



## Конкурс для школьников «Гениальные мысли» Автореферат проекта призера III степени

**Название работы – Перовскиты на основе галогенидов олова.**

**Автор – Ефремова Юлия Игоревна, 10 класс, МБОУ "Лицей № 2" г. Чебоксары.**

**Руководитель – Степанов Леонид Анатольевич, педагог дополнительного образования, Детский технопарк «Кванториум», г. Чебоксары.**

### **Основная идея работы, цели, задачи**

Современные кремниевые солнечные батареи теряют примерно 0,5 процента мощности за год работы, а для йодида свинца-метиламмония не так давно прорывным считалась потеря всего 10 процентов мощности за два месяца работы. Ясно, что для реальной энергетики такой ресурс недостаточен. К тому же утилизация содержащих свинец фотоэлементов – заметная экологическая проблема. Металла там достаточно, чтобы его утечка в грунтовые воды грозила отравлениями, но не так много, как в автомобильном аккумуляторе. Поэтому не факт, что утилизация таких батарей станет экономически выгодной.

Многочисленные попытки решить проблему за счет лучшей изоляции перовскита то углеродными нанотрубками, то полимерами, то металл-оксидным слоем повышали ресурс, но недостаточно высоко. А вот стоимость и сложность производства от таких модификаций неизменно росли.

В тех случаях, когда новые подходы позволяли резко поднять ресурс перовскитных солнечных батарей, возникала иная сложность: КПД подобных структур оказывался недостаточным.

Логичной выглядит попытка найти такие перовскиты, которые не использовали бы свинец: это закрыло бы проблемы и с токсичностью, и с низкой стабильностью работы подобных фотоэлементов.

### *Цель работы:*

Замена токсичного свинца в составе перовскитных элементов солнечных панелей.

### *Задачи:*

- Изучение устройства и принципа работы солнечных элементов;
- Создать перовскит в основе которого получим менее токсичный элемент
  - 1) Получение метиламмония йодида ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ );
  - 2) Получение метиламмония йодида олова одностадийным методом;
  - 3) Создать прототип солнечной панели, проверить работоспособность.

### **Актуальность и новизна работы**

Первый мощный всплеск интереса к перовскитам пришелся на 2012 год. Тогда несколько работ показали, что они могут преобразовывать солнечный свет в электроэнергию с КПД, близким к кремниевым солнечным батареям того времени.

В 2013 году журнал *Science* даже включил перовскиты в список десяти прорывов года: «Перовскиты дешевы, просты в производстве и уже сейчас преобразовывают 15 процентов энергии солнечного света в электричество». Автор статьи писал, что хотя это и ниже, чем у

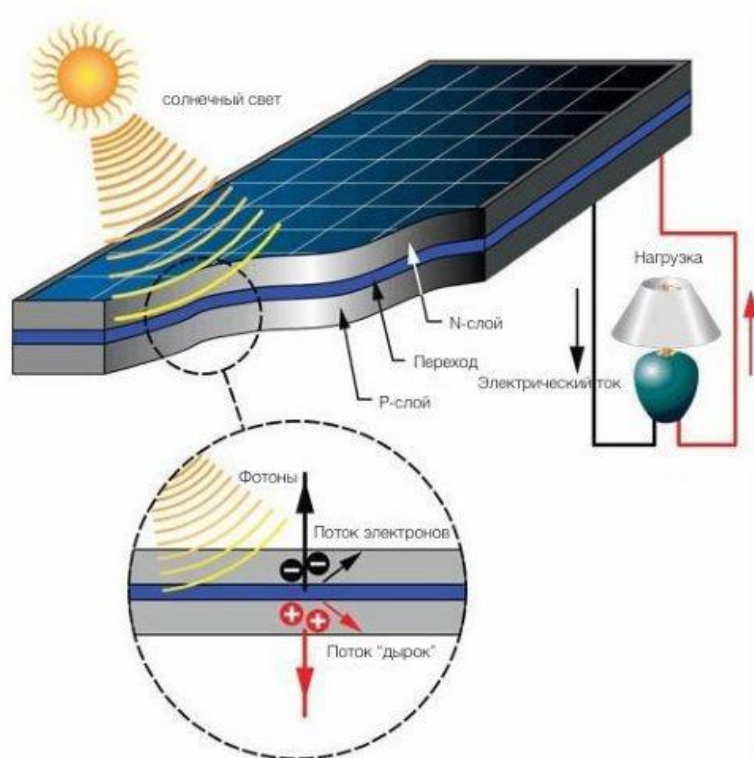
серийных кремниевых, материал-новичок быстро совершенствуется.

С тех пор минуло семь лет, но ситуация слабо изменилась. Новый класс материалов совершенствуется, но традиционная кремниевая фотовольтаика все еще лучше – потому что тоже продолжает развиваться. Тем не менее, большинство исследователей, которые занимаются перовскитами, уверены, что их потенциал намного выше, чем у классических кремниевых солнечных батарей.

## Основные результаты

### Устройство и принцип работы солнечных элементов

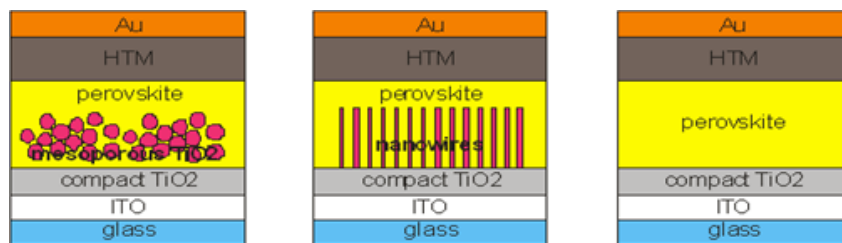
Принцип работы солнечной панели: при попадании солнечных лучей на фотоэлемент в нем генерируются неравновесные электронно-дырочные пары. Избыточные электроны и «дырки» частично переносятся через p-n-переход из одного слоя полупроводника в другой. В итоге во внешней цепи появляется напряжение. При этом на контакте p-слоя формируется положительный полюс источника тока, а n-слоя-отрицательный. Подключенные к внешней нагрузке в виде аккумулятора фотоэлементы образуют с ним замкнутый круг. В результате солнечная панель работает, как своеобразное колесо, по которым вместо белок «бегают» электроны. А аккумуляторная батарея при этом постепенно набирает заряд.



Типы солнечных панелей:



Перовскит-минерал из группы *перовскита* класса оксидов. Сегодня перовскит – это в первую очередь материал для изготовления недорогих и эффективных солнечных элементов. Гибридные галогенидные перовскиты-набирающий популярность класс полупроводниковых материалов, обладающих выдающимися оптическими и электронными свойствами.



Чем хороши перовскитные солнечные панели:

Считается, что вещества с перовскитной структурой – одни из наиболее перспективных сверхпроводников будущего. Наиболее значимой зоной использования перовскитоподобных материалов является солнечная энергетика.. Причины просты: КПД таких материалов к 2020 году взлетел до 25,2 процентов – и это для однослойных фотоэлементов. Лучшие серийные кремниевые солнечные батареи имеют КПД в те же 25 процентов. Тут перовскиты догнали своего основного конкурента-кремний. Есть у перовскитов здесь и преимущество, недоступное обычным кремниевым панелям: слегка изменяя состав слоев такого материала, можно сдвинуть ширину его запрещенной зоны – такого значения энергии электрона, которой он в данном материале иметь не может. За счет этого такие слегка отличающиеся друг от друга перовскиты будут чувствительны к несколько разным длинам световых волн. Считается, что перовскитная пленка толщиной всего в 500 нанометров может содержать достаточно слоев, чтобы эффективно генерировать электричество сразу от всех участков видимого диапазона. Поэтому на их основе легко создать двух- и более многослойные материалы с КПД выше, чем у кремния.

Чисто кремниевые фотоэлементы такого результата не покажут, многослойность там возможна (скажем, поверх монокристаллического кремния можно наложить слой аморфного), но она куда меньше поднимает их КПД. Нарастивать толщину активного слоя солнечной батареи из чистого кремния до 500 нанометров не имеет смысла: идентичная запрещенная зона будет означать, что световые волны нужной длины поглотятся внешними слоями и не достигнут более нижних.

Другая положительная особенность перовскитных фотоэлементов: их можно получить простым осаждением из раствора, примерно как печатаемые буквы в струйном принтере. Это большой плюс на фоне кремниевых батарей, требующих сверхчистого кремния, вакуумных камер и очень непростого процесса его осаждения на подложку.

В основном в солнечной энергетике используются перовскиты на основе галогенидов свинца. В таком случае создается проблема для экологии, так как свинец-очень токсичный металл.

Подбор менее токсичного элемента:

Логичной выглядит попытка найти такие перовскиты, которые не использовали бы свинец: это закрыло бы проблемы и с токсичностью, и с низкой стабильностью работы подобных фотоэлементов.

Перовскитные полупроводниковые материалы на основе галогенидов олова – хорошая альтернатива токсичным свинцовым перовскитам для использования в солнечных элементах, светоизлучающих диодах и фотосенсорах. Оловянные перовскиты начали активно изучать совсем недавно, поэтому характеристики устройств на их основе пока заметно ниже, чем у традиционных аналогов: например, рекордная эффективность солнечного элемента на основе оловянного перовскита составляет 12,4процента (для традиционных свинцовых перовскитов – 25,2процента). Причин тому несколько: например, для оловянных перовскитов пока не найдены идеально подходящие транспортные материалы – так называют два слоя полупроводника, которые располагаются в перовскитном солнечном элементе между активным слоем электродами (один из этих слоев пропускает только электроны, а другой – только дырки). Кроме того, оловянные перовскиты кристаллизуются быстрее, чем свинцовые, поэтому получить пленки высокого качества из них труднее.

### **Методика синтеза наноплёнок на основе оксида цинка электро-химическим способом**

*Задача:* синтез наноплёнок на основе оксида цинка.

*Оборудование:* гальваностат, штатив, стеклянный стакан, углеволокно, 2 плитки, плёнки ito.

*Ход работы:*

1. Приготовить раствор электролита - ацетат цинка 25 мМ.
2. Собрать установку (рис.2).
3. Предварительно разогреть плитки.
4. Промыть оборудование.
5. Приступить к осаждению: при различных напряжениях: 1900 мВ, 2000 мВ и 2100 мВ. температура - 50 С, 10 минут (рис.1)
6. Промыть плёнки в дистиллированной воде.
7. Запекать полученные образцы на плитке при 150 С ( по методике 450, но при данной температуре плёнки плавятся).

Начали мы с синтеза наноплёнок на основе оксида цинка. Основной целью работы было получение высокоэффективных плёнок, которые будут выступать в роли n-полупроводника в нашем солнечном элементе. Мы экспериментировали с различными параметрами осаждения. Такие как, напряжение, время осаждения и температура осаждения, а также температура обжига. Ещё мы экспериментировали с различными растворами, такие как ацетат цинка ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) и сульфат цинка ( $Zn(CH_3COO)_2 + Na_2SO_4$ ). После проведения ряда экспериментов, мы пришли к таким выводам, что время синтеза 10 минут - слишком много для синтеза, так как плёнки получаются недостаточно равномерными.

### **Синтез наночастиц ZnO химическим методом**

*Задача:* получить наноплёнки на основе оксида цинка.

*Оборудование:* стеклянные стаканы, магнитная мешалка, дозиметр.

1. С помощью дозиметров в два химических стакана налить изопропиловый спирт  $C_3H_8O$  по 100 мл.
2. На весах взвесить нужное количество NaOH (0.2 г) и ацетата цинка (0.067 г) и насыпать в химические стаканы.
3. Оба раствора перемешать посредством магнитной мешалки в течение 15 мин.

4. С помощью дозиметра из раствора с NaOH 10 мл перелить во второй стакан и вновь поставить на магнитную мешалку на 15 мин.
5. Для стабилизации частиц добавить N-метилпирролидон в количестве 50 мг (в методике прописан поливинилпирролидон PVP, но нам не удалось его найти) Изопропиловый спирт в данном растворе являлся диспергатором.
6. Подложки промыть в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде, а затем высушивали.
7. Нанесение происходило при 3000 об/мин в течение 30 секунд
8. После каждого нанесения подложка высушивалась в сушильном шкафу на протяжении 1 минуты при температуре 70 °С. Процесс нанесения производился 3 раза.

**Задача: получение метиламмония йодида ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ )**

*Реактивы:* метиламин 10 мл, перекись водорода 182,796 г, йод кристаллический 40,9677 г

*Ход работы:*

1. Охлаждаем раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  примерно до нуля град.
2. Добавляем крист.  $\text{I}_2$  в охлажд.  $\text{H}_2\text{O}_2$
3. Добавляем метиламин
4. Далее полученный порошок соли перекристаллизовывали из этанола при 100 градусах под вакуумом

*Результат:*  $m(\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I})=51.29\text{г}$

**Задача: очищение метиламмония йодида от примесей йода**

*Реактивы:* то что осталось после синтеза метиламмония йодида выше прописанными методами, гексан, этанол.

1. Устанавливаем фильтр из фильтровальной бумаги
2. Пропускаем полученный раствор через него полностью.
3. Далее заливаем небольшим количеством гексана, после этанола (из-за разности плотностей гексан оказывается сверху. йод растворяется в этаноле быстрее метиламмония йодида, и быстрее уходит из осадка. при перемешивании осадок попадая в гексан вновь падает в осадок)

**Задача: Получение метиламмония йодида олова одностадийным методом**

*Реактивы:* метиламмония йодид, йодид свинца, ДМФ.

1.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (0,395 г) смешивали с  $\text{SnI}_2$  (0,9 г, ) в 2 мл ДМФ (рис.3) при 60 ° С в течение 12 часов при перемешивании. (заменяла диметилацетамид на ДМФ, что в принципе возможно, и ничего поменять существенно не должно, уточню только объемы).
2. Двадцать микролитров раствора перовскита (как говорят в этом источнике, если переводить дословно, "предшественника" перовскита) наносили методом центрифугирования на слой мезопористого  $\text{TiO}_2$  (ну у нас оксид цинка, мы об этом помним) при 3000 об / мин в течение 20 с. Пленку последовательно высушивали при 40 ° С в течение 3 минут и при 100 ° С в течение 5 минут.

Также были получены перовскиты на основе метиламония йодида меди. Перовскиты на основе этого металла отличались более крупными кристаллами.



Рис.1



Рис.2



Рис.3

### Выводы, заключение, перспективы

Мы получили перовскит, приготовили для него прекурсоры, полианилин, оксид цинка. Испробовали 2 способа нанесения оксида цинка на подложку ITO, но не все варианты показали хороший результат. Перовскит на основе галогенидов олова показал не лучшие результаты, так как мы не смогли добиться достаточно тонкой пленки оксида цинка, не смогли проверить качество полученной перовскитной пленки. Солнечный элемент работает неэффективно; колебание при воздействии света показывает значения в милливольтгах; электрод, на который нанесен полианилин с перовскитом, плохо контактирует с электродом, на который нанесен оксид цинка, это видно визуально. В дальнейшем планирую повысить эффективность перовскита на основе галогенидов олова, также в планах попробовать сделать перовскиты на основе других металлов: меди, никеля. Я бы хотела получить самостоятельно подложки FTO.

### Список цитированных источников

1. <https://nplus1.ru/material/2020/04/17/perovskite-solar-cells-future>
2. <https://nplus1.ru/news/2020/06/19/sn-nanoparticles>
3. <https://findpatent.ru/patent/244/2440292.html>
4. <https://www.jove.com/t/55084?language=Russian>
5. <https://cyberleninka.ru/article/n/chislennoe-modelirovanie-solnechnyh-elementov-na-osnove-geteroperehoda-oksid-metalla-metalloorganicheskiy-perovskit/viewer>
6. Nakamura T. et al. Sn (IV)-free tin perovskite films realized by in situ Sn (0) nanoparticle treatment of the precursor solution //Nature communications. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-8.
7. Jiang X. et al. Ultra-high open-circuit voltage of tin perovskite solar cells via an electron transporting layer design //Nature communications. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-7.
8. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
9. [https://en.wikipedia.org/wiki/Carrier\\_generation\\_and\\_recombination](https://en.wikipedia.org/wiki/Carrier_generation_and_recombination)
10. Liu J. et al. Lead-Free Solar Cells based on Tin Halide Perovskite Films with High Coverage and Improved Aggregation //Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Т. 57. – №. 40. – С. 13221-13225.
11. <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%BE%D1%80%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5>

12. Shi E. et al. Two-dimensional halide perovskite lateral epitaxial heterostructures //Nature. – 2020. – Т. 580. – №. 7805. – С. 614-620.
13. Tsai H. et al. Light-induced lattice expansion leads to high-efficiency perovskite solar cells //Science. – 2018. – Т. 360. – №. 6384. – С. 67-70.
14. <https://nplus1.ru/material/2016/11/17/viknanointerview>
15. Yin W. J., Shi T., Yan Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance //Advanced Materials. – 2014. – Т. 26. – №. 27. – С. 4653-4658.
16. Grancini G. et al. One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering //Nature communications. – 2017. – Т. 8. – №. 1. – С. 1-8.
17. Zhang H. et al. Pinhole-free and surface-nanostructured NiO x film by room-temperature solution process for high-performance flexible perovskite solar cells with good stability and reproducibility //ACS nano. – 2016. – Т. 10. – №. 1. – С. 1503-1511.