

## 从3.8%到24.2%

## 钙钛矿电池的十年之变

■本报见习记者 程唯珈

转眼间2019年已经过半,对中国科学院化学研究所研究员宋延林来说,好消息还在不断涌现。从喷墨打印制备器件,到图案化光子晶体电池设计,再到柔性可穿戴钙钛矿电池应用,他所从事的钙钛矿电池研究取得了一系列突破性进展。

近日,他带领的科研团队通过引入氟离子添加剂,印刷制备了一种新型导电高分子透明电极,并基于此成功制备了柔性钙钛矿太阳能电池(0.1cm<sup>2</sup>)和模组(25cm<sup>2</sup>),其光电转换效率突破19%和10%。相关成果发表于《焦耳》。

“近年来,钙钛矿电池发展迅速,科学家的一系列发现解决了深层次科学技术问题,提升了转化效率,让我们不断向发展高效稳定的太阳能电池迈进。”回首钙钛矿电池的十年发展,宋延林为科学家取得的成就感到骄傲。

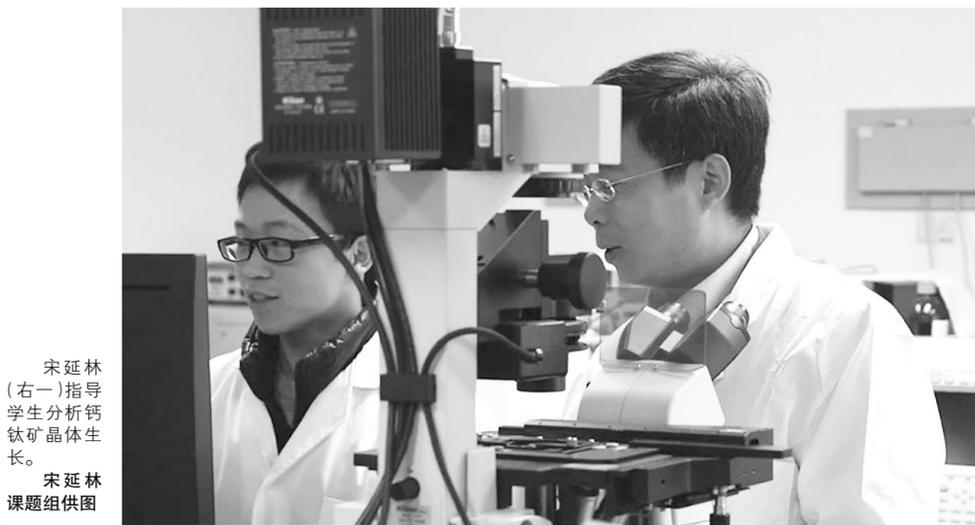
## 从液态到固态

中国科学院化学研究所博士胡笑添告诉《中国科学报》,进入中科院以来,研究钙钛矿电池的机理和制备工艺一直是他的中心课题。

据他介绍,钙钛矿电池中既没有钙元素,也没有钕元素,而是得名于其中的吸光层材料——一种钙钛矿型晶体结构。钙钛矿电池是以ABX<sub>3</sub>钙钛矿晶体结构的半导体材料制备的太阳能电池,其中A通常为有机阳离子,B为Pb离子,X为卤素元素。由于制备工艺简单和成本低廉,对于科学家而言,钙钛矿电池是目前最有前景的光电技术之一,更是所属太阳能电池中的佼佼者。

2009年,日本科学家Tsutomu Miyasaka率先将钙钛矿材料用于染料敏化太阳能电池作为吸光材料,采用CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SPbI<sub>3</sub>敏化TiO<sub>2</sub>阳光极和液态I<sup>-</sup>/I<sup>-</sup>电解质获得了3.8%的光电转化效率。但是,这种材料不稳定,几分钟后即宣告失败。

2011年,韩国成均馆大学Nam-Gyu Park课题组通过技术改进,将转化效率提高到了6.5%。然而,由于仍然采用液态电解质,导致材料不稳



宋延林(右一)指导学生分析钙钛矿晶体生长。宋延林课题组供图

定,几分钟后效率便削减了80%。“液态电解质的钙钛矿敏化太阳能电池存在一个致命的缺陷,即液态电解质会溶解或者分解钙钛矿材料,可使电池在几分钟内失效。”胡笑添说。能否找到一种新的电解质材料?为此,科学家不断扩大视野,创新性地用固态电解质作为空穴传输层。2012年牛津大学Henry Snaith和Mike Lee课题组引入了空穴传输材料Spiro-OMeTA,实现了钙钛矿电池的固态化,转化效率接近10%。同时,该器件显示出极好的稳定性:未封装器件存放500小时后光伏性能未明显衰减。至此,钙钛矿电池成为新的研究热点。

## 不断刷新世界纪录

在层出不穷的钙钛矿电池相关研究中,科学家发现,钙钛矿不仅吸光性好,还是不错的电荷传输材料。为此,他们不断对钙钛矿材料和结构进行改

善,以提高钙钛矿电池的光电转换率。2012年,牛津大学Henry Snaith将电池中的TiO<sub>2</sub>用铝材(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)进行了代替,这样钙钛矿在电池片中就不仅是光的吸收层,也同样可作为传输电荷的半导体材料。由此,钙钛矿电池的转换效率一下攀升到15%。

鉴于钙钛矿在太阳能电池中的应用和电池效率快速提升,2013年12月20日,钙钛矿入选美国《科学》2013年十大科学突破。“钙钛矿材料便宜、易于制备,已经取得15%的光电转换效率。虽然比目前商业化的硅基太阳能电池效率低,但是钙钛矿型材料太阳能电池效率提升迅速,它和其他类型太阳能电池集成以后可以捕捉和转换更宽光谱范围的太阳光。”《科学》杂志如此解释入选理由。

2015年,中国、日本、瑞士合作制得大面积(工作面积超过1cm<sup>2</sup>)钙钛矿型太阳能电池,使其首次可以与其他类型太阳能电池在同一标准下比较性

能,15%的能量转化效率得到国际权威机构认证。2016年,瑞士洛桑联邦理工学院Michael Grätzel教授课题组进一步将认证效率提高至19.6%。

几年来,这一数据不断攀升。2018年,中国科学院半导体研究所研究员游经碧课题组提出有机盐钝化钙钛矿表面缺陷的方法,先后研制出转换效率为23.3%、23.7%的钙钛矿太阳能电池,连续两次作为世界纪录被美国国家可再生能源实验室(NREL)发表的Best Research Cell Efficiencies收录。

近期,钙钛矿电池的光电转化效率又得到提升。中国科学院大连化学物理研究所研究员刘生忠告诉《中国科学报》,今年4月,韩国化学技术研究所(KRICT)科学家利用溶液旋涂法制备出一种新型钙钛矿材料,创造了24.2%钙钛矿电池效率的新纪录。

“钙钛矿电池效率提升如此迅速,这在光伏研究历史上是前所未有的。这反映出钙钛矿材料在光电领域的巨

大潜力。如果最终实现大规模产业化,必将是一个颠覆性材料。”刘生忠说。

## 机遇与挑战并存

短短10年内,钙钛矿电池的光电转换效率已从最初的3.8%提高到了24.2%。然而,钙钛矿电池的商业化之路仍面临着巨大挑战。

在刘生忠看来,器件的稳定性是首要考验。“钙钛矿薄膜易于受到水分、氧气、紫外光照等因素影响而引起薄膜降解,从而导致电池性能逐步衰退,而这需要改进电池封装、钙钛矿结构维度下降,增加疏水层等。”

同时,规模化制造工艺也需提上议程。刘生忠介绍,目前高效率的钙钛矿电池均是小面积尺寸(小于1cm<sup>2</sup>),不利于商业化生产,因此想要让钙钛矿电池走出实验室需发展大面积的规模化制造技术。

谈及未来发展,胡笑添认为,钙钛矿电池有望取代硅基电池进行大面积并网发电和分布式发电。钙钛矿还可以实现柔性可穿戴和半透明贴膜,应用在未来智能器件和智能建筑、汽车等领域。

这一想法已得到了验证。宋延林告诉《中国科学报》,课题组针对钙钛矿太阳能电池低温可溶液加工的特点,已发展了一系列柔性可穿戴钙钛矿太阳能电池。

“研究人员通过纳米组装印刷方式制备蜂巢状纳米支架作为力学缓冲层和光学谐振腔,从而显著提高了柔性钙钛矿太阳能电池的光电转换效率和力学稳定性。同时,引入两性弹性结晶基质到钙钛矿前驱体溶液中,以解决钙钛矿晶体薄膜的脆性问题,实现了可穿戴模组。”宋延林说。

在他看来,钙钛矿相比传统硅基电池的应用更为广泛。虽然短时间内取代硅基电池进行规模发电还不太容易,但柔性和半透明等新应用方式可以扬长避短发挥钙钛矿电池的优点,有望最早进入人们的日常生活中。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.011>

## ■资讯

## 中石化与中海油深化油气勘探合作

本报讯7月10日,中国石油化工股份有限公司与中国海洋石油集团有限公司的附属公司中海石油(中国)有限公司就渤海湾、北部湾、南海和苏北盆地签订了合作框架协议,共涉及双方探矿权19个、总面积约2.69万平方公里。在合作框架协议下,同时签署了渤海湾盆地、苏北和南海盆地、北部湾盆地联合研究协议。这标志着继东海油气联合勘探开发后,双方在油气勘探开发领域的合作进一步深入。

## 中石油与中石化联手三大盆地油气研究

本报讯7月8日,中国石化天然气股份有限公司(简称“中国石化”)与中国石油天然气股份有限公司(简称“中国石油”)就塔里木盆地、准噶尔盆地和四川盆地签订了联合研究框架协议,共涉及双方探矿权81个、总面积约30.58万平方公里。在框架协议下,双方下属有关企业签署了塔里木盆地、准噶尔盆地和四川盆地三个联合研究协议。这标志着双方在油气勘探技术领域的合作进入了一个新阶段。

## 国家电网加快推进泛在电力物联网建设

本报讯“当前最紧迫、最重要的任务就是加快推进泛在电力物联网建设,实施电网和用户的全面感知是泛在电力物联网的基础和关键。”国家电网公司副总经理、党组成员韩君7月10日在国家电网能源互联网技术研究院、中国电力科学研究院主办的泛在电力物联网智能感知技术论坛上表示。

国家电网公司设备部配电网处处长吕军表示,配电网物联网是泛在电力物联网在配电网领域的落地实践,智能感知是配电网物联网的基础支撑。配电网物联网的建设将改善目前感知终端存

据介绍,我国海上油气资源丰富,勘探程度较低,是油气勘探开发的重点领域。按照合作框架协议,双方将在三年内通过联合研究、联合勘探、设施共享的方式在不同海域进行合作。按照联合研究协议,双方将在渤海湾盆地的黄河口凹陷、青东凹陷、渤东凹陷,北部湾盆地的涠西南凹陷和徐闻地区,苏北盆地的盐城和海安凹陷,南海盆地东部地区进行资料共享,开展创新性联合研究。(计红梅)

据悉,塔里木盆地、准噶尔盆地和四川盆地油气资源丰富,是我国陆上油气增储上产的主战场。按照协议,中国石化和中国石油将本着“平等自愿、优势互补、依法合规、互利双赢”的原则,在三大盆地合作区开展深入系统的联合研究,通过资料共享、成果共享、技术共享,实现强强联手、集智攻关、联合创新,进一步推动高质量勘探与效益开发,加快油气增储上产步伐。(计红梅)

在感知部件覆盖不足、快速响应能力不足、感知技术尚待突破等问题。国家电网公司营销部计量处副处长周晖表示,泛在电力物联网建设对信息感知的深度、广度和密度提出了更高要求,营销计量专业依托多年的发展建设,目前已接入4.8亿智能电表和4000万采集终端,是故障抢修、电力交易、客户服务、配网运行等各项业务的基础数据来源,在支撑“广域互联”“全息感知”“多传感协同”等泛在电力物联网感知层建设方面具有技术研发及设备研制的先发优势。(李惠钰)

## 新能源车“解禁”背后的环保隐忧

■本报记者 李惠钰

这段时间以来,很多人的目光都聚焦在新能源汽车限购“解禁”的话题上。

国家发展改革委、生态环境部、商务部日前印发《推动重点消费品更新升级畅通资源循环利用实施方案(2019—2020年)》(以下简称《方案》)。《方案》提出,各地不得对新能源汽车实行限行、限购,已实行的应当取消。鼓励地方对无车家庭购置首辆家用新能源汽车给予支持。

《方案》一经出台,南方一些城市率先对此项新规给予响应。广州、深圳相继放宽了汽车限购措施,增加指标配额,其他城市相关政策制定也在酝酿之中。不过,据记者了解,北京短期内想要调整,实施难度还比较大。

新能源车不但环保而且节能,这是现阶段所有人的共识,但是,如果新能源汽车迎来爆发式发展,就真的会减少环境污染吗?

## 是否如愿还未可知

汽车产业是我国的支柱产业,现阶段其正在往新能源方向转型升级。《方案》的出台无疑是推动我国汽车产业升级转型的一针强心剂。不过,这根针扎下去是否会产生产预期的效果,还未可知。

“新规是否会如政府所愿拉动汽车消费快速增长,不同城市表现存在明显差异。”北京交通大学交通系统科学与工程研究院教授徐猛分析认为,《方案》对购买新能源车意愿较为强烈的限购城市,刺激消费作用的预期会比较明显,但是否“引爆新能源车市场”还需观察。

徐猛对《中国科学报》表示,这些需求强烈的城市如果当前面临严重的交通拥堵,以及充电桩等新能源车配套设施不足等问题,会导致新能源车出行便捷性降低。另外,新能源车受技术所限,给消费者带来的“里程焦虑”等因素并未减少,新能源车的公众接受度仍然是新能源车市场发展的不确定因素。

威马汽车首席数据官梅松林也表示,如果为了促进汽车销量而一下子放开需求,环境污染、拥堵问题等关键指标都将受到很大影响。

以北京为例,若北京未来对新能源车停止“设限”,势必会刺激北京的新能

源消费。但与此同时,北京市也将面临严重的交通治理和环境治理挑战,交通需求与供给不平衡、停车位不足、停车管理水平有待提高。徐猛预计,北京会结合本地实际情况,理性处理对新能源车停止“设限”问题。

在徐猛看来,《方案》在一定程度上能激励新能源汽车企业进一步加大对新能源汽车的研发投入,突破新能源汽车关键技术难题(如动力电池技术、快速充电新技术、电池防护技术等)。但上述政策仅为顶层设计文件,没有给出具体的执行时间,真正发挥消费拉动作用还要依靠各个地方出台实施细则。

## 电池回收是巨大挑战

从新能源车的全生命周期管理来看,新能源车发展的环保问题应引起重视。

值得注意的是,新能源车高速增长的背后,动力电池退役潮也即将到来。对于新能源车来说,动力电池的衰减问题是无法绕开的。根据国家规定,当动力电池容量衰减至80%以下,就会进行强制回收。一般来说,动力电池寿命为6—8年,若以2014年为我国新能源汽车元年算,第一轮动力电池退役潮已经逼近。

“动力电池的回收问题将成为新能源车管理的重大挑战。”徐猛强调,虽然目前我国正在加速推动建设、完善动力电池回收体系,但与发达国家相比,我国动力电池回收管理体系建设起步较晚,仍不够完善、健全。而一旦动力电池回收不当,将造成巨大的环境污染,这也违背使用新能源汽车缓解环境问题的初衷。

“1个20克的手机电池可污染3个标准游泳池容积的水,若废弃在土地上,可使1平方公里土地污染50年左右。试想,如果是几吨重的电动汽车动力电池废弃在自然环境中,大量重金属及化学物质进入大自然,将会对环境造成多大的污染。”中国工程院院士、北京理工大学教授吴锋的观点一度引发了行业的大讨论。

中国电池工业协会副理事长王敬忠也对记者表示,锂电池虽然不含汞、镉等毒性较大的重金属元素,但是电解液物质六氟磷酸锂属有毒物质且易潮解,与空气中的微量水分反应生成氢氟酸等,会造

“从新能源车的全生命周期管理来看,新能源车发展的环保问题应引起重视。”

成氟污染。溶剂经水解、燃烧分解等化学反应可能生成易溶于水的小分子有机物,造成水源污染。

除了环境污染隐患,动力电池回收不当还会造成能源浪费,以及巨额经济损失。徐猛指出,废弃电池中回收钴、镍、锂、锰、铁和铝等多种金属所创造的市场规模,预计2018年超过53亿元,2020年将超过100亿元。

而从整个动力电池行业来看,目前业界也尚未形成针对梯次利用和再生利用等方面核心技术的行业标准,也缺少激励政策措施,以鼓励相关企业主动开展回收和利用工作。对此,徐猛建议,首先国家要从动力电池分类、电池的成分等方面建立统一的电池回收处理标准;其次要明确电池生产商、整车企业、回收利用企业、消费者等相关主体的责任,便于依法依规违法行为;最后还应建立有效的商业模式,积极回应在整个产业链环节中如何盈利、收益如何分配,相关成本由谁承担等问题,鼓励相关企业主动回收。

## 电力需求增长带来压力

另一个值得探讨的问题是,新能源汽车无论是混合动力还是电动车,都离不开电,那么电又从何而来?

根据相关调查,近年来我国新能源汽车用电需求越来越大,给城市供电系统

## ■百叶窗

近日,一篇发表在《美国化学学会可持续化学 & 工程学杂志》上的研究称,一种新型设计方案能够使人造叶子从实验室“走出去”应用于自然环境,这种改良型人造叶子对二氧化碳的能量转化率是天然树叶的10倍。

人造叶子模拟光合作用,即植物利用太阳能将空气中的水分和二氧化碳制造成碳水化合物。但是,此前这种有望减少大气中二氧化碳排放的人造叶子,只能在实验室里工作,因为它们需要使用实验室容器中的纯压二氧化碳。

研究报告作者、美国伊利诺伊州立大学工程学院副教授Meenesh Singh说:“迄今为止,所有在实验室中测试过的人造叶子设计都使用了加压罐中的二氧化碳,为了使其成功应用于自然环境,人造叶子需要吸收更多稀释来源的二氧化碳。”

而从人造叶子中分离出二氧化碳意味着它们需要收集和浓缩空气中的二氧化碳,从而促进人工光合作用反应。Meenesh Singh和同事Aditya Prajapati在实验室通过将传统人造叶子封装在透明胶囊中来解决这一问题。

据了解,透明胶囊是由季铵树脂半透膜制成,里面装满水。季铵树脂半透膜可使水在阳光照射下蒸发,当水穿过半透膜时,会选择性地从空气中吸收二氧化碳。胶囊中的人工光合作用装置由涂有催化剂的吸光器组成,这种催化剂能将二氧化碳转化为一氧化碳,然后被虹吸抽出用于制造各种合成燃料的基础成分。同时,该过程也会制造氧气,供周围环吸收使用。

Meenesh Singh说:“通过将传统人造叶子封装在这种特殊薄膜之中,整个装置就像一片天然叶子能够在自然环境中进行光合作用。”

他们的计算显示,360片人造叶子,每个1.7米长、0.2米宽,每天可以制造接近半吨的一氧化碳,用于合成燃料制造。同时,覆盖500平方米的360片人造叶子能够在一天之内将周围100米范围内空气中的二氧化碳含量降低10%。

Meenesh Singh说:“我们的设计使用了现有材料和技术,当它们结合在一起时可以制造现实版的人造叶子,能够在实验室之外的自然环境使用,从而在减少大气中温室气体方面发挥重要作用。”(杨艳)

相关论文信息: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsschemeng.8b04969>



人造叶子转化更多能量