

宁波材料所在高效稳定全无机钙钛矿电池研究方面取得系列进展

作者：， 日期：2020-10-10

钙钛矿材料以其优异的光电性能和低温廉价的制备方法而广受光电研究者的青睐，特别是作为活性层在光伏研究领域大放异彩，经过10余年发展其单结电池认证效率达到25.5%，已接近单晶硅认证效率，但是电池在工作环境下的长时间稳定性问题大大限制了钙钛矿电池的商业化，为了解决钙钛矿稳定性问题，中国科学院宁波材料技术与工程研究所方俊锋研究员前期采用添加剂工程 (*Nat. Commun.* 2018, 9, 3806.; *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 8978; *Nano Energy* 2019, 58, 82 5; *Adv. Energy Mater.* 2019, 9, 1901852; *Nano Energy* 2019, 64, 103962; *Chem. Mater.* 2019, 31, 9032) 和界面工程(*J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 6546; *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 18898; *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 3336; *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 6517)大幅度提升了有机无机杂化钙钛矿电池的长时间稳定性。由于有机无机杂化钙钛矿中有机成分挥发问题导致其光热不稳定，相比而言，全无机钙钛矿具有良好的耐高温性和光照稳定性，而且无机钙钛矿具备钙钛矿电池发展重点之一的高效叠层结构前级的理想活性层材料，但是无机钙钛矿难于控制结晶性限制了其效率的提升。此外，无机钙钛矿虽然具有良好的光热稳定性，但是对水敏感，在微量水的条件下极易分解或发生相变，导致电池性能衰减或失活。

近期，中科院宁波材料所柔性光电材料研究团队方俊锋研究员围绕无机钙钛矿电池效率限制和稳定性问题深入展开了研究并取得了一系列进展。

首先从器件结构和光伏参数分析，限制效率提升的主要因素是差的结晶性和非辐射复合导致的开压 (V_{oc}) 损失，针对这一科学问题，研究人员将有机小分子 (trimethylolpropane triacrylate, TMTA) 引入CsPbI₂Br钙钛矿前驱体溶液，TMTA分子中酯基能有效改善无机钙钛矿结晶，经过高温退火后分子中的双键发生交联形成网络填充晶界，实现生长调控和原位钝化保护效果，同时选择噻吩乙胺碘盐 (Th-NI) 为后处理剂进一步抑制界面复合，实现了双钝化保护，器件效率从12.17%提升到15.58%，且未封装的器件表现出优异的湿度稳定性，在相对湿度 (RH) 25%下存放1540h仍保持初始效率的83.4% (*ACS Energy Lett.* 2020, 5, 676-684); 分布在钙钛矿表面大量不稳定的悬挂键 (缺陷) 是限制光伏器件的稳定性和效率另一大因素，缺陷为外界破坏提供通道促使钙钛矿分解和相变，且作为复合中心限制载流子传输造成表面复合和光伏损失，特别对于反向结构无机钙钛矿落后的效率发展。针对该问题，采用溴甲脒盐 (FABr) 进行表面处理，在150°C退火下FABr的扩散在钙钛矿中诱生附加内建电场加速电荷分离，同时赋予无机钙钛矿有效的表面缺陷钝化和Br-rich保护， V_{oc} 由1.078V提升至1.223V，实现反向CsPbI₂Br电池最高报道效率15.92%，器件在RH 20%湿度下存放1300h保持91.7% (*Nano-Micro Lett.* 2020, 12, 1-13)。CsPbI₃钙钛矿具有更适合的带宽，但是相变和薄膜非致密问题是其致命弱点。针对该问题，采用吡啶羧酸甲胺盐 (MAPyA) 进行表面原位修复和钝化，MAPyA在100°C退火时分解为甲胺气体和吡啶羧酸离子，甲胺气体能修复非致密的薄膜形貌，吡啶羧酸根能有效钝化晶界和表面，其强相互作用也可以抑制CsPbI₃的相变，同时取向的吡啶羧酸离子能隔绝水分子破坏，有效解决了湿度相变问题和薄膜致密问题。器件实现了16.67%效率，是目前报道最高的反向无机钙钛矿效率，且未封装器件在RH 30%空气中持续最大功率输出1800min保持初始效率81.13%，在国际上率先实现空气中未封装无机钙钛矿器件的长时间输出 (*ACS Energy Lett.* 2020, 5, 3314-3321)。

上述工作得到了国家自然科学基金 (61974150, 51773213)、浙江省自然科学基金 (LQ19E030008)、中科院前沿科学重点研究计划 (QYZDB-SSW-JSC047) 和国家万人计划等项目支持。

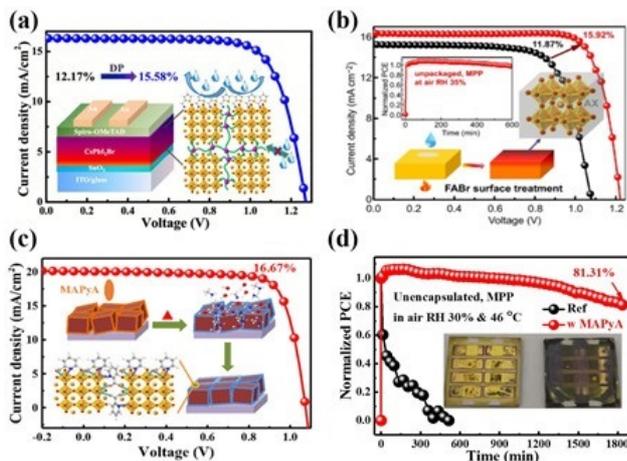


图1 (a) 双钝化示意图; (b) 高温FABr修饰示意图; (c) 原位修复示意图; (d) 原位修复器件空气MPP性能对比

