



醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

王桂强 毕佳宇 刘洁琼 雷苗 张伟

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

Wang Gui-Qiang Bi Jia-Yu Liu Jie-Qiong Lei Miao Zhang Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 018802 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211074

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

醋酸纤维素提高 CsPbIBr₂ 无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能*

王桂强[†] 毕佳宇 刘洁琼 雷苗 张伟

(渤海大学化学与材料学院, 锦州 121007)

(2021 年 6 月 7 日收到; 2021 年 8 月 29 日收到修改稿)

由于具有适合的带隙和较高的稳定性, CsPbIBr₂ 无机钙钛矿被认为是一种较有前景的太阳能电池吸光材料. 但是目前报道的 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池效率还偏低, 主要原因是制备的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜质量差、缺陷多. 本文通过将醋酸纤维素 (CA) 加入 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体溶液中改善 CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶过程, 从而制备高质量的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 实验结果表明, CA 中的 C=O 基团与前驱体溶液中的 Pb²⁺ 间存在明显的相互作用, 这种相互作用结合 CA 加入引起的前驱体溶液粘度增加, 使 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶速率明显降低, 从而制备了致密、结晶度高、晶粒尺寸大、晶界和缺陷少的高质量 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 同时, CA 的保护作用显著提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的稳定性. 用碳材料层作为空穴传输层和背电极, 制备结构为 FTO/TiO₂/CsPbIBr₂ 钙钛矿膜/碳层的碳基 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池. 在 100 mW/cm² 光照下, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的效率达到 7.52%, 比未加 CA 的 CsPbIBr₂ 钙钛矿电池提高了 40%. 同时, 将 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池在空气环境中贮存 800 h, 其效率仍保持初始值的 90% 以上, 表明具有较高的长期稳定性.

关键词: 醋酸纤维素, CsPbIBr₂ 钙钛矿, 稳定性, 钙钛矿太阳能电池

PACS: 88.40.H-, 82.45.Wx

DOI: 10.7498/aps.71.20211074

1 引言

自 2009 年报道以来, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池经过十年的研究, 其光电转换效率已经由 3.8% 迅速提高到超过 25%^[1-5], 从而在科技界和企业界引起了广泛关注. 同时, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池制备工艺简单、材料成本低廉, 因此成为最具发展前景和竞争力的光伏技术之一. 但是有机-无机杂化钙钛矿材料含有不稳定的有机组份 (甲胺 (MA) 和甲脒 (FA)), 因此在光、热及水份作用下杂化钙钛矿材料极易分解, 从而降低了有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的稳定性, 阻碍了其大规模的工业生产和实际应用. 用无机离子 Cs⁺ 取代有机组份可以显著提高钙钛矿的热及化学

稳定性. 因此, 全无机钙钛矿 CsPbX₃ (X = I, Br) 太阳能电池成为目前的一个研究热点^[6-10].

在 CsPbX₃ 无机钙钛矿材料中, CsPbI₃ 钙钛矿带隙小 (1.72 eV 左右), 因此 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池光电转换效率较高^[11,12]. 但 CsPbI₃ 钙钛矿室温稳定性较差, 很快转变为带隙较宽的非钙钛矿结构 (2.83 eV). 这极大限制了 CsPbI₃ 钙钛矿太阳能电池的发展. CsPbBr₃ 钙钛矿稳定性好, 但其带隙较宽 (2.3 eV 左右), 因此 CsPbBr₃ 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率偏低^[13-15]. 综合考虑稳定性和效率, CsPbIBr₂ 钙钛矿由于具有较高的稳定性和适合的带隙 (2.03 eV 左右) 而被认为是一种较有前景的太阳能电池吸光材料^[16,17]. 2016 年, Ma 等^[18] 采用双源热蒸发法制备 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜, 所组装的 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池光电转

* 辽宁省教育厅创新基金重点项目 (批准号: LZ2019003) 资助课题.

[†] 通信作者. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn

换效率为 4.7%. 2019 年, Subhani 等^[19]用 SmBr_3 修饰电子传输层与 CsPbIBr_2 钙钛矿层界面, 使 CsPbIBr_2 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提高到 10.88%. 虽然 CsPbIBr_2 钙钛矿太阳能电池的研究取得了较大的进展, 但其效率还是明显偏低, 与理论值相比还有较大差距. CsPbIBr_2 钙钛矿太阳能电池光电转换效率偏低的一个主要原因是制备的 CsPbIBr_2 钙钛矿膜质量较差, 存在大量的缺陷, 从而在电池内引起严重的电荷复合. 因此, 提高 CsPbIBr_2 钙钛矿膜质量成为进一步提高 CsPbIBr_2 钙钛矿太阳能电池光电性能的关键之一.

近年来, 通过在无机钙钛矿前驱体中加入聚合物添加剂来提高无机钙钛矿的结晶质量和稳定性引起了人们的极大兴趣. 聚合物添加剂中的含氮、含氧官能团能与钙钛矿前驱体中的离子发生较强的相互作用, 能够调控钙钛矿成膜过程中的结晶速率, 从而形成致密、缺陷少、晶体颗粒尺寸大的高质量钙钛矿膜. Ren 等^[20]将适量聚乙二醇 (PEG) 加入 CsPbBr_3 前驱体中, 制备了均匀、致密、缺陷少的高质量 CsPbBr_3 钙钛矿膜, 使 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池的效率由 4.36% 提高到 7.8%. Li 等^[21]将聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 加入到 CsPbI_3 前驱体溶液中, 制备了高质量和高稳定性的 CsPbI_3 钙钛矿膜, 其载流子寿命可达到 338.7 ns, 扩散距离超过 1.5 μm . 所组装的 CsPbI_3 钙钛矿太阳能电池光电转换效率达到 10.47%, 并且在较高湿度和温度下都表现出优异的稳定性. Peng 等^[22]用非离子聚合物聚乙二醇 (PEI) 作为添加剂改善 CsPbI_2Br 钙钛矿膜质量, 使 CsPbI_2Br 钙钛矿太阳能电池的效率由 13.48% 提高到 15.48%.

本文将醋酸纤维素 (CA) 作为添加剂加入 CsPbIBr_2 钙钛矿前驱体溶液中, CA 侧链中的 C=O 基与前驱体溶液中的 Pb^{2+} 之间较强的相互作用以及 CA 的加入引起的 CsPbIBr_2 钙钛矿前驱体溶液粘度的提高降低了 CsPbIBr_2 钙钛矿的结晶速率. 结果形成了缺陷少、结晶度高、颗粒尺寸大的高质量 CsPbIBr_2 钙钛矿膜. 用碳材料层作为空穴传输层和背电极, 制备结构为 FTO/ TiO_2 /钙钛矿膜/碳层的碳基 CsPbIBr_2 钙钛矿太阳能电池, 所组装碳基电池的效率达到 7.52%, 比未加 CA 的 CsPbIBr_2 钙钛矿电池提高了 40%. 同时, CA 的加入明显提高了 CsPbIBr_2 钙钛矿及所组装太阳能电池的稳定性.

2 实验部分

将 0.367 g PbBr_2 (99%) 和 0.259 g CsI (99%) 在 70 $^\circ\text{C}$ 下通过搅拌溶于 1 mL 二甲基亚砜 (DMSO) 中, 然后加入 0.016 g CA (数均分子量 (M_n) \approx 40000, 乙酰基量: 39%), 搅拌溶解, 生成 CsPbIBr_2 钙钛矿前驱体溶液.

FTO 导电玻璃分别在洗涤剂水溶液、丙酮、异丙醇中超声清洗, 清洗干净的 FTO 玻璃用 N_2 吹干. 然后, 将 FTO 玻璃在 UV-O_3 环境下处理 15 min. 将 0.15 M 双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯乙醇溶液旋涂到处理后的 FTO 玻璃表面 (4500 r/min, 45 s), 然后在 450 $^\circ\text{C}$ 下处理 30 min, 在 FTO 玻璃表面形成 TiO_2 致密层. 将乙醇稀释的 TiO_2 胶体 (Dyesol18NR-T)(乙醇与 TiO_2 胶体重量比为 15:1) 旋涂到 TiO_2 致密层上 (4000 r/min, 30 s), 然后在 450 $^\circ\text{C}$ 下处理 30 min, 形成介孔层.

将 FTO/ TiO_2 预热到 70 $^\circ\text{C}$, 采用旋涂法将 CsPbIBr_2 钙钛矿前驱体溶液涂到 TiO_2 层表面 (先 1500 r/min 旋 5 s, 然后 2500 r/min 旋 20 s), 然后在 200 $^\circ\text{C}$ 下热处理 10 min, 形成 CsPbIBr_2 钙钛矿层. 在下文的讨论中, 前驱体中加入 CA 形成的 CsPbIBr_2 钙钛矿用 CA- CsPbIBr_2 表示. 用刮涂法将碳浆 (上海新材料科技公司) 涂到钙钛矿层表面, 90 $^\circ\text{C}$ 下处理 10 min, 形成碳层电极.

钙钛矿层的形貌和晶体结构特征分别用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800 型) 和 X-射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 进行分析. 采用 INVENIO 型傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱仪 (Bruker) 进行红外光谱测试. 紫外-可见吸收 (UV-Vis) 光谱和光致发光 (PL) 光谱分别用 UV-3700 分光光度计和 FLS920 荧光光谱仪进行测试. 太阳能电池的光电性能在 100 mW/cm^2 模拟太阳光照射下, 用 Keithley2400 数字源表进行测量. 电池的有效面积控制为 0.09 cm^2 . 在暗态、偏压为 1 V 条件下对电池的阻抗谱进行测量, 频率范围为 0.1—10⁶ Hz.

3 结果与讨论

CA 的侧基中含有大量的 C=O 官能团. 由于 C=O 官能团中的 O 具有孤对电子, 当 CA 溶入 CsPbIBr_2 钙钛矿前驱体溶液中, C=O 与具有空

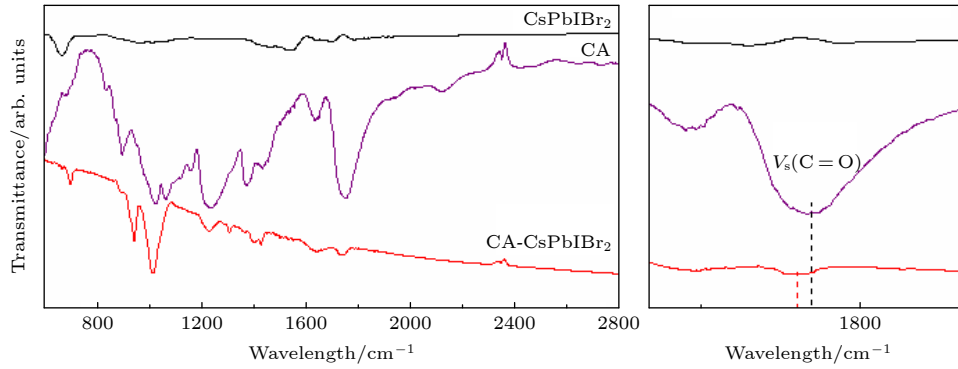


图 1 CA, CsPbIBr₂ 前驱体和 CA-CsPbIBr₂ 前驱体样品的 FTIR 光谱
Fig. 1. FTIR spectra of CA, CsPbIBr₂ precursor, and CA-CsPbIBr₂ precursor samples.

轨道的 Pb²⁺ 可以发生强烈相互作用。图 1 是 CA, CsPbIBr₂ 前驱体及 CA-CsPbIBr₂ 前驱体样品的 FTIR 曲线。CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 前驱体样品是分别将 CsPbIBr₂ 前驱体溶液和溶有 CA 的 CsPbIBr₂ 前驱体溶液滴到硅片上, 溶剂挥发后刮下的粉末。图 1 表明 CA 中的 C=O 基团的伸缩振动峰出现在 1750 cm⁻¹, 而 CA-CsPbIBr₂ 样品中 C=O 官能团伸缩振动峰移到了 1739 cm⁻¹, CsPbIBr₂ 前驱体样品在此位置没有峰出现。这表明 CA-CsPbIBr₂ 样品中 C=O 与 Pb²⁺ 存在显著的相互作用^[23]。这种相互作用能够抑制 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶过程, 降低结晶速率。同时, CA 溶入 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体溶液能够增加溶液粘度, 因而阻碍了溶液中离子的运动迁移, 这也会降低 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶速率。

将钙钛矿前驱体溶液旋涂到 FTO/TiO₂ 基底上形成钙钛矿前驱体膜。前驱体膜在 200 °C 下进行热处理形成钙钛矿结晶膜。图 2 是 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体膜在 200 °C 下不同热处理时间的 XRD 曲线, 插图是对应的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜照片。从图 2(a) 可以看出, 纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体膜虽然呈无色特征, 但其 XRD 曲线表明在 2θ 为 15.07°, 21.51°, 30.15° 及 37.67° 处出现了对应立方相钙钛矿 (100), (110), (200) 及 (211) 晶面的衍射峰。虽然峰的强度较弱, 但也足以证明未经热处理的纯 CsPbIBr₂ 前驱体膜中已经形成了少量钙钛矿相晶体结构。而 CA-CsPbIBr₂ 前驱体膜的 XRD 曲线没有出现衍射峰, 表明 CA 的加入对 CsPbIBr₂ 的结晶有明显的抑制作用。同时, 由图 2(a) 可以看出, 前驱体溶液中未加入 CA, 纯 CsPbIBr₂ 在热处理过程中结晶较快。200 °C 下处理 3 min, 膜的颜

色变为红黄色, XRD 曲线在 2θ 为 15.01° 和 30.16° 时出现明显的对应立方相钙钛矿 (100) 面和 (200) 面的衍射峰, 表明 3 min 热处理就可以形成大量的 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶体。当热处理时间达到 6 min 时, XRD 曲线和膜照片表明前驱体膜完全转变为 CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶膜。由图 2(b) 可以看出, 加入 CA 后, CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶速率明显变慢。200 °C 热处理 3 min, CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶形成

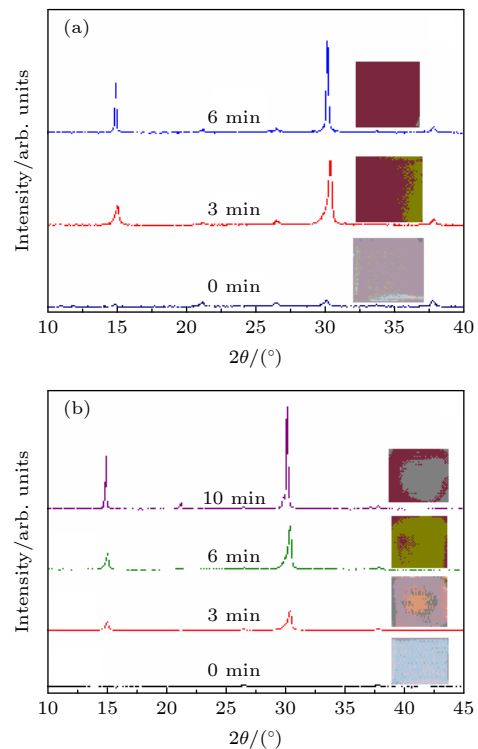


图 2 (a) CsPbIBr₂ 和 (b) CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体膜在 200 °C 下不同热处理时间的 XRD 曲线和对应的薄膜照片 (插图)

Fig. 2. XRD curves of (a) CsPbIBr₂ and (b) CA-CsPbIBr₂ perovskite films annealed at 200 °C with different times, the insets are the photos of corresponding perovskite films.

较少. 热处理达到 10 min 后, 前驱体膜才完全转变为 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 这些结果表明 CA 的加入能够有效降低 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶速率. 低的结晶速率有利于形成缺陷少、晶粒尺寸大的高质量钙钛矿晶体膜^[24].

图 3 是前驱体溶液中加入 CA 后, CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶过程示意图. CsPbIBr₂ 前驱体溶液中加入 CA 后, 由于 CA 中 C=O 与 Pb²⁺ 之间有较强的相互作用, 前驱体溶液中的多卤铅多面体离子 ([PbX_{2+y}]^{y-}, y = 1, 2, 3, 4) 在 CA 分子链上发生吸附. 这种吸附限制了 [PbX_{2+y}]^{y-} 的运动扩散. 同时, CA 的加入能够引起前驱体粘度增加, 这也会减弱前驱体中的离子扩散. 因此, 通过旋涂沉积到基底上的 CsPbIBr₂ 前驱体膜不能形成 CsPbIBr₂ 晶体结构. 对 CsPbIBr₂ 前驱体膜进行热处理, 前驱体膜中残余的 DMSO 溶剂分子挥发, 前驱体中的离子间发生相互反应, 从而生成 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶体. 但是, 由于 CA 的存在减弱了前驱体中离子的运动, 因此 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶体的形成速率较低、结晶时间较长. 较低的结晶速率有利于形成高质量的晶体结构. 最终形成高结晶度的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 具有长链结构的 CA 不进入 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶格, 而是吸附在 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的晶界和膜表面^[25]. CsPbIBr₂ 钙钛矿膜表面的 CA 分子层能够形成水分子阻挡层, 能够抑制水分子穿过 CA 层进入钙钛矿^[24], 从而防止水分子破坏钙钛矿晶体结构. 因此, CA 的加入能够显著提高 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的稳定性.

图 4 是贮存在温度为 30 °C、相对湿度为 85% 的空气中的 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜在不同时间点的 XRD 曲线. 水分子的存在能够加速无机 CsPbX₃ 钙钛矿相向非钙钛矿相转变. 从图 4(a) 中的插图照片可以看出, 纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜在 30 °C、相对湿度 85% 的空气环境中贮存 90 min, 膜颜色由深红变为浅白. 对应的 XRD 曲线分析表明 CsPbIBr₂ 膜由立方相钙钛矿晶体结构完全转变为非钙钛矿结构. 这说明纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿在高湿度环境中的结构稳定性较差. 而 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜确实表现出优异的稳定性. 如图 4(b) 所示, 即使在 30 °C、相对湿度 85% 的环境中贮存 120 min, 膜的颜色基本不变. 对应的 XRD 曲线表明 CA-CsPbIBr₂ 依然保持较好的钙钛矿晶体结构. CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜具有优异稳定性的主要原因是 CA 分子在 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜表面形成了湿气阻挡层^[24], 阻挡水分子渗透到 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶粒内引起晶体结构破坏而产生相转变. 另外, CA 中 C=O 与 Pb²⁺ 相互作用能够钝化 CsPbIBr₂ 钙钛矿晶界和表面处由未配位 Pb²⁺ 引起的缺陷, 这也能够提高 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿的稳定性^[26].

图 5(a) 和图 5(b) 是沉积到 FTO/TiO₂ 基底的纯 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 SEM 照片. 插图是对应的 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的截面 SEM 照片. 图 5(a) 表明纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜多孔、粗糙、晶粒尺寸小、晶界多. 当加入 CA 后, CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的形貌得到明显改善, 得到了致密、表面平滑、晶粒尺寸大、晶粒界面少

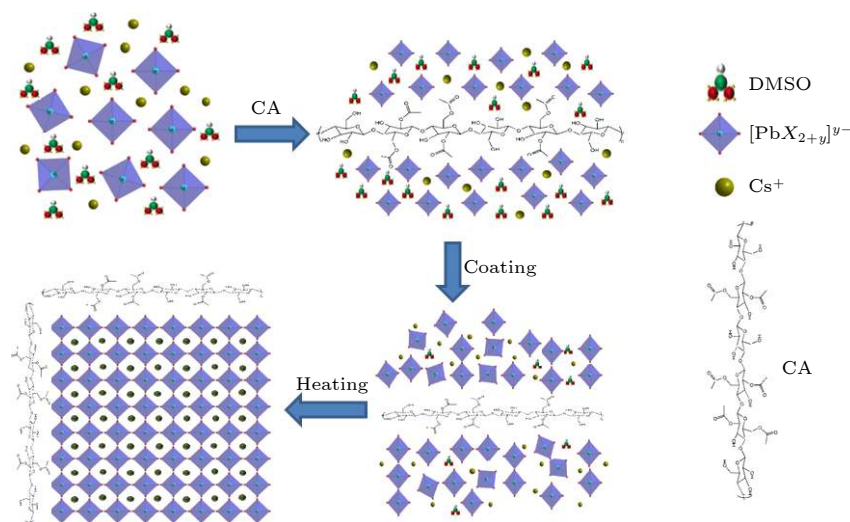


图 3 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿结晶膜的形成过程示意图

Fig. 3. Schematic illumination of the formation procedures of CA-CsPbIBr₂ perovskite film.

的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 这些形貌特征有利于改善钙钛矿膜与空穴传输层的界面接触, 增强电荷传输, 减少钙钛矿膜内和界面的电荷复合, 有利于提高钙钛矿太阳能电池的光电性能. 图 5(c) 是制备的 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XRD 曲线. 可以看出, 两种 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XRD 曲线都在 2θ 为 15.01°, 20.85° 和 30.16° 处出现明显衍射峰, 对应立方相 (α 相) CsPbIBr₂ 钙钛矿的 (100), (110) 和 (200) 晶面. 但是, 从图 5(c) 还可以看出, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XRD 衍射峰强度明显高于纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿, 表明 CA 的加入提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶度. 这主要是由于 CA 加入降低了 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶速率, 而低的结晶速率给晶体生长提供了足够的时间, 因此有利于形成缺陷少的高质量晶体膜. 另外, CA-CsPbIBr₂ 的 XRD 曲线上没有出现其他杂质峰, 也没有出现对应 CA 的衍射峰, 这表明加入的少量 CA 没有进入 CsPbIBr₂ 钙钛矿的晶格, 而是分布于 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的晶界和表面.

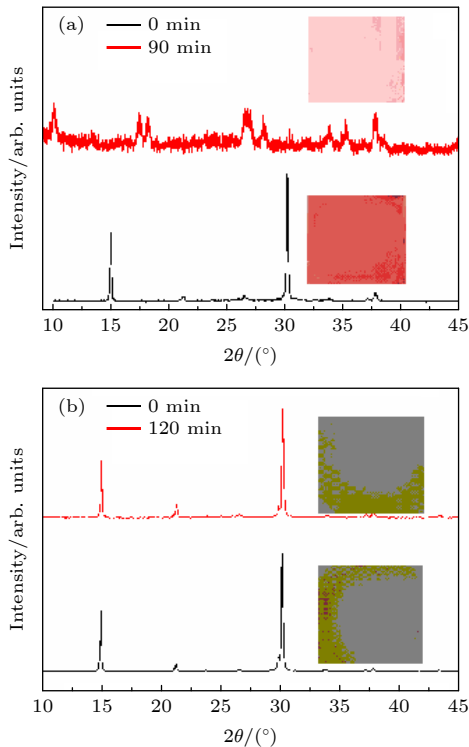


图 4 贮存在温度为 30 °C、相对湿度为 85% 的空气环境中不同时间点的 (a) CsPbIBr₂ 和 (b) CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XRD 曲线 (插图为对应的 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 照片)
Fig. 4. XRD curves of (a) CsPbIBr₂ and (b) CA-CsPbIBr₂ perovskite films stored in the air with a temperature of 30 °C and a relative humidity of 85% (the insets are the photos of CsPbIBr₂ and CA-CsPbIBr₂ perovskite films).

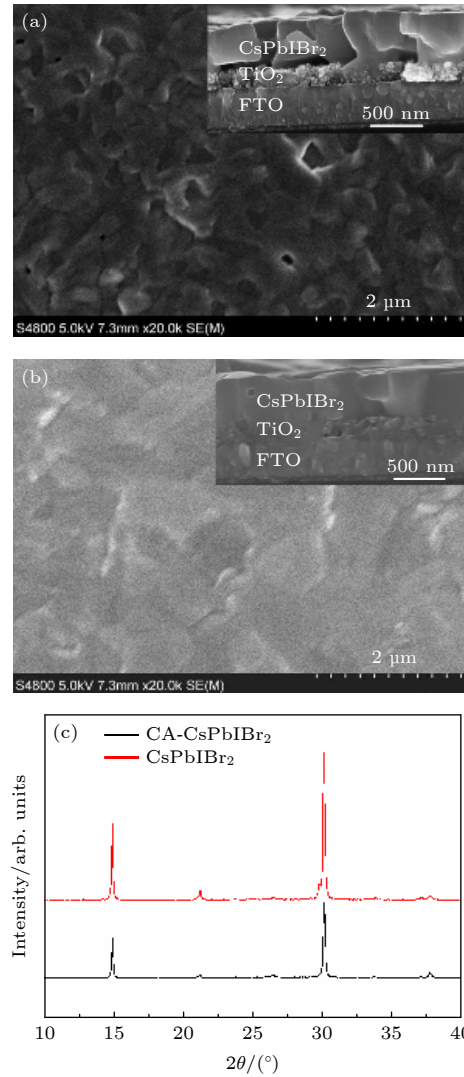


图 5 (a) CsPbIBr₂ 及 (b) CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 SEM 照片, 插图是截面 SEM 照片; (c) CsPbIBr₂ 及 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 XRD 曲线

Fig. 5. SEM images of (a) CsPbIBr₂ and (b) CA-CsPbIBr₂ perovskite films, the inset are the cross-sectional SEM images; (c) XRD curves of CsPbIBr₂ and CA-CsPbIBr₂ perovskite films.

图 6 是纯 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的紫外-可见吸收光谱和稳态 PL 光谱. 可以看出, 纯 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 具有相同的吸收带边, 表明 CA 的加入没有影响 CsPbIBr₂ 钙钛矿的带隙. 但是, 由于 CA 加入提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的质量和致密程度, 因此 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的光吸收强度高于纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 同时, 图 6 显示, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的 PL 光谱强度明显高于纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜, 表明 CA 加入大大减少了 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜中的非辐射复合点位. 另外, 相对于 CsPbIBr₂ 钙钛矿, CA-CsPbIBr₂

钙钛矿膜的 PL 峰发生了蓝移, 这表明 CA 的加入减少了 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜中的缺陷^[27], 从而形成了高质量的 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜。

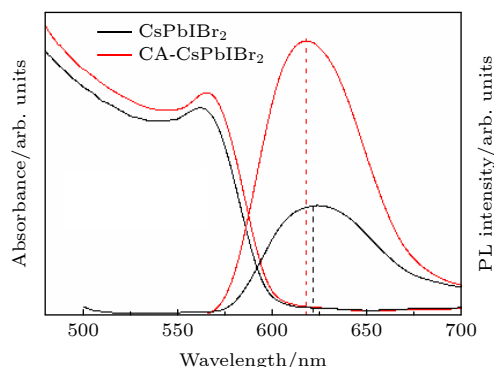


图 6 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜的紫外-可见吸收光谱和稳态 PL 光谱

Fig. 6. UV-Vis absorption and steady-state PL spectra of CsPbIBr₂ and CA-CsPbIBr₂ perovskite films.

采用 meso-n-i-p 电池结构, 以所制备的 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜为光吸收材料, 组装结构为 FTO/TiO₂/CsPbIBr₂ 钙钛矿膜/碳层的碳基无机钙钛矿太阳能电池. 其中碳层具有空穴传输层和背电极双重作用. 在 100 mW/cm²(AM1.5) 模拟太阳光照射下测量其光电性能. 图 7(a) 是最高效率的 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池在正向和反向扫描条件下测得的光电流密度-电压 (J - V) 曲线. 由 J - V 曲线计算的开路电压 (V_{oc})、短路电流密度 (J_{sc})、填充因子 (FF) 和光电转换效率 (PCE) 列于表 1. 同时, 同批 10 个电池平均光电参数也列于表 1. 图 7(a) 和表 1 表明, 纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电性能较差, 反向扫描测得的电池最高 PCE 为 5.34% ($V_{oc} = 1.07$ V, $J_{sc} = 10.62$ mA/cm², FF = 0.47). 当 CsPbIBr₂ 钙钛矿加入 CA 后, 电池的光电性能显著提高. CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的最高 PCE 达到 7.52% (V_{oc} , J_{sc} 及 FF 分别提高到 1.08 V, 10.88 mA/cm² 和 0.64), 比纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池效率提高了 40%. 同时, CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池表现出明显的迟滞效应, 迟滞因数 (HI) 为 22%. 当 CA 加入后, 电池的迟滞效应明显减弱, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的 HI 仅为 7%.

由于未进行优化, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率略低于近期几篇文献所报道的最高效率值^[28,29]. 但是, 本文提供了一种简

单、有效地提高 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜质量的方法, 这为提高无机钙钛矿太阳能电池光电性能提供了一条新思路. 相信通过对电池进行优化 (如界面工程等), CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电性能会进一步提高.

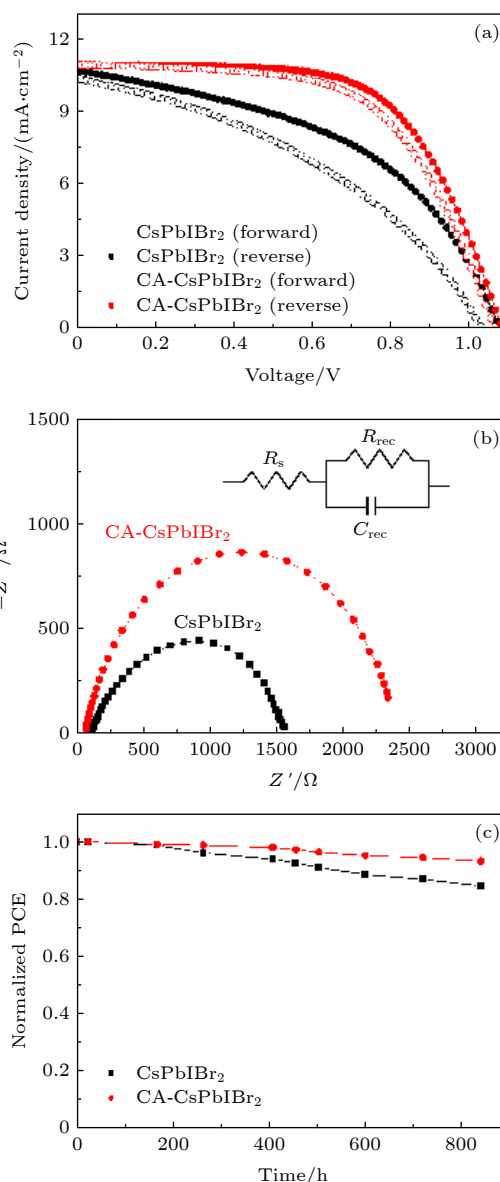


图 7 (a) CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池在正向和反向扫描条件下测得的光电流密度-电压 (J - V) 曲线; (b) CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池 Nyquist 曲线; (c) 空气环境中, 未密封 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率随时间的变化趋势

Fig. 7. (a) Photocurrent density-voltage (J - V) curves of perovskite solar cells based on CsPbIBr₂ and CA-CsPbIBr₂ perovskite films measured under forward and reverse scans; (b) Nyquist plots of CsPbIBr₂ and CA-CsPbIBr₂ perovskite solar cells; (c) variation of PCE of perovskite solar cells based on CsPbIBr₂ and CA-CsPbIBr₂ perovskite films stored in ambient air.

表 1 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池界面电荷复合电阻及正向和反向扫描测得的光电参数
Table 1. The recombination resistances (R_{rec}) and photovoltaic parameters of perovskite solar cells based on CsPbIBr₂ and CA-CsPbIBr₂ perovskite films measured under forward and reverse scans.

电池	扫描方向		V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^2)$	FF	PCE/%	HI ^a	R_{rec}/Ω
CsPbIBr ₂	正向	平均	0.96 ± 0.05	9.89 ± 0.39	0.33 ± 0.4	3.13 ± 0.72	22%	1448
		最高	1.03	10.35	0.39	4.16		
	反向	平均	1.01 ± 0.03	10.21 ± 0.42	0.45 ± 0.02	4.64 ± 0.56		
		最高	1.07	10.62	0.47	5.34		
CA-CsPbIBr ₂	正向	平均	1.02 ± 0.03	10.52 ± 0.37	0.57 ± 0.02	6.12 ± 0.67	7%	2269
		最高	1.06	10.91	0.60	6.94		
	反向	平均	1.05 ± 0.03	10.55 ± 0.27	0.62 ± 0.02	6.87 ± 0.38		
		最高	1.08	10.88	0.64	7.52		

$$^a \text{HI} = (\text{PCE}_{\text{反向}} - \text{PCE}_{\text{正向}}) / \text{PCE}_{\text{反向}}$$

通过测量电池的阻抗谱对 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池界面电荷复合进行了分析. 图 7(b) 是 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的 Nyquist 曲线 (插图为对应的等效电路). 可以看出, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池界面的电荷复合电阻 (R_{rec}) 为 2269 Ω , 明显大于 CsPbIBr₂ 电池的 R_{rec} 值 (1448 Ω). 这表明 CA 的加入增强了钙钛矿太阳能电池的界面电荷迁移, 减少了界面电荷复合, 因而提高了电池的光电性能.

将未做任何密封的碳基 CsPbIBr₂ 和 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池贮存于空气环境中 (温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 35%), 每天测一次电池的光电性能. 电池的光电转换效率随时间的变化趋势如图 7(c) 所示. 由图 7(c) 可以看出, 在空气环境中贮存 800 h 后, CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率下降到初始值的 84%, 而 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率仍能保持初始值的 90% 以上, 表明 CA 的加入明显提高了 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的长期稳定性.

4 结 论

由于 CA 中的 C=O 官能团与 Pb²⁺ 有明显的相互作用, 因此将 CA 加入 CsPbIBr₂ 钙钛矿前驱体溶液中能够降低 CsPbIBr₂ 钙钛矿的结晶速率, 从而制备了致密、结晶度高、结晶颗粒尺寸大、晶界和缺陷少的高质量 CsPbIBr₂ 钙钛矿膜. 即使在高湿度的空气环境中 (相对湿度 85%), CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜依然具有较高的稳定性. 用 CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿膜组装碳基钙钛矿太阳能电池, 在 100 mW/cm²

(AM1.5) 模拟太阳光照下, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到 7.52%, 比纯 CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池的效率提高 40%. 同时, CA-CsPbIBr₂ 钙钛矿太阳能电池具有优异的长期稳定性. 未密封电池在空气环境中贮存 800 h, 其效率依然保持初始值的 90% 以上. 因此, 本文为提高无机钙钛矿太阳能电池光电性能提供了一条简单、有效的思路.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Ono L K, Qi Y 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4764
- [3] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物理学报 **64** 038805]
- [4] Deng X, Xie L, Wang S 2020 *Chem. Eng. J.* **398** 125594
- [5] Huang Y, Liu T, Liang C 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000863
- [6] Jia X, Zho C, Tao S 2019 *Sci. Bull.* **64** 1532
- [7] Tai Q, Tang K, Yan F 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2375
- [8] Li B, Fu L, Li S, Pan L, Wang L, Yin L 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 20494
- [9] Wang G, Lei M, Liu J, Zhang W, He Q 2020 *Solar RRL* **4** 2000528
- [10] Duan J, Xu H, Sha W, Tang Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 21036
- [11] Wang Y, Liu X, Zhang T, Wang X, J. Shi, Zhao Y 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 16691
- [12] Li Z, Zhou F, Wang Q 2020 *Nano Energy* **71** 104634
- [13] Duan J, Zhao Y, He B, Tang Q 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 3787
- [14] Chang X, Li W, Zhu L 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 33649
- [15] Liu X, Tan X, Liu Z, Sun B, Tan Z, Liao G 2019 *Nano Energy* **56** 184
- [16] Guo Y, Yin X, Liu J 2019 *Solar RRL* **3** 1900135
- [17] Guo Z, Teo S, Xu Z, S. Hayase, Ma T 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 1227

- [18] Ma Q, Huang S, Wen X 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502202
- [19] Subhani W, Wang K, Du M 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803785
- [20] Ren Y, Hao Y, Zhang N, Cai M, Dai S 2020 *Chem. Eng. J.* **392** 123805
- [21] Li B, Zhang Y, Fu L 2018 *Nat. Commun.* **9** 1076
- [22] Peng H, Cai M, Zhou J, Ding X, Pan J, Dai S 2020 *Solar RRL* **4** 2000216
- [23] Xu W, Zhu T, Wu H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 45045
- [24] Zhao Y C, Wei J, Li H, Yan Y, Zhou W, Yu D, Zhao Q 2016 *Nat. Commun.* **7** 10228
- [25] Wu W, Zhong J, Liao J 2020 *Nano Energy* **75** 104929
- [26] Yang J, Liu C, Cai C 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900198
- [27] Yin G, Zhao H, Jiang H, Liu Z, Liu S 2018 *Adv. Funct Mater.* **28** 1803269
- [28] Du J, Duan J, Yang X, Duan Y, Zhou Q, Tang Q 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 1
- [29] Wang Z, BaranwalA K, Kamarudin M A, Ng C, Pandey M, Ma T, Hayase S 2019 *Nano Energy* **59** 258

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells*

Wang Gui-Qiang[†] Bi Jia-Yu Liu Jie-Qiong Lei Miao Zhang Wei

(College of Chemistry and Materials, Bohai University, Jinzhou 121007, China)

(Received 7 June 2021; revised manuscript received 29 August 2021)

Abstract

CsPbIBr₂ perovskite has been considered as a promising candidate for the light-harvesting material of perovskite solar cells (PSCs) due to its acceptable band gap and high stability. Nevertheless, the efficiency of CsPbIBr₂-based PSC still lags behind that of its homologs and is far away from the theoretical value. This can be attributed to the poor quality of CsPbIBr₂ perovskite film. Therefore, it is highly desirable to improve the quality of CsPbIBr₂ perovskite film for enhancing the photovoltaic performance of CsPbIBr₂ PSCs. In this work, cellulose acetate (CA) is used as a polymer additive that is introduced into CsPbIBr₂ precursor solution for improving the quality of CsPbIBr₂ perovskite film via controlling crystallization process. The interaction between the C=O group of CA and Pb²⁺ in the precursor solution and the enhanced viscosity of precursor solution induced by CA addition reduce the crystallization rate of CsPbIBr₂ perovskite. As a result, a compact CsPbIBr₂ perovskite film with high crystallinity, large grain size, and low density of defect is prepared. The remarkably improved quality of CsPbIBr₂ perovskite film upon CA addition can be attributed to the relatively slow crystallization rate. The slow crystallization rate allows the perovskite film to have enough time to form perfect perovskite crystal structure with large-size crystal grain and low density of defects. Furthermore, the oxygen functional groups of CA can passivate the undercoordinated Pb²⁺, which effectively suppresses the defects and traps induced by Pb²⁺ in CsPbIBr₂ perovskite film.

The stability of CsPbIBr₂ perovskite film is also greatly improved by CA addition. The added CA does not participate into the CsPbIBr₂ perovskite crystal but distributes at the grain boundaries and, or, interfaces area and forms a moisture barrier around perovskite grains, which obviously enhances the stability of CsPbIBr₂ perovskite film in the ambient air.

The carbon-based CsPbIBr₂ perovskite solar cells with a configuration of FTO/TiO₂/perovskite film/carbon are fabricated by using the carbon layer as both the hole-transport layer and the back electrode. Under the illumination of 100 mW/cm², the PSC based on CA-CsPbIBr₂ perovskite film delivers a high conversion efficiency of 7.52%, which is increased by 40% compared with the efficiency of the device based on the pure CsPbIBr₂ perovskite film. In addition, the PSC based on CA-CsPbIBr₂ perovskite film shows a hysteresis index (HI) of 7%, while the device based on pure CsPbIBr₂ film displays a higher HI of 22%. This result demonstrates that the CA addition can effectively suppress the hysteresis effect of inorganic PSCs. The stability of the PSC based on CA-CsPbIBr₂ perovskite film is investigated by tracking the variation of the efficiency with time in the ambient condition. The fabricated PSCs without any encapsulation are stored in the air. The photovoltaic performance is measured once a day. The efficiency of the PSC based on CA-CsPbIBr₂ perovskite remains more than 90% of its initial value after being stored in the air for 800 h, showing an excellent long-term stability. Therefore, this work provides a facile and effective method of improving the quality of CsPbIBr₂ perovskite films, which is expected to be helpful in developing high-efficiency and stable carbon-based inorganic PSCs.

Keywords: cellulose acetate, CsPbIBr₂ perovskite, stability, perovskite solar cells

PACS: 88.40.H-, 82.45.Wx

DOI: 10.7498/aps.71.20211074

* Project supported by the Key Program of the Education Department of Liaoning Province, Chinese (Grant No. LZ2019003).

[†] Corresponding author. E-mail: wgqiang@bhu.edu.cn