

曹靖——未来三年研究计划

总体目标

本项目的总体目标是针对提高钙钛矿太阳能电池性能和稳定性这两个科学难题，拟通过稳定的卟啉/酞菁配位聚合物对钙钛矿薄膜进行化学修饰改性：钝化缺陷以及对钙钛矿晶粒实现分子封装，拓宽吸收光谱，提供强化电池性能和稳定性策略，加速钙钛矿电池产业化进程。

研究背景

钙钛矿太阳能电池作为继染料敏化太阳能电池之后具有巨大发展前景的光伏器件近年来得到了快速发展，钙钛矿太阳能电池中常用的钙钛矿材料实际上是一种分子通式为 AMX_3 的有机无机杂化材料，其中 M 是金属阳离子，通常为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等；A 表示有机阳离子，通常是 $CH_3NH_3^+$ (MA^+)、 $HC(NH_2)_2^+$ (FA^+) 等；X 是卤素离子，例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等离子。经过十年的发展，目前钙钛矿太阳能电池的光电转化效率已经超过 23%，已经接近第一代硅太阳能电池以及第二代薄膜太阳能电池的效率 (*Science* 2019, 363, 265; *Science* 2017, 356, 167; *Science* 2014, 345, 295)。但是在产业应用前也遇到很多问题，特别是钙钛矿材料的不稳定性严重阻碍了钙钛矿太阳能电池产业发展。研究发现通过对钙钛矿薄膜中缺陷的有效调控以及控制有机小分子的逃逸可以大幅提高钙钛矿薄膜质量及稳定性，进而进一步提高相应钙钛矿太阳能电池器件的性能和稳定性。

卟啉/酞菁类化合物是一类大环分子体系，它们分子表面比较大而且刚性比较强，具有共轭的大环结构和中心金属离子发生配位后，分子间很容易进一步通过配位键的作用形成具有稳定结构的配位聚合物，这些配位聚合物在光电领域展现出巨大的应用价值。最近有文献报道将聚合物分子修饰在钙钛矿上层，可以实现钙钛矿有序定向生长，而且由于大分子的引入，可以阻止钙钛矿结构中有机分子的逃逸，最终提高电池的性能和稳定性 (*J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 17255)。但是该方法仅仅实现了钙钛矿薄膜上层有效的封装钝化。因此本项目拟利用稳定的卟啉/酞菁配位聚合物对钙钛矿薄膜进行化学修饰改性，在钝化钙钛矿薄膜缺陷的同时实现对钙钛矿晶粒有效分子封装，有望在钙钛矿太阳能电池性能和稳定

性上有所突破；而且卟啉/酞菁配位聚合物在红外区有很强的吸收，因此可以进一步拓宽钙钛矿薄膜光谱吸收，提高电池性能。

除此之外实验室常用的旋涂工艺很难实现大面积产业应用。刮涂技术具有用量少、操作工艺简单等优势在钙钛矿太阳能电池的制备方面表现出潜在的应用前景，但是钙钛矿前驱体溶液粘度太低，很难控制得到高质量的薄膜。卟啉/酞菁配位聚合物体系具有较大的粘度，因此卟啉/酞菁配位聚合物的引入可能有利于刮涂技术实现大面积钙钛矿薄膜制备。通过系统研究卟啉/酞菁配位聚合物的分子结构对钙钛矿薄膜调控以及相应大面积电池器件性能的影响，探寻制备卟啉/酞菁配位聚合物基钙钛矿太阳能电池光电转移机理以及电池制备组装过程中的一些内在规律，建立卟啉/酞菁配位聚合物结构与大面积钙钛矿太阳能电池性能稳定性的构效关系，充分发挥卟啉/酞菁配位聚合物优异的光电特性，真正实现高效稳定大面积钙钛矿太阳能电池模组器件研发。

研究方案和技术路线

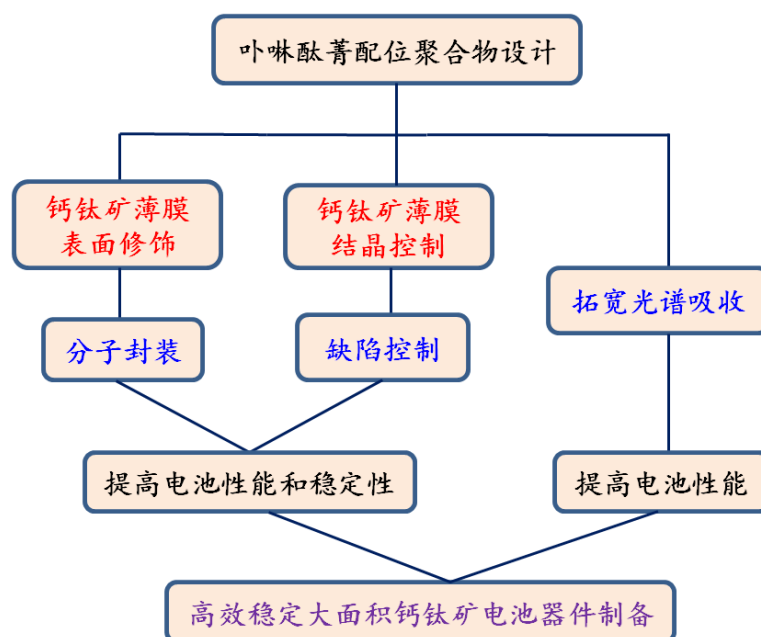


图 1 卟啉/酞菁配位聚合物对钙钛矿薄膜修饰策略示意图

研究方案：本研究针对进一步提高钙钛矿太阳能电池性能和稳定性这两个科学难题，拟利用稳定的卟啉/酞菁配位聚合物对钙钛矿薄膜进行化学修饰改性，在钝化钙钛矿晶界缺陷的同时对钙钛矿晶粒实现有效分子封装，降低钙钛矿薄膜中缺陷形成以及有效控制有机阳离子逃逸，大幅提高电池性能和稳定性；在红外区有强光谱吸收的卟啉/酞菁配位聚合物可以进一步拓宽薄膜光谱吸收，有望进一步提高电池的性能（图 1）；结合具有用量少、操作工艺简单等优势刮涂技术，实现高效稳定大面积钙钛矿太阳能电池器件的制备。通过发展系列卟啉/

酞菁配位聚合物修饰钙钛矿薄膜方法体系，加速钙钛矿太阳电池产业化进程。

技术路线：整体研究路线如下所示。



具体的研究路线如下：

(1) 卟啉/酞菁配位聚合物设计合成。通过合成可溶性卟啉/酞菁配位聚合物，发展一种可以大量合成可溶性酞菁配位聚合物方法。

(2) 卟啉/酞菁配位聚合物修饰钙钛矿薄膜实现分子封装以及缺陷控制。通过卟啉/酞菁配位聚合物对钙钛矿薄膜进行体相修饰，诱导钙钛矿薄膜的定向有序生长，实现对钙钛矿晶粒的封装，减少阳离子损失（图 2），提高相应钙钛矿太阳能电池器件的性能和稳定性。而且可以拓宽薄膜光谱吸收范围，有望进一步提高电池的性能。

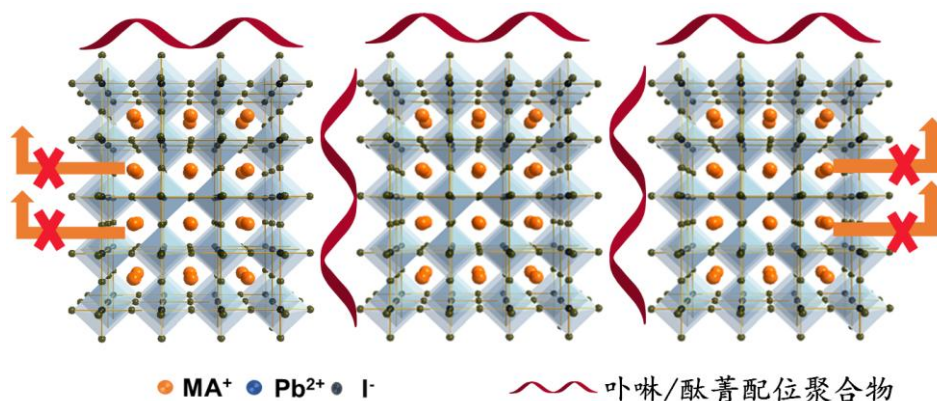


图 2 卟啉/酞菁配位聚合物对钙钛矿修饰示例

(3) **高效稳定大面积钙钛矿电池器件制备。**利用刮涂技术制备大面积卟啉/酞菁配位聚合物基钙钛矿薄膜，由于卟啉/酞菁配位聚合物的加入有望提高前驱体粘度，从而有利于高质量大面积钙钛矿薄膜制备，最后通过空穴传输层以及 Au 电极沉积完成大面积电池组装。

(4) **电池性能测试及详细机理研究。**电池的性能分别通过电流-电压曲线 (I-V) 以及入射光子对收集电子的转换效率 (IPCE) 测试系统完成。具体为：通过装配有 Keithley 2400 源表和 150 W 平行氙灯 (Newport) 设备得到电流-电压曲线 (I-V) 曲线；入射光子对收集电子的转换效率 (IPCE) 测试是由电脑控制的 Newport IPCE 系统 (包含氙灯、单色仪以及 Keithley 万用表) 在 DC 模式下进行数据收集，测试前需要用经过认证的硅太阳能电池进行校准。电池稳定性在自行搭建的特定环境下测试完成。利用 XRD、SEM、稳态及瞬态荧光吸收光谱以及电化学交流阻抗谱对制备的钙钛矿太阳能电池进行详细形貌以及深入的光电化学行为表征分析，最终建立“卟啉/酞菁配位聚合物结构-钙钛矿薄膜质量-电池性能和稳定性”的构效关系，探寻制备卟啉/酞菁配位聚合物基钙钛矿太阳能电池光电转移机理以及电池制备内在规律，为更深层次合理设计高效稳定大面积钙钛矿电池提供理论和实践指导。

研究目标

(1) 通过研究卟啉/酞菁配位聚合物结构对钙钛矿薄膜的影响，建立卟啉/酞菁配位聚合物可控制备高质量钙钛矿薄膜的方法体系。

(2) 实现高效稳定大面积钙钛矿太阳能电池模组器件的制备。通过工艺摸索优化，建立相应的理论分析体系，深入理解认识卟啉/酞菁配位聚合物结构、钙钛矿薄膜质量与电池效率及稳定性的内在联系，为高效稳定大面积钙钛矿太阳能电池的设计和制备提供理论指导。