



钙钛矿太阳能电池铅泄漏抑制及回收管理的研究进展

周鹏飞, 罗怀清, 陈伟伟, 刘梦瑶, 马俊杰*

郑州大学河南先进技术研究院, 郑州 450003

* 联系人, E-mail: junjiema@zzu.edu.cn

2023-11-27 收稿, 2024-01-15 修回, 2024-02-18 接受, 2024-03-18 网络版发表

国家自然科学基金(62104216)资助

摘要 钙钛矿太阳能电池具有优异的光电特性和低成本制备优势, 受到广泛关注. 然而商业化应用仍面临诸多挑战, 例如结构组分分解问题和重金属铅的泄漏污染风险问题. 有效防止器件在极端条件下的退化解, 发展可持续的铅回收技术是推动钙钛矿太阳能电池迈向商业化应用的关键. 本文首先围绕含铅降解产物的毒理学和不同环境因素影响铅析出与铅泄漏的机理进行了分析, 随后介绍了近年来基于外部封装和化学吸附等多种控制铅泄漏的策略和最新研究进展, 最后简要介绍了从受损的电池中回收铅, 并实现循环利用的方法.

关键词 钙钛矿太阳能电池, 铅泄漏, 铅吸附, 铅回收

太阳能是一种清洁可再生能源, 太阳能电池基于“光生伏打效应”能够将光能转换为电能, 开发高效且稳定的太阳电池是缓解能源危机, 改善环境污染问题的重要举措^[1-3]. 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)具备带隙可调节, 载流子寿命长, 激子结合能小, 吸光系数大, 缺陷容忍度高等特点^[4-6]. Liang等人^[7]发现阳离子分布不均匀是影响PSCs性能的主要原因, 制备出组分“均匀化”的PSCs, 得到目前最佳的光电转换效率——26.1%. 喷墨打印法能够实现低成本的大规模印刷制备, 同时能够实现最高21.6%的光电转换效率, 展现出良好的市场应用前景^[8]. 但钙钛矿光敏层含有重金属铅成分, 具有一定的毒性. 在实际使用场景中, 钙钛矿受到湿气、高温、强光等环境因素刺激会分解为含铅化合物, 导致环境污染问题, 阻碍了市场化应用^[9-12].

为了解决这一问题, 当前的研究已经尝试了将铅替换为锡、铋、锑等元素制备太阳电池, 但制得的太阳电池的稳定性及光电转换效率均难以超过或达到铅基太阳电池的水平, 因此目前想要市场化高性能钙钛

矿光伏器件的关键仍在于控制铅基太阳电池的铅泄漏并进行回收管理. 本文详细总结分析了铅基太阳电池含铅化合物泄漏的机理, 控制铅泄漏的几种方法以及铅回收控制策略.

1 钙钛矿太阳能电池泄漏铅的毒性

钙钛矿光伏组件在运行过程中由于钙钛矿薄膜的离子迁移和相变, 会逐渐变得不稳定, 同时受到外部湿度、温度、紫外线等环境因素影响, 钙钛矿薄膜往往会降解为含铅化合物^[12]. 实际使用环境中, 酸雨的侵蚀、冰雹的冲击以及火灾的发生都有可能破坏PSCs的封装层甚至玻璃盖, 进而导致降解的含铅化合物的泄漏, 从而对生态环境以及人体的血液系统与神经系统造成严重损害, 因此需对钙钛矿太阳能电池泄漏铅的毒性进行研究.

1.1 铅的生物毒理学分析

铅产生毒性是因为与一些生物必需离子有相似的

引用格式: 周鹏飞, 罗怀清, 陈伟伟, 等. 钙钛矿太阳能电池铅泄漏抑制及回收管理的研究进展. 科学通报, 2024, 69: 2042–2054

Zhou P F, Luo H Q, Chen W W, et al. Research progress in lead leakage suppression and recovery management of perovskite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 2042–2054, doi: [10.1360/TB-2023-1213](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1213)

化学性质,例如铁离子与锌离子,从而与这些阳离子竞争结合位点,进而影响生物的正常生理功能和多种生化过程^[13~15]。另一种情况是铅进入生物体后,会引起细胞膜中脂肪酸组成的变化,影响胞吐过程、内吞过程以及信号传导过程^[16~18]。

钙钛矿中的铅进入生物体内可能通过多种途径,在钙钛矿的光伏组件开始降解破坏时,分解产物例如 PbI_2 会在雨天溶于水,同时污染农作物等,最终进入生物体内。

就人体而言,铅一方面会影响人体的造血系统,停止血红蛋白的合成,还会诱发贫血,同时会破坏人体消化系统的黏膜,使患者出现肾小管萎缩和肾间质纤维化等症状^[19~22]。对心脑血管系统的影响则表现为血压升高,甚至导致中毒性心肌炎、心肌损伤等。铅对人体的神经系统更是有直接的毒性作用,会抑制神经系统的发育,导致神经递质释放降低,引起一系列的神经及精神症状。尤其是对幼儿的中枢神经系统的大脑皮层、海马体和小脑以及周围神经系统的运动轴突会产生重大毒性作用^[23~25]。

1.2 铅毒性的综合评估

评估PSCs在实际应用过程中的铅污染与对人体及生态系统的危害是PSCs真正投入使用的关键之一。因

为当PSCs直接暴露在降雨、冰雹、火灾等极端情况下时,会泄漏出 PbI_2 和 PbO 等含铅有毒重金属产物且会在环境中富集并持久存在。此外,了解铅毒性的运行机制对于控制铅的泄漏也具有重大意义。

2 铅基PSCs铅析出与铅泄漏的机理

2.1 铅析出机理

在PSCs光伏组件的实际运行过程中(图1),会遭遇大雨、高温或强紫外线等极端天气条件。钙钛矿层受到水分、冰雹、强光、高温以及火灾等外部因素的刺激极易降解析出含铅有毒重金属化合物,进一步会通过破损的封装层或玻璃外壳泄漏到外部环境中,对人体与生态系统造成一定程度的危害。

2.1.1 湿度

钙钛矿材料对水分子极为敏感,所含的阳离子易与水分子形成强氢键而易分解,从而破坏钙钛矿A位阳离子与 PbI_2 八面体之间的连接。首先,钙钛矿会与水反应形成水合钙钛矿,同时三维结构消失,维数降低(式(1))。之后低维水合钙钛矿会在水的催化下进一步降解(式(2), (3))。由于 PbX_2 与水分子之间的强氢键, PbX_2 在水中表现出高溶解度常数($K_{sp} \approx 10^8$)。此外,若在酸性环境下, Pb^{2+} 从破损装置向水中的不可逆泄漏将会明显加

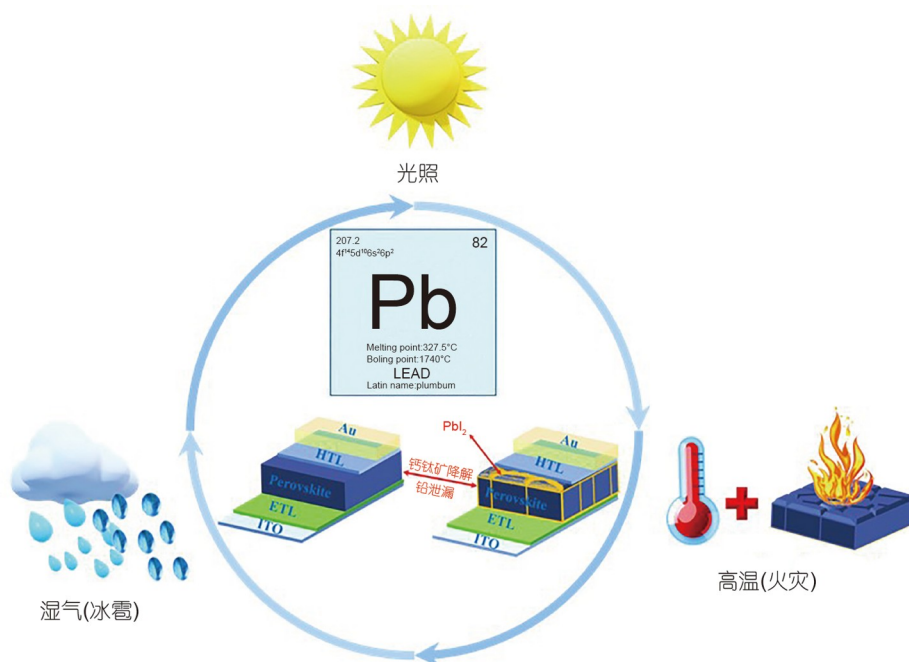
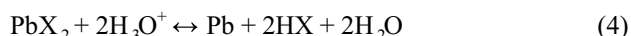
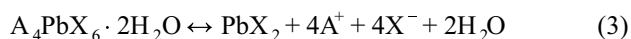
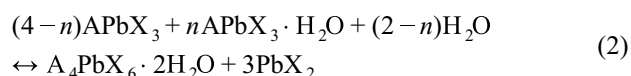
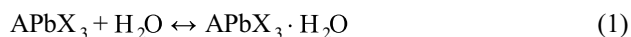


图1 (网络版彩色)导致PSCs铅泄漏的因素示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of factors causing Pb leakage from PSCs

速, 导致更严重的污染. 杂化钙钛矿薄膜分解的化学反应式如下(A=MA, FA, Cs, 或三者的混合物; X=Br, I, 或二者的混合物):



另有研究发现, 随着在高湿度环境下(>90%)放置时间增长, 钙钛矿材料的光子吸收性能大幅度降低, 同样说明了湿度对钙钛矿材料稳定性的影响.

与杂化钙钛矿不同, 全无机钙钛矿薄膜由于A位阳离子为Cs⁺, 故受氧气的影响较小, 在高湿度环境下仅发生一步反应:



为了阻止水分侵蚀和防止铅泄漏, 钙钛矿材料可以用UV胶、聚胺脂膜、氟化碳膜等防水材料封装, 也可以用叔烷基和季烷基胺阳离子等功能化钙钛矿膜, 从而增强钙钛矿层的防水能力.

2.1.2 温度

PSCs的热稳定性主要受其空穴传输层及添加剂的影响. 升温到95℃左右时, 钙钛矿材料就可能开始从四方结构转变为立方结构. Philippe等人^[26]通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)研究了钙钛矿薄膜在一定热处理后的化学成分演变行为, 并对I/Pb和N/Pb元素比值进行了系统分析, 得到了有机杂化钙钛矿薄膜分解的潜在机制, 在生成PbI₂之后, 最后会生成Pb和I₂等挥发性降解副产物, 如式(6)所示:



全无机钙钛矿得益于结构无机化特性, 热分解势垒高, 对光热等外界刺激具有更好的耐受性. 但是由于Cs离子尺寸较小, 容忍因子角度较大, Pb-I八面体容易发生结构畸变, 容易发生从具备吸光特性的β相向黄色的非钙钛矿δ相的结构相变.

2.1.3 强光

PSCs中的钙钛矿薄膜在连续光照下会发生分解行为, 一方面原因是钙钛矿材料中含有有机胺离子, 光照会导致钙钛矿材料的分解, 另一方面, 紫外线照射会导致氧空位和缺陷的产生, 导致钙钛矿材料分解, 降低

器件性能.

威亚冰课题组^[27]探究了有机杂化PSCs在光热条件下的降解机制, 并通过四极质谱检测了钙钛矿释放的挥发性物质, 检测结果表明MAPbI₃钙钛矿在光刺激过程中会产生I₂, CH₃NH₂, CH₃I, H₂和NH₃在内的化学产物, 经XPS与X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测试证明残留固体为PbI₂和PbO, 故光热降解机理可总结为

$$\text{MAPbI}_3 \leftrightarrow \text{PbI}_2 + \text{Pb}^0 + \text{I}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{I} + \text{HI} + \text{NH}_3 \quad (7)$$

光诱导钙钛矿分解的另一个重要因素是I₂的产生, 因I₂可与光反应, 促使钙钛矿中的I⁻与MA⁺发生光分解反应, 产生更多的I₂, 进而导致钙钛矿材料分解, 同时水分、氧气、热应力等条件也会使I₂诱导钙钛矿降解^[28].

以上研究表明强光下有机杂化PSCs容易发生降解. 获得长期稳定的PSCs, 需要探索能够有效抑制离子移动和I₂诱导反应的新型钙钛矿体系.

对于全无机CsPbI₃钙钛矿, 光照会引起钙钛矿材料中离子的迁移和重新排布, 在光和电子束的照射下会在晶界处形成富集碘负离子的中间相, 同时在薄膜中分离为团簇. 相分离产生了高密度的可以移动的离子, 离子沿着晶界迁移并在电子传输层(electron transport layer, ETL)/钙钛矿层界面处积累.

2.2 铅泄漏机理

一些恶劣环境会导致PSCs器件遭到破坏, 从而使得因温度、湿度、光照等因素析出的含铅重金属化合物泄漏到生态环境中, 进而对人体和生态系统造成损害.

在PSCs遭到冰雹冲击时, 光伏模组会因强大的外部冲击而破裂, 使水分子进入光伏模组内部, 导致含铅化合物的析出, 进而泄漏到外界中. 在PSCs遇到火灾时, 封装的玻璃盖会融化导致钙钛矿层暴露并在高温下分解析出PbI₂, 在玻璃盖融化的情况下, 之后生成的Pb和I₂等挥发性降解副产物会随着烟雾泄漏到空气中^[29]. 因此, 设计具有良好阻燃性能、抗冲击性能和铅捕获能力的封装材料, 对于防止火灾情况下的铅析出与铅泄漏至关重要. 酸雨环境下, 强酸性条件会导致PSCs表面或结构上出现裂纹或剥离, 导致因高湿度而析出的Pb、PbI₂等含铅化合物泄漏出. 持续暴露于酸性环境也会导致PSCs各层材料的腐蚀. 我们将在下一

节系统总结防止PSCs铅泄漏的策略。

3 防止PSCs铅泄漏的策略

为防止实际使用过程中出现铅泄漏的情况, 研究PSCs中铅泄漏的策略就尤为重要。当前关于防止铅泄漏的研究主要基于器件封装与化学吸附。目前已有多种封装方法用于保护钙钛矿器件及其光伏组件免受湿度、温度、氧气与机械应力等外部因素影响。其中化学吸附又根据是否作用于光伏模块本身分为原位吸附与非原位吸附。我们系统总结了几类抑制PSCs铅泄漏的策略方法。

3.1 基于外部封装的策略

在PSCs器件外部进行封装可以有效地将钙钛矿薄膜与外界隔离, 进而防止分解地含铅化合物泄漏到外界环境中。目前部分研究方法采用自修复聚合物材料和玻璃盖板进行封装, 来实现抑制外界水分进入钙钛矿光伏组件同时阻止铅泄漏的效果。Jiang等人^[30]研究了一种具有自愈性能和机械强度的环氧树脂来进行物理封装, 环氧树脂的低玻璃化转变温度确保了钙钛矿光伏组件在运行温度下的自愈能力和理想的物理强度, 这种环氧树脂进行封装后受到模拟冰雹撞击引起的星形微裂纹可以在加热后恢复。

Xiong等人^[31]利用壳聚糖与聚乙烯醇合成了一种低成本、生物可降解、高化学稳定性的铅吸收剂, 称为CPD膜, 将其封装在Ag电极与玻璃盖中间, 利用膜上具有高负电荷密度的 $\text{O}^--\text{P}=\text{O}$ 参与铅离子的反应形成不溶性沉淀。在不同的恶劣天气模拟下, 受损PSCs中超过99.99%的铅离子可以被捕获, 将铅泄漏减少到了 $<2 \text{ ppb}(\text{part per billion}, 10^{-9})$ 。

封装技术已经被认为是阻燃、防止水分和氧气渗透的有效策略, 这对于解决PSCs稳定性的问题至关重要。在大规模制备中, 规模化制备的能力和成本的控制是关键要素。此外, 一些重要的材料性能, 包括但不限于阻燃性、抗冲击性、环境友好性, 都是商业化应用所需准备的。

3.2 基于化学吸附的策略

在PSCs器件内部控制铅泄漏一般是采用一些铅吸收剂, 又称为化学吸附。化学吸附中会将一些具有多个官能团的功能材料, 即具有铅配位作用的分子材料, 包括硫醇、磷酸基团等, 通过相应的官能团与铅离子反

应来将其捕获^[32]。相比于在器件外部进行封装, 在器件内部用相应的官能团捕捉铅离子具有更好地防止铅泄漏的效果。同时, 这些含官能团的功能材料能够作为前驱体、界面剂或PSCs中的添加剂, 来调节钙钛矿薄膜的形貌, 降低界面处的捕集密度, 进一步提升PSCs不受外界湿度影响的能力。本文将目前PSCs铅化学吸附的策略按添加剂的作用位点分为原位吸附与非原位吸附两部分进行讨论。

3.2.1 原位吸附

将铅捕获材料集成在器件的光伏模块内部, 即原位吸附铅离子, 是当前用的比较多的一类抑制铅泄漏的方法, 具体来说, 这些铅捕获材料可以加入前驱体溶液中或者是作为界面改性剂。

当前报道的几种添加剂具有铅捕获能力, 这些添加剂通常被加入到PSCs的前驱体溶液中, 能够在改善钙钛矿晶粒尺寸和结晶度的同时防止铅泄漏。Niu等人^[33]使用丙烯酸胺作为钙钛矿前体的添加剂, 从而防止铅从器件泄漏到水中。丙烯酸胺添加剂在退火过程中可以在吸附层内形成原位钙钛矿-聚合物杂化结构, 同时, 当水渗透钙钛矿层时, 聚合物网络可以捕获羧基螯合的铅, 从而防止铅离子溶解进水中。Liang等人^[34]在前体中开发了一种富勒烯-卟啉二元富勒烯(FPD), 其具有 C_{60} 、卟啉环、酯基和五氟苯基等多个官能团(图2(a))。缺电子的 C_{60} 五氟苯基可以缓解离子迁移并抑制钙钛矿薄膜中的深层缺陷。由于金属卟啉复合物的形成, 卟啉环和酯基能够与铅配位从而将其固定以防止泄漏。进而实现了基于FPD的钙钛矿器件23%的最佳光电转换效率(photon-electron conversion efficiency, PCE)。如图2(d)所示, 含FPD的钙钛矿薄膜浸泡水后的铅泄漏量远低于对照组, 证明FPD有明显的抑制铅泄漏效果。Hu等人^[35]在钙钛矿前体中添加了两性苯基苯并咪唑磺酸(PBSA), 如图2(b)所示。PBSA中的磺酸基团和咪唑环可以与铅离子进行化学作用从而钝化钙钛矿的离子缺陷。如图2(e)所示, 随着钙钛矿前体溶液中PBSA浓度的逐渐增加, 未封装的PSCs的铅泄漏率显著降低, 证明PBSA可以有效抑制铅泄漏到环境中。Li等人^[36]在钙钛矿前体中使用了4-[(三氟甲基)磺酰基]苯胺(4-TA), 包括三氟甲基和苯胺等官能团, 多功能官能团钝化了表面捕集态, 改善了钙钛矿结晶(图2(c))。同时由于4-TA的苯胺可以与游离的铅离子进行配位, 又抑制了铅离子的泄漏。Wang等人^[37]利用碳纳米管的高比表面积和自聚集特性, 在钙钛矿前体中添加聚丙烯酸接

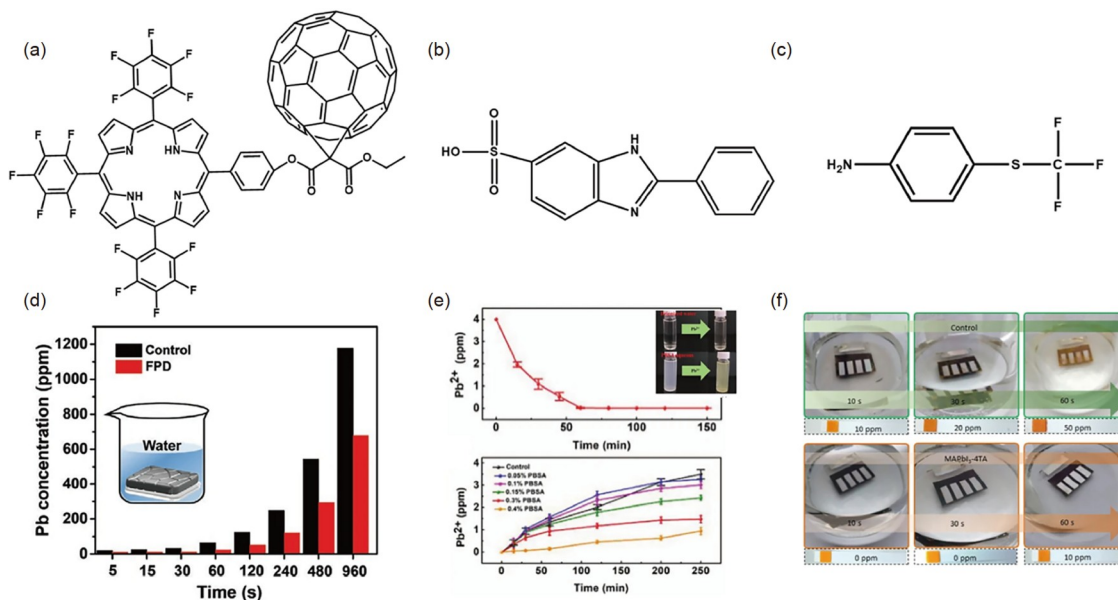


图 2 (网络版彩色) FPD、PBSA、4-TA 对铅泄漏的抑制. (a) FPD 的结构式. (b) 磺酸基团与咪唑环示意图. (c) 三氟甲基与苯胺. (d) 含 FPD 的钙钛矿薄膜浸入水中不同时间的 Pb 释放^[32]. Copyright © 2021 Wiley-VCH. (e) 未封装设备浸泡于去离子水中的 Pb 泄漏量^[33]. Copyright © 2021 Wiley-VCH. (f) 未封装设备浸泡于去离子水中的 pH 测试^[34]. Copyright © 2021 Springer

Figure 2 (Color online) Inhibition of lead leakage by FPD, PBSA and 4-TA. (a) Structural formula of FPD. (b) Schematic diagram of sulfonic acid group and imidazole ring. (c) Trifluoromethyl with aniline. (d) Pb release of perovskite films containing FPD when immersed in water at different times^[32]. Copyright © 2021 Wiley-VCH. (e) The amount of Pb leakage of unencapsulated equipment immersed in deionized water^[33]. Copyright © 2021 Wiley-VCH. (f) pH test of unencapsulated equipment immersed in deionized water^[34]. Copyright © 2021 Springer

枝的碳纳米管(CNT-PAA), 由大量的羧基和水不溶性碳纳米管的自束成将铅离子固定在基板上, 有效抑制了相应器件的铅泄漏。

Yang 等人^[38] 制备了一种由 2-羟丙基-β-环糊精(HPβCD)和 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)组成的内置自交联超分子复合物来制备更高效、耐用和可重复的 PSCs。同时成功利用 HPβCD-BTCA 配合物与 Pb²⁺ 离子之间强有力的化学配位和多齿螯合, 将铅泄漏降至最低。He 等人^[39] 将具有多个锚定位点的多功能添加剂乙二胺四亚甲基磷钠(EDTMPs)引入钙钛矿前驱体中, 实验发现 EDTMPs 修饰后的 PSCs 可以形成自密封结构, 通过内置的铅离子泄漏屏障阻止铅泄漏。

界面在 PSCs 中的电荷提取和传输中起着重要作用, 但是由于可能的界面陷阱和特定的电荷分布, 很容易受到非辐射符合的影响, 界面同时也是水分子进入和铅泄漏的主要途径。改性剂的使用能够对界面起到钝化作用, 降低缺陷密度, 形成能级排列, 抑制离子迁移。一些含有硫醇基团或磷酸基团等亲水基团的功能化改性剂或增强材料也有很强的铅吸附能力, 起到阻止铅泄漏的效果^[40-43]。

目前, 金属有机骨架(metal-organic frameworks,

MOFs)已被研究为钝化界面的改性剂, 来减少界面缺陷和铅泄漏^[44]。Chen 等人^[45] 在室温下将 120~150 nm 的聚[双(4-苯基)(2, 4, 6-三甲苯基)胺](PTAA)涂覆介孔磺酸作为铅吸收剂, 如图 3(a)所示。介孔树脂作为器件结构中的绝缘支架, 对钙钛矿薄膜的结晶度或形貌的影响可以忽略不计, 最高 PCE 可达 20.6%, 见图 3(b)所示。介孔树脂可以钝化钙钛矿薄膜, 同时磺酸盐基团可以捕获游离的铅离子。使用介孔树脂的器件可将泄漏的 Pb 量降低到 11 ppb, 如图 3(c)所示。然而, 由于其绝缘性能, 想要正常传输电荷, 装置中的聚合物支架就需要非常厚。同时, 钙钛矿前体中使用的一些极性溶剂例如二甲基酰胺, 可能会溶解聚合物铅捕获剂从而降低铅捕获效果。

卟啉因其优异的化学稳定性和光电性能而常用作阴极缓冲液、界面改性剂的研究^[46-48]。Cao 课题组^[49-51] 对硫醇铜卟啉(Cu-por)进行了一系列研究, 其中的硫醇基团能够通过形成铅硫醇键有效吸附铅离子。Cu-por 的中心铜原子为卟啉环提供了更多的电子, 来调节碘化物并限制碘的电子分布, 从而在对钙钛矿薄膜产生钝化作用的同时抑制了降解 PSCs 中碘化铅的释放^[50]。在进行紫外可见光谱测试后发现, 经 Cu-por 改性后的

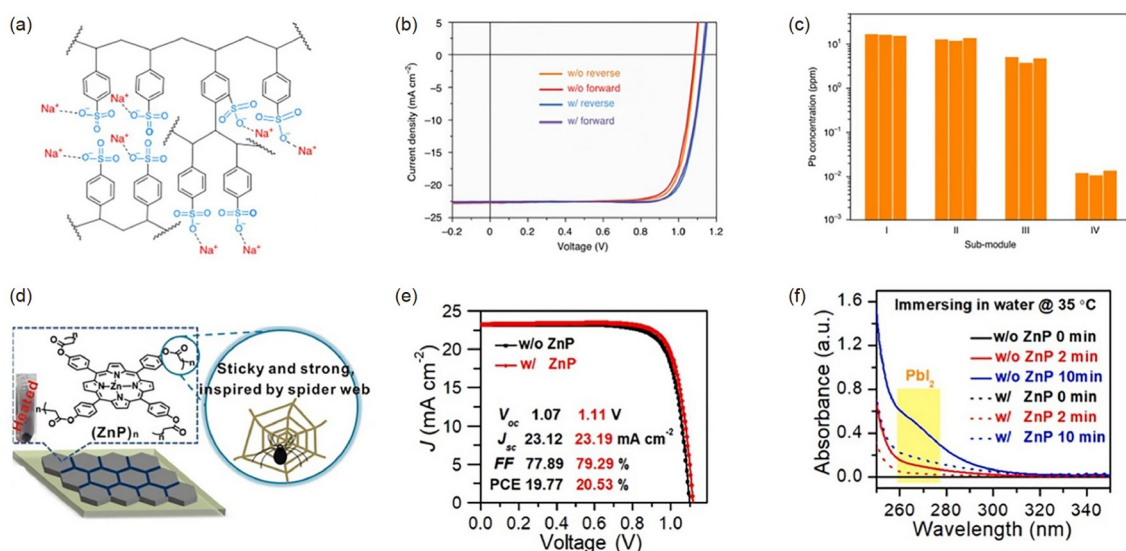


图3 (网络版彩色)介孔磺酸与Zn-por对铅泄漏的抑制。(a)介孔磺酸的化学结构^[45]。(b)介孔磺酸作为支架的钙钛矿薄膜的 J - V 曲线^[45]。(c)使用介孔树脂的Pb泄漏量^[45]。Copyright © 2021 Nature Publishing Group。(d)含羰基的可聚合锌卟啉Zn-por的化学结构^[46]。(e)含Zn-por的PSCs的 J - V 曲线^[46]。(f)含Zn-por的PSCs的紫外可见光谱^[46]。Copyright © 2022 Elsevier

Figure 3 (Color online) Inhibition of lead leakage by mesoporous sulfonic acid and Zn-por. (a) Chemical structure of mesoporous sulfonic acid^[45]. (b) J - V curve of perovskite films with mesoporous sulfonic acid as scaffolds^[45]. (c) The amount of Pb leakage using mesoporous resin^[45]. Copyright © 2021 Nature Publishing Group. (d) Chemical structure of polymerizable zinc-porphyrin Zn-por containing carbonyl groups^[46]. (e) J - V curves of PSCs containing Zn-por^[46]. (f) UV-Vis spectroscopy of Zn-por-containing PSCs^[46]. Copyright © 2022 Elsevier

钙钛矿薄膜的吸光强度有明显的降低,表明改性后有较强的铅吸附效果。为消除这一现象,进一步设计了一种含羰基的可聚合锌卟啉(Zn-por),通过退火处理诱导Zn-por进行原位聚合,可以实现充分包覆钙钛矿薄膜来抑制非辐射复合(图3(d))^[46]。由于锌原子为卟啉贡献了更多的电子,从而改善了分子内偶极子,因此含锌的PSCs显示出20.53%的PCE,具有良好的耐热性与耐光性,如图3(e)所示。此时的紫外可见光谱测试显示PbI₃的强度较弱,如图3(f)所示,表明聚合Zn-por的羰基与铅充分整合,有效抑制了铅离子的泄漏。相比于钙钛矿/空穴传输层(hole transport layer, HTL)界面,钙钛矿/电子传输层(electron transport layer, ETL)面在增强电子转移、抑制载流子复合和调节钙钛矿晶体生长等方面更为重要^[52-55]。Meng等人^[56]采用二磷酸酯甘油(Di-g)作为界面改性剂处理PSCs中钙钛矿薄膜的表面。由于烃链有显著的耐水性,所以Di-g分子能够在钙钛矿薄膜浸泡6 h后仍使其不受水分子影响。同时用聚二甲基硅氧烷(PDMS)封装,该器件实现了在水中浸泡24 h后仍无明显铅离子泄漏。

二维共轭金属有机骨架(MOFs)现已被研究作钝化界面的改性剂,用于减少界面缺陷以及控制铅泄漏。

Huckaba等人^[57]设计出的多孔MOF,包含儿茶酚等多种铅结合基团和胺官能团,可以达到88%的铅去除率。Zhang^[58]通过气相辅助自组装沉积修饰钙钛矿薄膜和银电极之间界面上的硫醇官能化全氟烷基分子时也取得了类似的效果。氟原子可以基于钙钛矿薄膜的超疏水性提高其耐湿性,所含的硫醇基团也可以消除钙钛矿膜表面的陷阱,并抑制基于金属-硫醇键的铅泄漏。Li等人^[59]合成了一种聚酰胺-胺基超支化聚合物,并将其旋涂在SnO₂层与钙钛矿之间,利用其黏附基团和氢键网络将界面断裂能从1.08 J/m²提升至2.03 J/m²,同时利用超支化聚合物丰富的分子内空腔来捕获铅离子,实现了98%的铅封存效率。

本课题组的最新成果从蜘蛛的诱捕猎物行为和蜘蛛网中的化学成分获得灵感,设计了一种基于乙二胺(EDA)的功能性铅捕获分子结构(CONH-R-NH₂),并将其植入介孔基质(MM)中,合成了一种环保、低成本的仿生笼式捕集器(bioinspired cage traps, BCT),植入钙钛矿太阳能电池后,得到一种仿生笼式陷阱,能够有效减轻Pb泄漏并屏蔽极端天气条件下的外部入侵^[60]。

3.2.2 非原位吸附

将化学吸附材料封装在电池组件的外侧或者是金

属电极与密封玻璃之间,亦可有效阻隔铅组分泄漏,我们将这一类策略归类为非原位吸附。目前几种类型的聚合物——聚二甲基硅氧烷(PDMS)聚四氟乙烯、UV固化树脂都因其优异的化学稳定性、机械强度以及较低的成本,被用于PSCs非原位吸附的研究^[61,62]。

如图4(a)所示, Li等人^[63]采用PDMS与磺化石墨烯气凝胶(S-GA)混合作为铅吸收灌封剂,使用这种铅灌封剂覆盖了柔性钙钛矿太阳能组件(perovskite solar modules, PVSMS)的两侧。扫描电子显微镜结果显示其具有光滑的形貌,且有大量的折痕结构可用于铅捕获。具有大比表面积和丰富磺酸基团的功能化石墨烯气凝胶可以有效捕获水溶液中的铅离子。图4(b)的滴水测试显示铅的吸附率达到了99%以上。S-GA封装胶可以通过不同的弯曲条件(如方向、半径、圆圈)有效吸收铅离子,验证了吸铅封装胶优异的机械性能,如图4(c)所示。他们又使用阳离子交换树脂(cation exchange resin, CER)与紫外线固化树脂(ultraviolet-cured resin, UVR)混合物作为封装材料,涂覆在器件的金属侧来控制铅泄漏,如图4(d)所示。CER因其丰富的磺酸基团显示出较强的螯合铅离子能力^[64]。从钙钛矿器件中泄漏的铅离子可以与磺酸基团键合,形成铅基沉淀物用于铅捕获。因此,钙钛矿太阳能组件通过刚性或柔性的双功能封装策略能够将泄漏的铅浓度降低到5 ppm以下,如

图4(e), (f)所示。另外, Li团队^[65]尝试了在钙钛矿器件的正面与背面涂覆磷酸甲烷二磷酸(DMDP),试图实现完全抑制铅泄漏的效果。DMDP中的功能性磷酸基团可以起到捕获雨水中铅离子的作用。器件背面另外制备了N,N,N',N'-乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMP)-聚环氧乙烷(PEO)薄膜,以保护钙钛矿薄膜受DMDP的影响,同时通过铅螯合物的形成进一步固定铅离子。

螯合树脂(CRs)因其官能团可以吸附二价金属离子,常在工业废水处理中用于软化净化废水。Wang等人^[66]引入亚氨基二乙酸(IDA)-CR用于PSCs的封装。将异丙胺(IPA)溶液中的IDA-CR涂覆在金属电极上,以期实现均匀完整的覆盖。IDA-CR的多孔性带来的大比表面积使其具有出色的铅离子接触能力,附着在水不溶性共轭主链的丰富羧酸盐可以与铅离子配位并形成牢固的螯合反应。不溶于水的主链同时避免了IDA-CR的溶解,确保了铅的封存。

Valastro等人^[67]使用物理沉积的方法,将可持续的二氧化钛海绵沉积在金属银与高分子嵌段聚合物(block copolymers, BCP)直接接触的PSCs背面,340 nm厚的TiO₂层实现了90.2%的铅固存效率,进一步验证发现TiO₂的延伸表面可全部用于捕获铅离子,将铅离子阻挡在富集氧化物的环境中。

设计用于化学吸附的功能性材料极大地推动了解

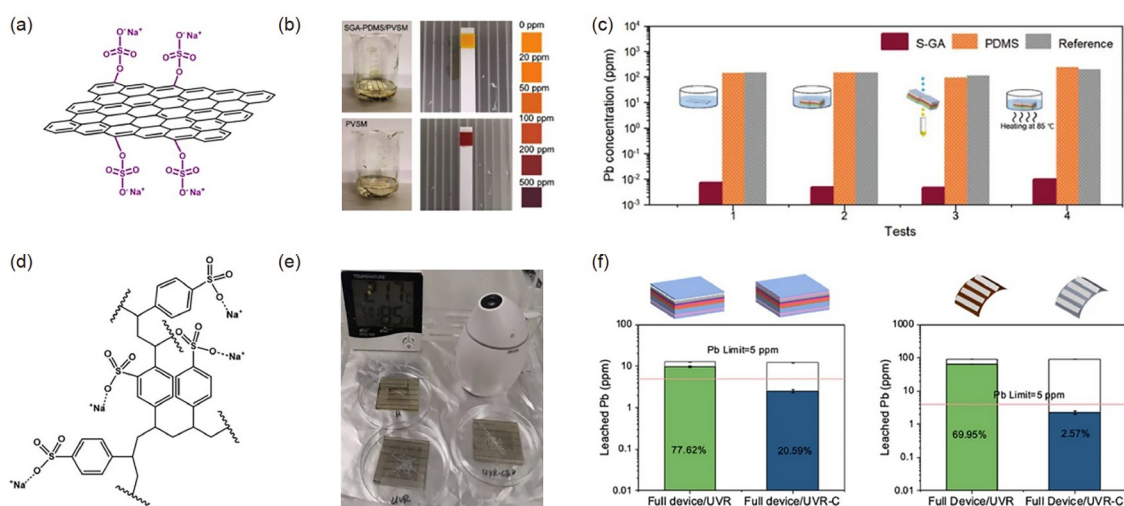


图4 (网络版彩色)PDMS与S-GA混合、CER、DMDP对铅泄漏的抑制。(a) S-GA的化学结构^[63]。(b) 受污染水中含有/不含有S-GA的PSCs的pH测试图^[63]。(c) 不同实验中的铅浓度^[63]。Copyright © 2021 Wiley-VCH。(d) CER的化学结构^[64]。(e) 损坏的PVSMS在高湿度条件下(相对湿度=85%)放置7 d的照片^[64]。(f) 以UVR和UVR-C作为封装剂的刚性和柔性模块的铅浸出比较^[64]。Copyright © 2022 Elsevier

Figure 4 (Color online) Inhibition of lead leakage by PDMS mixed with S-GA, CER, and DMDP. (a) Chemical structure of S-GA^[63]. (b) pH test plot of PSCs containing/not containing S-GA in contaminated water^[63]. (c) Lead concentration in different tests^[63]. Copyright © 2021 Wiley-VCH. (d) Chemical structure of CER^[64]. (e) Photos of damaged PVSMS left for 7 d in high humidity conditions (relative humidity = 85%)^[64]. (f) Comparison of lead leaching of rigid and flexible modules with UVR and UVR-C as encapsulations^[64]. Copyright © 2022 Elsevier

决钙钛矿铅泄漏问题的进展,进一步评估铅的极限吸附能力和制造成本可能是投入商业化进程所要考虑的。

3.3 PSCs功能层材料的选用

近年来,具有铅吸附特性的空穴传输层及电荷传输层被不断开发出来,钙钛矿材料的降解和常用空穴传输层中掺杂剂的吸湿性是导致PSCs稳定性较差的主要原因。聚合物就是无掺杂剂空穴传输层的有力选择之一,在具有合适光电性能和高空穴迁移率的同时,还具有铅夹层基团,能够减少铅离子泄漏^[68,69]。Lee等人^[70]设计了具有绿色加工和铅捕获能力的共轭聚合物HTM、烷氧基-PTEG。这种聚合物HTM具有四乙二醇和烷氧基基团,提高了在非芳香绿色溶剂中的溶解度,并能与铅离子进行螯合作用。Wu^[71]合成了二维有机共轭金属框架(MOFs):ZrL₃作为电荷传输层,基于MOFs:ZrL₃大量的硫醇基团,Pb²⁺被捕获在Pb²⁺:bis-C₆₀/Ag界面上形成不溶于水的Pb²⁺-ZrL₃络合物。与bis-C₆₀作为电荷传输层相比,这种电荷传输层在pH 5.6的酸雨模拟下减少了至少80%的铅泄漏量。

Chen等人^[72]将二氧化锡层通过磷酸钠进行修饰得到磷化的二氧化锡,磷酸盐的引入改善了电荷转移并钝化了埋藏的钙钛矿界面,使得器件效率较引入前有所提高。同时由于氧孤对的许多锚定位点,将溶解的铅转变为不溶于水的化合物,获得了79.6%的铅固存效率。

直接对于电子传输层与空穴传输层的材料进行改良使其具备铅捕获的能力,能够在防止铅泄漏的同时提升载流子迁移率、电导率等光伏性能。这在未来也是一条有发展前景的抑制铅泄漏途径。

4 铅的可持续回收管理

对报废的PSCs中的含铅化合物进行可持续回收管理对于控制其对生态系统的危害以及回收再制备PSCs具有重要意义。目前主要的回收方式包括剥离回收与原位回收两种模式。

4.1 剥离回收工程

剥离回收工程一般是将报废的PSCs中的钙钛矿层去除,再从中对铅进行回收。主要涉及电化学法、吸附法、溶解沉淀法等^[71-73]。

Poll等人^[73]从衬底剥离钙钛矿膜,并报道了从钙钛矿层中回收PbI₂的电化学方法,采用深共晶溶剂对含铅

组分进行溶解和选择性电沉积,再使用铅工作电极提取铅。除电化学法外,还有一些功能分子被设计用于回收降解的含铅产物。Huckaba等人^[57]将多孔MOF聚合物复合材料(FeBTC/PDA)作为PbI₂的清除剂用在受损PSCs产生的污染水中,FeBTC/PDA中含有的儿茶酚和胺官能团具有较强的铅离子吸附能力,使其能够在5 min内吸附溶液中99.8%以上的铅离子。

在对钙钛矿层回收管理的基础上,也研究对其他功能层进行回收。当前报道的一种方法为避免其他物质混入PbI₂,通过剥离PSCs的功能层选择性恢复PbI₂和FTO^[74]。Chen等人^[45]进一步使用羧酸型CER作为吸附剂回收分解钙钛矿太阳能组件中的Pb。铅离子与羧酸型CER的相互作用有利于铅离子的释放以及与氢离子的交换。黄劲松团队^[75]采用羧酸阳离子交换树脂作为吸附剂以回收降解PSCs组件中的铅元素,实现99.2%的总回收率。并且由回收PbI₂和玻璃基板制备的PSCs的光伏性能与由新鲜原材料制成的PSCs相当。此外,他们对该回收技术的潜在成本节约进行了评估,结果表明:通过重复使用DMF和酸性阳离子交换树脂,材料成本可以进一步降低到1.35 美元/m²,这比回收组件的总价值低1个数量级。

剥离回收工程作为铅的可持续回收管理的一种有效方法,降低了PSCs制造成本的同时,也加速了清洁和可再生能源回收技术的发展。

4.2 原位回收工程

相比于剥离回收工程,原位回收工程可以保证回收过程中ETL和透明电极的完整性,将从分解的钙钛矿中析出的PbI₂用MAI溶液进一步处理,形成原始的钙钛矿膜。Xu等人^[76]通过热分解对PbI₂进行原位回收,使用胶带和氯苯溶剂分别去除电极和Spiro-OMeTAD,将CH₃NH₃PbI₃钙钛矿膜在250℃下热分解成具有高结晶度和介孔支架的纯PbI₂层。在CH₃NH₃PbI₃溶液中旋涂进行原位反应形成新的钙钛矿膜后,将新的电极和Spiro-OMeTAD重新沉积制备新的器件。这种方法可以在回收的钙钛矿层中保留少量的三维介孔中的PbI₂,促进钙钛矿生长速度的同时,提高了器件的PCE。Dao等人^[77]在降解的钙钛矿膜上直接旋涂甲基碘化铵(MAI)溶液,这种策略使得铅离子被多次使用的同时还能保持其电子特性,节约了一半的成本。

Chhillar等人^[78]利用潮湿环境来分解CH₃NH₃PbI₃薄膜,然而此时只有单步醋酸沉积法制备的薄膜在回

收后光致发光强度增加,具有良好的回收效果.如图5所示,本课题组^[60]最新研究的可持续闭环Pb管理流程包括Pb沉淀(步骤a)、Pb吸附(步骤b)、Pb解吸(步骤c)、Pb回收(步骤d)4个步骤.在步骤(a)和(b)中,BCT可以通过Pb离子与RCO-NH-R、RNH₂、CONH-R-NH₂之间的化学配位键有效吸附溶液中的Pb离子,吸附率达到了99.77%.步骤(c)设计了可持续的化学交换反应来解吸Pb, Pb释放过程主要以二次质子化反应为主.步骤(d)是基于回收的PbI₂重新制造PSCs实现的.

从老化的钙钛矿膜中原位回收PbI₂能够大大降低PSCs的制备成本和投资回收期,且Pb可以多次回收再利用,根据特定方法重新制备的钙钛矿膜光电性能损失也极小.进一步探究PSCs的回收管理策略是延长设备的使用寿命并加速商业化的关键.

5 结论与展望

综上所述,通过对近年来PSCs铅泄漏的控制及其回收管理的研究现状进行总结分析(图S1、表S1),对铅的生理学毒性、在器件内外控制铅泄漏的方法以及对泄漏的铅进行回收管理的措施都有了一定的认识.目前相对更有效的控制铅泄漏的策略主要是在化学吸

附尤其是化学封装方面,研发更有效的,具有无毒、可回收、阻燃和耐冲击特性的铅捕获剂仍是当前所必须的.铅的回收技术也需要进一步探索整个装置的回收路线.基于此,本论文提出以下几点展望.

(1) 钙钛矿薄膜中的缺陷是导致PSCs铅泄漏的主要问题,当高湿、高温、强光等因素侵蚀钙钛矿薄膜时,钙钛矿薄膜中的缺陷会成为其降解的初始位点,从而影响器件的运行稳定性.可以通过在器件外部进行封装将钙钛矿薄膜与外界隔离,在钙钛矿前驱体溶液中引入添加剂以及使用钝化界面的改性剂来降低钙钛矿薄膜中的缺陷态密度,进而提升器件的稳定性.

(2) 选用含有铅捕获官能团的分子材料作为PSCs的功能层或将其用于钙钛矿薄膜的化学封装,提升PSCs的湿稳定性.此外,在保证材料水氧隔绝能力的基础上,还应发展具有一定隔热能力的封装材料,从而同时提升器件的湿热稳定性.

(3) 对于废弃PSCs的可持续铅管理,为减少PSCs的使用成本并实现资源的有效利用,还需探索PSCs所有材料的回收方法,包括导电玻璃、金属电极、空穴传输层、电子传输层以及封装材料,这将延长PSCs的使用周期并加速其产业化.

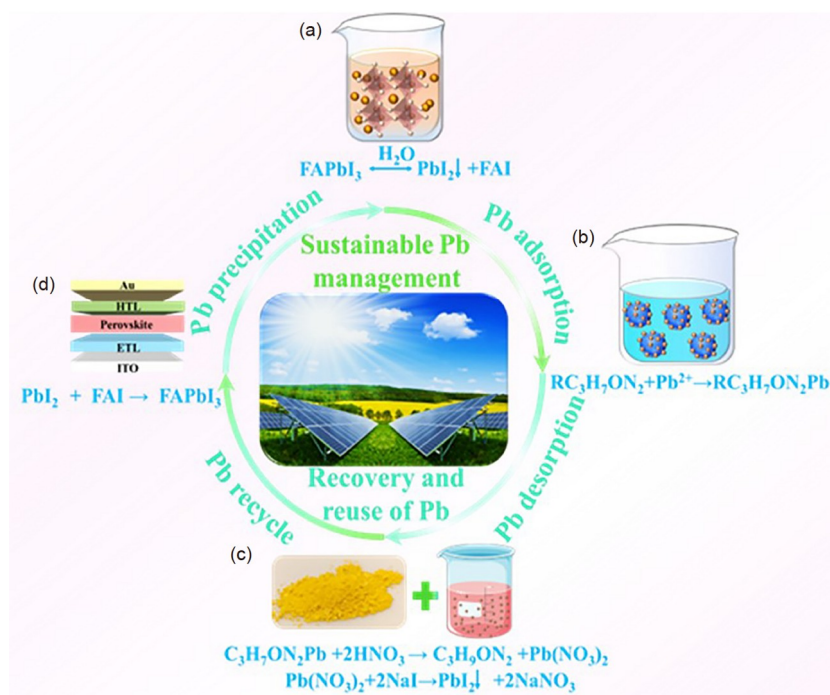


图5 (网络版彩色)钙钛矿太阳能组件可持续铅管理的4个流程. (a) Pb沉淀; (b) Pb吸附; (c) Pb解吸; (d) Pb回收

Figure 5 (Color online) The four processes for sustainable lead management of perovskite solar modules. (a) Pb precipitation; (b) Pb adsorption; (c) Pb desorption; (d) Pb recovery

参考文献

- 1 Dubey A, Adhikari N, Mabrouk S, et al. A strategic review on processing routes towards highly efficient perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 2406–2431
- 2 Gong J, Li C, Wasielewski M R. Advances in solar energy conversion. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1862–1864
- 3 Abd Mutalib M, Aziz F, Ismail A F, et al. Towards high performance perovskite solar cells: A review of morphological control and HTM development. *Appl Mater Today*, 2018, 13: 69–82
- 4 Wang K, Xing G, Song Q, et al. Micro- and nanostructured lead halide perovskites: From materials to integrations and devices. *Adv Mater*, 2021, 33: 2000306
- 5 Canil L, Salunke J, Wang Q, et al. Halogen-bonded hole-transport material suppresses charge recombination and enhances stability of perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2101553
- 6 Li L. World record of all-perovskite tandem solar cells: 3D/3D heterojunctions boost efficiency improvement (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 2860–2861 [李亮. 世界纪录效率的全钙钛矿叠层太阳电池: 3D/3D异质结助力效率提升. *科学通报*, 2023, 68: 2860–2861]
- 7 Liang Z, Zhang Y, Xu H, et al. Out-of-plane cations homogenise perovskite composition for solar cells. *Nature*, 2024, 624: 557
- 8 Parida B, Singh A, Kalathil Soopy A K, et al. Recent developments in upscalable printing techniques for perovskite solar cells. *Adv Sci*, 2022, 9: 2200308
- 9 Divitini G, Cacovich S, Matteocci F, et al. *In situ* observation of heat-induced degradation of perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2016, 1: 15012
- 10 Yang S, Wang Y, Liu P, et al. Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules. *Nat Energy*, 2016, 1: 15016
- 11 Luo H, Li P, Ma J, et al. Sustainable Pb management in perovskite solar cells toward eco-friendly development. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2201242
- 12 Berhe T A, Su W N, Chen C H, et al. Organometal halide perovskite solar cells: Degradation and stability. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 323–356
- 13 Kim H C, Jang T W, Chae H J, et al. Evaluation and management of lead exposure. *Ann Occup Environ Med*, 2015, 27: 30
- 14 Kasten-Jolly J, Heo Y, Lawrence D A. Impact of developmental lead exposure on splenic factors. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2010, 247: 105–115
- 15 Zelikoff J T, Parsons E, Schlesinger R B. Inhalation of particulate lead oxide disrupts pulmonary macrophage-mediated functions important for host defense and tumor surveillance in the lung. *Environ Res*, 1993, 62: 207–222
- 16 Tobwala S, Wang H J, Carey J, et al. Effects of lead and cadmium on brain endothelial cell survival, monolayer permeability, and crucial oxidative stress markers in an *in vitro* model of the blood-brain barrier. *Toxics*, 2014, 2: 258–275
- 17 Hsu P. Antioxidant nutrients and lead toxicity. *Toxicology*, 2002, 180: 33–44
- 18 Neal A P, Guilarte T R. Mechanisms of lead and manganese neurotoxicity. *Toxicol Res*, 2013, 2: 99–114
- 19 Babayigit A, Ethirajan A, Muller M, et al. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. *Nat Mater*, 2016, 15: 247–251
- 20 Rabinowitz M B, Wetherill G W, Kopple J D. Lead metabolism in the normal human: Stable isotope studies. *Science*, 1973, 182: 725–727
- 21 Hastings R C, Long G W. Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics. *JAMA*, 1991, 265: 2734–2735
- 22 Reuben A, Caspi A, Belsky D W, et al. Association of childhood blood lead levels with cognitive function and socioeconomic status at age 38 years and with IQ change and socioeconomic mobility between childhood and adulthood. *JAMA*, 2017, 317: 1244–1251
- 23 Eid A, Zawia N. Consequences of lead exposure, and it's emerging role as an epigenetic modifier in the aging brain. *NeuroToxicology*, 2016, 56: 254–261
- 24 Vaziri N D, Sica D A. Lead-induced hypertension: Role of oxidative stress. *Curr Sci Inc*, 2004, 6: 314–320
- 25 Ekong E B, Jaar B G, Weaver V M. Lead-related nephrotoxicity: A review of the epidemiologic evidence. *Kidney Int*, 2006, 70: 2074–2084
- 26 Philippe B, Park B W, Lindblad R, et al. Chemical and electronic structure characterization of lead halide perovskites and stability behavior under different exposures—A photoelectron spectroscopy investigation. *Chem Mater*, 2015, 27: 1720–1731
- 27 Juarez-Perez E J, Ono L K, Maeda M, et al. Photodecomposition and thermal decomposition in methylammonium halide lead perovskites and inferred design principles to increase photovoltaic device stability. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 9604–9612
- 28 Wang S, Jiang Y, Juarez-Perez E J, et al. Accelerated degradation of methylammonium lead iodide perovskites induced by exposure to iodine vapour. *Nat Energy*, 2016, 2: 16195
- 29 Conings B, Babayigit A, Boyen H G. Fire safety of lead halide perovskite photovoltaics. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 873–878
- 30 Jiang Y, Qiu L, Juarez-Perez E J, et al. Reduction of lead leakage from damaged lead halide perovskite solar modules using self-healing polymer-based encapsulation. *Nat Energy*, 2019, 4: 585–593
- 31 Xiong Y, Cai H, Yue W, et al. Low-cost biodegradable lead sequestration film for perovskite solar cells. *J Energy Chem*, 2023, 84: 311–320
- 32 Wu P, Wang S, Li X, et al. Beyond efficiency fever: Preventing lead leakage for perovskite solar cells. *Matter*, 2022, 5: 1137–1161
- 33 Niu B, Wu H, Yin J, et al. Mitigating the lead leakage of high-performance perovskite solar cells via *in situ* polymerized networks. *ACS Energy*

- Lett, 2021, 6: 3443–3449
- 34 Liang Y, Song P, Tian H, et al. Lead leakage preventable fullerene-porphyrin dyad for efficient and stable perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2110139
- 35 Hu Y, He Z, Jia X, et al. Dual functions of performance improvement and lead leakage mitigation of perovskite solar cells enabled by phenylbenzimidazole sulfonic acid. *Small Methods*, 2022, 6: 2101257
- 36 Li X, Du J, Duan H, et al. Moisture-preventing MAPbI₃ solar cells with high photovoltaic performance via multiple ligand engineering. *Nano Res*, 2022, 15: 1375–1382
- 37 Wang J, Zhang R, Xu H, et al. Polyacrylic acid grafted carbon nanotubes for immobilization of lead(II) in perovskite solar cell. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 1577–1585
- 38 Yang M, Tian T, Fang Y, et al. Reducing lead toxicity of perovskite solar cells with a built-in supramolecular complex. *Nat Sustain*, 2023, 6: 1455–1464
- 39 He Z, Zhang S, Gao Y, et al. Multi-site anchoring of single-molecule for efficient and stable perovskite solar cells with lead shielding. *J Energy Chem*, 2023, 87: 390–399
- 40 Shalan A E, Akman E, Sadeh F, et al. Efficient and stable perovskite solar cells enabled by dicarboxylic acid-supported perovskite crystallization. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 997–1004
- 41 Zhu H, Ren Y, Pan L, et al. Synergistic effect of fluorinated passivator and hole transport dopant enables stable perovskite solar cells with an efficiency near 24%. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 3231–3237
- 42 Zhu H, Liu Y, Eickemeyer F T, et al. Tailored amphiphilic molecular mitigators for stable perovskite solar cells with 23.5% efficiency. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907757
- 43 Wang Q, Lin Z, Su J, et al. Dithiol surface treatment towards improved charge transfer dynamic and reduced lead leakage in lead halide perovskite solar cells. *EcoMat*, 2022, 4: e12185
- 44 Dou J, Zhu C, Wang H, et al. Synergistic effects of Eu-MOF on perovskite solar cells with improved stability. *Adv Mater*, 2021, 33: 2102947
- 45 Chen S, Deng Y, Xiao X, et al. Preventing lead leakage with built-in resin layers for sustainable perovskite solar cells. *Nat Sustain*, 2021, 4: 636–643
- 46 Liang H, Wang W D, Mai S, et al. Lead fixation by spider web-like porphyrin polymer for stable and clean perovskite solar cells. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132405
- 47 Mai C, Zhou Q, Xiong Q, et al. Donor- π -acceptor type porphyrin derivatives assisted defect passivation for efficient hybrid perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2007762
- 48 Li C, Yin J, Chen R, et al. Monoammonium porphyrin for blade-coating stable large-area perovskite solar cells with >18% efficiency. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6345–6351
- 49 Yan P, Cao J, Pang J, et al. Chemical encapsulation of perovskite film by tetra-thiol copper(II) porphyrin for stable and clean photovoltaics. *Org Electron*, 2021, 93: 106158
- 50 Xiao G B, Wang L Y, Mu X J, et al. Lead and iodide fixation by thiol copper(II) porphyrin for stable and environmental-friendly perovskite solar cells. *CCS Chem*, 2021, 3: 25–36
- 51 Li C, Wang L, Yan P J, et al. Perovskite surface management by thiol and amine copper porphyrin for stable and clean solar cells. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128167
- 52 Yoo J J, Seo G, Chua M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management. *Nature*, 2021, 590: 587–593
- 53 Wu P, Wang S, Li X, et al. Advances in SnO₂-based perovskite solar cells: From preparation to photovoltaic applications. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 19554–19588
- 54 Hang P, Xie J, Kan C, et al. Stabilizing fullerene for burn-in-free and stable perovskite solar cells under ultraviolet preconditioning and light soaking. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006910
- 55 Wang F, Li X, Duan H, et al. Toward efficient, moisture-resistant and lead-leakproofness perovskite solar cells: Coordination-driven reconstructing homogeneous amorphous perovskite/crystalline perovskite photoabsorber. *Chem Eng J*, 2022, 428: 132528
- 56 Meng X, Hu X, Zhang Y, et al. A biomimetic self-shield interface for flexible perovskite solar cells with negligible lead leakage. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2106460
- 57 Huckaba A J, Sun D T, Sutanto A A, et al. Lead sequestration from perovskite solar cells using a metal–organic framework polymer composite. *Energy Tech*, 2020, 8: 2000239
- 58 Zhang H, Li K, Sun M, et al. Design of superhydrophobic surfaces for stable perovskite solar cells with reducing lead leakage. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102281
- 59 Li Z, Jia C, Wan Z, et al. Hyperbranched polymer functionalized flexible perovskite solar cells with mechanical robustness and reduced lead leakage. *Nat Commun*, 2023, 14: 6451

- 60 Luo H, Li P, Ma J, et al. Bioinspired “cage traps” for closed-loop lead management of perovskite solar cells under real-world contamination assessment. *Nat Commun*, 2023, 14: 4730
- 61 Liu Z, Sun B, Shi T, et al. Enhanced photovoltaic performance and stability of carbon counter electrode based perovskite solar cells encapsulated by PDMS. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 10700–10709
- 62 Ma S, Bai Y, Wang H, et al. 1000 h operational lifetime perovskite solar cells by ambient melting encapsulation. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1902472
- 63 Li Z, Wu X, Li B, et al. Sulfonated graphene aerogels enable safe-to-use flexible perovskite solar modules. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2103236
- 64 Li Z, Wu X, Wu S, et al. An effective and economical encapsulation method for trapping lead leakage in rigid and flexible perovskite photovoltaics. *Nano Energy*, 2022, 93: 106853
- 65 Li X, Zhang F, He H, et al. On-device lead sequestration for perovskite solar cells. *Nature*, 2020, 578: 555–558
- 66 Wang Q, Lin Z, Xu Y, et al. Chelating resin encapsulation for reduced Pb leakage in perovskite solar cells. *EcoMat*, 2023, 5: e12400
- 67 Valastro S, Smecca E, Mannino G, et al. Preventing lead leakage in perovskite solar cells with a sustainable titanium dioxide sponge. *Nat Sustain*, 2023, 6: 974–983
- 68 Sun X, Li Z, Yu X, et al. Efficient inverted perovskite solar cells with low voltage loss achieved by a pyridine-based dopant-free polymer semiconductor. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 7227–7233
- 69 Guo Z, Jena A K, Takei I, et al. Dopant-free polymer HTM-based CsPbI₂Br solar cells with efficiency over 17% in sunlight and 34% in indoor light. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2103614
- 70 Lee J, Kim G, Kim M, et al. Nonaromatic green-solvent-processable, dopant-free, and lead-capturable hole transport polymers in perovskite solar cells with high efficiency. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1902662
- 71 Wu S, Li Z, Li M Q, et al. 2D metal–organic framework for stable perovskite solar cells with minimized lead leakage. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 934–940
- 72 Chen J, Li S, Ma T, et al. Managing lead leakage in efficient perovskite solar cells with phosphate interlayers. *Adv Mater Inter*, 2022, 9: 2200570
- 73 Poll C G, Nelson G W, Pickup D M, et al. Electrochemical recycling of lead from hybrid organic–inorganic perovskites using deep eutectic solvents. *Green Chem*, 2016, 18: 2946–2955
- 74 Binek A, Petrus M L, Huber N, et al. Recycling perovskite solar cells to avoid lead waste. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 12881–12886
- 75 Chen S, Deng Y, Gu H, et al. Trapping lead in perovskite solar modules with abundant and low-cost cation-exchange resins. *Nat Energy*, 2020, 5: 1003–1011
- 76 Xu J, Hu Z, Huang L, et al. *In situ* recycle of PbI₂ as a step towards sustainable perovskite solar cells. *Prog Photovoltaics*, 2017, 25: 1022–1033
- 77 Dao Q D, Tsuji R, Fujii A, et al. Study on degradation mechanism of perovskite solar cell and their recovering effects by introducing CH₃NH₃I layers. *Org Electron*, 2017, 43: 229–234
- 78 Chhillar P, Dhamaniya B P, Dutta V, et al. Recycling of perovskite films: Route toward cost-efficient and environment-friendly perovskite technology. *ACS Omega*, 2019, 4: 11880–11887

补充材料

图S1 钙钛矿太阳能电池铅泄漏的四类主要措施: 外部封装、原位吸附、非原位吸附、做功能层

表S1 抑制钙钛矿太阳能电池铅泄漏策略近期研究进展

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “钙钛矿太阳能电池铅泄漏抑制及回收管理的研究进展”

Research progress in lead leakage suppression and recovery management of perovskite solar cells

Pengfei Zhou, Huaiqing Luo, Weiwei Chen, Mengyao Liu & Junjie Ma*

Henan Institute of Advanced Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450003, China

* Corresponding author, E-mail: junjiema@zzu.edu.cn

Perovskite solar cells (PSCs) possess characteristics such as adjustable band gap, long carrier lifetime, small exciton binding energy, large absorbance coefficient and high defect tolerance. However, the photosensitive layer in perovskite contains heavy metal lead, which can be harmful to the ecological environment and living organisms. Due to its toxicity, perovskites may decompose into lead-containing compounds when exposed to environmental factors like moisture, high temperature, and intense light, leading to environmental pollution problems and hindering the commercialization process and market applications.

Current research shows that solar cells made from alternative elements struggle to match the stability and efficiency of lead-based solar cells. To facilitate the commercialization and widespread adoption of high-performance perovskite solar cell devices, current research focuses on enhancing the stability of lead-based perovskite solar cells, increasing the inhibition rate of lead leakage in these devices, and implementing recycling and management strategies for lead-containing compounds.

This review aims to elucidate the approaches for mitigating lead leakage from PSCs and the techniques for recycling and managing associated lead compounds. An analysis of the mechanism behind lead's toxicity in living organisms was conducted initially. Lead's toxicity arises from its competition with essential ions such as iron and zinc for binding sites, thereby disrupting the normal physiological functions of organisms. Specifically, in humans, lead predominantly impacts the nervous, digestive and hematopoietic systems. Comprehension of lead toxicity and its implications for organisms is paramount in curtailing lead leakage, as compounds containing lead from PSCs devices may accumulate and persist in the environment due to extreme environmental conditions.

Subsequently, the review explores the mechanism of lead precipitation and leakage in lead-based perovskites, noting that lead precipitation in batteries is principally influenced by three environmental factors: Temperature, humidity and light. A comprehensive discussion on the potential mechanisms of lead leakage under the variation of these environmental factors is provided, alongside an analysis of specific differences of these impact factors on organic hybrid perovskite solar cells and all-inorganic perovskite solar cells.

After that, the review systematically categorizes the three primary methods to suppress lead leakage from PSCs. The initial approach involves the use of external encapsulation strategies, where research methodologies employ self-healing polymers and glass cover plates for encapsulation. These techniques aim to prevent external moisture penetration into perovskite photovoltaic modules and enhance flame retardancy. Chemisorption-based strategies, categorize additives into *in-situ* and non-*in-situ* adsorption based on their site of action. Among them, *in-situ* adsorption involves integrating lead capture materials into the device's photovoltaic module of the device, which can be added to the precursor solution or used as interface modifiers. While non-*in-situ* adsorption entails encapsulating chemisorption materials externally or between the metal electrode and sealing glass. The third strategy utilizes hole transport or electron transport layers with lead adsorption properties. Finally, on the basis of the above discussion, the future strategies for controlling lead leakage and sustainable recycling and management of waste PSCs are discussed based on the preceding analysis. At present, the main methods of lead recycling management include stripping and recycling and *in-situ* recycling. At the end of the review, we look forward to the future research on how to develop packaging materials, use lead adsorption materials, and find ways to recycle lead. In order to intuitively understand the measures to suppress lead leakage mentioned in this review, we have summarized them in the form of charts.

perovskite solar cells, lead leaks, lead absorption, lead recycling

doi: [10.1360/TB-2023-1213](https://doi.org/10.1360/TB-2023-1213)