

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

范伟利 杨宗林 张振云 齐俊杰

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

Fan Wei-Li Yang Zong-Lin Zhang Zhen-Yun Qi Jun-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 228801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181457

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[太阳电池单二极管模型中的参数提取方法](#)

Review of Parameter extraction methods for single-diode model of solar cell

物理学报.2018, 67(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181024>

[高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理](#)

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报.2018, 67(15): 158801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

[十二烷二酸修饰 TiO₂ 电子传输层改善钙钛矿太阳能电池的电流特性](#)

Improvement of current characteristic of perovskite solar cells using dodecanedioic acid modified TiO₂ electron transporting layer

物理学报.2018, 67(9): 098801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172779>

[无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展](#)

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报.2018, 67(2): 028801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

[后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究](#)

Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon

物理学报.2015, 64(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198801>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究*

范伟利 杨宗林 张振雲 齐俊杰†

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2018年7月30日收到; 2018年8月24日收到修改稿)

碳基钙钛矿太阳能电池因稳定性高、成本低廉而备受关注, 但由于钙钛矿与碳电极之间能级匹配度不高, 界面阻力大而导致效率不及金属基钙钛矿太阳能电池. 本文制备了碳基无空穴传输层FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Carbon电池结构. 通过对介孔二氧化钛层、钙钛矿层厚度进行优化, 并对钙钛矿的薄膜形貌及钙钛矿激发电子寿命、可见光吸收度、载流子的提取与分离等进行深度分析, 讨论了电池效率提升的内在机理. 当介孔氧化钛层和钙钛矿层达到最优厚度时, 钙钛矿太阳能电池获得了开路电压(V_{oc})为0.93 V、电流密度(J_{sc})为21.75 mA/cm²、填充因子为55%、光电转化效率达到11.11%. 同时对电池进行了稳定性研究, 在室温湿度为40%—50%的条件下放置15 d电池性能依旧稳定保持原来的95%, 优于金属基钙钛矿太阳能电池, 从而为碳电极钙钛矿太阳能电池的商业化发展提供了可能.

关键词: 碳电极, 钙钛矿太阳能电池, 薄膜质量, 效率

PACS: 88.40.H-, 68.55.-a, 73.50.-h, 81.05.U-

DOI: 10.7498/aps.67.20181457

1 引言

随着科技的高速发展, 能源危机越来越严重. 太阳能属于清洁能源, 逐渐受到人们的高度关注, 将太阳能转化为其他能量具有重要的意义^[1,2], 自2009年以来, 金属卤化物钙钛矿型太阳能电池备受关注, 并迅速发展^[3,4], 基于它具有直接带隙^[5]、高的消光系数^[2,6]、高的载流子迁移率^[7]、小的激子结合能^[8]、长的载流子扩散长度^[9,10]等诸多优点, 钙钛矿太阳能电池在短短的8年内, 电池效率从3.8%^[11]增加到23.3%^[12-14]. 随着电池效率的不断提高, 研究人员开始对钙钛矿太阳能电池进行深入的探索. 钙钛矿太阳能电池在光伏中具有巨大的潜在应用价值, 然而使用昂贵的金属电极作为对电极, 不仅成本高, 而且需要真空蒸镀等高能耗的工艺来制备, 同时还需要昂贵的空穴传输材料, 因此寻求价格低廉、性能稳定的材料来替代贵金属作

为对电极具有重要的实际应用价值.

碳作为电极材料不仅具有结构多样性、化学稳定性和丰富的表面化学特性等特点^[11], 而且碳材料在地壳中含量丰富、价格低廉, 并且碳与金属电极的费米能级相似, 碳电极可以由商业化的导电碳粉或者烛灰制备^[15-17], 且制备工艺简单, 是替代贵金属电极较好的选择^[18]. 2013年, 华中科技大学Han等^[19]首次将碳材料作为电池对电极, 制备出无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池, 该电池的光电转化效率为6.64%, 从此开启了在钙钛矿太阳能电池中以碳电极替代金属电极做电池阴极的研究. 2014年, 将碳材料作为对电极, 使用混合阳离子型钙钛矿材料碘铅甲胺-5-氨基戊酸 $[(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3]$ 取代碘铅甲胺(MAPbI₃), 制备的无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池, 碳基MAPbI₃钙钛矿电池的效率仅为7.2%^[20]. 2015年, 华中科技大学Wang等^[21,22]将碳作为对电极, 通

* 国家自然科学基金(批准号: 51572025)和国家基金(批准号: 41422050303)经费资助的课题.

† 通信作者. E-mail: junjieqi@ustb.edu.cn

过在碳电极和TiO₂多孔层插入Al₂O₃和NiO空间层,获得了较高效率的钙钛矿太阳能电池,但是其基础电池结构电池的效率为8%。2016年,大连理工大学研究团队使用CuPc材料作为空穴传输层,商业碳浆作为对电极,获得高效太阳能电池,但是无空穴传输层的碳基钙钛矿太阳能电池的效率仅为9%^[23]。同年,香港科技大学Yang等^[24]用环己烷来修饰钙钛矿前驱体溶液,使得无空穴传输层的碳电极结构效率达到14.34%,但是MAPbI₃基的钙钛矿太阳能电池的效率仅为9.75%。由上述可见,碳基钙钛矿太阳能电池可通过对钙钛矿溶剂处理、添加空间层、添加空穴传输层等手段提高电池的效率,但是基础电池的效率很低,碳基钙钛矿太阳能电池效率依旧无法高于金属基钙钛矿太阳能电池,阻碍了碳基钙钛矿太阳能电池的商业化发展。

本文利用简单的结构和制备工艺,成功制备了碳基无空穴传输层FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Carbon电池结构。通过对致密二氧化钛层、介孔二氧化钛层、钙钛矿层以及碳电极的厚度进行调控获得最佳参数,当致密氧化钛厚度约为50 nm、介孔二氧化钛的厚度为500—600 nm、钙钛矿吸光层厚度为400—500 nm、碳电极厚度为20—30 μm时,钙钛矿电池性能达到最优。其开路电压(V_{oc})为0.93 V、电流密度(J_{sc})为21.75 mA/cm²、填充因子(FF)为55%、光电转化效率(PCE)达到11.11%,稳定性高。与相同的电池结构和组装方式相比,本工作工艺制备简单、成本低廉、效率高,可进行大面积印刷,对碳基钙钛矿太阳能电池大面积商业化发展有一定促进作用。

2 实验部分

2.1 实验仪器

手套箱利用米开罗那的SUPER系列对钙钛矿电池进行制备;采用紫外可见分光光度计(UV-2500)对钙钛矿膜吸光性能的测试;采用场发射扫描电子显微镜(FEI, FEI quanta 3DFEG)和原子力显微镜(AFM, NanoScope VIII, Bruker)进行钙钛矿吸光层薄膜的表面形貌及粗糙度进行表征;利用X射线衍射仪(XRD, DMAX-RB)对钙钛矿结晶及成分进行分析;稳态荧光光谱(FL31097C-4608)对钙钛矿内部缺陷进行表征;瞬态荧光光谱(FLS900)对钙钛矿薄膜激发的电子寿命进行表征;

钙钛矿电池的电流密度-电压曲线采用电化学工作站(SI1287)和太阳光模拟器(A级)同时测量。

2.2 碳基钙钛矿太阳能电池的制备

碳基钙钛矿太阳能电池的具体制备方法步骤分为基底的制备、电子传输层的制备、钙钛矿层的制备及碳电极的制备,该器件测试的有效面积为0.08 cm²。

1)基底的制备:透光率为90%的FTO用洗涤剂、去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇溶液分别超声清洗30 min,并用紫外臭氧清洗机处理6 min;把清洗好的FTO导电玻璃用氮气吹干放在干净的培养皿里用保鲜膜密封好备用。

2)电子传输层的制备:a)用二异丙氧基双乙酰丙酮钛与乙醇溶液体积比为1:20进行混合,将配置好的二氧化钛前驱体溶液以2000 r/min的速度旋涂在FTO导电玻璃上,时间为60 s,在100 °C热板上加热30 min,随后放入马弗炉加热500 °C退火30 min,使其形成致密二氧化钛层;b)将二氧化钛纳米颗粒(18NR-T)与乙醇以1:4的质量比进行配制,然后在冷却后的致密二氧化钛上以1500, 1600, 1700, 1800 r/min的转速旋涂介孔二氧化钛溶液,在100 °C热板上加热30 min,随后放入马弗炉中500 °C退火30 min形成介孔二氧化钛。

3)钙钛矿层的制备:此实验步骤在手套箱中进行,使用简单的一步旋涂方法来进行钙钛矿层的旋涂,称取635.1 mg PbI₂和219 mg CH₃NH₃I粉末,将其溶解在1 mL溶液中(DMF:DMSO体积比为9:1),将所配制的溶液搅拌至其完全溶解呈澄清黄色溶液,冷却至室温,取40 μL的溶液滴在上述2)过程制备的基底上,当旋到第7 s时滴加100 μL氯苯溶液,旋转结束后放在加热板上加热30 min,温度为105 °C至薄膜由浅黄色变为深棕色。

4)碳电极的制备:将商业导电碳浆(深圳东大来化工有限公司)采用丝网印刷技术在制备好的样品上进行刷涂,得到碳电极的厚度为20—30 μm。

3 结果与讨论

碳基钙钛矿太阳能电池制备工艺简单,本文所制备的电池结构如图1所示。图1(a)为构建的碳基钙钛矿太阳能电池的结构示意图,整个制备过程对环境及设备依赖性不高,结构简单。图1(b)为电

池对应的能级图, 当接受光照时, 钙钛矿吸收光子产生电子空穴对, 电子经过钙钛矿的导带位置被传输到电子传输层的导带, 从而传输到FTO, 遗留的空穴从钙钛矿的价带位置被碳电极所提取, 由于能级的匹配, 使得电子与空穴有效地分离, 减少复合

概率. 图 1(c) 为整块电池结构的截面图, 从图中可以得出碳电极的厚度约为 20 μm . 图 1(d) 为一步反溶剂法旋涂钙钛矿薄膜的制备过程, 如 2.2 节所述. 该方法易于操作, 可制备高质量的钙钛矿薄膜, 从而提高钙钛矿太阳能电池的效率.

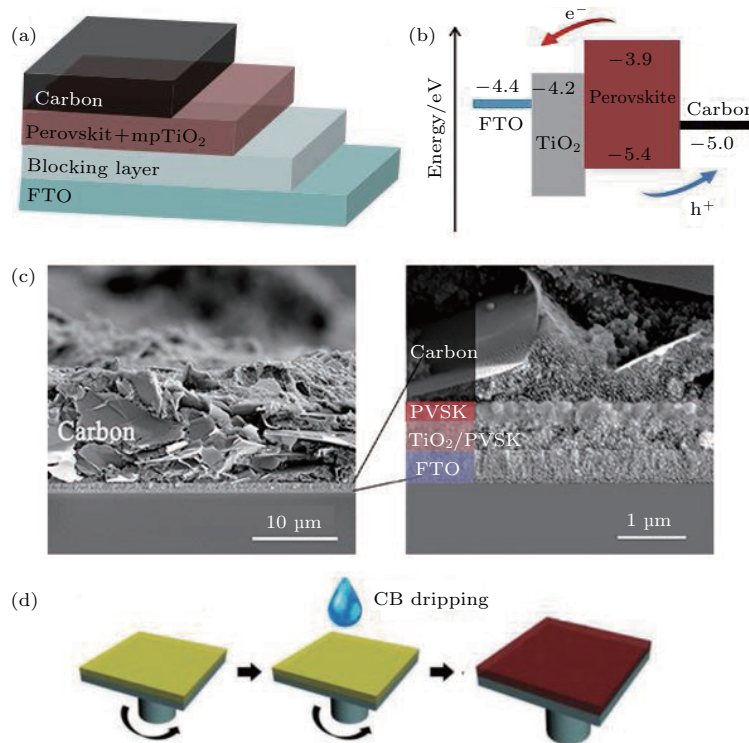


图 1 (a) 碳电极钙钛矿太阳能电池的结构; (b) 碳电极钙钛矿太阳能电池的能级图; (c) 钙钛矿太阳能电池的横截面图; (d) 钙钛矿薄膜的制备过程

Fig. 1. (a) Structure of carbon electrode perovskite solar cell; (b) energy level diagram of carbon electrode perovskite solar cell; (c) cross-sectional FESEM image of PSC; (d) the deposition procedure of perovskite layer.

3.1 介孔二氧化钛层对钙钛矿太阳能电池的影响

介孔二氧化钛 ($m\text{-TiO}_2$) 可以使钙钛矿层与电子传输层接触面积增大, 前驱体溶液可以有效渗入到介孔中, 起到调控钙钛矿形貌的作用, 所以重复率高, 易于操作, 并且有效提取吸光层中产生的电子, 从而减少电子空穴的复合. 介孔二氧化钛过薄会导致电子和空穴的复合, 过厚会影响电子的传输, 因此介孔二氧化钛的厚度对电池影响很大. 所以, 采用不同转速研究介孔二氧化钛层厚度对钙钛矿成膜及电池效率的影响, 本文在一定浓度介孔二氧化钛选用 1500, 1600, 1700, 1800 r/min 四个转速来研究介孔二氧化钛层的厚度及钙钛矿薄膜的填充情况. 图 2(a)–(d) 为

FTO/ $c\text{-TiO}_2$ / $m\text{-TiO}_2$ /Perovskite 结构测得的不同转速介孔二氧化钛所对应的截面图, 从图中得出, 在一定浓度介孔二氧化钛下, 1500, 1600, 1700, 1800 r/min 转速所对应的介孔二氧化钛的厚度分别为: 710, 615, 520, 470 nm. 从图 2(a) 和图 2(b) 可明显看出介孔氧化钛孔隙大, 不致密, 这会造成整块电池性能差, 效率低; 从图 2(c) 和图 2(d) 可看出介孔氧化钛均匀致密, 减少了电池串联电阻, 增加了电池的短路电流, 从而提高了电池效率. 从图中还可以得出, 在介孔二氧化钛薄膜表面形成不同厚度的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿覆盖层, 钙钛矿在不同程度上渗透到介孔二氧化钛薄膜中, 有利于 $m\text{-TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 异质结的形成^[25]. 所以, 当介孔二氧化钛达到适当厚度时, 电池效率最佳. 图 2(e) 和图 2(f) 为 FTO/ $c\text{-TiO}_2$ / $m\text{-TiO}_2$ 结构

的介孔二氧化钛表面形貌图. 从图中可以发现孔洞比较多, 分布零散, 不均匀. 而由图 2(g) 和图 2(h) 可见孔洞分布均匀, 有利于钙钛矿均匀嵌入介孔二氧化钛中, 从而改善钙钛矿薄膜的表面粗糙度. 对钙钛矿薄膜的形貌进行了深入研究, 图 3 为介孔二氧化钛不同转速下钙钛矿表面形貌图 (a)—(d) 及其所对应的 AFM 图 (e)—(h). 从图 (e)—(h) 可见, 钙钛矿薄膜的粗糙度依次为: 20.9, 17.2, 13.2, 20.5 nm, 在 1700 r/min 下, 钙钛矿晶粒最均匀, 粗糙度最小, 覆盖率和平整度最高, 所制备的钙钛矿薄膜可覆盖介孔二氧化钛凹凸不平的表面, 减少电

子空穴的复合位点, 电子传输速度加快. 图 4(a) 为 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ 测得的不同介孔二氧化钛转速所对应的紫外吸收光谱, 图 4(b) 是其所对应的电池的 *J-V* 曲线. 结果表明, 介孔转速为 1700 r/min 时, 紫外吸收光谱强度最高, 表明钙钛矿成膜性、结晶性和致密性最好, 覆盖率高, 晶粒均匀分布, 组装的钙钛矿太阳能电池的效率最高. 当介孔二氧化钛达到最优厚度时, 钙钛矿结晶度最好, 可增大电子传输层和钙钛矿吸光层接触面积, 有利于电子的提取, 减小复合效应, 平衡载流子的传输, 从而提高其光电性能.

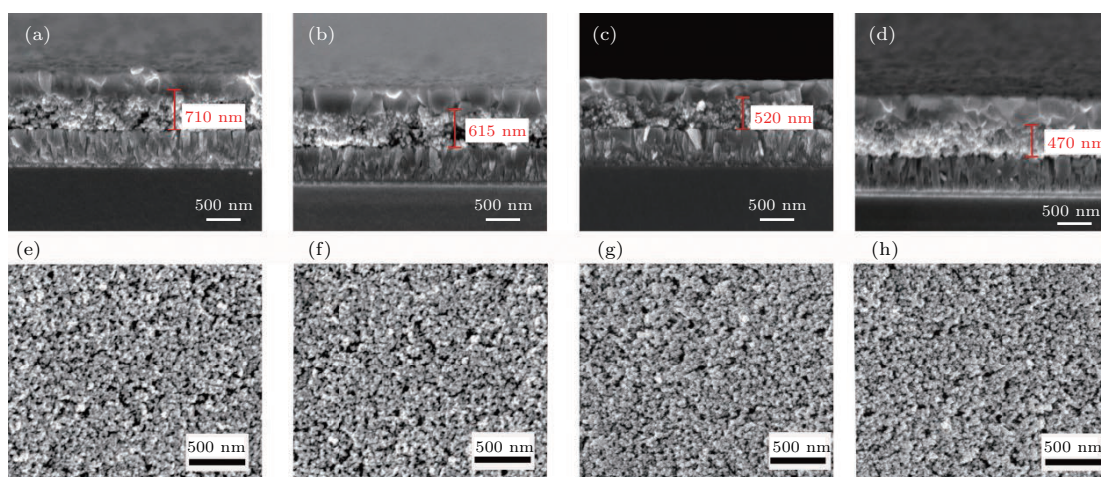


图 2 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perovskite 结构在不同转速介孔二氧化钛得到的截面图 (a)—(d) 和 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂ 结构在不同转速介孔二氧化钛得到的介孔二氧化钛表面形貌图 (e)—(h) (a), (e) 1500 r/min; (b), (f) 1600 r/min; (c), (g) 1700 r/min; (d), (h) 1800 r/min

Fig. 2. Cross-sectional FESEM images on spinning m-TiO₂ at different speed in FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perovskite and the SEM images of m-TiO₂ on spinning m-TiO₂ at different speed in FTO/c-TiO₂/m-TiO₂: (a), (e) 1500 r/min; (b), (f) 1600 r/min; (c), (g) 1700 r/min; (d), (h) 1800 r/min.

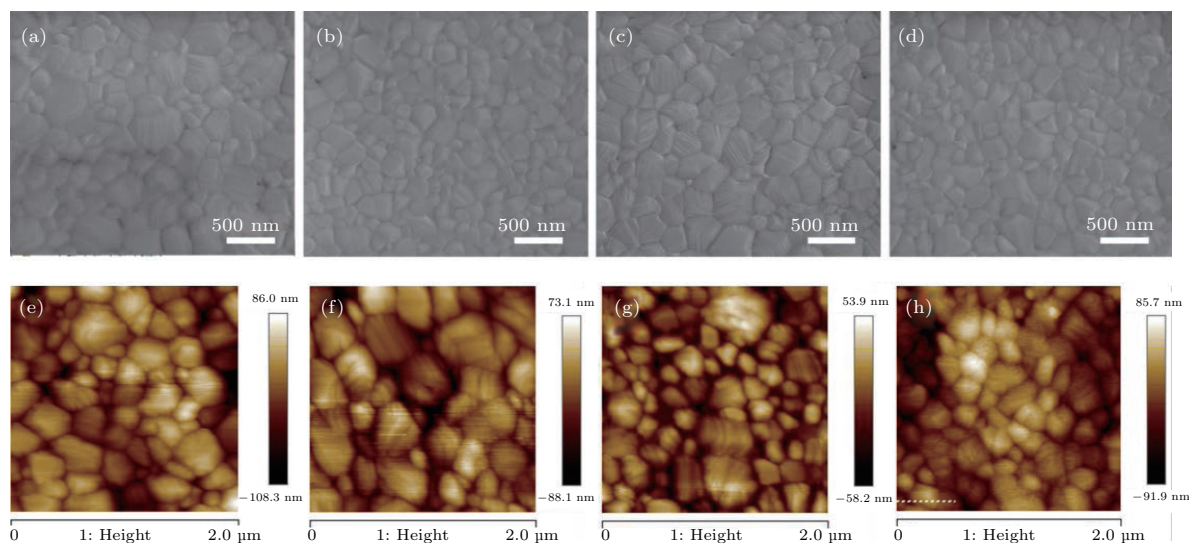


图 3 不同转速下旋涂介孔二氧化钛的钙钛矿 SEM 图 (a)—(d) 和 AFM 图 (e)—(h) (a), (e) 1500 r/min; (b), (f) 1600 r/min; (c), (g) 1700 r/min; (d), (h) 1800 r/min

Fig. 3. The SEM and AFM images of perovskite on spinning m-TiO₂ at different speed: (a), (e) 1500 r/min; (b), (f) 1600 r/min; (c), (g) 1700 r/min; (d), (h) 1800 r/min.

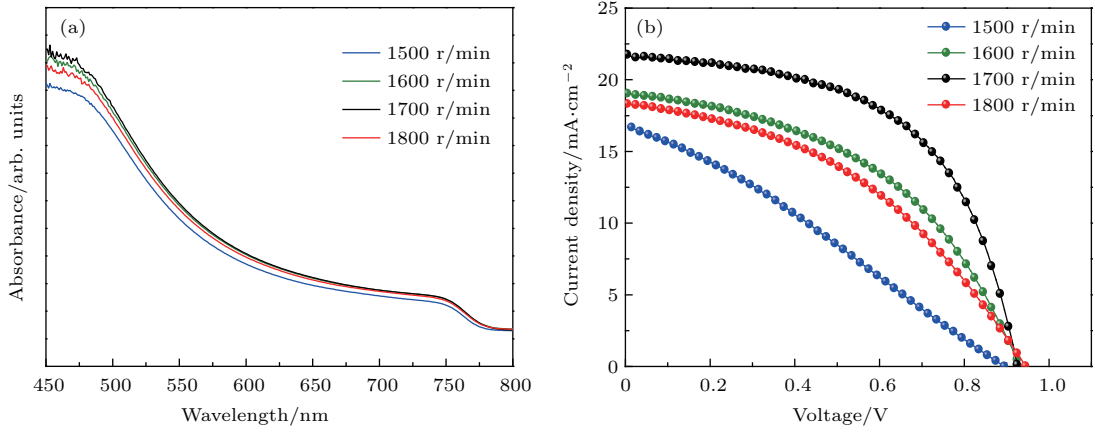


图4 不同转速下旋涂介孔二氧化钛的钙钛矿薄膜的紫外吸收光谱 (a) 和钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线图 (b)

Fig. 4. (a) UV-vis absorption spectra of the perovskite films and (b) the current density–voltage curves of PSCs for spinning m-TiO₂ at different speeds.

3.2 钙钛矿吸光层对钙钛矿太阳能电池的影响

钙钛矿吸光层在钙钛矿太阳能电池中起到至关重要的作用, 钙钛矿层薄膜的质量及厚度对电池

的效率影响很大, 所以提高电池的效率, 一定要保证钙钛矿层薄膜均匀且致密. 利用稳态光致发光 (PL) 光谱、XRD 衍射图谱及时间分辨光致发光光谱研究了钙钛矿薄膜不同厚度对电荷分离和复合动力学的影响. 图5 (a) 为钙钛矿前驱体溶液在不同

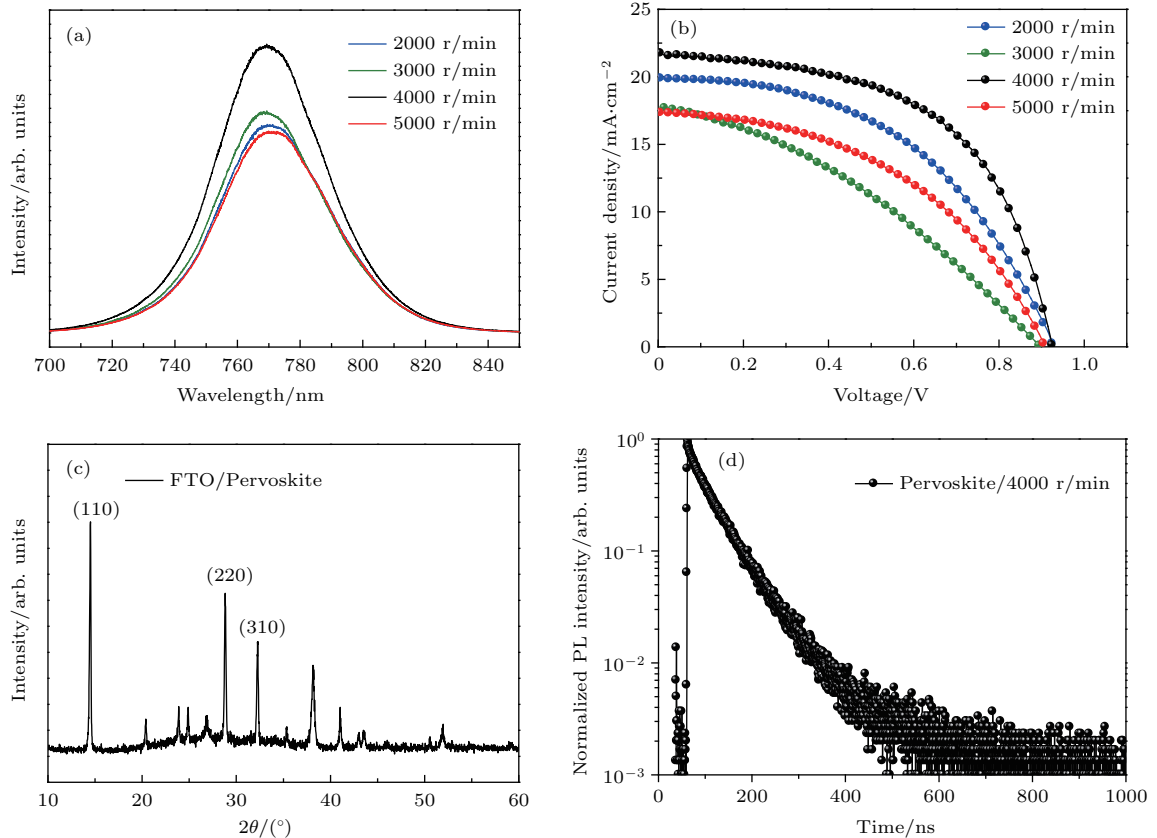


图5 (a) 不同转速制备钙钛矿薄膜测得的稳态 PL 光谱; (b) 不同转速制备钙钛矿薄膜的太阳能电池器件在 AM1.5 (100 mW/cm²) 条件下得到测得的 J - V 曲线; (c) 钙钛矿 4000 r/min 下的 XRD 图谱; (d) 钙钛矿薄膜的时间分辨 PL 光谱

Fig. 5. (a) Steady-state photoluminescence (PL) spectra of MAPbI₃ at different speed; (b) the J - V curves of PSCs for spinning MAPbI₃ at different speed under AM1.5 (100 mW/cm²); (c) the XRD patterns of perovskite on 4000 r/min; (d) time-resolved PL spectra of MAPbI₃.

的转速下测得的稳态光致发光光谱,选择的转速为2000—5000 r/min. 从图中得出,随着转速的增加,钙钛矿稳态PL强度逐渐增加,当转速为4000 r/min时,稳态PL强度最高,表明此时钙钛矿薄膜结晶质量最好,空穴与电子能更好地分离,内部非辐射复合损失最小;继续增加转速至5000 r/min, PL强度降低,说明钙钛矿厚度增加,缺陷增加. 综上可以得出钙钛矿太厚或太薄均会影响钙钛矿的成膜质量及钙钛矿内部电子与空穴的复合情况. 图5(b)和表1为钙钛矿电池的*J-V*曲线图及所对应的光伏参数,在钙钛矿转速为4000 r/min时,钙钛矿太阳能电池的 V_{oc} 为0.93 V、 J_{sc} 为21.75 mA/cm²、*FF*为55%、*PCE*达到11.11%,在MAPbI₃基的碳电极钙钛矿太阳能电池中,文献[24]在MAPbI₃溶液中加入添加剂环己烷,使得效率提高至14.34%,但是当无添加剂时效率仅为9.75%,所以本文制备的效率高于文献[19—24]的结果. 图5(c)是钙钛矿在4000 r/min下的XRD衍射图谱,对钙钛矿晶体结构进行表征,从XRD图谱得出采用一步反溶剂法制备的钙钛矿薄膜,没有PbI₂的析出,MAI与PbI₂完全反应生成MAPbI₃,其中14.12对应的(110)衍射峰,28.44对应的(220)衍射峰,31.9对应的(310)衍射峰,三个峰强度很高,说明钙钛矿结晶度高. 图5(d)是在 $\lambda = 470$ nm激光波长,峰位为770 nm条件下利用双指数函数(见(1)式)拟合TRPL曲线得到两个时间参数,快速复合参数(τ_1)表示钙钛矿表面复合引发的复合时间,慢速复合参数(τ_2)表示钙钛矿内部引发的复合时间. 4000 r/min时钙钛矿TRPL参数为: $A_1 = 43.18\%$, $\tau_1 = 37.3$ ns, $A_2 = 56.82\%$, $\tau_2 = 80.97$ ns, 平均载流子的寿命为62.11 ns,与文献报道的一致. 说明钙钛矿缺陷态密度小,电子与空穴复合概率少,从而提高了电池的光电性能.

$$Y = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + y_0 \quad (1)$$

表1 不同转速制备钙钛矿薄膜的太阳能电池的光伏参数
Table 1. Parameters of *J-V* curves of PSCs when spinning perovskite at different speeds.

Speed/r·min ⁻¹	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	<i>FF</i> /%	<i>PCE</i> /%
2000	19.89	0.93	47.89	8.86
3000	17.75	0.90	35	5.59
4000	21.75	0.93	55	11.11
5000	15.8	0.91	45.7	6.57

3.3 碳基钙钛矿太阳能电池的稳定性

对钙钛矿太阳能电池而言,评判其性能的标准包括:器件的光电转换效率(power conversion efficiency)和器件工作的稳定性(device stability). 近几年光电转换效率不断被刷新[26],但是稳定性问题一直未被解决,电池商业化发展必须经得住“双85”的测试标准[27]. 目前电池的稳定性受到温度、湿度的影响,电池内部钙钛矿在湿度很大时易发生分解,破坏钙钛矿的结构与成分,且钙钛矿对温度特别敏感. 传统的钙钛矿太阳能电池所用电极是金属电极,常用的为金和银,金属容易腐蚀空穴传输材料,进而与钙钛矿物质发生反应,降低电池的稳定性. 所以钙钛矿太阳能电池的稳定性问题是当前研究的重要内容[28].

碳基钙钛矿太阳能电池选用电极为碳,属于疏水材料,可以防止空气中的水分进入电池内部破坏钙钛矿,是改善钙钛矿太阳能电池稳定性的一种有效方法. 图6(a)为初始钙钛矿薄膜与放置

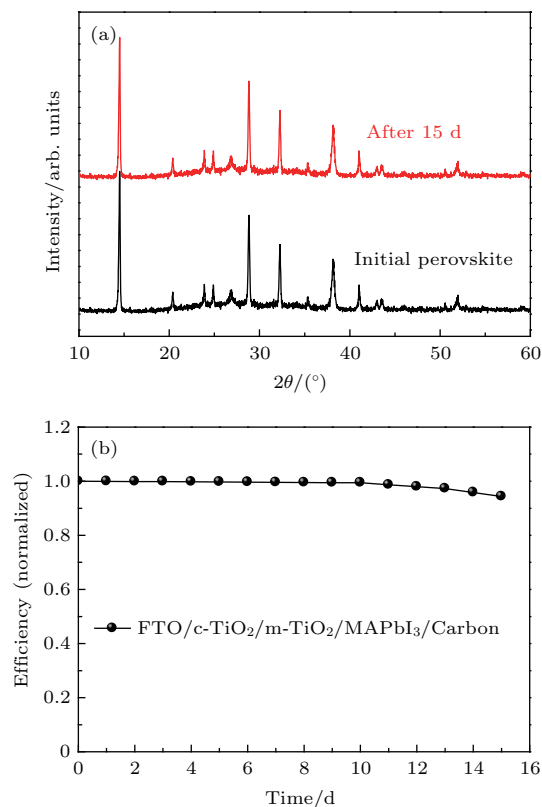


图6 (a) 初始钙钛矿薄膜与15 d之后的钙钛矿薄膜XRD衍射图谱; (b) 碳基无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池在室温相对湿度40%—50%条件下的稳定性

Fig. 6. (a) The XRD patterns of initial perovskite film and the perovskite film after 15 days; (b) the stability of the carbon-based HTM-free PSCs with a relative humidity of 40%–50% at room temperature.

15 d之后钙钛矿薄膜在湿度为40%—50%室温条件下的XRD对比图,该钙钛矿薄膜无碳层的保护.从图中可以看出,经过15 d的放置后,并未出现 PbI_2 的(001)峰,说明本文制备的钙钛矿薄膜仍然保持着良好的结晶性,从而可以得出用该方法制备出的钙钛矿薄膜缺陷态密度小、稳定性高、不易分解;图6(b)为制备的钙钛矿太阳能电池在湿度为40%—50%的室温条件下放置15 d的效率的稳定性图,经过15 d,碳基钙钛矿太阳能电池的效率依旧保持原来的95%,说明碳电极有效隔绝了空气中的水和氧,对电池起到保护作用^[20],明显优于金属基钙钛矿太阳能电池,对碳基钙钛矿太阳能电池的商业化发展起到了进一步的推动作用.

4 结 论

本文利用简单的结构和制备工艺,成功制备了碳基无空穴传输层FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Carbon电池结构,并通过扫描电镜、电化学工作站、稳态和瞬态光致发光谱、紫外可见吸收光谱、XRD等测试方法对电池进行了表征,得出介孔二氧化钛层在1700 r/min、钙钛矿在4000 r/min制备的钙钛矿结晶薄膜质量高、缺陷态密度少,结晶性、连续性、吸光性及覆盖性好,最终碳基钙钛矿太阳能电池光电转化效率达到11.11%.同时对电池进行了稳定性测试,在湿度为40%—50%的室温条件下放置15 d,电池性能依旧稳定保持原来的95%,优于金属基钙钛矿太阳能电池的稳定性.与同类型的钙钛矿电池相比,本工作所采用的制备方法简单、效率高、稳定性好,为碳电极钙钛矿电池商业化的可能性提供了一些借鉴和思考.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **122** 8604
- [3] Burschka J, Pellet N, Moon S, J Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [4] Son D Y, Lee J W, Choi Y J, Jang I H, Lee S, Yoo P J, H Yoo, Shin H, Ahn N, Choi M, Kim D, Park N G 2016 *Nat. Energy* **1** 16081
- [5] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [6] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [7] Cai L, Zhong M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 237902 (in Chinese) [柴磊, 钟敏 2016 物理学报 **65** 237902]
- [8] D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J P, Kandada A R S, Stranks S D, Lee M M, Lanzani G, Snaith H J, Petrozza A 2014 *Nat. Commun.* **5** 3586
- [9] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [10] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [11] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [12] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S i 2017 *Science* **356** 1376
- [13] NREL, <http://www.nrel.gov/Ncpv/images/efficiency-chart.jpg> [2017-10-30]
- [14] Nam J J, Hyejin N, Eui H J, Tae-Youl Y, Yong G L, Geunjin K, Hee-Won S, Sang I S, Jaemin L, Jangwon S 2018 *Nat. Energy* **3** 682
- [15] Wei Z H, Yan K Y, Chen H N, Yi Y, Zhang T, Long X, Li J K, Zhang L X, Wang J N, Yang S H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3326
- [16] Zhang L, Liu T, Liu L, Hu M, Yang Y, Mei A, Han H W 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9165
- [17] Yang Y Y, Xiao J Y, Wei H Y, Zhu L F, Li D M, Luo Y H, Wu H J, Meng Q B 2014 *RSC Adv.* **4** 52825
- [18] Zhang F, Yang X, Wang H, Cheng M, Zhao J, Sun L 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **18** 16140
- [19] Ku Z, Rong Y, Xu M, Liu T, Han H 2013 *Sci. Rep.* **3** 3132
- [20] Mei A, Li X, Liu L, Ku Z, Liu T, Rong Y, Xu M, Hu M, Chen J, Yang Y, Gratzel M, Han H 2014 *Science* **6194** 295
- [21] Xu X, Liu Z, Zuo Z, Zhang M, Zhao Z, Shen Y, Zhou H, Chen Q, Yang Y, Wang M 2015 *Nano Lett.* **15** 2402
- [22] Cao K, Zuo Z, Cui J, Shen Y, Moehl T, Zakeeruddin S M, Gratzel M, Wang M 2015 *Nano Energy* **17** 171
- [23] Zhang F, Yang X, Cheng M, Wang W, Sun L 2016 *Nano Energy* **20** 108
- [24] Chen H, Wei Z, He H, Zheng X, Wong K S, Yang S 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502087
- [25] Zhang F, Yang X, Wang H, Cheng M, Zhao J, Sun L 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16140
- [26] Anaraki E H, Kermanpur A, Steier L, Domanski K, Matsui T, Tress W, Saliba M, Abate A, Gratzel M, Hagfeldt A, Correa-Baena J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 3128
- [27] Reese M O, Gevorgyan S A, Jørgensen M, Bundgaard E, Kurtz S R, Ginley D S, Olson D C, Lloyd M T, Morvillo P, Katz E A, Elschner, Haillant A O, Currier T R, Shrotriya V, Hermenau M, Riede M, Kirov K R, Trimmel G, Krebs F C 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1253
- [28] Berhe T A, Su W N, Che C H, Pan C J, Cheng J H, Chen H M, Tsai M C, Chen L Y, Dubale A A, Hwang B J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 323

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells*

Fan Wei-Li Yang Zong-Lin Zhang Zhen-Yun Qi Jun-Jie[†]

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 30 July 2018; revised manuscript received 24 August 2018)

Abstract

Carbon based perovskite solar cells (C-PSCs) have attracted much attention because of their high stability and low-cost of production. However, due to the high interfacial resistance and the low energy level matching between perovskite and carbon electrodes, the maximum power conversion efficiency (PCE) is less than that of the metal-based perovskite solar cells. In this paper, a carbon-based perovskite solar cell is fabricated with the device structure of FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Carbon. The perovskite films and carbon based perovskite solar cells are characterized by scanning electron microscope, atomic force microscope, X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectrum, the steady-state spectrum, the time-resolved PL (TRPL) spectrum, and an electrochemical workstation. In addition, the internal mechanism of the efficiency improvement of carbon-based perovskite solar cell is discussed in depth. Then, the rotation speeds of mesoporous TiO₂ layer (TiO₂ paste diluted by ethanol with mass ratio of 1 : 4) are 1500, 1600, 1700 and 1800 r/min and the speeds of perovskite layer (CH₃NH₃I and PbI₂ at a 1 : 1 molar ratio are stirred in a mixture of DMF and DMSO (9 : 1, v/v)) are 2000, 3000, 4000 and 5000 r/min; When the speed of m-TiO₂ layer is 1700 r/min and the speed of perovskite layer is 4000 r/min, the mesoporous TiO₂ layer thickness is about 500 nm, Thickness of CH₃NH₃PbI₃ capping layer is about 400 nm. The cooperation of these two layers eventually leads to the high-quality perovskite with enlarged grain size, prolonged photoluminescence lifetime, lowered defect density, increased carrier concentration, and the finally enhanced photovoltaic performance. The device obtains the highest PCE of 11.11% with an open circuit voltage (V_{oc}) of 0.93 V, a current density (J_{sc}) of 21.75 mA/cm² and fill factor (FF) of 55%. At the same time, the stability of the carbon-based perovskite solar cell is also studied. The XRD is used for initial perovskite and the perovskite after 15 days to investigate the photo- and humidity stability of the full cells without encapsulation. The device exhibits excellent air stability with only 5% degradation when aged in ambient air at room temperature with 40%–50% humidity without any encapsulation after 15 days, which is better than the metal based perovskite solar cell. Our results open the way for making cost-efficient and stable PSCs toward market deployment.

Keywords: carbon electrode, perovskite solar cell, film quality, efficiency

PACS: 88.40.H-, 68.55.-a, 73.50.-h, 81.05.U-

DOI: 10.7498/aps.67.20181457

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51572025) and the National Foundation of China (Grant No. 41422050303).

† Corresponding author. E-mail: junjieqi@ustb.edu.cn