

高级搜索

Science报道北京大学周欢萍组、严纯华组及合作者在钙钛矿太阳能电池稳定性研究上的 重要进展

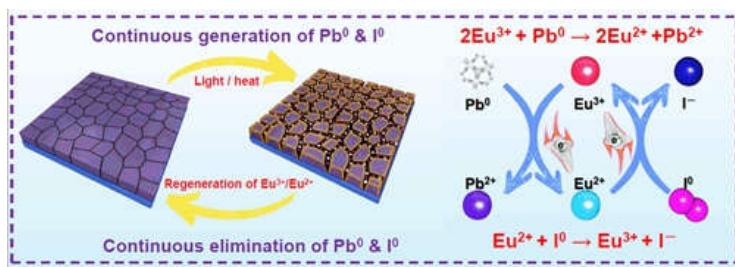
日期： 2019-01-18 信息来源： 工学院

长期稳定性是钙钛矿太阳能电池商业化进程中面临的最重要的问题，其中钙钛矿材料的本征性蜕变产生零价铅、碘缺陷的问题严重制约着器件寿命。北京大学工学院周欢萍研究员课题组、化学与分子工程学院严纯华院士课题组合作提出一种新的机制，即在钙钛矿活性层中引入具有氧化还原活性的 Eu^{3+} - Eu^{2+} 的离子对，实现了全寿命周期内的本征缺陷的消除，从而大大提升了电池的长期稳定性。相关研究于2019年1月18日在国际顶级学术期刊《科学》(Science)上发表，题为：A Eu^{3+} - Eu^{2+} ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells (doi: 10.1126/science.aau5701)。

太阳能电池利用光生伏特效应将太阳光能直接转化为电能，是利用太阳能最为有效的手段之一。器件寿命和光电转换效率(PCE)是决定太阳能电池的最终发电成本的两个关键因素。近年来，有机无机杂化钙钛矿太阳能电池以其效率高、制备简单、成本低的优势获得了学术界和产业界的众多关注。钙钛矿太阳能电池的光电转换效率在过去短短几年内迅速提升至23.7%，已经超过了商业化的碲化镉和铜铟镓硒太阳能电池，是发展最快的一类薄膜太阳能电池。

然而，这类电池稳定性欠佳，严重阻碍其商业化应用。相比于传统无机光伏材料，如晶体硅(IV族)和铜铟镓硒(I-IIII-VI族)，有机-无机卤化物钙钛矿材料中的组分如 I^- 、 MA^+ 和 Pb^{2+} 都是尺寸大带电荷量少的离子，其晶格较软，易受各种因素的影响，例如氧气、水分、光照、加热等。

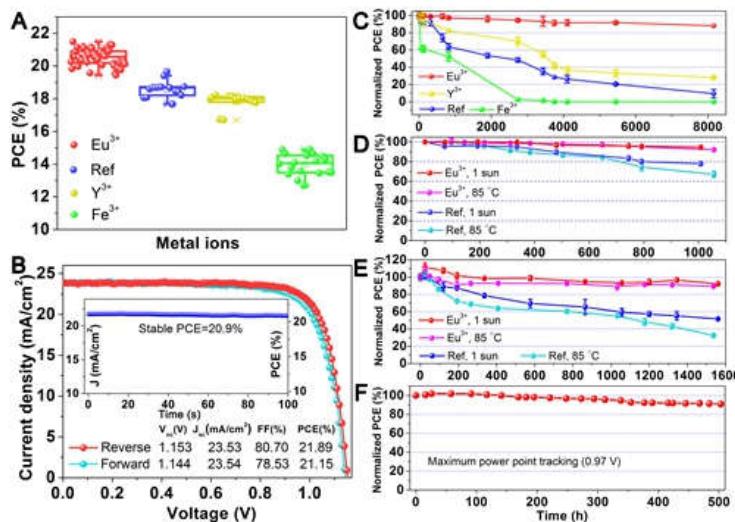
钙钛矿太阳能电池器件寿命随着封装技术的发展而提升。但是正常工况下的光照、电场和热辐射都会不可避免地引发材料本征性的蜕化行为，尤其是钙钛矿中的 I^- 和 Pb^{2+} 。一方面， I^- 很容易被氧化成 I^0 ， I^0 不仅是载流子复合中心，更为严重的是其会引发一系列链式化学反应，从而大大加速钙钛矿层的蜕化；另一方面， Pb^{2+} 在加热或光照时易于被还原为金属态的 Pb^0 ，成为深能级缺陷，严重影响器件的光电转化效率及其长期稳定性。这种温和但又切实存在的日积月累的蜕化行为不可逆转，可能是钙钛矿材料最为棘手的问题，成为实现器件长期稳定性的最大障碍之一。



氧化还原离子对 Eu^{3+} / Eu^{2+} 循环消除 Pb^0 和 I^0 缺陷和 Pb^{2+} / I^- 离子对再生的机理图。

针对上述的本征性蜕化问题，周欢萍和严纯华课题组合作，提出了一种全新的机制，即通过在钙钛矿活性层中引入 Eu^{3+} / Eu^{2+} 的氧化还原离子对。该离子对可同时消除 Pb^0 和 I^0 缺陷，并在器件的使用寿命期间内循环发挥作用。基于此氧化还原离子对的引入，电池的初始效率得到提升，特别是其长期稳定性得到显著提升。在该循环氧化还原转变过程中， Pb^0 缺陷可被 Eu^{3+} 氧化成 Pb^{2+} ($2\text{Eu}^{3+} + \text{Pb}^0 \rightarrow 2\text{Eu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$)，而 I^0 缺陷可被生成的 Eu^{2+} 还原成 I^- ($\text{Eu}^{2+} + \text{I}^0 \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{I}^-$)。有趣的是，由于 Eu^{3+} / Eu^{2+} 自身是非挥发性的，且难以变成其他价态，该离子对在器件使用过

程中没有明显消耗。对应器件的最高效率达到了21.52%（认证值为20.52%），且没有明显的迟滞现象。同时，引入 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 离子对的器件表现出优异的热稳定性和光稳定性，在一个太阳的连续光照射或85°C加热1000小时后，器件仍可分别保持原有效率的91%和89%，在最大功率点处连续工作500小时后可以保持原有效率的91%。该方法解决了铅卤钙钛矿太阳能电池中限制其稳定性的一个重要的本质性因素，可推广至其他的钙钛矿光电器件，且该方法对于其他面临类似问题的无机半导体器件也具有重要参考意义。



钙钛矿电池的长期稳定性和初始性能变化：(A) 引入不同离子的钙钛矿电池的初始性能变化；(B) 引入 Eu^{3+} 的钙钛矿电池最优电池性能测试曲线及稳态输出；(C) 引入不同离子的钙钛矿电池在暗态存放8000小时的性能变化；(D) 半电池和(E) 全电池光照或加热老化1000小时以上的器件性能变化；(F) 引入 Eu^{3+} 的器件在最大功率点连续工作性能变化。

该论文的第一作者是严纯华课题组和周欢萍课题组联合培养的2014级博士生王立刚。周欢萍特聘研究员、严纯华院士和孙晓东教授为共同通讯作者。合作者还包括香港科技大学黄博龙课题组和北京理工大学陈棋课题组等。该工作得到了国家自然科学基金委、科技部、北京市自然科学基金、北京市科委、北京分子科学国家研究中心、先进电池材料理论与技术北京市重点实验室等联合资助。

编辑：凌薇

责编：山石

北京大学官方微博



北京大学新闻网



北京大学官方微信



[打印页面] [关闭页面]

转载本网文章请注明出处

友情链接

合作伙伴



