

钙钛矿的性质及应用研究

夏思寒

(中国科学技术大学物理学院 安徽 合肥 230022)

(收稿日期:2018-11-19)

摘要:简要介绍了钙钛矿的结构、性质及应用,阐述了钙钛矿的晶格结构,在太阳能电池和纳米材料方面的应用及前景,介绍了一种提高钙钛矿太阳能电池稳定性的方法.

关键词:钙钛矿 太阳能电池 稳定性 纳米材料 能隙

1 钙钛矿的结构

钙钛矿是以俄罗斯矿物学家 Lev Perovski 的名字命名的,最初单指钛酸钙(CaTiO_3)这种矿物,后来把结构与之类似的晶体统称为钙钛矿物质(即分子通式为 ABO_3).在高温变体结构中,钛离子与6个氧离子形成八面体配位,配位数为6,钙离子位于由八面体构成的空穴内,配位数为12,如图1所示.

图1(a)为钛酸钙(CaTiO_3)晶体的原子结构,(b)为钙钛矿太阳能中吸光层物质甲氨铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)晶体的原子结构.

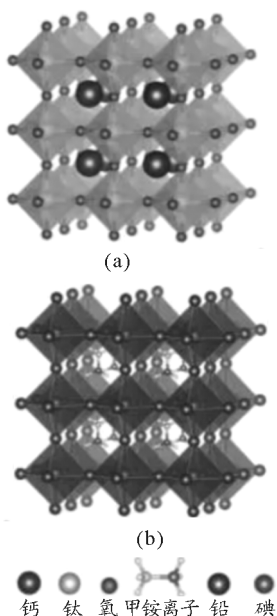


图1 钙钛矿原子结构图

2 钙钛矿的性质

钙钛矿这种奇特的晶体结构让它具备了很多独特的理化性质,钙钛矿具有稳定的晶体结构、吸光性、独特的电磁性能以及很高的氧化还原、氢解、异构化、电催化等活性,这些性质使得钙钛矿在当今科学研究中占据重要地位.

2.1 吸光性

2009年日本 Miyasara 等人将钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为吸光层应用到染料敏化太阳能电池中,得到了3.8%的光电转化率,之后在科学家们的不断改进中,2016年的光电转化率已经超过20%,接近占市场主导地位的晶体硅太阳能电池的吸光率(25%).

2.2 电磁性能

钙钛矿有良好的氧化还原性能,故研究中常采用钙钛矿氧化物.以钙钛矿锰氧化物为例,它拥有丰富的电磁相,且允许同时具有极化和磁化的磁电耦合现象发生.

2.3 氧化还原 氢解与异构化

钙钛矿易氧化的性质使得它有种类丰富的钙钛矿氧化物,实际上,实验中多研究的是钙钛矿某氧化物的性质及应用;氢解反应通常是指在还原反应中碳-杂键(或碳-碳键)断裂,由氢取代离去的杂原子(碳原子)或基团而生成相应烃的反应,这利用的

正是钙钛矿的还原性;异构化,是指改变化合物的结构而分子量不变的过程,故钙钛矿也拥有着很多结构不同的衍生物.

2.4 催化

具有钙钛矿结晶型的氧化物能高效应用于催化及电催化过程中.钙钛矿氧化物结构广泛,相应氧化物元素丰度远高于贵金属催化剂,故其广泛应用于氧化有机物、汽车尾气含氮化合物的还原以及氧的电催化过程中.

3 钙钛矿的应用

3.1 太阳能电池

3.1.1 钙钛矿太阳能电池基本原理

虽然现在每年光伏产业产能的90%以上都来自晶硅电池,但是由于钙钛矿太阳能电池的优良特性众多,越来越多的人对它青睐有加,源源不断的人力、物力都投入到了相关研究当中,钙钛矿太阳能电池巨大的魅力也逐渐展现在人们面前.

钙钛矿太阳能电池得名于其中的吸光层(一层钙钛矿型物质),常用的光吸收层物质是甲氨铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$),由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 这种材料中既含有无机的成分,又含有有机分子基团,所以,人们也将这类太阳能电池称作杂化钙钛矿太阳能电池.

太阳光入射到电池吸收层后随即被吸收,光子的能量将原来束缚在原子核周围的电子激发,使其形成自由电子,电子被激发后就会同时产生一个空穴.光子被分离成电子与空穴后,分别流向电池的阴极和阳极,如图2所示.

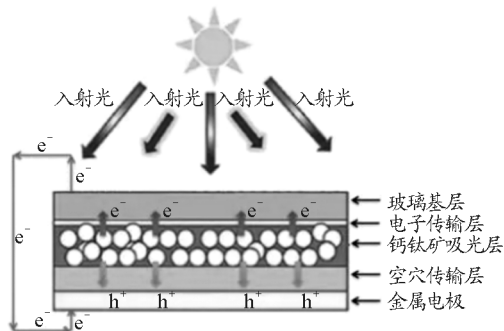


图2 钙钛矿太阳能电池的构造与运行机理示意图

有机金属卤化物钙钛矿结构太阳能电池是一种

以全固态钙钛矿结构作为吸光材料的太阳能电池,其能隙约为1.5 eV,消光系数高,几百纳米厚的薄膜即可充分吸收800 nm以下的太阳光,在光电转换领域具有重要的应用前景.钙钛矿太阳能电池凭借良好的吸光性和电荷传输速率,以及巨大的开发潜力,被誉为“光伏领域的新希望”.

3.1.2 提升稳定性

目前,有机-无机钙钛矿太阳能电池的转换效率提升非常显著.但是,器件的稳定性提高仍然是一个巨大的挑战.目前的研究表明,晶界(GB)会促进离子迁移引发器件损坏.北京理工大学首次使用甲硫咪唑(MMI),通过原位转化GBs处的残余 PbI_2 ,构建了表面“补丁”,得到的MMI- PbI_2 复合物,可以有效抑制离子迁移和金属电极的扩散.文章在微观层面上进行了表面“补丁”效应的起源及其工作机制的实验和理论研究,展示了一种简单而有效的方法来延长GB工程中的器件稳定性,可以广泛地应用于钙钛矿光电子器件.

通过表面“补丁”来改进钙钛矿太阳能电池的稳定性和效率.经过MMI处理之后,晶界处残余的 PbI_2 原位转化成了MMI- PbI_2 复合物.器件光电转化效率达到了20.10%(稳定在19.86%)而且几乎没有迟滞.此外,器件的寿命也显著增加了:连续光照672 h后,依然保持了80%的初始效率.晶界“补丁”有效地抑制了金属电极扩散和离子迁移.这种技术简单可行,具有普适性也能够应用到其他领域,为材料设计提供了新的策略.

3.2 钙钛矿二维纳米材料的合成和发光研究进展

钙钛矿纳米材料的研究取得了飞速发展:一方面,合成方法不断涌现,已经可以实现从零维纳米晶、一维纳米线到二维纳米片的形貌精确控制,对其尺寸和维度依赖的光学性质认识也不断深入;另一方面,钙钛矿纳米材料的光学和光电子应用也得到了快速发展,其中,基于钙钛矿量子点的光致发光和电致发光技术最受关注.由于钙钛矿的天然层状结构,通过配体调控很容易制备出二维纳米材料,其发光性能可以通过层数和组分进行调节,最高量子产

率超过85%，且具有偏振发光特性，有望成为一类新型发光材料。

到目前为止已有不少研究团队在这一领域取得了不错的成果，麻省理工学院的课题组在钙钛矿纳米晶合成过程中，关注到了钙钛矿纳米片的存在，他们提出了利用长烷基链胺盐来控制钙钛矿的层数获得钙钛矿纳米片的思路，并对其层数依赖的光学特性进行了研究。随后，德国慕尼黑大学课题组也通过引入长烷基链的策略制备出了层数可控的纳米片。与此同时，加州大学伯克利分校的杨培东课题组通过一种在硅基衬底上控制晶体生长的方法制备了层数可调的 $(C_4H_9N_3)_2PbBr_4$ 纳米片。这些研究的开展，引起了人们对于钙钛矿二维材料的极大兴趣，吸引了众多研究者在钙钛矿二维纳米材料领域展开研究。

参考文献

1 Lang L, Sheng H, Yue L, et al. Grain - Boundary "Patches" by In Situ Conversion to Enhance Perovskite

Solar Cells Stability. *Advanced Materials*, 2018, 1800544

- 2 Si J, Liu Y, He Z, et al. Efficient High - Color - Purity Light - Emitting Diodes Based on In Situ Grown Films of $CsPbX_3$ ($X = Br, I$) Nanoplates with Controlled Thicknesses. *ACS Nano*, 2017, 11(11):11100 ~ 11107
- 3 Bekensterin Y, Koscher B A, Eaton S W, et al. Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(51):16008 ~ 16011
- 4 Ha S T, Liu X, Zhang Q, et al. Synthesis of Organic - Inorganic Lead Halide Perovskite Nanoplatelets: Towards High - Performance Perovskite Solar Cells and Optoelectronic Devices. *Adv Opt Mater*, 2014, 2(9):838 ~ 844
- 5 Nin Y, Zhang F, Bai Z, et al. Aggregation - Induced Emission Features of Organometal Halide Perovskites and Their Fluorescence Probe Applications. *Adv Opt Mater*, 2015, 3(1):112 ~ 119

(上接第120页)

本案例在开课的引入中通过一个带给学生神秘而惊奇的实验，调足了学生的胃口，激发了学生极大的学习兴趣，然后设计3个学生活动，让学生在动手实验中亲身体会。实验中给学生提供了充足的生活常见物品，通过摩擦均可以带电，而且这些带电体可以相互作用，有的排斥，有的吸引，然后再通过活动3的体验从众多的实验现象中寻找它们共同的本质特征，得出规律：凡是与丝绸摩擦过的玻璃棒相吸引的带电体，必定与毛皮摩擦过的橡胶棒相排斥，从而引出自然界有且只有两种电荷。活动阶梯上升，思维层层递进，经过在实践基础上，对丰富的生活感性材料进行提炼，抽取出共同本质特征的思维加工，形成了两种电荷的概念。这样学生在学习体验过程中经历了概念的形成过程，知其然并知其所以然，真正理解了概念的本质和内涵。

总之，物理概念教学要研究学生的已有学习体验和生活经验，重视概念形成过程的教学。在概念提出之前创设一个学习这个概念的情境（创设情境的手段可以有看图片、动画或者视频、实验、游戏、提问等等），营造一种轻松活泼的氛围，化抽象为直观，化空中楼阁为触手可及，利用学生的多种感官和已有经验，通过亲身体会和例证分析，明确为什么要引入这个概念，这个概念是在什么基础上建立和发展起来的，引入它的物理意义何在？让学生经历概念的形成过程，体验抽象、概括的科学思维方法，这样的概念就不再是镜中花、水中月，而是栩栩如生地站在了学生的面前。

参考文献

- 1 吴军. 中学物理概念教学的现状分析及对策. *物理通报*, 2009(02):20 ~ 22
- 2 王小明. 学习心理学. 北京:中国轻工业出版社, 2013