

甲脒基光伏钙钛矿电池结晶新策略

石鹏举^{1,2} 许嘉哲^{1,2} 王睿^{1,†}

(1 西湖大学工学院 杭州 310024)

(2 浙江大学材料学院 杭州 310027)

2023-08-18收到

† email: wangrui@westlake.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230906

如果说能源利用问题是一场赛跑，那么太阳能电池效率就像是百米飞人大战，小数点后的每一个数字，都是科学家争夺的焦点。一直致力于新型钙钛矿太阳能电池研究的西湖大学团队，又一次在小数点后实现了突破。他们找到一种新的甲脒铅碘钙钛矿取向成核方法——加入一种叫“戊脒”的添加剂，可以带来更好的结晶度、更低的缺陷，也意味着更高的光电效率和更强的稳定性。该成果刊登在 *Nature* 杂志^[1]。

关于太阳能电池，我们的第一印象是在中国很多城市和村落随处可见的“蓝色屋顶”，即硅太阳能电池，已出现很多年，并且已经在全世界范围内取得了广泛应用。为什么科学家们还要努力研究钙钛矿太阳能电池？这要从钙钛矿独特的结构说起。1839年，德国化学家古斯塔夫·罗斯在俄罗斯乌拉尔山发现了天然钛酸钙(CaTiO_3)，这是一种 ABX_3 结构，元素周期表中90%的金属元素都可以成为钙钛矿中的 A 或 B 离子，然后组合成一个八面体，有点像搭积木，不同的“部件组合”会产生不同的效果。

2009年，科学家研制出了用有机阳离子甲脒胺(MA)作钙钛矿结构中的 A 阳离子^[2]，用铅作 B 阳离子，用氯、溴或碘阴离子作 X 阴离子的新型钙钛矿材料，称为有机无机杂化钙钛矿，并将其应用在染料敏化结构中。这种材料可以将光能转化为电能，刚一出现马上引起了科学家们的强烈关注。而后十年间，在实验室中用甲脒(FA)铅碘钙钛矿制作的单片小面积太阳能电池的光电转化率提高到了25%甚至更高，堪比硅太阳能电池四十年的发展速度。理论上，钙钛矿太阳能电池通过叠层方法，光电转化率可以超过40%。与硅太阳能电池材料生产过程中的高能耗、高污染相比，钙钛矿太阳能电池材料能耗低，制备简单，并且更轻薄、高效、低成本，甚至可以是柔性的。人们设想未来可以像刷墙漆一样，将钙钛矿太阳能电池应用在建筑物外墙面，实现供人们使用的绿色电力。

甲脒铅碘基钙钛矿(FAPbI_3)因其理想的光学带隙和热稳定性，被认为是钙钛矿家族中实现高光电转换效率的最具前景的材料^[3-5]。然而，具有光活性的黑相 FAPbI_3 因其晶相的热力学不利地位，

其在结晶的过程中往往会伴随着非光学活性的其他晶相的存在^[6]。钙钛矿的快速结晶动力学导致其相转变过程的关键微观机制依旧不明，这妨碍了针对性的晶相调控策略的设计与开发^[7]。特别是在不同的钙钛矿沉积场景下，如一步法和两步法沉积方案、小面积和大面积器件等，由于对其共性关键机制理解的缺乏，在某一场景下适用的相调控策略通常不能适用于其他场景^[8, 9]。

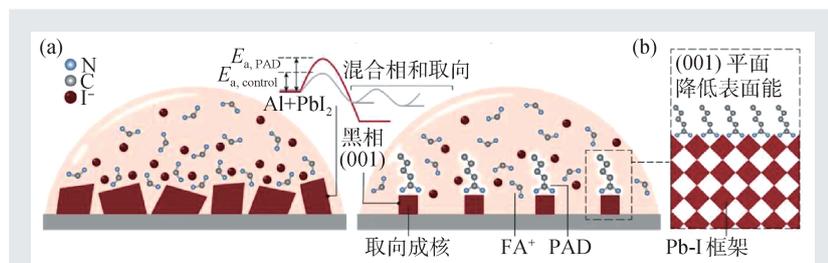


图1 (a)甲脒铅碘钙钛矿晶体制备过程中的液相状态。在对比样品的液相中(左图)，没有沿着面外(垂直基底)整齐排列的晶体，但是加进戊脒后(右图)，形成沿着面外整齐排列的晶体。成核过程的改变，使得钙钛矿从一开始就沿着面外(001)整齐排列。其中，红线代表含戊脒(PAD)的成核势垒，黑线代表对比样品的成核势垒；(b)戊脒进入钙钛矿晶格(图中红色菱形)，降低了(001)晶面的晶面能，因此使得钙钛矿沿着此晶面生长

为了理清钙钛矿快速相转变过程中的关键微观机制,我们通过一种原位多通道实时监测手段,发现了黑相 FAPbI_3 形成过程中的一种普适性的取向成核机制,该策略抑制了非光学活性的晶相形成,使得在室温下就能形成纯净的黑相 FAPbI_3 ,这种取向成核机制在多种场景下的钙钛矿沉积中均适用。

在实验室中,我们观察了甲脒铅碘钙钛矿结晶的整个过程。在手套箱里,研究人员先把 PbI_2 (碘化铅)溶液滴在玻璃片上(此时的玻璃片放在匀胶机上,正在高速自转)。然后,再加入带有碘甲脒的有机溶剂和“添加剂”(三种同样带有烷基链的有机分子:丙脒(PRD)、丁脒(BAD)、戊脒(PAD),分别加进碘甲脒/异丙醇的溶液中),当三种溶液相遇,就会生成甲脒铅碘钙钛矿——一层大约700 nm厚的薄膜。实验结果显示,拥有最长烷基链的戊脒,效果最好。

我们发现戊脒的带电脒基阳离子头部能够通过静电和氢键相互作用,锚定在黑相钙钛矿的八面体空腔中。这种相互作用使戊脒的疏水烷基链暴露出来,使其有序堆叠在黑相钙钛矿(001)平面上。如图1(a)所示,加入戊脒使得甲脒铅碘钙钛矿的表面能降低了64%,新的结晶更喜欢在这个有戊脒出现的位置“安家落户”,并且甲脒铅碘钙钛矿在戊脒的烷基链引导下实现了向 z 轴方向的有序生长,不再东倒西歪,这就是一种被称为“取向成核结晶”的调控。最后得到的甲脒铅碘钙钛矿具有(001)晶面的择优取向,且沿垂直基底向面外整齐排列,如图1(b)所示。

采用PAD制备的甲脒铅碘后,太阳能器件所得效率相对于对比器件有显著提升,平均值从约23.8%提升到约25.2%(图2(a))。另外,其稳定性也得到了显著提升,在历经1000小时的衰减后,效率依然有初始时的95%(图2(b))。效率和稳定性的改善,源于加入PAD所诱导的取向成核,高质量的钙钛矿晶体大幅降低了缺陷等问题。

这种钙钛矿电池器件的实物图如图3所示(太

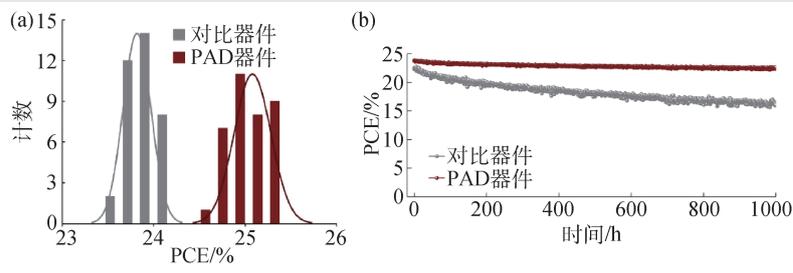


图2 光电转换性能对比图 (a)光电转换效率(PCE)统计图; (b)稳定性测试



图3 钙钛矿太阳能电池实物图

阳光从背面进光),它是有效面积为 0.1 cm^2 的刚性器件,目前最高效率可以达到25.5%以上。

这项研究更重要的意义在于方法优化和原理探索同时进行,为接下来进一步的探索铺平了道路。后续的研究中,在继续提升光电转换效率的同时,我们将着重改善钙钛矿太阳能电池的稳定性,推进其投入生产使用。就像人类百米赛跑的成绩,科学家们一直在努力突破钙钛矿太阳能电池性能的极限值,相信终有一天,它会照亮我们的生活。

参考文献

- [1] Shi P *et al.* Nature, 2023, 620:323
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2009, 131:6050
- [3] Zheng Z *et al.* Chemical Science, 2022, 13:2167
- [4] Min H *et al.* Nature, 2021, 598:444
- [5] Park J *et al.* Nature, 2023, 616:724
- [6] Lu H *et al.* Science, 2020, 370:eabb8985
- [7] Yang W S *et al.* Science, 2015, 348:1234
- [8] Li D *et al.* Advanced Functional Materials, 2020, 31:2008621
- [9] Li Z *et al.* Nature Reviews Materials, 2018, 3:18017