
基于表面氧化还原策略制备高性能钙钛矿太阳电池和组件

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19642.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

基于表面氧化还原策略制备高性能钙钛矿太阳电池和组件。 2022年7月21日，中国科学院大连化学物理研究所刘生忠教授团队在Joule期刊上发表了一篇题为Surface redox engineering of vacuum-deposited NiOx for top-performance perovskite solar cells and modules的文章。

该工作提出的表面氧化还原工程实现了将真空制备的电荷传输层与溶液制备的钙钛矿相结合的设计思路，并促进了高效、稳定的钙钛矿电池组件的发展。

该工作的共同第一作者是大连化物所博士研究生杜敏永和重庆理工大学赵帅博士。共同通讯作者为大连化物所刘生忠研究员和王开副研究员。

背景和成果简介

目前，实验室尺寸的钙钛矿太阳电池的光电转换效率已达到25%以上，制备大面积钙钛矿电池并推进其产业化进程已经成为该领域的主要发展方向之一。虽然钙钛矿电池的重要优势之一是与溶液制备路线兼容，但在大面积器件制备过程中，仅有百纳米厚的钙钛矿层适合采用溶液法制备，而电荷传输层厚度仅为几十纳米，在现阶段很难采用溶液法制备出均匀无孔的大面积电荷传输层。相比之下，真空沉积技术更加可控，更为适合制备超薄的大尺寸薄膜。因此刘生忠教授团队提出采用将真空制备的电荷传输层和溶液法制备的钙钛矿层相结合构筑大面积电池的策略。但在研究中发现，真空制备的氧化镍空穴传输层表面相对疏水，减弱了钙钛矿前驱液的粘附力，同时氧化镍表面存在的大量高价镍离子会分解钙钛矿，形成界面势垒并导致非电容滞后效应，最终影响器件性能和稳定性。

针对上述问题，该团队提出一种简单的表面氧化还原工程（Surface Redox Engineering, SRE）调控电子束蒸发氧化镍薄膜的表面性质。研究表明，SRE有效改善氧化镍表面润湿性，确保了真空制备氧化镍与溶液制备钙钛矿技术的兼容性；同时合理调节了氧化镍薄膜表面不同价态镍离子的比例，改善了氧化镍/钙钛矿界面的电学性能并提升了界面稳定性。最终，在刚性和柔性衬底上制备的小面积反式电池分别达到23.4%和21.3%的光电转换效率，并且具有极佳的稳定性。此外，研究团队在早期的工作基础上，在面积为156×156 mm²的大面积衬底上成功制备了大面积钙钛矿电池组件，能量转换效率达到18.6%，且表现出极佳的稳定性。该工作提出的表面氧化还原工程实现了将真空制备的电荷传输层与溶液制备的钙钛矿相结合的设计思路，并促进了高效、稳定的钙钛矿电池组件的发展。

结果与分析

图1A描述了SRE的实验过程，该策略中NiO_x薄膜首先经历氩等离子体处理，以增强表面润湿性，该过程被称为NiO_x的表面氧化工程（SOE）。值得注意的是，EBE和SRE均在室温下进行。

作者采用X射线光电子能谱（XPS）光谱来阐明NiO_x薄膜表面组分的变化情况。值得注意的是，NiO_x薄膜中组成复杂，除了主体NiO之外，Ni³⁺有利于半导体性能，而不稳定的Ni⁴⁺由于其强氧化性能会腐蚀钙钛矿层，并且-OH可能触发钙钛矿的脱质子反应。图1B显示了不同镍离子含量的变化。高能氩等离子体开启了从NiO和Ni(OH)₂的低价态到高价态Ni^{≥3+}的氧化过程。推断高能粒子轰击将解离晶格中O²⁻和Ni²⁺之间的化学键并引起原子位移，从而在氩等离子体条件下容易产生Ni²⁺空位缺陷。一个Ni²⁺空位导致两个Ni³⁺离子或一个Ni⁴⁺离子的形成以保持电荷中性，这会促使薄膜表面的高价态氧化物组成显著增加。为了支持这一推断，作者通过密度泛函理论（DFT）计算预测了Ni²⁺空位和O²⁻空位的形成能。注意，与其他氧化物（例如TiO₂、ZnO、MoO_x、WO_x和SnO₂）不同，Ni空位是NiO中常见的缺陷，这可以通过其在富Ni或富O条件下的形成能量低于O空位来证明（图1C）。此外，轰击释放的Ni²⁺离子可能逃逸到真空中或被吸附在表面缺陷附近，然后与空气中的O₂或H₂O反应，形成NiO或Ni(OH)₂。

上述假设与NiO_x薄膜表面SOE处理时增加的O/Ni比非常一致，对于Ni(OH)₂含量降低问题，氩等离子体中十几个电子伏特的能量足以将Ni(OH)₂转化为NiOOH，因为它们具有相同的晶体结构。因此，氩等离子体处理不仅可以增加表面润湿性，同时还会引起表面氧化过程并形成对钙钛矿层有害Ni⁴⁺离子。当采用Brønsted酸进一步修饰NiO_x表面后，Ni(OH)₂和Ni⁴⁺的含量显著下降，而NiO和Ni³⁺的含量几乎保持不变。因此，酸可以选择性地消除有害的Ni⁴⁺和-OH，但保留有益的Ni³⁺和NiO主体部分。为了解释酸的筛选行为，通过紫外-可见吸收光谱跟踪不同价态镍化合物和酸的反应动力学，其中NiO₂、Ni₂O₃、NiO和Ni(OH)₂粉末被用作与酸反应的不同价态的镍化合物。如图1D所示，化学反应活性的顺序为Ni⁴⁺ > Ni(OH)₂ >> Ni³⁺ > NiO。作者还观察到NiO₂在水中是惰性的，而它与酸发生剧烈反应并产生大量气泡。作者合理地推断晶格中的Ni⁴⁺将首先在酸溶液中转化为自由Ni⁴⁺离子，然后将水氧化为O₂，并伴随着Ni^{≤3+}的形成。此外，Ni(OH)₂在Brønsted酸性环境中转化为Ni(NO₃)₂。

图1：SRE策略的影响和机制。(A) SRE策略的示意图。(B) SRE引起的Ni物种变化。(C) 在富Ni和富O条件下，Ni和O空位的形成能随费米能的变化。(D) NiO₂/Ni(OH)₂/Ni₂O₃/NiO粉末在浓度为3M的HNO₃溶液中的紫外-可见吸收光谱(X轴为波长)。(E) 态密度，(F) 优化的NiO表面结构，以及(G) 具有NO₃-吸附的NiO表面的平面平均电荷密度差。

因此，Brønsted酸能够引导SOE处理后NiO_x的还原反应，选择性地消除有害的Ni⁴⁺并中和表面羟基。此外，空白组、SOE和SRE样品的Ni³⁺/Ni²⁺比率分别为0.87、1.73和2.08。NiO_x中Ni³⁺/Ni²⁺比值的显著升高必然意味着SRE-NiO_x薄膜具有增强的p型半导体特性。此外，根据DFT计算，NO₃-在NiO表面的吸附能预计为-2.90 eV，表明其具有良好的能量吸附性能。总之，NiO_x的SRE具有三个功能：降低表面张力、稳定表面和增强表面的电性能。

为了揭示SRE处理在NiO_x薄膜上制备钙钛矿薄膜的影响机制，作者通过狭缝涂布沉积法在NiO_x衬底上制备钙钛矿吸收层，而且本研究中后续所有的钙钛矿薄膜都基于这种方法制备。接触角实验发现液滴在未处理的NiO_x薄膜上的接触角约为40.6°，这通过旋涂法可获得均匀的钙钛矿层，但并不适于狭缝涂布沉积。经过SOE或SRE后，衬底的接触角减小至约7°，表明衬底的润湿性增加，这会改善钙钛矿溶液和底层NiO_x表面之间的附着力，进而促使钙钛矿前驱体溶液实现100%覆盖。此外，根据异相成核和均相成核的自由能(G)之间的关联，润湿性将影响钙钛矿薄膜的结晶：

$$G_{\text{Heterogeneous}} = G_{\text{Homogeneous}} * \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

其中θ是固体/液体界面上的接触角。SRE-NiO_x上钙钛矿溶液的θ越小，异质成核的势垒越低，有利于形成均匀、高质量的钙钛矿薄膜。图2显示了各种基板上钙钛矿薄膜的表面SEM图像。原始NiO_x薄膜上的钙钛矿薄膜在晶界处存在大量针孔，这将成为电荷复合的通道并降低器件性能。相反，SOE和SRE都使钙钛矿薄膜致密，针孔显著减少，晶粒尺寸增大，缺陷密度降低，这是实现高性能器件的先决条件。

图2：在空白、SOE和SRE处理的NiO_x薄膜上制备的钙钛矿薄膜的顶视图SEM图像。右侧为SEM图像统计的相应晶粒度柱状图。

基于SRE表面处理的优势和对钙钛矿晶体的显著改善，作者采用狭缝涂布法在电子束NiO_x薄膜衬底上制备小面积反式PSCs。其结构为FTO/NiO_x/perovskite/PCBM/BCP/Ag，如图3A器件的SEM截面图所示。作者系统的对比了无任何处理的器件（Control）、氩气处理的器件（SOE）和SRE处理的器件性能。空白组、SOE和SRE的PSCs的平均PCE分别为 $18.0 \pm 0.9\%$ 、 $20.3 \pm 0.4\%$ 和 $22.7 \pm 0.4\%$ 。性能不断提升归因于SRE处理后的稳定表面，更好的电学性能和能带匹配，以及更加良好的钙钛矿多晶薄膜。图3B显示了最佳SRE-PSC的电流密度-电压（J-V）曲线，其反向扫描PCE高达23.4%，VOC为1.16 V，JSC为24.8 mA cm⁻²，FF为81.4%，且可以忽略回滞现象（HI约为2.8%），在0.96 V的偏置电压下最大功率点（maximum power point, MPP）输出的稳态效率为22.7%（图3C）。与当前各种大面积制备技术制备的NiO_x钙钛矿器件相比，本研究中的NiO_x基钙钛矿器件的光电转换效率最高（图3D）。由于所有功能层都是在低于110 ° C的温度下制备的，因此整个制备工艺可以轻松地由刚性衬底转移到柔性衬底。在本研究中作者采用PET/ITO衬底来制备柔性钙钛矿太阳能电池器件，并在入光面制备了90 nm的减反层-氟化镁来提高光电流。最终，在柔性钙钛矿器件上得到的最大PCE为21.3%，其VOC为1.09 V，JSC为24.5 mA cm⁻²，FF为79.7%，并表现出较小的滞后效应（图3B）。另外，作者进一步表征了器件的外部量子效率（EQE），如图3E所示。EQE的积分电流密度达到24.1 mA cm⁻²，这与J-V曲线获得的值几乎一致。

作者基于SRE策略系统研究了电子束NiO_x反式钙钛矿器件的稳定性。首先，作者研究了未封装的钙钛矿太阳能电池在实验室大气环境（25 ° C，相对湿度<20%）中的稳定性。如图3F所示，老化约1100小时后，SRE-PSC保留了初始PCE的90%，而空白器件的效率下降到初始值的83%。随后，作者在一个标准太阳光照下连续测试了钙钛矿器件在最大输出功率点（MPP）下的运行稳定性。研

究发现，SRE-PSC的T90寿命超过1300小时，表现出出色的长期运行稳定性，如图3G。除了在实验室中老化外，作者还进一步研究了在极端天气和气候变化的真实室外条件下的降解行为。如图3H所示，封装的SRE器件在室外条件下老化（大连，冬季，1月至2月），经历各种天气条件，包括光/暗、低温、雨和雪。在41个自然日循环（约1000小时），PSC降解了20%。

图3：SRE策略制备的钙钛矿太阳能电池的性能。（A）PSC的SEM横截面图像。（B）最佳刚性/柔性装置的J-V曲线。（C）刚性钙钛矿器件的稳态功率和电流输出。（D）使用可扩展技术制备的NiO_x-PSC的PCE。（E）EQE曲线。（F-H）在各种条件下测量的器件的长期稳定性。

作者测试了有无SRE表面处理的NiO_x上钙钛矿薄膜的时间分辨PL光谱，如图4A。数据分析表明SRE-NiO_x上的钙钛矿薄膜显示出比空白组更短的衰减时间（135 ns vs. 360 ns）。这表明，SRE有效地加快了界面空穴转移动力学。根据图4B的暗态J-V曲线可知，空白组器件和SRE处理器件的陷阱填充极限电压（VTFL）分别为0.20 V和0.37 V。因此，SRE器件的陷阱密度约为 $1.70 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，相对低于原始器件的陷阱密度（约 $3.14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ）。图4C显示了空白组和SRE处理的PSC的电容-电压曲线。通过莫特-肖特基分析评估的内建电场（V_{bi}）从空白组的1.11 V增加到SRE-PSC的1.21 V。增大的V_{bi}不仅会加速光生载流子的提取，而且会促进扩展耗尽区的构建，从而有力地抑制非辐射复合。

此外，作者测试了不同表面处理的NiO_x基钙钛矿器件的电化学阻抗谱（EIS）来追踪不同表面处理对钙钛矿器件中的电荷转移过程的影响。经过SRE策略处理后，钙钛矿器件具有更大的复合电阻。相应地，作者研究了不同偏置电压条件下有无SRE表面处理的钙钛矿器件的R_{rec}，如图4D。可以看出不同偏置电压条件下，经过SRE策略处理的PSC均显示出比空白组更大的复合电阻，表明SRE策略有效抑制了电荷复合过程。

为了获得陷阱密度和陷阱深度之间的关系，作者对有无SRE处理的器件进行了热导纳谱分析，如图4E所示。空白器件显示的tDOS值相对较大，约为 10^{16} 至 $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 。SRE处理后，器件在0.5 eV以上的缺陷密度低一个数量级以上，表明SRE可以有效降低晶界和界面处的深能级陷阱态密度。此外，作者测量了VOC对光强度（I）的依赖性来分析复合行为。图4F显示VOC随I的对数呈线性变化。斜率和kT/q之间的偏差（其中k、T和q分别是Boltzmann

常数、温度和元素电荷)与Shockley – Read – Hall复合呈正相关。从较小的斜率可以看出, SRE器件明显抑制了陷阱辅助复合, 这与VOC和FF的增加相一致。

图4: SRE对钙钛矿薄膜和器件的相互作用效应。(A) FTO玻璃、空白组和SRE-NiO_x薄膜上钙钛矿薄膜的时间分辨PL衰减曲线。(B) 基于空白和SRE-NiO_x薄膜的纯空穴器件的暗电流-电压曲线。(C) 莫特-肖特基散点图。(D) R_{rec}与不同偏压的关系曲线。(E) 有无SRE处理的PSC的热导纳谱和(F) VOC与光强变化的曲线图。

基于上述的SRE策略和大面积狭缝涂布沉积法, 作者在面积为156×156 mm²的电子束NiO_x衬底上制备了钙钛矿太阳能电池组件。本研究中的大面积钙钛矿太阳能电池组件由20个7 mm宽的子单元串联而成, 死区的宽度约为1 mm, P1、P2和P3的宽度以及相邻线的距离约为200 μm, 几何因子≥85.7%。如图5A所示, 最佳钙钛矿太阳能电池组件的PCE为18.6% (VOC=20.74 V; ISC=198.9 mA; FF=78.4%), 其有效面积为174 cm², 反向和正向扫描测得的I-V曲线几乎重叠, 这表明该组件的滞后效应可忽略不计。对于最佳效率的钙钛矿太阳能电池组件, 根据其子模块的面积(8.7 cm²), 计算的单个电池组件的VOC和JSC分别为1.04 V和22.9 mA cm⁻²。图5B显示了钙钛矿太阳能电池组件在最大功率点的稳态输出效率为18.2%。此外, 作者研究了钙钛矿太阳能电池组件的稳定性。在稳定性研究中, 采用了铬(20 nm)和金(130 nm)的复合电极结构。如图5C, 钙钛矿太阳能电池组件显示出优异的长期稳定性, 在黑暗大气环境下, 老化1500小时后, 保持了80%的初始性能。此外, 钙钛矿太阳能电池组件显示出极好的工艺重复性, 如图5D。其中, 约21%和约86%的器件PCE分别超过18.0%和17.0%。优异的电池组件效率和稳定性源于功能层的良好均匀性、较低的界面陷阱密度和被抑制的界面复合过程。

图5：钙钛矿太阳能电池组件的性能。（A）在反向和正向扫描方向上测量的最佳电池组件的I-V曲线。（B）在17.6 V的固定偏压下，电池组件的稳态功率输出。（C）在环境中老化的两个模块的长期稳定性。（D）14个电池组件的PCE分布。

作者提出了一种简便的SRE策略，不仅可以在真空制备的NiO_x薄膜上获得均匀钙钛矿薄膜，而且还可以改善NiO_x和钙钛矿之间界面的性能和稳定性。理论和实验结果揭示了SRE过程中的氧化还原反应引起的表面组分的变化。之后，SRE明显改善载流子传输并减少了PSC中的陷阱辅助复合过程，分别将刚性和柔性器件的性能提高到23.4%和21.3%，同时在多种条件下实现了1000小时以上的长期稳定性。值得注意的是，SRE策略进一步扩展到钙钛矿太阳能电池组件，在156×156 m²的衬底上表现出卓越的光伏性能，PCE达到18.6%。总的来说，SRE策略有利于在真空制备NiO_x薄膜上采用大面积制备技术——狭缝涂布法——制备高质量的钙钛矿薄膜，有利于促进高效稳定钙钛矿太阳能电池组件的商业化进程。

本工作得到中科院A类先导专项临近空间科学实验系统、国家自然科学基金、大连化物所创新基金等项目的资助。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.06.026>

作者：刘生忠等 来源：《焦耳》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://iikx.com)转发