

## 中科院大连化物所实现了在空气中大规模制备全无机钙钛矿电池



赵奎正在进行空气中刮涂制备钙钛矿薄膜实验。项目组供图

如果要让钙钛矿电池达到实用化需求，那它的关键部位——钙钛矿材料薄膜，面积要足够大，质量要足够好，这样才能保证电池的光电能量转换效率足够高，这就需要“天时地利人和”。

钙钛矿太阳能电池太火了。

自从2009年被发现以来，这位“神童”一路高歌猛进，不断刷新光电转化效率纪录。加之其组装工艺简单、成本低廉，它被科学家作为已经实现工业化的硅基太阳能电池的最佳替补。

然而，目前已报道的高效率钙钛矿电池非常容易受到温度、湿度和紫外光影响，不稳定的发挥导致它难以得到大规模制备和应用。不过，令人惊喜的是，近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员刘生忠和陕西师范大学教授赵奎团队实现了在空气中大规模制备全无机钙钛矿电池。

他们究竟是用什么手段“收服”了这位“顽童”？近日发表于《焦耳》的研究给出了答案。

### 亟须“天时地利人和”

如果要让钙钛矿电池达到实用化需求，那它的关键部位——钙钛矿材料薄膜，面积要足够大，质量要足够好，这样才能保证电池的光电能量转换效率足够高。用论文通讯作者赵奎的话说，需要“天时地利人和”。

这里的“人和”指的是钙钛矿电池的材料元素，“天时地利”则指的是电池所制备的环境。

在前期工作中，团队研究了有机—无机杂化钙钛矿在空气中印刷时的结晶相变过程，发现钙钛矿在印刷过程中的生长方式和相变机制是影响大面积薄膜质量的关键因素。通过有效的相变调控，团队最终实现了高质量大面积有机—无机杂化钙钛矿薄膜和高效太阳能电池的制备，不过关键的热稳定性问题却尚未解决。

想要让这位“顽童”安稳下来，还得从电池自身改变。科学家发现，将钙钛矿中的有机部分替换成无机元素，制备全无机的钙钛矿就是一种有效策略。

“全无机钙钛矿CsPbI<sub>2</sub>Br和CsPbI<sub>3</sub>具有良好的热稳定性和光电性能，即使耐受几百度高温也不容易分解，是一类具有发展潜力的全无机材料。”赵奎告诉《中国科学报》。

不过，想要改变环境就没那么简单了。在不受控制的空气环境中，再稳定的全无机钙钛矿CsPbI<sub>2</sub>Br和CsPbI<sub>3</sub>薄膜相变仍然很容易发生。换句话说，全无机钙钛矿电池的制备只能限制在惰性气体(N<sub>2</sub>)环境中，至今还没有在空气中印刷制备大面积太阳能电池的报道。

究其原因，关键在于空气中水汽对于钙钛矿前驱体结晶过程的抑制作用，导致钙钛矿前驱体不能有效生长为具有光电活性的晶相结构。同时，在印刷制备时，复杂的流体力学和结晶相转变行为也存在理论研究的空白，这导致印刷制备高质量全无机钙钛矿薄膜没有经验可循。

能否有一种办法调节下“风水”，让印刷全无机钙钛矿电池能够高效稳定地运行？研究人员开始了紧锣密鼓的筹备。

### 调节“风水”让薄膜更稳定

论文第一作者、陕西师范大学硕士研究生樊园园告诉《中国科学报》，实验采取与工业化生产大面积印刷制备相兼容的刮刀涂布法，在空气中制备CsPbI<sub>2</sub>Br薄膜。

刮刀涂布法，即以刮刀拖动溶液在衬底上快速移动成膜的方法，相比实验室制备小面积的旋涂法，刮刀涂布法可以极大节省原料成本，并且更适合高通量制备大面积薄膜。

针对“风水不利”的难题，实验人员开展了流体力学对形貌的研究。研究发现，提高基底温度可以加速流体干燥动力学，从而减少空气中水汽对前驱体化学反应的影响。即使如此，研究人员还需要控制另一个关键因素：B énard-Marangoni对流。高温基底会引起溶液内部形成温度梯度差，从而导致溶质的不连续沉积破坏薄膜形貌的连续性。

因此，只有当温度适中的时候，方可同时规避空气中的水汽对结晶的负面影响和B énard-Marangoni对流对薄膜形貌的负面影响。

基于美国国家实验室同步辐射平台，团队还对印刷过程中的结晶相变机制做了原位分析和动力学调控，发现钙钛矿前驱体原位化学反应并非“一气呵成”，会发生“逐步结晶”：先生长为CsPbBr<sub>3</sub>，然后I<sup>-</sup>离子逐渐参与，最终生长为CsPbI<sub>2</sub>Br。前驱体在溶液成膜过程中发生逐步结晶时，离子迁移能力强，有利于形成高质量钙钛矿薄膜。“这是在此前研究中从未报道过的新发现。”樊园园说。

最终，研究实现了 相CsPbI<sub>2</sub>Br大面积薄膜的印刷制备。相比在手套箱里旋涂制备的薄膜，新印刷制备的薄膜结晶

性和稳定性都有明显提升。

### 成就高质量全无机钙钛矿电池

何为高质量的钙钛矿薄膜?这里并不单单看重其形貌，同时也包括了它的结晶性、缺陷密度和晶界等。

本次制备的薄膜，面积可达70平方厘米，薄膜均一、没有孔洞缺陷、结晶度高、相稳定、载流子寿命长缺陷少。这也是科学家首次实现高效全无机钙钛矿太阳能电池在空气中大面积印刷制备。

在刘生忠看来，该研究的科学突破有两点。

一是揭示了印刷过程中流体力学行为对钙钛矿薄膜的影响。钙钛矿材料本身对空气湿度敏感，通过升高基底温度来提高钙钛矿层制备过程的环境适应性，降低了制备工艺本身对环境条件的限制等。

二是揭示了印刷过程中钙钛矿的结晶相变机制。前驱体跳过溶剂化中间相直接反应为钙钛矿相，此过程存在“逐步结晶”。在溶液成膜过程时的“逐步结晶”，更有利于形成高结晶性和低缺陷密度的薄膜。

据了解，新研发的全无机钙钛矿CsPbI<sub>3</sub>太阳能电池目前光电转化率约为15%。“虽然低于有机—无机杂化钙钛矿太阳能电池，但是具有很好的市场前景，因为它解决了热稳定性不好的重大缺陷。”赵奎说。

他表示，基于理论指导，团队将继续探索具有更高效的全无机钙钛矿CsPbI<sub>3</sub>太阳能电池在空气中的全印刷制备。“通过解决影响钙钛矿溶液固化和结晶的关键科学问题，我们将为印刷制备高效钙钛矿太阳能电池提供重要经验，为钙钛矿光电器件的商业化制造提供更多参考。”

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/144016.html>