

钙钛矿的稳定性研究

吕倩超

摘要: 钙钛矿太阳能电池是一种基于钙钛矿结构的材料制备而成的太阳能电池, 它凭借其独有的优势, 已成为最具发展前景的光伏发电技术之一。近年来, 越来越多的研究者将精力放在提高钙钛矿太阳能电池的光电转换效率上, 并取得了显著成绩, 但相对的却忽略了钙钛矿太阳能电池本身的稳定性这一关键性因素。本文主要研究一步法制备的钙钛矿太阳能电池的性能, 先通过对比不同溶剂比例的钙钛矿前驱溶液制备出的器件, 寻找出最佳溶剂比例的钙钛矿前驱溶液。在此基础上, 研究了采用甲基溴化铵 (MABr) 处理的器件的稳定性。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 一步法; 甲基溴化铵; 效率; 稳定性

引言

当今世界, 化石能源已远不能满足人类的发展需求, 太阳能对于解决能源危机和环境污染问题具有重要意义, 如何更有效、低成本的将太阳能转换成电能成为当下的研究热点, 因此, 越来越多的研究者开始开发新型高效低成本的太阳能电池, 其中以钙钛矿太阳能电池的发展最为突出, 它是一种基于钙钛矿结构材料制备而成的太阳能电池, 具有较高的光电转换效率、较低的制造生产成本、可制备柔性结构等优势, 相较于传统的晶硅太阳能电池, 钙钛矿太阳能电池已成为最具有发展前景的光伏发电技术之一^[1]。

钙钛矿名称的由来是以俄罗斯矿物学家 Perovski 的名字命名的, 一开始只是指 CaTiO_3 , 后来经过不断发现和合成了更多相同结构的物质, 便将结构形如 ABX_3 的晶体材料统称为钙钛矿材料 [2-3]。良好的稳定性是钙钛矿太阳能电池能否实现商业化生产的前提条件。钙钛矿太阳能电池的稳定性包括电池器件中各材料自身的稳定性 [4-14]。

目前具有代表性的钙钛矿薄膜制备方法有四种: 一步溶液法^[15]、两步溶液法^[16]、双源气相沉积法^[17]和气相辅助溶液法^[18]。本论文采用的是一步溶液法。一般是将 MAX、PBX2 等材料按照一定的比例加入到高沸点的极性溶剂中, 比如二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲亚砜 (DMSO) 等, 待其充分溶解为澄清的 MAPbX_3 溶液, 直接进行旋涂, 再通过

加热或真空辅助过程来去除残留的溶剂, 就可以得到平整的钙钛矿薄膜。

有文献中提到, 将 MAI、 PbI_2 按一定比例加入到 DMF 和 DMSO 的混合溶液中, 再用乙醚作为反溶剂进行处理, 钙钛矿太阳能电池的能量转换效率会有所提高, 但是 DMSO 和 DMF 的比例还需进一步探索。所以, 本实验找出最优的 DMSO 和 DMF 的比例, 获得高效器件, 在此基础上加上 MABr 处理的过程, 再与原器件进行对比, 观察器件的稳定性是否得到提高。

本次实验的钙钛矿太阳能电池的器件结构是 ITO/PEDOT: PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/C60/BCP/Al。具体的器件制备过程如下: 首先对 ITO 玻璃片进行切片、刻蚀、清洗、UV 及预热处理, 旋涂 PEDOT: PSS, 配置溶液, 旋涂钙钛矿薄膜、PCBM, 然后依次蒸镀 C60、BCP 和 Al。最后将样品拿至太阳光模拟器处进行测试。

本实验中用到的钙钛矿前驱溶液有 3 种: 将 461mg 的 PbI_2 和 159mg 的 MAI 分别溶于不同体积比的 DMSO 和 DMF 的混合溶液中。DMSO 和 DMF 体积比分别为: 3:7、2:8 和 1:9。

对比器件的制备是在最合理的溶剂比例的基础上, 在旋涂完钙钛矿前驱溶液之后, 再在其上旋涂一层 MABr, 然后退火 10 分钟, 去除溶剂, 使 MABr 并入钙钛矿薄膜中, 再进行蒸镀。

表 1 不同体积比的实验数据

片子序号	测量点	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
1 ($\odot$ DMSO: DMF=3:7)	1	930.9942	6.6060	43.97	2.70
	2	916.2506	7.7660	51.57	3.67
	3	925.1847	6.7409	45.77	2.85
	4	985.4841	4.6708	43.45	2.00
2 ($\odot$ DMSO: DMF=2:8)	1	910.4336	13.0184	67.43	7.99
	2	899.2459	11.5852	62.44	6.50
	3	908.0732	12.6576	66.93	7.69
	4	906.8981	9.3812	56.50	4.81
3 ($\odot$ DMSO: DMF=2:8)	1	848.9414	12.8721	68.83	7.52
	2	856.3328	11.1693	54.98	5.26
	3	858.5893	12.3759	63.17	6.72
	4	865.7630	9.1258	62.99	4.98
4 ($\odot$ DMSO: DMF=1:9)	1	844.3370	20.1698	59.40	10.12
	2	837.4164	20.2169	58.82	9.96
	3	842.6905	19.7212	57.60	9.57
	4	851.4762	13.9494	54.94	6.53
5 ($\odot$ DMSO: DMF=1:9)	2	831.1194	20.7138	57.53	9.90
	3	829.4595	20.0820	43.74	7.29
	4	830.4181	20.4419	54.09	9.18

由上述实验数据对比可知：当 DMSO：DMF=1:9 时，PCE 最高。因此，用 ③ 号钙钛矿前驱溶液做旋涂，可得效率最好的器件。从 3 组实验数据中挑选出各自最好的一个点绘制出 J-V 曲线图，如图 2 所示。

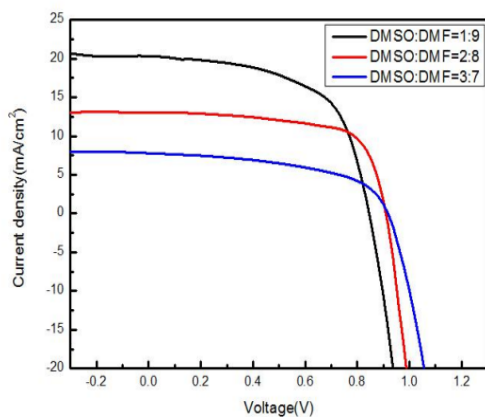


图 2 不同溶液比的 J-V 曲线图

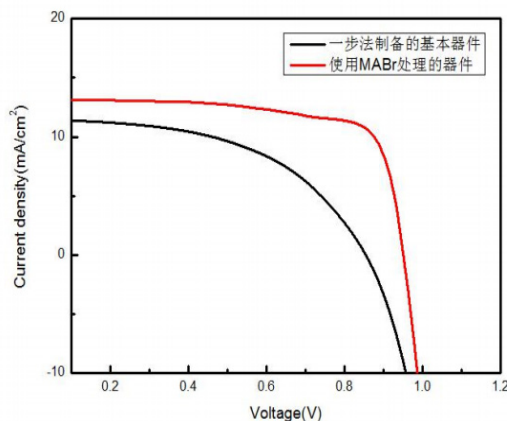


图 3 两种器件的对比 J-V 曲线图

在用 ③ 号钙钛矿前驱溶液的前提下，对比使用和不使用 MABr 处理的两种器件。

表 2 对比实验数据

片子序号	测量点	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
6 (一步法制备 的基本器件)	1	890.6479	10.8995	56.25	5.46
	2	906.8896	10.5571	51.16	4.90
	3	910.8216	9.9718	46.78	4.25
	4	917.1294	10.6669	62.56	6.12
7 (一步法制备 的基本器件)	1	890.0537	11.9251	49.29	5.23
	2	743.3040	11.9457	49.54	4.40
	3	849.2292	11.4642	51.51	5.02
	4	920.4309	10.9376	60.97	6.14
8 (使用 MABr 处理的器件)	1	910.4436	13.0184	67.43	7.99
	2	899.2459	11.5852	62.44	6.50
	3	908.0732	12.6576	66.93	7.69
	4	906.8981	9.3812	56.50	4.81
9 (使用 MABr 处理的器件)	1	846.7595	13.9507	81.04	9.57
	2	842.7985	13.3828	76.27	8.60
	3	862.1395	13.3489	75.16	8.65
	4	872.2971	9.3361	73.66	6.00

从表 2 不同制备方法的实验数据中各选一组最好的数据进行 J-V 曲线的绘制，如图 3 所示：

可以发现：使用 MABr 处理过的器件的开压（VOC）、短路电流密度（JSC）和能量转换效率（ η ）都要比未使用 MABr 处理过的器件的要高。

对上述两种器件二次测试，将两次测得的数据分别与其初始数据一起记录在表 3 和 4 中，对比观察其 PCE 下降的速度，再就稳定性进行对比。

将实验所得的效率数据进行归一化之后作出如图 4 所示的稳定性图。

从图中可以发现，经过 MABr 处理过的器件的 PCE 下降速度明显低于未经过 MABr 处理的器件，即经过 MABr 处理的器件的稳定性更好。

表 3 一步法制备的基本器件的实验数据

片子序号	测量点	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
10	1	843.7348	10.1679	79.68	6.84
	2	859.1445	8.9394	72.94	5.60
	3	877.8402	8.4537	73.03	5.42
	4	889.2709	8.2757	70.28	5.17
10 (第二次测试)	1	856.9518	5.6382	49.49	2.39
	2	857.7084	4.8593	33.18	1.38
	3	877.7801	5.6074	40.95	2.02
	4	890.5545	6.0760	39.33	2.13
11	1	906.3920	8.9638	59.84	4.86
	2	892.3197	9.1272	61.69	5.02
	3	888.0017	9.5302	65.03	5.50
	4	887.6718	7.9811	67.69	4.80
11 (第二次测试)	1	906.2008	4.8440	33.99	1.49
	2	893.6876	6.1479	44.91	2.46
	3	891.4941	6.6864	47.02	2.80
	4	887.9556	5.4216	43.33	2.09

表 4 使用 MABr 处理的器件的实验数据

片子序号	测量点	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
12	1	910.4436	13.0184	67.43	7.99
	2	899.2459	11.5852	62.44	6.50
	3	908.0732	12.6576	66.93	7.69
	4	906.8981	9.3812	56.50	4.81
12 (第二次测试)	2	845.5023	4.0974	35.45	1.23
	3	832.1229	4.0541	31.51	1.06
	4	843.4131	4.0591	33.94	1.16
13	1	846.7595	13.9507	81.04	9.57
	2	842.7985	13.3828	76.27	8.60
	3	862.1395	13.3489	75.16	8.65
	4	872.2971	9.3361	73.66	6.00
13 (第二次测试)	1	862.3843	6.8710	47.38	2.81
	2	862.2014	6.8336	45.40	2.67
	3	872.1975	7.6712	45.94	3.07
	4	883.2401	5.7671	44.22	2.25
14	1	854.3058	10.0108	57.31	4.90
	4	863.8077	10.1302	60.24	5.27
14 (第二次测试)	1	856.4668	7.0674	51.02	3.09
	4	862.3629	8.1660	47.36	3.33

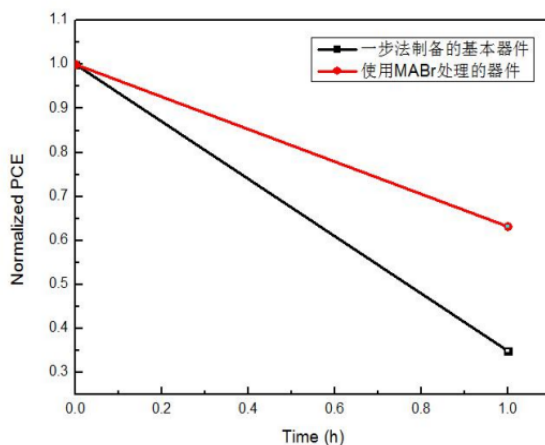


图 4 稳定性图 (归一化)

由实验得出, 经过 MABr 处理的器件性能更稳定, 效率更高, 当然本文的研究内容是远远不够的, 需要有更多的实验来验证这一想法, 同时也需要去探索更多的材料, 更好的封装技术与工艺, 更好的稳定性等等。

参考文献:

- [1] 万婷婷, 朱安康, 郭友敏, 等. 钙钛矿太阳能电池: 从高效率到稳定性 [J]. 材料导报, 2017(5): 16-22.
- [2] Li C, Lu X, Ding W, et al. Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites[J]. Acta Crystallographica, 2008, 64(Pt 6):702.
- [3] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. Nature Photonics, 2014, 8(7):506-514.
- [4] Chen J D, Cui C, Li Y Q, et al. Single-junction polymer solar cells exceeding 10% power conversion efficiency[J].

Advanced Materials, 2015, 27(6):1035.

- [5] Snaith H J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(21):3623-3630.
- [6] Cheng Y B, Han Y, Meyer S, et al. Degradation observations of encapsulated planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells at high temperatures and humidity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(15):8139-8147.
- [7] Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, et al. Carbon nanotube/polymer composite as a highly stable charge collection layer in perovskite solar cells[J]. Analytical Chemistry, 2014.
- [8] Zhang M, Lyu M, Yu H, et al. Stable and low-cost mesoscopic CH₃NH₃PbI₂ Br perovskite solar cells by using a thin poly(3-hexylthiophene) layer as a hole transporter[J]. Chemistry, 2015, 1(1):434-9.
- [9] Song J, Zheng E, Bian J, et al. Lowerature SnO₂-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(20):10837-10844.
- [10] Kim J H, Liang P W, Williams S T, et al. High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide holetransporting layer[J]. Advanced Materials, 2015, 27(4):695-701.
- [11] Niu G, Guo X, Wang L. Review of Recent Progress in Chemical Stability of Perovskite Solar Cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(17):8970-8980.
- [12] Yang J, Siempelkamp B D, Liu D, et al. Investigation of CH₃NH₃PbI₃ Degradation Rates and Mechanisms in Controlled Humidity Environments Using in Situ Techniques[J]. Acs Nano, 2015, 9(2):1955.
- [13] Supasai T, Rujisamphan N, Ullrich K, et al. Formation of a passivating CH₃NH₃PbI₃/PbI₂ interface during moderate heating of CH₃NH₃PbI₃ layers[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(18):1739.
- [14] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, et al. High performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange[J]. Science, 2015, 348(6240):1234-1237.

- [15] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Gratzel M, Park N G. Lead iodide perovskite sensitized all-aolid-statesubmicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. Scientific Reports, 2012, 27(2):521.
- [16] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Graetzel M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. Nature, 2013, 499,316-319.
- [17] Liu M, Johnston M, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. Nature, 2013, 501(7467):395-398.
- [18] Chen Q, Zhou H P, Hong Z R, Luo S, Duan H S, Wang H H, Liu Y S, Li G, Yang Y. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. Science, 2014, 345, 542.