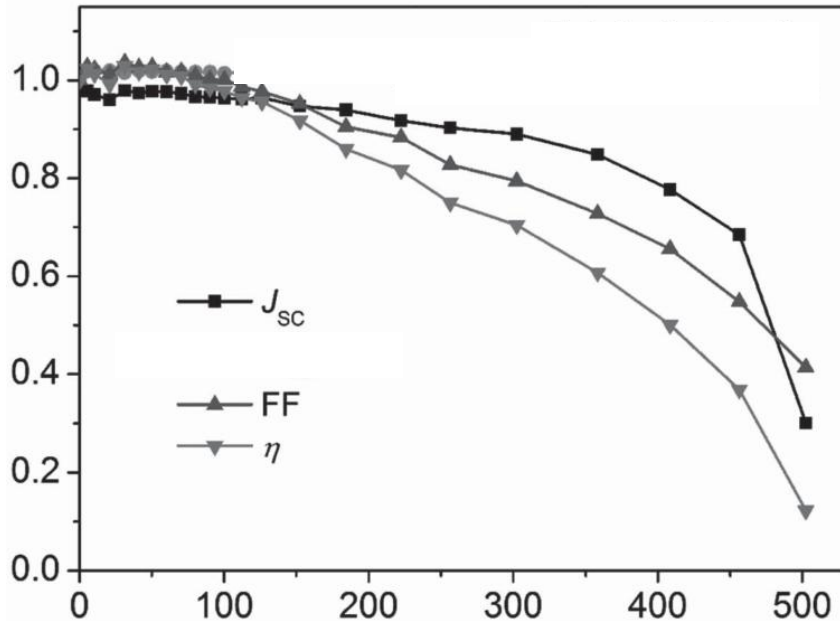
2x2 см



Первые перовскитные солнечные ячейки отличались низкой стабильностью

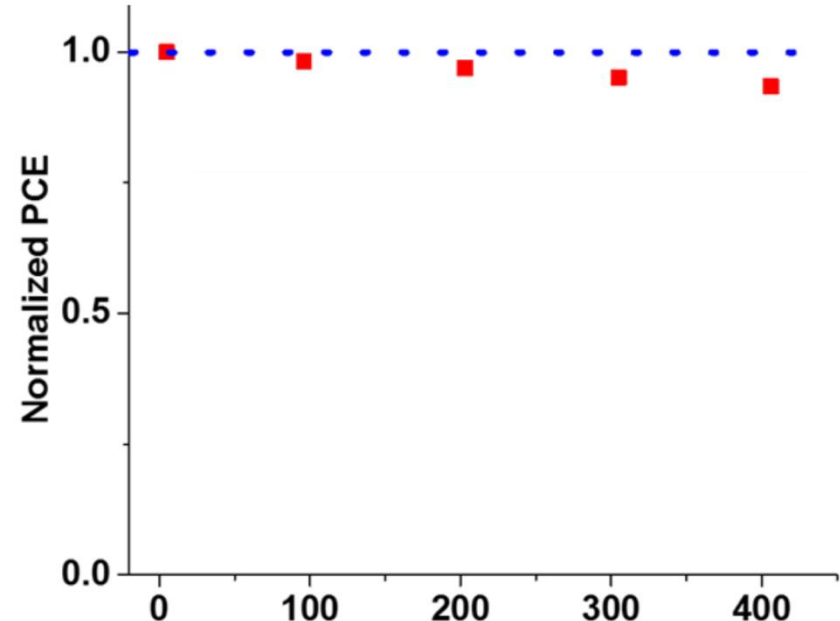


2015 г:



Часы

2017 г:



Дни

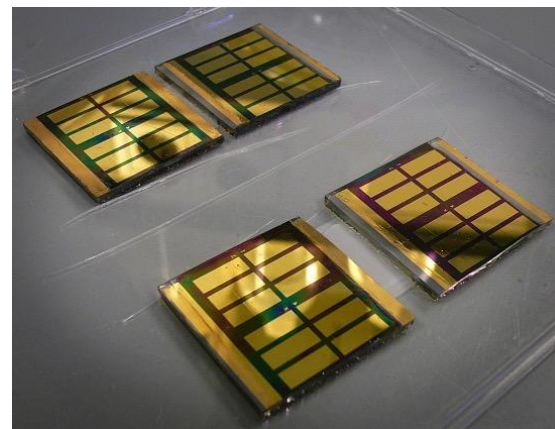
Потеря эффективности с **22,6%** до **21,1%**
в течение 13 месяцев при комнатной температуре



1. Стабильность
2. **Токсичность**
3. Масштабируемость



Pb



2x2 см



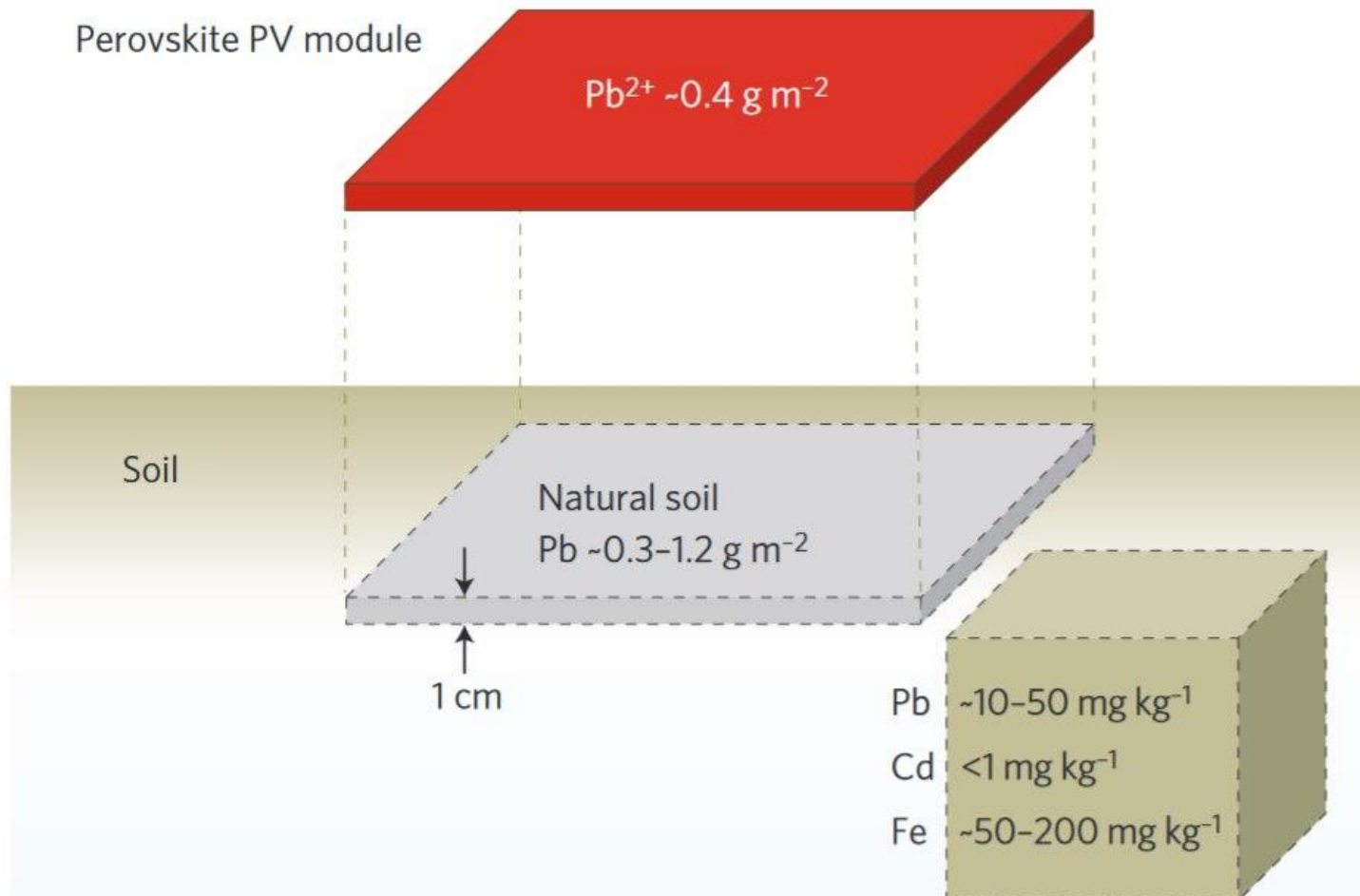
При правильном использовании
свинец не представляет опасности



В **одном** автомобильном аккумуляторе содержится столько же свинца,
сколько в перовскитных солнечных батареях площадью **~2000 м²**



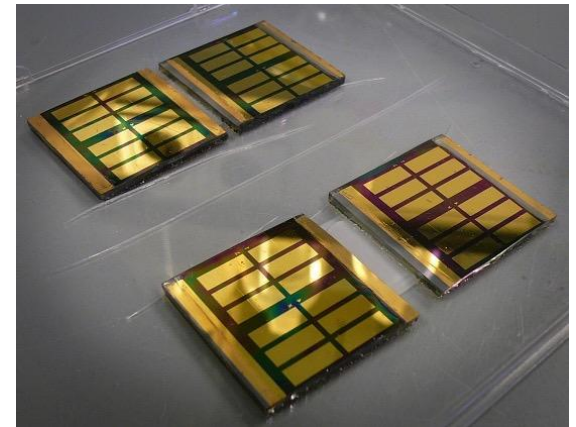
Слой почвы толщиной 1 см содержит столько же свинца, сколько солнечный модуль равный ему по площади



Park N.-G. et al. Towards stable and commercially available perovskite solar cells // Nat. Energy. 2016. Vol. 1, № 11. P. 16152.



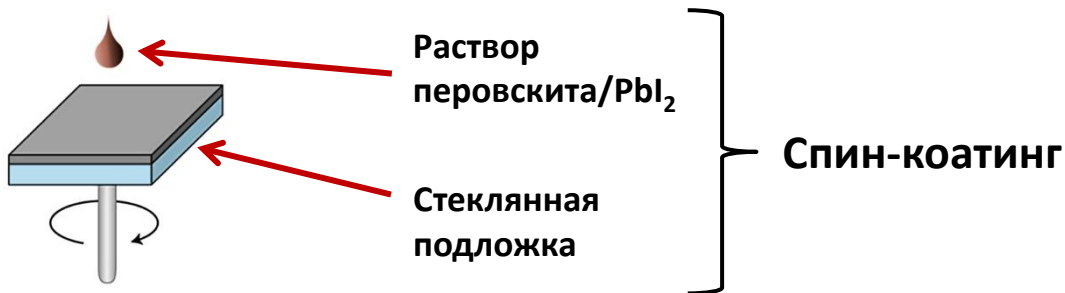
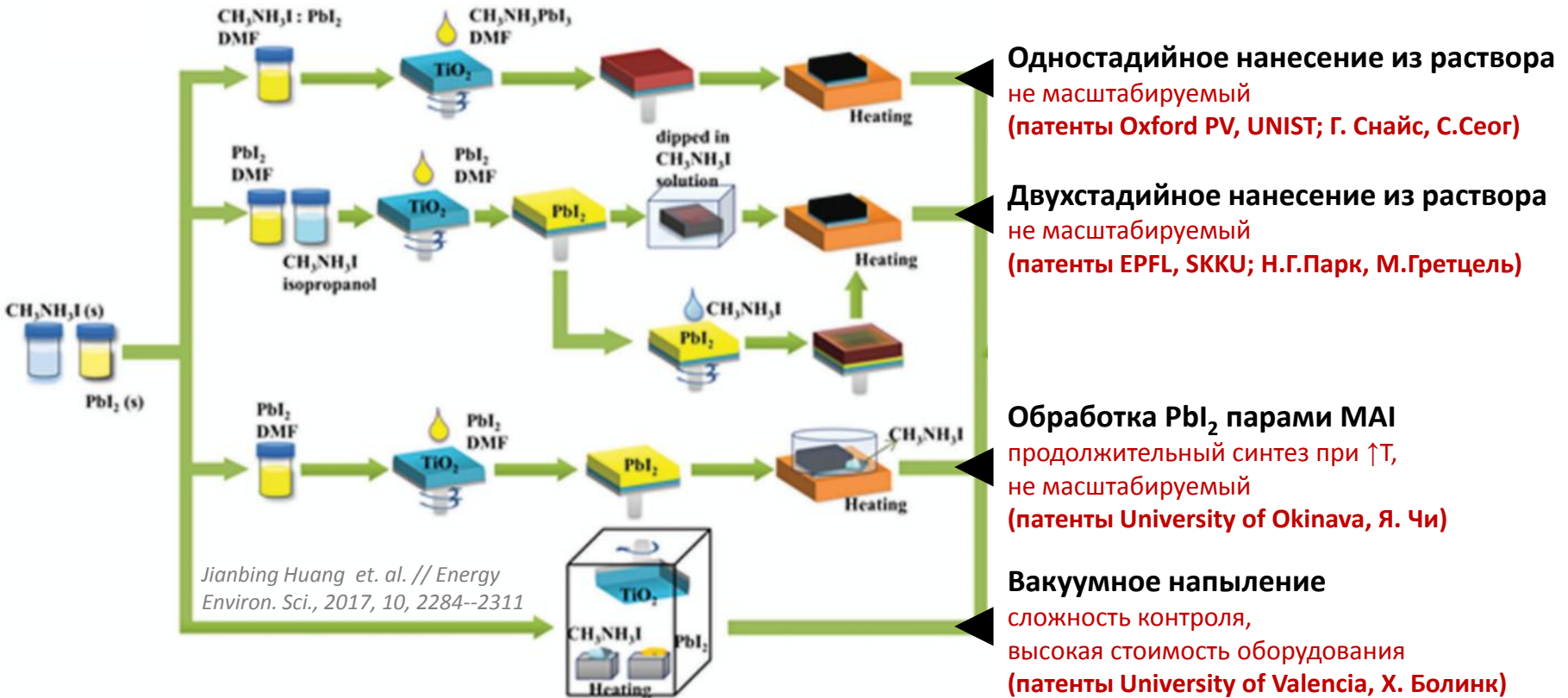
1. Стабильность
2. Токсичность
3. Масштабируемость



2x2 см



Существующие растворные способы получения гибридных перовскитов не позволяют получать плёнки большой площади

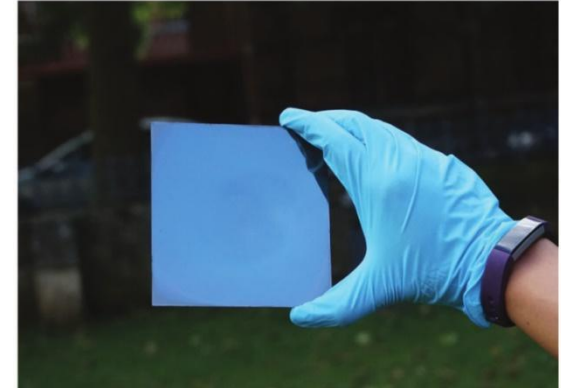
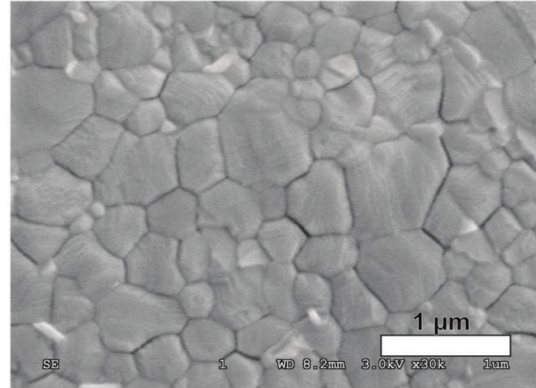
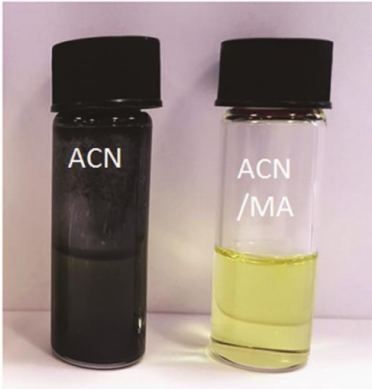




1) Из смеси растворителей ацетонитрил/метиламин

Растворимость PbI_2 : в чистом ACN – нерастворим; в ACN/ CH_3NH_2 >0.5 м/л

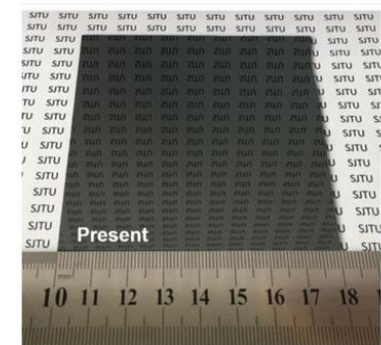
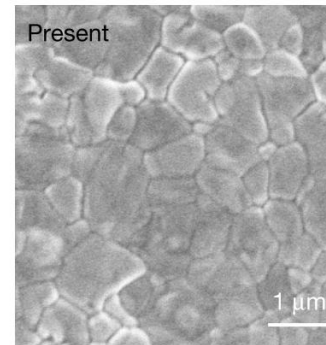
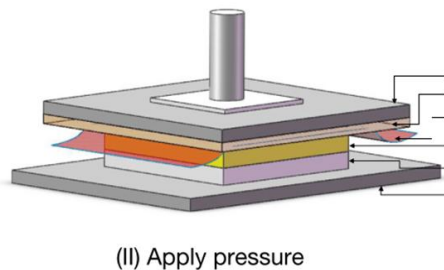
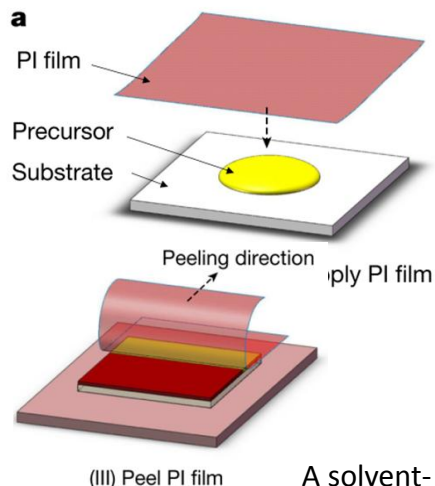
18% 0,1 см²
15% 0,7 см²



A low viscosity, low boiling point, clean solvent system for the rapid crystallisation of highly specular perovskite films *Energy & Environmental Science*, 2017.

2) Из раствора-расплава $MAPbI_3$ в метиламине

Растворимость $\sim 500\%$ (по весу), состав $CH_3NH_3PbI_3 \cdot 4CH_3NH_2$ – жидкость при комнатной температуре



36 cm² – 12,1%

A solvent- and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules; *Nature*, September 2017

Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики создана в 2016 году при поддержке Ректора МГУ



Сотрудничество:



Dr. Said Kazaoui
AIST, Japan



Dr. Ivan Turkevych
CEREBA, Japan



**Prof., Dr.
Michael Graetzel**
EPFL, LSPI



С 2015 года Лаборатория сотрудничает с ведущим мировым учёным в области перовскитной фотовольтаики, проф. М.Гретцелем



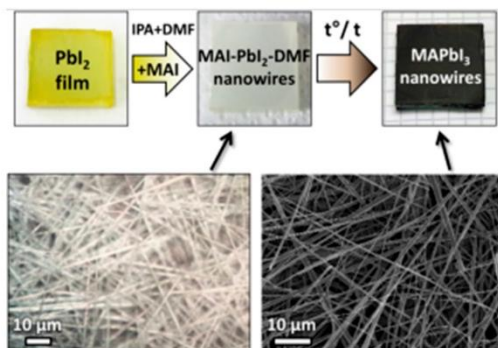
Визит в EPFL, Швейцария, март 2015



Визит проф. М. Гретцеля в МГУ, апрель 2016

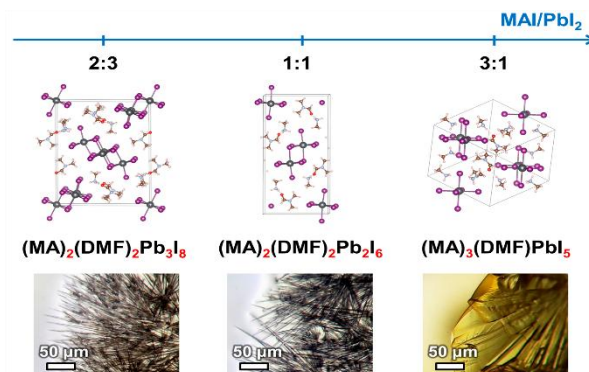


Визит проф. М. Гретцеля в Лабораторию НМСЭ, май 2017



New insight into the formation of hybrid perovskite nanowires via structure directing adducts

Andrey A. Petrov, Norman Pellet, Ji-Youn Seo, Nikolai A. Belich, Dmitriy Yu. Kovalev, Andrei V. Shevelkov, Eugene A. Goodilin, Shaik M. Zakeeruddin, Alexey B. Tarasov*, Michael Graetzel*
Chemistry of Materials, 2017

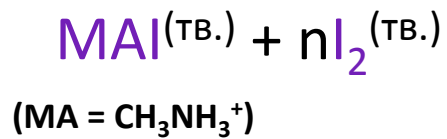
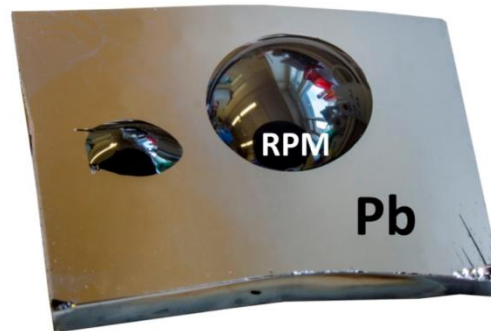
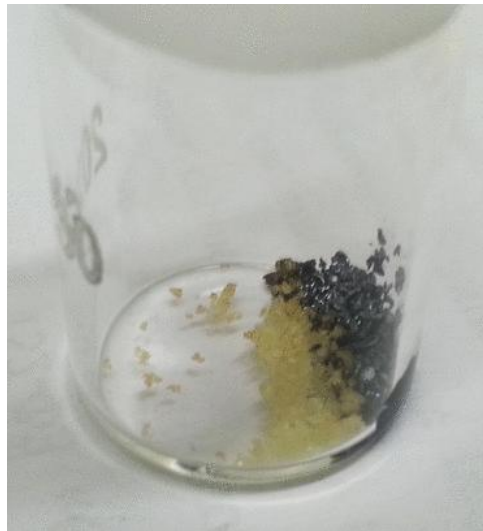


Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Morphology and Precursor's Stoichiometry

Andrey A. Petrov, Iuliia P. Sokolova, Nikolai A. Belich, Georgy S. Peters, Pavel V. Dorovatovskii, Yan V. Zubavichus, Victor N. Khrustalev, Andrey V. Petrov, Michael Grätzel, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov
Journal of Physical Chemistry C, 2017

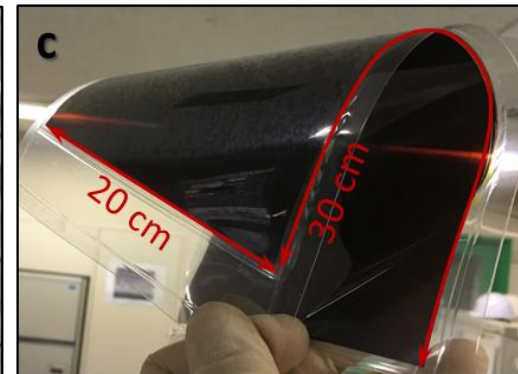
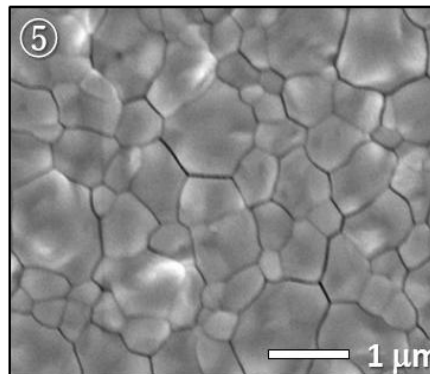
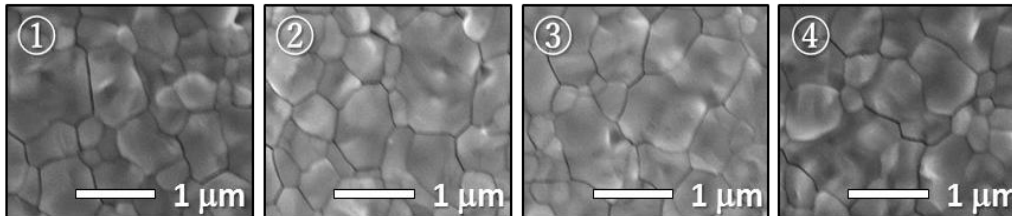
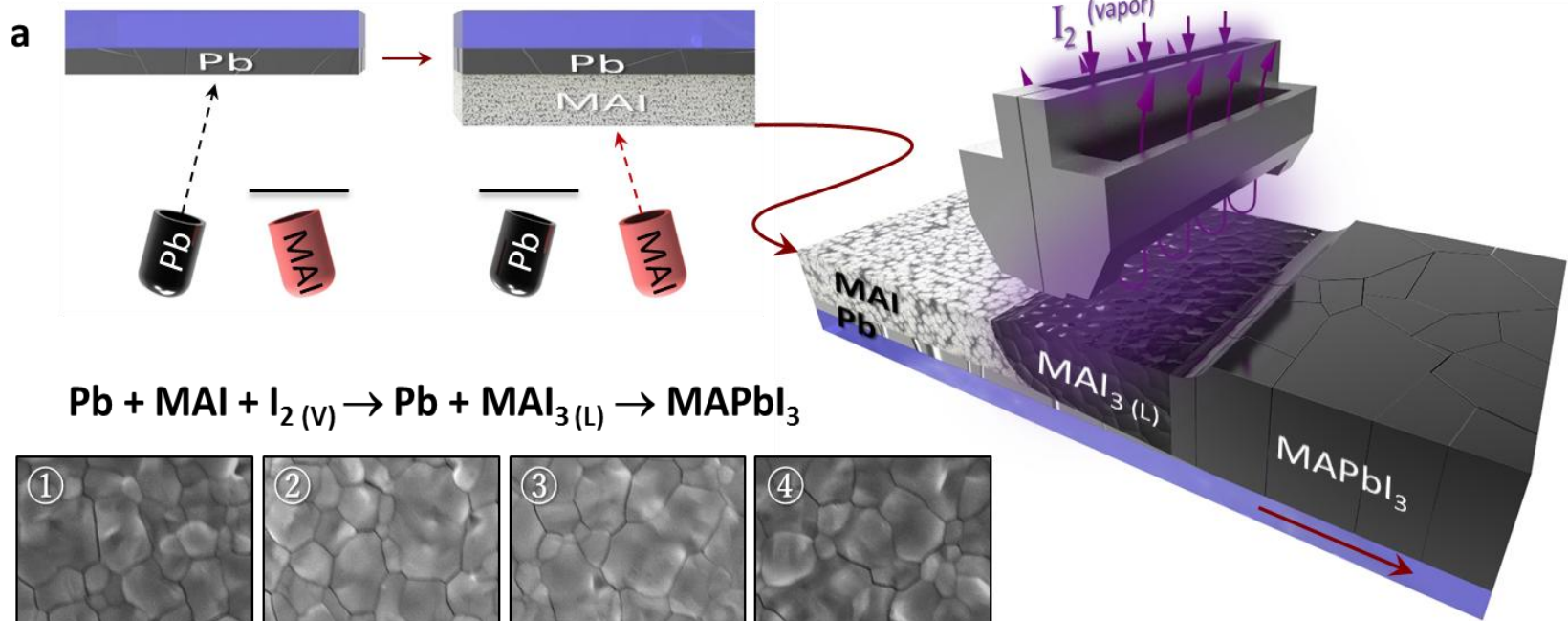


В нашей лаборатории был открыт новый реагент – реакционные расплавы полииодидов



1) Нанесение Pb/MAI

2) In-situ конверсия слоёв Pb/MAI в паре I_2





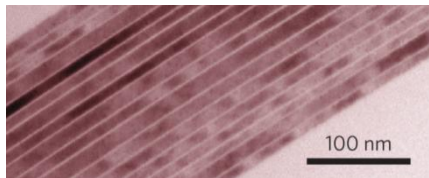
Graz Tower (Австрия)



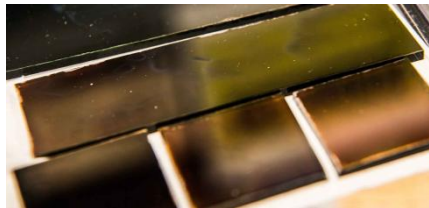
Гибридные перовскиты – новые перспективные материалы для оптоэлектроники и фотовольтаики



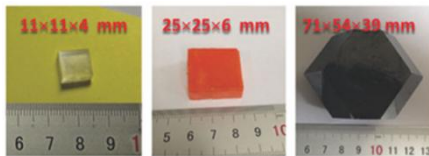
0D: квантовые точки



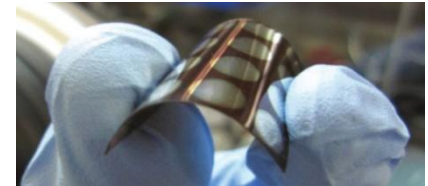
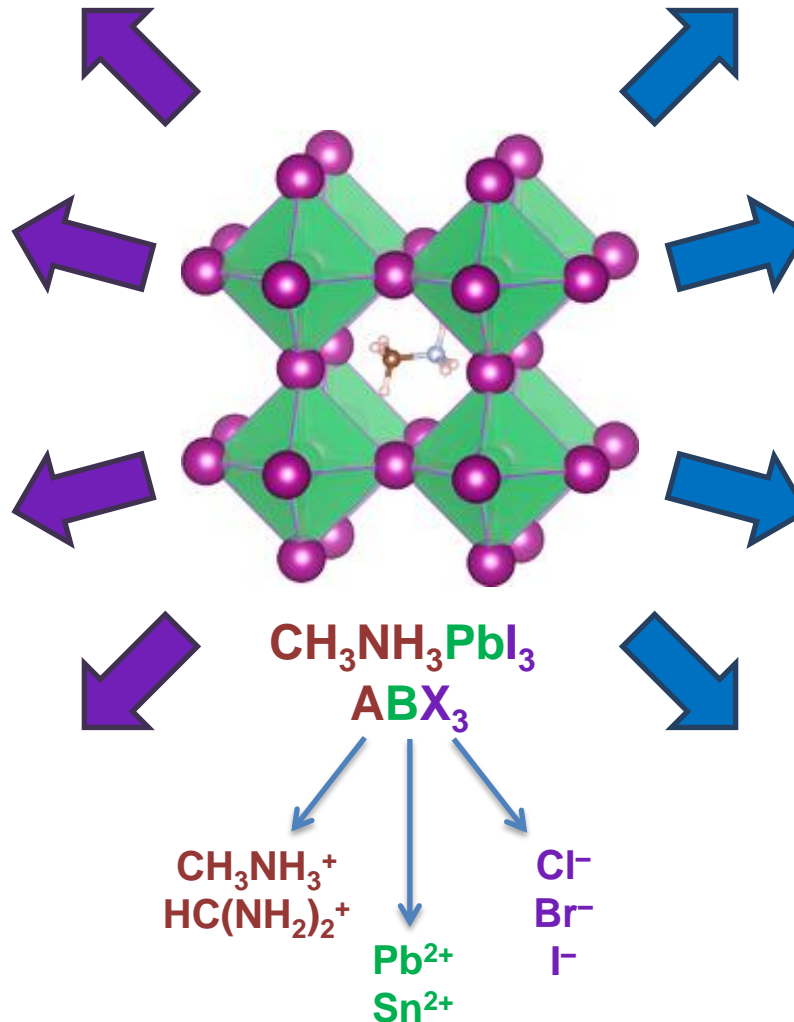
1D: нанонити



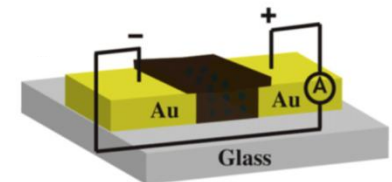
2D: плёнки



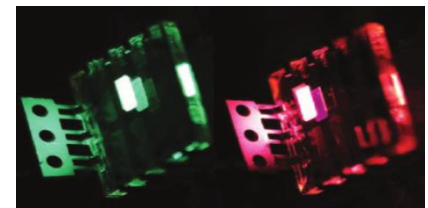
3D: монокристаллы



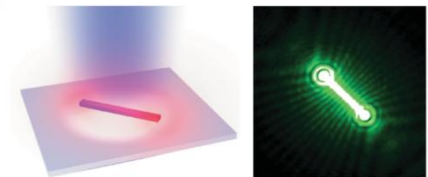
Солнечные ячейки



Фотодетекторы



Светодиоды



Лазеры



*МГУ имени
М.В.Ломоносова*



NMSE

*Лаборатория новых материалов
для солнечной энергетики ФНМ МГУ*

Спасибо за внимание!

к.х.н. Тарасов Алексей Борисович

alexey.bor.tarasov@gmail.com