

新型添加剂改善全无机钙钛矿太阳能电池稳定性

梁嘉明, 谭婉怡, 闵永刚

广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006

摘要:目前全无机钙钛矿太阳能电池 CsPbI₂Br 的光电转换效率已经超过了 16%, 表现出较强的应用前景, 然而全无机钙钛矿较差的水氧稳定性问题严重制约其商业化发展. 因此, 针对上述水氧稳定性问题, 提出加入一种 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)添加剂来提高钙钛矿 CsPbI₂Br 的稳定性. 结果显示, 经过 DOPO 修饰的器件达到了 11.04% 的光电转换效率, 并且稳定性明显提升, 在 10 天后维持 87% 的初始效率, 而参比器件仅具有初始效率的 80%.

关键词:全无机钙钛矿太阳能电池; 添加剂; 稳定性

中图分类号:G3

文献标识码:A

引文格式:梁嘉明, 谭婉怡, 闵永刚. 新型添加剂改善全无机钙钛矿太阳能电池稳定性[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(3): 250-255.

LIANG Jiaming, TAN Wanyi, MIN Yonggang. Enhanced the stability of all-inorganic perovskite solar cells based on a novel additive[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(3): 250-255.

钙钛矿材料具有吸收强、迁移率高、载流子寿命长和可低成本溶液加工等潜在优势, 成为太阳能利用领域的重要研究方向. 目前, 钙钛矿太阳能电池效率最高可达 25.2%^[1], 表现出应用潜力. 然而, 若想真正实现商业化, 提高稳定性是关键之一. 相比于有机无机杂化钙钛矿材料^[2-3], 全无机钙钛矿材料由于其优异的光热稳定性^[4-5], 逐渐受到研究者的青睐.

对于铯基全无机钙钛矿体系, CsPbI₃ 具有非常窄的带隙 1.73 eV, 但在空气中相稳定性差^[6-9]; 而 CsPbBr₃ 在空气中稳定性较高, 但由于较宽的带隙 2.3 eV, 最终导致光电转换效率不高^[10-12]. 相比之下, CsPbI₂Br 体系具有适中的带隙 (1.9 eV) 和稳定性^[13-15], 因此基于该体系的钙钛矿太阳能电池的研究较多. 经过研究者的努力, CsPbI₂Br 体系的光电转换效率突破了 16%^[16], 有望追赶有机无机杂化钙钛矿太阳能电池. 然而, 即使对于全无机太阳能电池, 空

气中的水和氧气仍会对钙钛矿太阳能电池的稳定性造成影响^[17]. 例如, 水可加速钙钛矿材料在光照条件下的衰减, 氧气在紫外光的条件下生成的 O⁻ 可能会对钙钛矿的稳定性产生影响.

首次使用 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为添加剂修饰 CsPbI₂Br 全无机钙钛矿电池, 发现 DOPO 的加入能有效改善器件的长期稳定性, 在空气中放置 10 天(在 25 °C 和相对湿度为 46% 的环境下), 器件的光电转换效率仅衰减 13%, 而参比器件(未进行修饰)的稳定性衰减了 20%.

1 实验部分

1.1 试剂及其制备

实验所用的试剂列于表 1.

表 1 实验试剂
Table 1 Experimental reagents

名称	规格	品牌
甲基碘化铵	≥99.5%	宝莱特
甲脒碘	≥99.5%	宝莱特
碘化铯	≥99.5%	宝莱特
碘化铅	≥98%	TCL
PCBM	—	ADS
乙酰丙酮锆	97%	Sigma-Aldrich
球状氢氧化钠	97%	Alfa Aesar
氯化镍	99.9%	Aldrich
Ag	99.9%	中诺新材
洗涤剂	Hellma NEX III	Hellma Analytics
IPA	99.8%	Acros
氯苯	99.8%	Sigma-Aldrich
DMSO	≥99.7%	Acros
乙醇	≥95%,无水	Acros
丙酮	99%	广州化学试剂厂
溴化铅	>99.99%	宝莱特
DOPO	—	—

氧化镍溶液的制备(浓度为 10 mg/mL). 先配制 400 mg/mL 的氢氧化钠溶液和 118.84 mg/mL 的氯化镍溶液,把氢氧化钠溶液边搅拌边缓慢滴入氯化镍溶液中,得到 pH 值为 10 的绿色混合溶液,经过各 2 h 搅拌和静置后,把该混合溶液用去离子水反复进行离心冲洗至中性. 然后用异丙醇溶液离心冲洗两次,除去多余水分后把冲洗好的胶体滤干,将其放置烘箱内 180 ℃烘干 12 h,再放置马弗炉中 270 ℃下烧制 2 h. 最后把烧制后的氧化镍粉末与去离子水超声混合,配置成 10 mg/mL 的氧化镍溶液.

钙钛矿溶液的制备. 在手套箱内将 1.2 mol/L 的碘化铯和 0.6 mol/L 的碘化铅及 0.6 mol/L 的溴化铅溶于 DMSO 溶液中,在 70 ℃热台上搅拌 2 h,得到浓度为 1.2 mol/L 的 CsPbI₂Br 钙钛矿前驱体溶液. 再以 DMSO 为溶剂配置 3.24 mg/mL 的 DOPO 溶液并在 50 ℃热台上搅拌 2 h,然后以体积比 1:399 将 DOPO 溶液与钙钛矿前驱体溶液混合成体积浓度为 0.25% 的钙钛矿修饰溶液,以同样的方法配制体积浓度为 0.2% 和 1% 的钙钛矿修饰溶液,以不添加 DOPO 的钙钛矿溶液作为参比溶液.

配置浓度为 20 mg/mL 的 PCBM 溶液(溶剂为氯苯)和浓度为 2 mg/mL 的 Zr(acac)溶液(溶剂为乙醇),在 50 ℃热台上搅拌 2 h,待各溶液冷却至室温后等待使用.

1.2 实验方法

首先对 ITO 玻璃进行超声清洗,洗涤剂清洗 20 min,去离子水清洗 5 min,2 次丙酮清洗各 16 min,5 次去离子水清洗各 6 min,乙醇清洗 20 min,清洗后放入烘箱烘干等待使用. 把烘干后的 ITO 玻璃经氧等离子处理 20 min 后,在 35 min 内把浓度为 10 mg/mL 的氧化镍经过孔径 0.22 μm 的滤头滴到 ITO 玻璃表面,然后在转速为 3000 r/min 的匀胶机上旋涂 30 s,并且放置 120 ℃的热台上退火 10 min. 把退火后的 ITO 玻璃转移至氮气氛围的手套箱内,将 35 μL 的钙钛矿溶液滴到 ITO 上,并在匀胶机上以 500 r/min 的速度及 200 r/min·s 的加速度旋涂 3 s,再以 2500 r/min 的速度及 2000 r/min·s 的加速度旋涂 30 s,然后马上放置在 42 ℃的热台退火 4 min,再放置 160 ℃的热台退火 10 min,制备成钙钛矿层. ITO 降至室温后,将 35 μL 的 PCBM 溶液滴到钙钛矿层上,用匀胶机以 2500 r/min 的速度和 2000 r/min·s 的加速度旋涂 30 s,再放置 42 ℃热台上退火 5 min,得到电子传输层. 待 ITO 冷却后,将 35 μL 的 Zr(acac)溶液滴到电子传输层上,用匀胶机以 2000 r/min 的速度和 2000 r/min·s 的加速度旋涂 40 s,制成阴极界面层. 把 ITO 玻璃放入蒸镀仓内,在高真空环境下蒸镀厚 90 nm 的金属银层,最终制备成完整的钙钛矿太阳能电池器件.

1.3 测量与表征

对封装后的电池器件,使用 AM1.5G 的太阳模拟灯(SAN-EI ELECTRIC CO, LTD)在 100 mW/cm 的强度下正反扫描进行表征. 使用 Keithley 2400 源表,测量电流密度—电压. 使用 QE-R 设备,对钙钛矿器件的外量子效率进行测试.

使用 X 射线光电子能谱仪(XPS),测量石英片/氧化镍/钙钛矿结构器件的钙钛矿层的元素组成. 使用 X 射线衍射仪(XRD),测量其晶体取向程度. 使用紫外可见近红外分光光度计,测量其吸收光谱. 使用扫描电镜(SEM),对钙钛矿层表面进行观察. 使用接触角测量仪,进行接触角测试.

2 结果和分析

2.1 钙钛矿电池器件性能

制备了反式结构的太阳能电池 ITO/NiO_x/

CsPbI₂Br/PCBM/Zr(acac)/Ag, 研究了添加剂 DOPO 对钙钛矿器件性能的影响, 以未掺杂 DOPO 的钙钛矿器件作为参比器件。

图 1 为添加剂 DOPO 对钙钛矿器件性能的影响。从图 1(a)~图 1(d) 可见: 在钙钛矿中掺杂不同浓度的 DOPO, 发现当掺杂 0.25% 的 DOPO 时, 器件的开路电压和短路电流相比于参比器件均有所提

升, 从而使光电转化效率提升; 经过浓度为 0.25% 的 DOPO 修饰的电池器件的光电转换效率最高为 11.04%, 平均效率为 10.62%, 而参比器件的最高光电转换效率为 10.9%, 平均效率为 10.51%。从图 1(f) 钙钛矿器件的外量子效率(EQE) 可见, 参比器件的 J_{sc} 积分为 13.53 mA/cm, 而 DOPO 修饰器件的 J_{sc} 积分为 13.99 mA/cm。

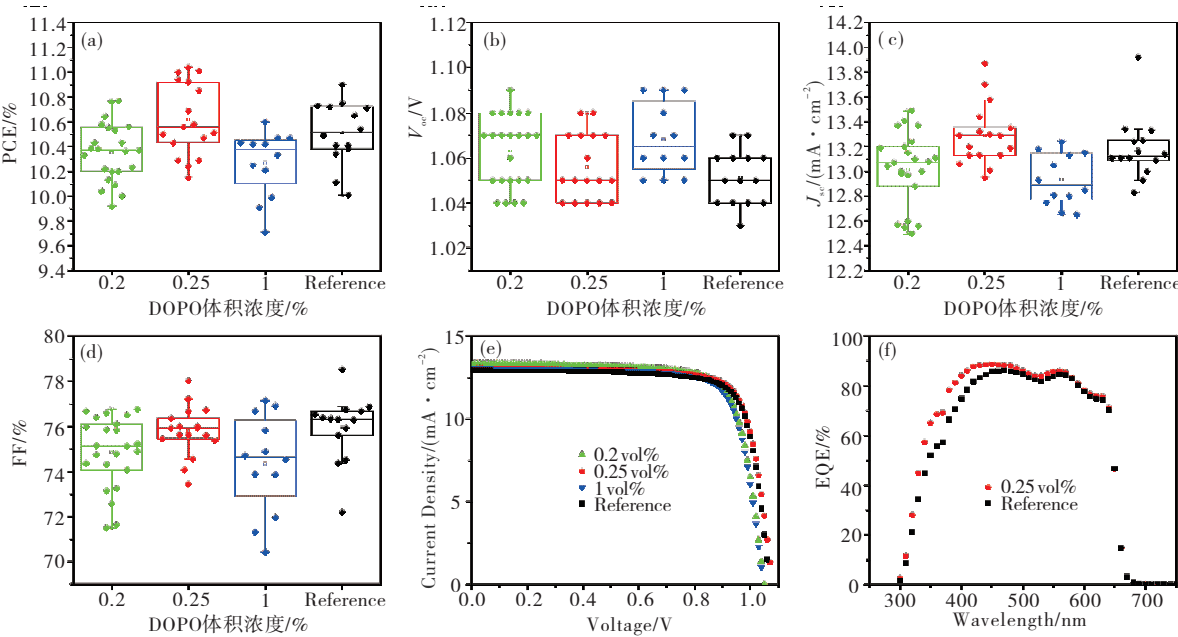


图 1 添加剂 DOPO 对钙钛矿器件性能的影响

- (a)全无机钙钛矿太阳能电池的光电转换效率;(b)开路电压;(c)电流密度;(d)填充因子;(e)电流密度—电压曲线;(f)外量子效率
- Fig. 1 Effect of DOPO additive on the performance of perovskite devices
- (a) Photoelectric conversion efficiency of all-inorganic perovskite solar cells;(b) open circuit voltage;(c) current density;(d) fill factor;
- (e) $J - V$ characteristics of the inverted all-inorganic PSCs in the reverse scan;(f) EQE spectra of the corresponding PSCs

2.2 长期稳定性研究

对钙钛矿太阳能电池在空气中的长期稳定性进行研究. 图 2 为钙钛矿薄膜图. 从图 2 可见, 未封装的钙钛矿薄膜在温度为 25 ℃ 及相对湿度为 46% 的空气中放置 1 h 后, 发现参比钙钛矿的薄膜明显发生相变, 而 DOPO 浓度为 0.25% 的修饰钙钛矿薄膜则表现出良好的稳定性。

图 3 为器件在 10 天内的效率稳定性曲线. 从图 3 可见, 将掺杂 0.25% DOPO 的钙钛矿太阳能电池表现出较好的器件稳定性, 将器件放置在空气中 10 天, 其光电转换效率仍可保持初始效率的 87%, 而参比器件的效率则明显降低, 仅保持初始效率的 80%。

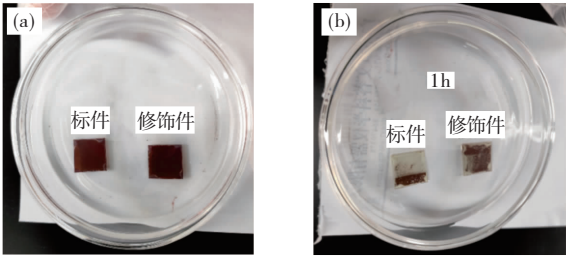


图 2 钙钛矿薄膜的图片(a)及在环境温度为 25 ℃、相对湿度为 46% 的条件下放置 1 h 后的钙钛矿薄膜 (b)

Fig. 2 The pictures of the perovskite films (a) and the perovskite films (b) after stored at an ambient temperature of 25 ℃ for 1h with humidity of ca. 46%

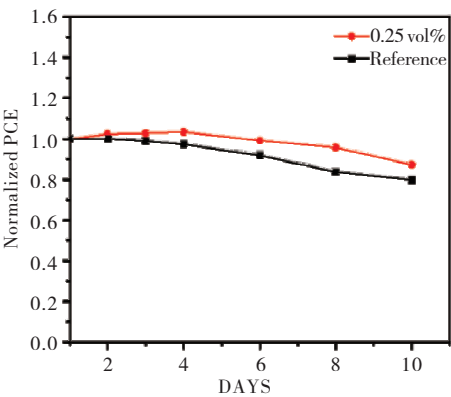


图 3 器件的效率稳定性曲线

Fig. 3 Efficiency stability curve of the device

2.3 薄膜形貌

为了理清 DOPO 对钙钛矿太阳能电池器件的影响机制,对以氧化镍为基底的钙钛矿薄膜的形貌进行了研究,图 4 为钙钛矿薄膜的 SEM 图. 从图 4 可见,采用 DOPO 添加剂修饰后,薄膜更加致密.

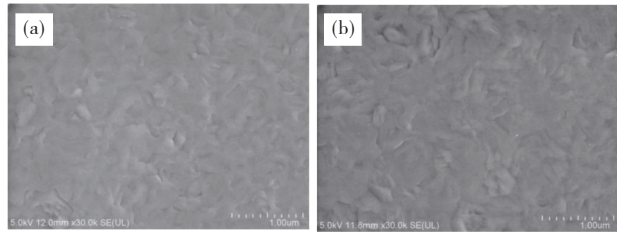


图 4 钙钛矿薄膜的 SEM 图

(a) 修饰;(b)参比

Fig. 4 SEM images of perovskite film

(a) the modified perovskite film;(b) the referenced perovskite film

随后,对钙钛矿薄膜进行了钙钛矿 X 射线衍射研究,图 5 为氧化镍基底的钙钛矿薄膜的 XRD 谱图. 从图 5 可见,引入 DOPO 后,衍射峰强度降低,表明 DOPO 修饰的钙钛矿的晶粒尺寸有所减小.

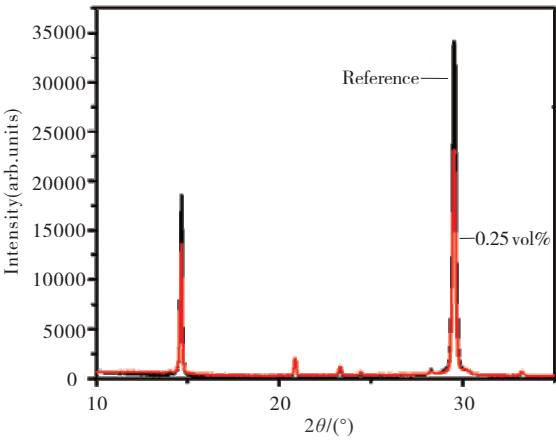


图 5 氧化镍基底的钙钛矿薄膜的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the perovskite films on the NiO_x substrates

2.4 疏水性研究

对钙钛矿层的表面疏水性也进行了测试,图 6 为钙钛矿薄膜的接触角. 从图 6 可见,将去离子水滴到钙钛矿活性层上,经 DOPO 修饰的钙钛矿层的接触角为 16.1,参比的钙钛矿层的接触角为 20.7. 表明引入 DOPO 后钙钛矿表面的亲水性有所提高,这不利于钙钛矿薄膜稳定性的提高.

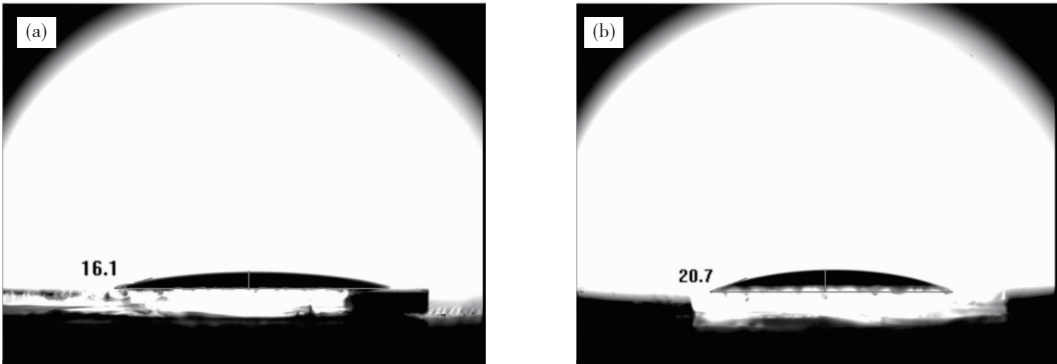


图 6 钙钛矿薄膜的接触角图片

(a) 修饰;(b)参比

Fig. 6 Photographs of contact angle of perovskite film

(a) the modified perovskite film;(b) the referenced perovskite film

2.5 DOPO 对钙钛矿的作用

为进一步理清 DOPO 提高钙钛矿稳定性的机制,对钙钛矿薄膜进行了 X 射线光电子能谱测试,图 7 为钙钛矿薄膜中铅元素的 XPS 谱图.从图 7 可见,掺杂 DOPO 后 Pb 的光电子峰向高结合能方向移动,表明添加剂与钙钛矿中的 Pb 存在相互作用.在钙钛矿薄膜制备过程中,即钙钛矿晶体的生长过程中,DOPO 与 Pb 原子的相互作用可能会限制钙钛矿晶粒的生长,有利于形成较为致密的薄膜,这从 SEM 和 XRD 的结果可以看出;另外,该相互作用有利于钝化钙钛矿中的缺陷^[18-23].良好的薄膜形貌有利于改善器件性能,尤其是稳定性的提高.

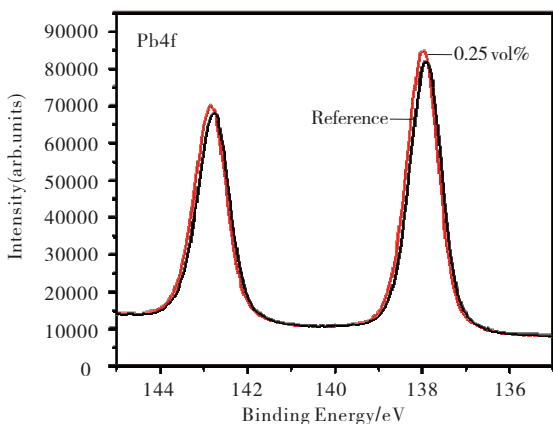


图 7 钙钛矿薄膜的的铅元素 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of Pb 4f core level for the perovskite films

此外,DOPO 可以被氧化^[24],将其掺杂于钙钛矿薄膜中,在空气中长时间放置,通过自身与氧气反应,可有利于抑制氧气加速钙钛矿材料的衰减;DOPO 氧化后生成的羟基基团也可以与 Pb 原子相互作用,同样有利于钝化钙钛矿中的缺陷^[25],从而提高钙钛矿太阳能电池的稳定性.

3 结 论

引入 DOPO 添加剂对钙钛矿活性层进行修饰,通过改善其薄膜形貌等,使得经过修饰的器件在保持高的光电转换效率(11.04%)的同时稳定性也明显提高.在 25 °C 和相对湿度为 46% 的环境下放置 10 天后,经过修饰的器件可维持 87% 的初始效率,而参比器件仅具有初始效率的 80%.

参考文献:

- [1] YOO J J, SEO G, CHUA M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management[J]. *Nature*, 2021, 590: 587-593.
- [2] SWARNKAR A, MARSHALL A R, SANEHIRA E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics[J]. *Science*, 2016, 354: 92-95.
- [3] LIANG J, ZHAO P Y, WANG C X, et al. CsPb_{0.9}Sn_{0.1}IBr₂ based all-inorganic perovskite solar cells with exceptional efficiency and stability[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14009-14012.
- [4] LIU F, DING C, ZHANG Y H, et al. Colloidal synthesis of air-stable alloyed CsSn_{1-x}Pb_xI₃ perovskite nanocrystals for use in solar cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16708-16719.
- [5] CHEN H N, XIANG S S, LI W P, et al. Inorganic perovskite solar cells: A rapidly growing field[J]. *Sol RRL*, 2018(2): 700188.
- [6] SUTTON R J, FILIP M R, HAGHIGHIRAD A A, et al. Cubic or orthorhombic revealing the crystal structure of metastable black-phase CsPbI₃ by theory and experiment[J]. *ACS Energy Lett*, 2018(3): 1787-1794.
- [7] SWARNKAR A, MARSHALL A R, SANEHIRA E M, et al. Quantum dot-induced phase stabilization of α -CsPbI₃ perovskite for high-efficiency photovoltaics [J]. *Science*, 2016, 354: 92-95.
- [8] LIAO JINFENG, LI WENGUANG, RAO HUASHANG, et al. Inorganic cesium lead halide CsPbX₃ nanowires for long-term stable solar cells[J]. *Science China Materials*, 2017, 60: 285-294.
- [9] BUSH K, FROHNA K, PRASANNA R, et al. Compositional engineering for efficient wide band gap perovskites with improved stability to photoinduced phase segregation[J]. *ACS Energy Lett*, 2018(3): 1787.
- [10] FU Yongping. Incorporating large a cations into lead iodide perovskite cages: Relaxed goldschmidt tolerance factor and impact on exciton-phonon interaction [J]. *ACS Nano*, 2018(12): 3477.
- [11] JIN Y, CHUMANOV G. Solution-processed planar perovskite solar cell without a hole transport layer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 49(8): 33649-33655.
- [12] LUO P, LIU Z, XIA W, et al. Uniform, stable, and efficient planar-heterojunction perovskite solar cells by facile low-pressure chemical vapor deposition under fully open-air conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 146-154.

- [13] ZENG Q S, ZHANG X Y, LIU C M, et al. Inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells: The progress and perspective[J]. Sol RRL, 2019(3):1800239.
- [14] LAU C F J, ZHANG M, DENG X F, et al. Strontium-doped low-temperature-processed CsPbI₂Br perovskite solar cells[J]. ACS Energy Lett, 2017(2):2319-2325.
- [15] CHEN W J, CHEN H Y, XU G Y, et al. Precise control of crystal growth for highly efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells [J]. Joule, 2019(3):191-204.
- [16] CHEN Weijie, CHEN Haiyang, XU Guiying, et al. Precise control of crystal growth for highly efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells[J]. Joule, 2019(3):191-204.
- [17] CHO H, KIM Y H, WOLF C, et al. Improving the stability of metal halide perovskite materials and light-emitting diodes[J]. Adv Mater, 2018, 30:1704587.
- [18] GUO P F, YE Q, YANG X K, et al. Surface & grain boundary co-passivation by fluorocarbon based bifunctional molecules for perovskite solar cells with efficiency over 21% [J]. Mater Chem A, 2019(7):2497-2506.
- [19] GUO Y X, MA J J, LEI H W, et al. Enhanced performance of perovskite solar cells via anti-solvent nonfullerene lewis base IT-4F induced trap-passivation [J]. Mater Chem A, 2018(6):5919-5925.
- [20] JIANG Y Y, LI J, XIONG S X, et al. Dual functions of interface passivation and n-doping using 2, 6-dimethoxypyridine for enhanced reproducibility and performance of planar perovskite solar cells[J]. Mater Chem A, 2017(5):17632-17639.
- [21] LI X, CHEN C C, CAI M L, et al. Efficient passivation of hybrid perovskite solar cells using organic dyes with —COOH functional group [J]. Adv Energy Mater, 2018(8):1800715-1-7.
- [22] ZHANG H, WU Y Z, SHEN C, et al. Efficient and stable chemical passivation on perovskite surface via bidentate anchoring [J] Adv Energy Mater, 2019(9):1803573-1-9.
- [23] QIN P L, YANG G, REN Z W, et al. Stable and efficient organo-metal halide hybrid perovskite solar cells via π -conjugated lewis base polymer induced trap passivation and charge extraction[J] Adv Mater, 2018, 30:1706126-1-12.
- [24] LEE W L, LIU L C, CHEN C M, et al. Syntheses and flame retarding properties of DOPO polymers, melamine polymers, and DOPO-melamine copolymers [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(1):36-40.
- [25] REN Zhenwei, YU Jiahao, QIN Zhaotong et al. High-performance blue perovskite light-emitting diodes enabled by efficient energy transfer between coupled quasi-2D perovskite layers [J]. Adv Mater, 2020, 33(1):2005570-1-10.

Enhanced the stability of all-inorganic perovskite solar cells based on a novel additive

LIANG Jiaming, TAN Wanyi, MIN Yonggang

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: At present, the photoelectric conversion efficiency (PCE) of the all-inorganic perovskite solar cell CsPbI₂Br has exceeded 16%, showing a strong application prospect. However, the poor water and oxygen stability of all-inorganic perovskite seriously restricts its commercial development. Therefore, it is proposed to add a 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO) additive to improve the stability of perovskite CsPbI₂Br. The results show that the modified perovskite solar cells achieves a PCE of 11.04%, and the stability is significantly improved, maintaining an initial efficiency of 87% after 10 days storage, while the reference device only has 80% of the initial efficiency.

Key words: all-inorganic perovskite solar cell; additive; stability