科学通报 2024 年 第 69 卷 第 32 期: 4659 ~ 4661
悦读科学
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

气相氟化处理助力钙钛矿太阳能模组稳定性实现新突破

田炳坤, 张培琨, 赵晓明*, 张助华*, 郭万林

南京航空航天大学, 航空航天结构力学及控制全国重点实验室, 国际前沿科学研究院, 南京 210016

* 联系人, E-mail: xiaoming.zhao@nuaa.edu.cn; chuwazhang@nuaa.edu.cn

Vapor-phase fluoride treatment: A stability breakthrough for perovskite solar modules

Bingkun Tian, Peikun Zhang, Xiaoming Zhao*, Zhuhua Zhang* & Wanlin Guo

State Key Laboratory of Mechanics and Control for Aerospace Structures, and Institute for Frontier Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

* Corresponding authors, E-mail: xiaoming.zhao@nuaa.edu.cn; chuwazhang@nuaa.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2024-1064

人类正面临的气候变暖和能源短缺的挑战, 开辟利用太阳能的新途径、提升利用太阳光热的能力, 成为可预期的未来人类生存和可持续发展的必由之路. 太阳能电池可基于光伏效应将太阳光能转化为电能, 被认为是未来新能源技术发展的基石.

自1954年美国贝尔实验室的研究人员开发出世界上第一个实用性太阳能电池以来, 光伏技术已经取得了长足的进步. 如今, 太阳能电池类型主要包括效率高、应用广泛的硅基太阳能电池, 成本较低、性能稳定的碲化镉(CdTe)太阳能电池, 以及具有高效率和高柔性的铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池等. 这些电池已被广泛应用于工业、农业、便携式电子设备, 以及航空航天等诸多领域.

在众多光伏材料中, 钙钛矿材料因其优异的光电特性、简单的制备工艺, 以及原材料来源广泛且成本低, 近几年异军突起, 成为光伏电池领域的“宠儿”[1]. 钙钛矿太阳能电池(PSC)不仅可用于光伏电站, 还可用于航空航天、建筑、可穿戴式发电器件等领域, 突破了现有硅基太阳能电池的应用局限. 自2009年首次被报道以来[2], 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已从3.8%迅速提升至超过26%, 接近硅基太阳能电池的最高效率. 然而, 钙钛矿材料作为一种离子晶体, 在光照、热、湿等环境压力下容易降解, 导致电池性能快速下降. 如何克服钙钛矿电池的稳定性问题, 尤其是如何提高大面积模组的稳定性, 是推动其商业化应用的关键[3]. 最近, 本研究团队通过发展可扩展的气相氟化处理方法, 实现了对大面积钙钛矿表面的均匀钝化, 显著提高了钙钛矿太阳能电池及大面积模组的稳定性和效率, 相关研究成果已发表于*Science*[4].

钙钛矿材料的降解通常从表面或晶界附近的缺陷(如卤素空位)开始, 这些缺陷不仅引起非辐射电荷复合损失, 而且严重影响太阳能电池的长效稳定性[5]. 虽然常规的液相处理方法能钝化钙钛矿材料的表面缺陷, 进而显著提升小面积电池的效率和稳定性, 但在制备大面积模组时, 由于后处理过程中溶剂的高挥发性和溶质分子的反应速率不均, 导致薄膜钝化不均匀, 难以扩展到大面积器件. 为了解决这一难题, 我们发展了气相氟化处理方法, 在常压下对钙钛矿表面进行均匀的氟化物处理(图1(a)). 通过加热氟化铵(NH_4F), 产生氟化氢气体(HF)与钙钛矿材料表面充分反应, 该方法不仅有效地填补了钙钛矿表面的碘空位, 而且更强的铅氟(Pb–F)键能够抑制缺陷形成及离子扩散, 减少电荷复合损失, 从而提高材料对水和氧气反应的抵抗力.

我们的实验结果表明, 气相氟化处理技术有效提升了钙钛矿太阳能电池的效率. 0.16 cm^2单元电池和228 cm^2太阳能模组分别实现了24.8%和18.1%的光电转换效率, 与同类最佳性能的太阳能模组相当. 实验对比了溶液处理和气相处理对钙钛矿薄膜均一性的影响. 通过制备未处理、经氟化铵溶液处理以及经气相氟化处理的大面积钙钛矿薄膜, 并取不同位置切割制备小面积电池开展测试(图1(b)), 我们观察到经氟化铵溶液处理的钙钛矿电池性能虽有所提升, 然而却表现出显著的位置依赖性, 这表明溶液处理无法在大面积薄膜上实现均匀的效果. 与之相反, 经气相氟化处理的钙钛矿电池则显示出均匀的性能提升. 进一步地, 图1(c)和(d)展示了不同处理方式下钙钛矿薄膜制作的单元电池的运行稳定性. 结果显示, 溶液处理的钙钛矿电池在不同位置的性能表现出较大的

© 2024《中国科学》杂志社

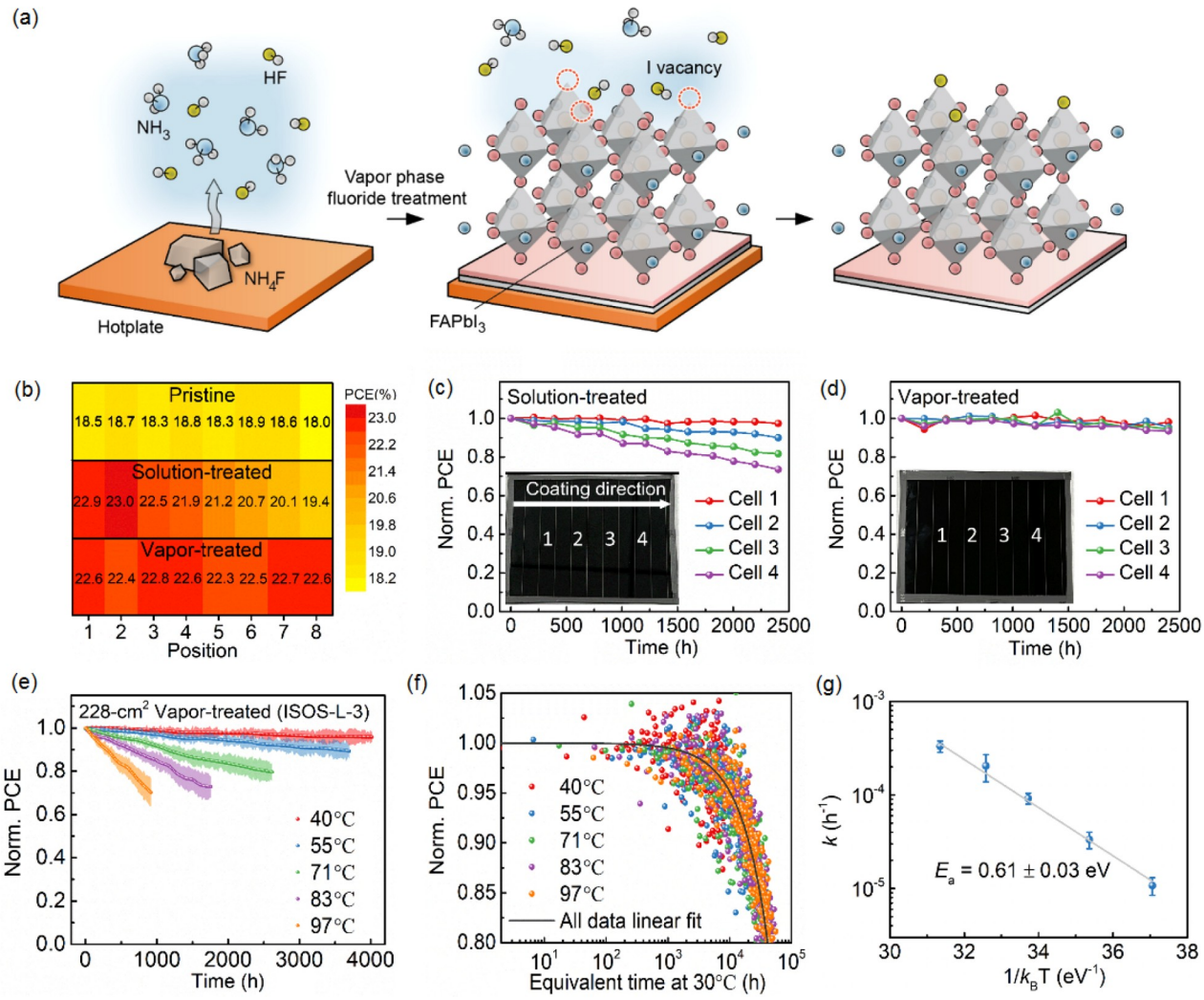


图 1 (网络版彩色)气相氟化处理技术及钙钛矿太阳能电池模组[4]. (a) 气相氟化处理$FAPbI_3$钙钛矿表面的示意图. (b) 未处理(上)、经溶液处理(中)和经气相处理(下)的太阳能电池模组中每个单元电池的相应光电转换效率(PCE)的二维热图. 每个单元电池的孔径面积为1.1 cm^2. 色彩标尺以百分比映射PCE. 经溶液处理(c)和气相处理(d)的钙钛矿薄膜制成的四个单元电池的运行稳定性, 插图显示了单元电池的标号. 小面积(1 cm^2)的钙钛矿薄膜由经过处理的大面积(180 cm^2)钙钛矿薄膜切割而得, 并制作成单元电池. (e) 气相处理的228 cm^2太阳能电池模组在不同温度下的运行稳定性. 数据点代表在相同条件下制备和测试的四个器件的平均PCE. 相对湿度为43% ± 12%. (f) 不同测试温度下太阳能电池模组的归一化PCE与30°C下的等效老化时间(定义为老化时间乘以加速因子)的关系. (g) 228 cm^2太阳能电池模组的退化速率与$1/k_BT$的关系. 浅灰色线用于线性拟合提取模组活化能

Figure 1 (Color online) Vapor-phase fluoride treatment and perovskite solar modules[4]. (a) Schematic illustration of vapor-phase fluoride treatment at $FAPbI_3$ perovskite surface. (b) Two-dimensional heatmap of the corresponding PCE of each subcell in pristine, solution-treated, and vapor-treated solar modules. Each subcell has an aperture area of 1.1 cm^2. The color scale maps the PCE in percent. Operational stability of four single cells fabricated with (c) solution treated and (d) vapor-treated perovskite films; insets show the single-cell labels. Small-area (1 cm^2) perovskite films were cut from a large-area (180 cm^2) treated perovskite film, and then single cells were fabricated from these films. (e) Operational stability of vapor-treated 228-cm^2 solar modules operating at different temperatures. Data points represent the average PCE of four devices fabricated and tested under the same condition. The relative humidity during these tests was 43% ± 12%. (f) Normalized PCE plotted against the equivalent aging time at 30°C, defined as aging time multiplied by the acceleration factor, for solar modules under all tested temperatures. (g) Degradation rate versus $1/k_BT$. Linear fit used to extract the activation energy is shown as the light grey lines

波动, 而气相处理的钙钛矿电池表现出更好的均一性; 即使在运行2500 h后, 各个单元电池的性能仍保持稳定. 这证实了气相氟化处理制备的钙钛矿太阳能电池的性能和稳定性可以在大尺寸范围内得到协同增强.

大面积太阳能模组的长效稳定性是推进钙钛矿太阳能电池商业应用的关键. 我们的研究表明, 基于气相氟化处理

的钙钛矿太阳能模组具有优异的运行稳定性，即使在40°C和1个太阳光照下连续运行3000 h后，电池几乎保持了100%的初始PCE. 加速老化研究显示(图1(e))，随着温度升高，PCE降解率线性增加，且符合Arrhenius模型，这表明钙钛矿太阳能器件在整个温度范围内遵循一致的降解机制. 图1(f)展示了将所有测试温度下的归一化光电转换效率与等效老化时间的关系，228 cm^2钙钛矿模组的T_{80}寿命(达到初始效率80%的所用时间)约43000 h，相当于在30°C下连续运行超过4年. 此外，研究发现，即便在大面积模组中，钙钛矿太阳能电池的降解活化能也接近0.61 eV(图1G)，与小面积电池的活化能非常接近，这是目前报道的大面积钙钛矿电池中的最高活化能. 这一结果表明，气相氟化处理技术有效弥合了小面积电池与大面积模组在稳定性方面的鸿沟，进一步证实了钙钛矿太阳能模组具有本征稳定性的潜力.

本研究成功开发了一种全新的气相氟化处理技术，显著提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性，同时解决了传统液相处理方法在制备大面积太阳能电池模组时所面临的效率和稳定性难以协同的问题，为太阳能电池的大规模生产和商业化应用奠定了坚实的基础. 此外，这种气相处理技术的原理和方法丰富了钙钛矿材料的表面处理策略，有望扩展到其他基于钙钛矿材料的电子器件，例如发光二极管和晶体管，有助于推动钙钛矿技术从实验室研究转向市场化应用.

推荐阅读文献

1 Zhao X, Liu T, Burlingame Q C, et al. Accelerated aging of all-inorganic, interface-stabilized perovskite solar cells. Science, 2022, 377: 307–310

2 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. J Am Chem Soc, 2009, 131: 6050–6051

3 Li N, Niu X, Chen Q, et al. Towards commercialization: The operational stability of perovskite solar cells. Chem Soc Rev, 2020, 49: 8235–8286

4 Zhao X, Zhang P, Liu T, et al. Operationally stable perovskite solar modules enabled by vapor-phase fluoride treatment. Science, 2024, 385: 433–438

5 Chen B, Rudd P N, Yang S, et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. Chem Soc Rev, 2019, 48: 3842–3867