

高分子 PVP 添加剂对钙钛矿太阳能电池稳定性的提升

熊浩¹, 张渤昕¹, 贾巍², 张青红¹, 谢华清³

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 上海空间电源研究所 空间电源技术国家重点实验室, 上海 200245; 3. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209)

摘要: 作为一类新型薄膜太阳能电池, 近年来钙钛矿太阳能电池的发展十分迅速, 其效率已接近商业化硅基太阳能电池, 但是钙钛矿薄膜在空气中稳定性较差, 严重限制了其进一步的商业化应用。本研究通过在钙钛矿薄膜中添加聚 4-乙烯吡啶(PVP)来增强钙钛矿薄膜在空气中的稳定性。通过形貌、结构及性能测试, 发现相比于未添加 PVP 的钙钛矿薄膜, 添加 PVP 的钙钛矿薄膜形貌更均匀致密。添加 0.4wt% PVP 将钙钛矿太阳能电池的光电效率从 6.09% 提升到 13.07%, 而且, 存放在相对湿度超过 50% 的空气中, 其电池效率衰减为一半的时间由原来的 3 d 延长到 3 w, 但是过多的 PVP 添加量会导致 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反应不完全。添加 PVP 工艺进一步优化后, 有望用于大面积、高稳定性的钙钛矿薄膜的制备。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 稳定性; 聚 4-乙烯基吡啶; 高分子添加剂

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Polymer PVP Additive for Improving Stability of Perovskite Solar Cells

XIONG Hao¹, ZHANG Bo-Xin¹, JIA Wei², ZHANG Qing-Hong¹, XIE Hua-Qing³

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of Space Power Technology, Shanghai Institute of Power-Sources, Shanghai 200245, China; 3. College of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: As a type of novel thin film solar cells, perovskite solar cells develop sharply within a decade, which efficiency has approached to that of the commercial silicon solar cells. However, its poor stability in the air has limited the further practical application. Herein, we achieve uniform stable perovskite films under open environment by adding some poly 4-vinylpyridine (PVP). The morphology, structure and performance test results show that the perovskite films added with PVP were more compact and uniform than the bare one. Moreover, the assembled solar cell with 0.4wt% PVP exhibited highly reproducible efficiencies up to 13.07%, much higher than that of 6.09% for the controlled one. When restored in the air with approximately 50% relative humidity in the absence of encapsulation, its efficiency decay time to a half from 3 d for bare one extended to 3 w. However, high PVP additives result in incomplete reaction between PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$. If the above mentioned process is further optimized, is expected to be applied to the large-scale preparation of more stable perovskite film.

Key words: perovskite solar cell; stability; poly 4-vinylpyridine; polymer additive

作为传统光伏电池极具潜力的替代者, 有机-无机铅卤化物钙钛矿太阳能电池(PSCs)将光伏发电

收稿日期: 2018-04-19; 收到修改稿日期: 2018-08-01

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(51590902); 中央高校基本科研业务费专项资金(CUSF-DH-D-2017038)

National Natural Science Foundation of China (51590902); Fundamental Research Funds for the Central Universities (CUSF-DH-D-2017038)

作者简介: 熊浩(1990-), 男, 博士研究生. E-mail: xhqmlwhj@126.com

通讯作者: 张青红, 研究员. E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; 谢华清, 教授. E-mail: hqxie@sspu.edu.cn

的研究提升到了一个新的高度。在短短几年时间里其光电转换效率(PCE)就从最初的 3.8%快速增长到目前世界公认的最高效率 22.1%^[1]。从 2011 年 Park 等^[2]将全固态钙钛矿太阳能电池效率提高到 9% 以上后, 科学家们通过一系列的方法来提高其效率, 如改变沉积方法^[3]、溶剂工程^[4-5]、形貌优化^[6]和前驱体溶液添加剂^[7]等。同时, 对钙钛矿吸光层和其相邻涂层之间的界面进行改性^[8-9]也被认为是提高其效率的有效手段, 原因在于界面的改变会在很大程度上影响电子、空穴传输性能和光电特性。当光照射在钙钛矿吸光层之后, 产生了光生载流子, 在内建电场的作用下, 光生载流子分离产生电子和空穴。电子会通过电子传输层(ETL)和钙钛矿层的界面到达负极; 空穴通过空穴传输层(HTL)与钙钛矿之间的界面到达正极, 从而完成完整的光电转换。因此, 钙钛矿层与电子传输层以及空穴传输层之间的性质会在很大程度上影响器件的性能^[8]。比如, 界面上的表面缺陷态不仅会降低其短路电流密度(J_{sc}), 还会降低其开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)。一些研究表明, 通过对 ETL/钙钛矿层^[10]和 ETL/金属电极^[11]之间的界面进行改性, 可以钝化表面缺陷态, 从而提高电池的性能。姜文龙等^[12]将通过电化学方法制备的氧化锌/氧化石墨烯纳米粒子运用到钙钛矿太阳能电池的电子传输层中以提高甲胺铅碘的稳定性。在 ETL 和钙钛矿层之间添加一层石墨烯量子点或者氨基聚合物(PN4N)可以有效地钝化界面上缺陷态。另一方面, 对 HTL/钙钛矿界面也可以通过类似的方法进行改性。刘畅等^[13]利用铜膜碘化法在最优碘化时间和碘化温度下制备出透过率高、导电性能好的 CuI 薄膜, 并将其作为空穴传输层, 获得了光电转换率为 8.35% 的反型平面钙钛矿电池。在界面中加入 π -共轭卟啉层^[14]和疏水性长链氟硅烷^[15], 可通过减少缺陷态的方式来增加 V_{oc} , 减少回滞环, 并一定程度上提高了电池的稳定性。

但是有机-无机杂化钙钛矿在湿稳定性方面仍然面临着许多问题, 其薄膜在潮湿环境下会因甲基铵离子(CH_3NH_3^+)被水催化降解而分解^[16]。因此, PSCs 的稳定性是亟待解决的重要课题。在正置结构中, 固体空穴传输材料的稳定性对钙钛矿电池器件的稳定性也是至关重要的^[17]。曾经被广泛使用的空穴传输材料 Spiro-OMeTAD 被多种疏水聚合物^[18]代替以达到提高其稳定性的目的。另外, 含有溴^[19]的混合卤化物钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 展现出了比纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 更高的稳定性。从稳定性的角度来考虑, 钙钛矿的表面缺陷是由配位失调的离子和

TiO_2 或钙钛矿/HTL 界面的重构造成的, 本文采用可很大程度提高 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 稳定性的疏水性聚合物聚(4-乙烯基吡啶)(PVP)为添加剂改善钙钛矿吸光层的稳定性。作为一种路易斯碱, PVP 聚合物的吡啶部分(侧链)可以钝化由配位失调的铅离子^[20]造成的表面缺陷, 并且可以填补钙钛矿薄膜表面上的碘空位陷阱。同时, 绝缘薄层可以通过选择性地阻隔空穴和传输电子^[21]来抑制界面电荷的复合。所添加的疏水性聚合物对钙钛矿薄膜的封装也起到了很大作用, 可以防止钙钛矿薄膜接触水分, 从而增强钙钛矿太阳能电池的稳定性。

1 实验方法

1.1 实验试剂

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 Spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis [*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amine]-9,9'-spiro-bifluorene, 纯度 $\geq 99.5\%$)购自西安宝莱特光电科技有限公司; TiO_2 浆料(NJU-SR)购自昆山桑莱特新能源有限公司; FTO 玻璃基片($14 \Omega/\square$)购自日本板硝子株式会社; PVP($M_w=40000 \text{ g/mol}$)购于 Sigma-Aldrich 公司; 其它试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 添加 PVP 的钙钛矿薄膜的制备

FTO 玻璃基片($2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$)依次用洗涤剂、丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗各 15 min, 最后在紫外臭氧清洗机(DT-01, 苏州欧米茄智能控制技术有限公司)中处理 20 min。将二氧化钛溶胶滴到处理好的 FTO 玻璃基底上, 在 3000 r/min 下旋涂 30 s, 随后在 500°C 马弗炉中烧结 2 h, 得到 TiO_2 致密层。将 TiO_2 浆料用乙醇稀释(重量比为 2 : 7)旋涂在基片上, 4000 r/min 下旋涂 30 s, 500°C 下烧结 30 min, 得到二氧化钛介孔层基底。

将五组 462 mg PbI_2 在 70°C 溶解于无水二甲基亚砜(DMSO)中, 得到 1.0 mol/L 的溶液, 并分别加入 0 PVP、0.2wt% PVP (0.92 mg)、0.4wt% PVP (1.85 mg)、0.6wt% PVP (3.70 mg)、0.8wt% PVP (7.39 mg)制成不同 PVP 含量的溶液, 命名为 A、B、C、D、E 组。然后将 A、B、C、D、E 五组分别旋涂在制有二氧化钛致密层与介孔层的 FTO 玻璃基底上, 3000 r/min 下旋涂 30 s。然后在空气环境下 70°C 退火 10 min 形成 PbI_2 薄膜。

在 80°C 下将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶解于异丙醇中, 得到 10 mg/mL 溶液, 然后分别滴涂到上述五种 PbI_2 薄膜上并保持 20 s, 随后再在 4000 r/min 转速下旋涂 30 s, 将得到的薄膜在 110°C 下退火 10 min, 形成深色钙

钛矿层。以上步骤均在空气环境下完成。

1.3 电池组装

对制有二氧化钛电子传输层、钙钛矿吸光层的电极做进一步处理: 将 25 μL spiro-OMeTAD 溶液(浓度为 80 mg/mL 的氯苯溶液)旋涂在钙钛矿膜上, 4000 r/min 下旋涂 30 s, 得到空穴传输层。最后, 在基片上蒸镀一层厚度为 80 nm 的金电极得到钙钛矿电池器件。电池有效面积为 0.16 cm^2 。

1.4 性能表征

采用日本 Rigaku 公司的型号为 D/max 2550 V 的 X 射线衍射仪对钙钛矿薄膜进行一维 X 射线衍射测试并获得 XRD 图谱, 其中 X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ (0.15406 nm)。采用日本 Hitachi 公司的型号为 S-4800 的场发射扫描电子显微镜观察钙钛矿薄膜形态。采用英国爱丁堡仪器公司的 FLS920 瞬态光谱仪测量稳态光致发光光谱。采用美国 Newport 公司型号为 96160 的太阳能模拟器作为光源, 激发光源为 300 W 氙灯。由 AM1.5G(100 mW/cm^2) 的模拟太阳光源和 Keithley2400 测量得到 $J-V$ 特性曲线。由 $J-V$ 特性曲线计算出短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子($FF=P_{\text{max}}/(J_{\text{sc}}\times V_{\text{oc}})\times 100\%$)和光电转换效率($PCE(\%)=J_{\text{sc}}\times V_{\text{oc}}\times FF/\text{总照射能量}\times 100\%$)等电池性能参数。采用美国 Newport 公司的 IPCE 系统测量入射光子-电流转换效率(IPCE)光谱(波长范围由 350 到 800 nm)。太阳能电池的表征和存储均在空气环境下进行, 并且没有进行任何封装。

2 结果与讨论

2.1 PVP 含量对 PbI_2 薄膜及相应的钙钛矿薄膜形貌的影响

PVP 添加含量分别为 0、0.2wt%、0.4wt%、0.6wt%、0.8wt% 的 PbI_2 溶液(A、B、C、D、E 组), 放置 1 w 后发现 A 组溶液的瓶壁出现了针状 PbI_2 结晶, 而添加了 PVP 溶液的瓶壁无晶体析出。主要是由于 PVP 增加了溶液在玻璃表面的疏水性, 导致残留液滴小, 此外, 吡啶中含氮杂环与铅离子形成络合物^[22], 能抑制钙钛矿的晶粒生长。

如图 1 所示, (a)~(e)分别为 A、B、C、D、E 五组 PbI_2 薄膜的扫描电子显微镜照片。对比发现, 未添加 PVP 的 PbI_2 薄膜较为致密, 而随着 PVP 添加浓度的升高, PbI_2 薄膜的孔隙逐渐增加, 这种孔隙有利于后续 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液渗入并能与 PbI_2 薄膜更好地反应, 从而形成质量更好的钙钛矿薄膜。从得到的钙钛矿薄膜的扫描电子显微镜表面照片(图 2)中可看出, 未添加 PVP 的钙钛矿薄膜有很多孔隙, 这是由于空气中的水分侵蚀了钙钛矿薄膜, 导致较多的缺陷。而添加 PVP 的钙钛矿薄膜则减轻了空气中水分对钙钛矿薄膜的侵蚀, 因而形成的孔隙较少。随着 PVP 浓度的增加, 钙钛矿薄膜表面形貌更加致密, 表明 PVP 添加剂对钙钛矿薄膜有很好的保护作用, 在 B~E 组中出现了颜色较深的 PVP 纳米网络结构, 说明 PVP 形成的高分子骨架存在于钙钛矿薄膜中。

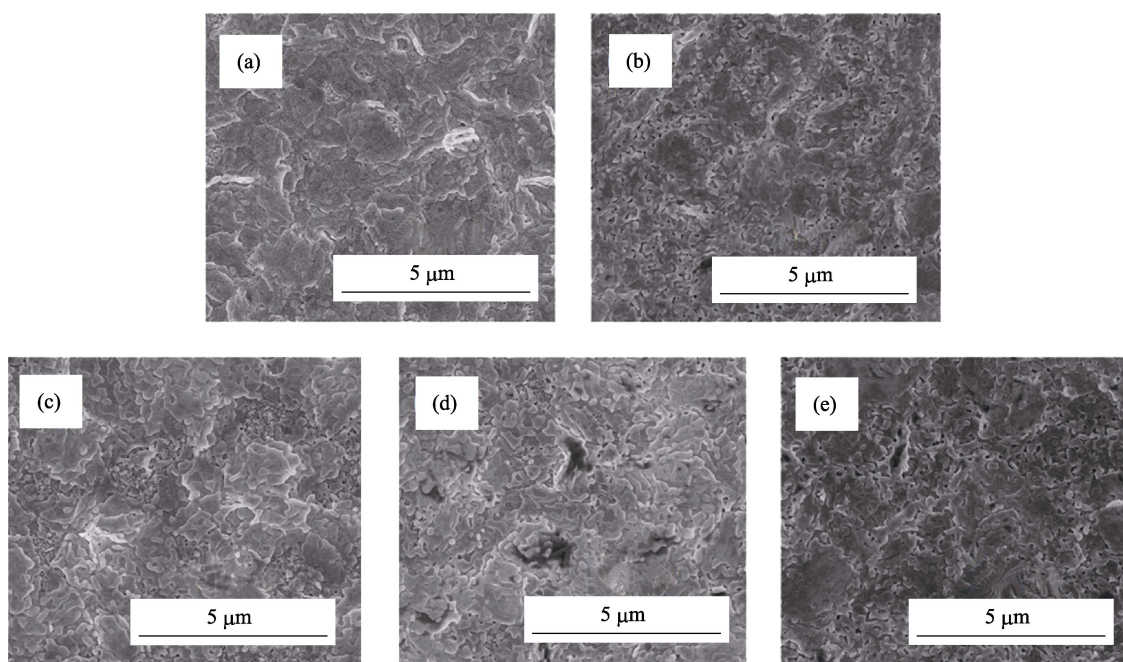


图 1 添加不同含量 PVP 的 PbI_2 薄膜的 SEM 照片

Fig. 1 Surface SEM images of PbI_2 films on the glass with or without polymer modification (a) Without PVP; (b) 0.2wt% PVP; (c) 0.4wt% PVP; (d) 0.6wt% PVP; (e) 0.8wt% PVP

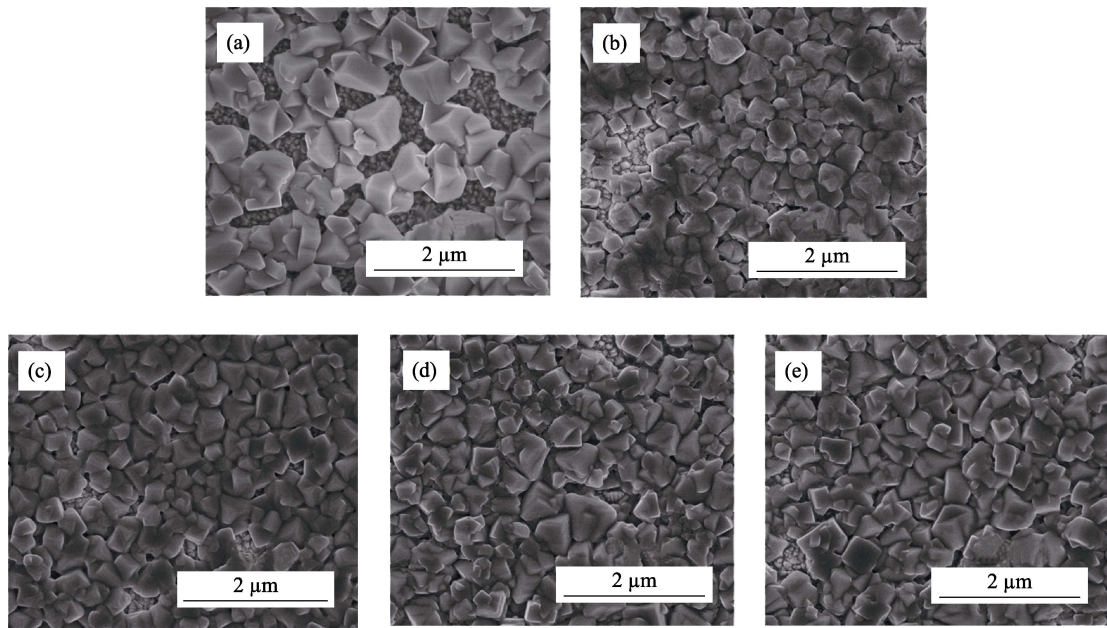


图 2 添加不同含量 PVP 的钙钛矿薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 Surface SEM images of perovskite films with various concentration of PVP
(a) Without PVP; (b) 0.2wt% PVP; (c) 0.4wt% PVP; (d) 0.6wt% PVP; (e) 0.8wt% PVP

2.2 紫外-可见吸收光谱分析

从添加不同含量 PVP 的 PbI_2 薄膜和钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱可看出, 在图 3(a)中, 最大吸光度出现在添加了 0.6wt%及 0.8wt%PVP 的样品中, 而添加了 0.2wt%及 0.4wt%PVP 的两组样品的吸光度均有所降低, 主要是 PbI_2 晶粒更小、对散射贡献更小。从相应的钙钛矿薄膜紫外可见吸收光谱图中可看出, 随着 PVP 含量的增加(如添加 0.6wt%及 0.8wt%PVP 的样品), 钙钛矿薄膜的吸收逐渐增强, 特别是在 350 到 750 nm 区域内, 主要是由于钙钛矿晶粒更大且相对致密。

2.3 荧光光谱分析

为了比较 PVP 添加对钙钛矿薄膜缺陷态及结晶性的影响, 本课题组研究了在相同激发光谱下 (480 nm) 钙钛矿薄膜的荧光发射强度, 见图 4。通过对添加不同含量 PVP 的钙钛矿薄膜的荧光光谱图分析可得出, 所有样品的最强峰均处于 770 nm, 这一结果与吸收光谱的吸收边起始点一致。添加 PVP 后的钙钛矿相对于未添加的钙钛矿的峰位没有变化, 但强度有较大变化, 添加量高时荧光更强^[23]。这表明随着 PVP 添加量的增加, 钙钛矿晶粒越来越完整, 缺陷态越来越少, 从而导致钙钛矿荧光发射光谱强度越来越高。同时进一步证明了绝缘性 PVP 没有影响钙钛矿薄膜的物理性质, 但是可以抑制钙钛矿晶粒缺陷态的形成。

2.4 XRD 分析

钙钛矿薄膜中的相可通过 XRD 图谱来反映,

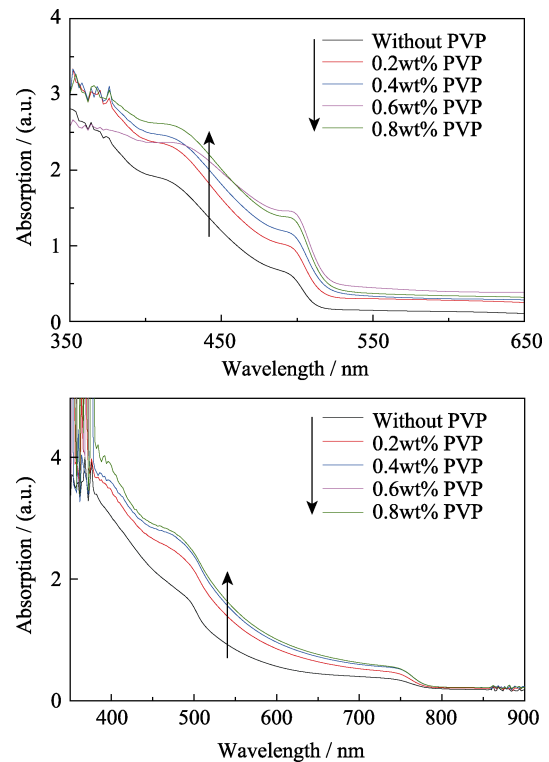


图 3 添加不同含量 PVP 的薄膜紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 UV-visible absorption spectra of films in presence of varying concentration of PVP

(a) PbI_2 films; (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films

从五组钙钛矿薄膜的 XRD 图谱(图 5)可看出, 随着 PVP 含量的增加, 钙钛矿薄膜的特征峰 $2\theta=13.8^\circ$ ^[24] 逐渐增强, 说明钙钛矿薄膜的结晶度越来越好, 这与上述荧光光谱中的发射峰逐渐增强是一致的。但随着掺杂量增加的同时, 该特征峰稍微向右移动,

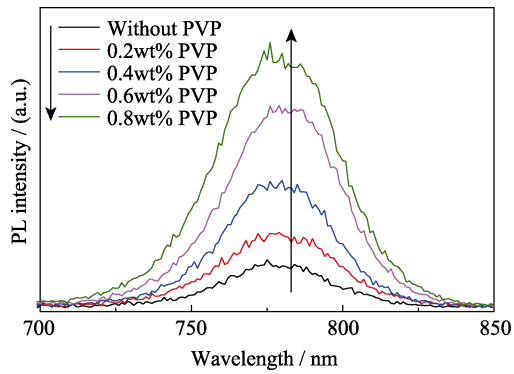


图 4 添加不同含量 PVP 的钙钛矿薄膜的荧光光谱图
Fig. 4 Steady state photoluminescence (PL) spectra of perovskite films doped with various concentration of PVP on the glass

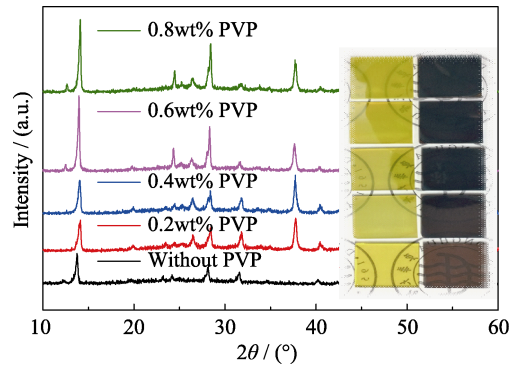


图 5 添加不同含量 PVP 的新鲜钙钛矿薄膜的 XRD 图谱; 实物照片中 PVP 添加量从下到上依次为 0, 0.2wt%, 0.4wt%, 0.6wt%, 0.8wt% (左边为碘化铅, 右边为钙钛矿)
Fig. 5 XRD patterns of fresh perovskite films doped with PVP of various quantities; The optical photos from bottom to top in the inserted are 0, 0.2wt%, 0.4wt%, 0.6wt%, 0.8wt% PVP (PbI₂ on the left, perovskite on the right)

说明 PVP 长链又在一定程度上影响了钙钛矿晶体结构, 从而使得钙钛矿晶面间距缩小。当 PVP 含量超过 0.6wt% 时, 出现了 PbI₂ 的峰, 说明过量的 PVP 抑制了 PbI₂ 与 CH₃NH₃I 的完全反应。从 PbI₂ 的光学图中可以发现, 相比于纯 PbI₂ 薄膜, 添加 PVP 的 PbI₂ 薄膜表面更粗糙, 进一步证明了 PVP 添加的 PbI₂ 薄膜形成了岛状结构^[25]。

本课题组进一步研究了添加钙钛矿薄膜在空气中的稳定性, 通过对在空气中放置 3 w 后添加不同含量 PVP 的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱(图 6)进行分析可知, 纯钙钛矿膜出现了 PbI₂ 的衍射峰(PbI₂ 的特征峰 $2\theta=12.6^\circ$ ^[24]), 但随着 PVP 添加浓度的提高, PbI₂ 峰强度逐渐下降。超过 0.6wt% PVP 含量的钙钛矿薄膜中, 即使最初阶段的钙钛矿薄膜中含有少量的 PbI₂, 其强度没有增强, 说明它的钙钛矿薄膜稳定性更好^[26]。PVP 的疏水性 C=O 长链能更好地保护钙钛矿薄膜, 从而导致钙钛矿薄膜在空气中的稳定

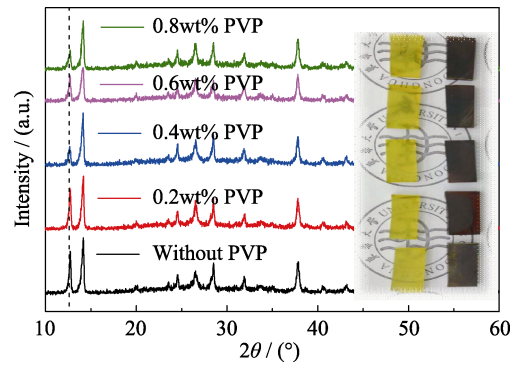


图 6 在空气中放置 3 w 后添加不同含量 PVP 的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱; 实物照片中 PVP 添加量从下到上依次为 0, 0.2wt%, 0.4wt%, 0.6wt%, 0.8wt% (左边为碘化铅右边为钙钛矿)
Fig. 6 XRD patterns of CH₃NH₃PbI₃ doped with PVP of various quantities after three weeks in the air; The optical photos from bottom to top in the inserted are 0, 0.2wt%, 0.4wt%, 0.6wt%, 0.8wt% PVP, respectively (PbI₂ on the left, perovskite on the right)

性较纯钙钛矿薄膜有很大提升。

2.5 器件性能分析

如图 7 所示, 纯钙钛矿太阳能电池器件效率为 6.09%; 通过添加 PVP, 钙钛矿太阳能电池在空气中的效率迅速提高到 13.07%, 当添加量超过 0.6wt%, 由于有少量未反应的 PbI₂, 器件性能逐渐下降。

通过对添加不同含量 PVP 的钙钛矿太阳能电池性能参数(表 1)进行分析可以得出, 随着 PVP 添加含量从 0 增加到 0.8wt%, 电池的短路电流由 16.17 mA·cm⁻² 先升高至 19.60 mA·cm⁻², 随后逐渐下降至 14.83 mA·cm⁻²; 开路电压由 0.95 V 逐渐升高至 1.04 V, 随后基本保持不变; 填充因子由 39.40% 逐渐升高至 67.38%; 效率先从 6.09% 逐渐升高至 13.07%, 随后逐渐下降至 10.42%。这表明添加 PVP 后, 钙钛矿薄膜中的载流子复合现象逐渐下降, 导致了填充因子、开路电压、短路电流以及效率的提升。

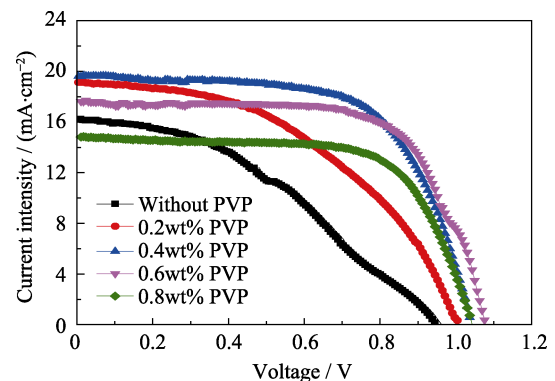


图 7 添加不同含量 PVP 的钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线
Fig. 7 Photocurrent density-voltage ($J-V$) curves of the PSCs doped with various concentration of PVP

表 1 现场制备的添加不同含量 PVP 的钙钛矿太阳能电池性能参数

Table 1 The parameters of as-prepared perovskite solar cells doped with various concentration of PVP

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
Without PVP	0.95	16.17	39.40	6.09
0.2wt% PVP	1.00	19.14	46.10	8.86
0.4wt% PVP	1.04	19.60	64.00	13.07
0.6wt% PVP	1.05	17.39	67.77	12.34
0.8wt% PVP	1.04	14.83	67.38	10.42

通过对比分析表 1 和表 2 中的数据可以得出, 当在空气中放置 3 d 后, 无 PVP 添加的钙钛矿太阳能电池的效率衰减率约为 32%, 而其余四组添加不同含量 PVP 的钙钛矿太阳能电池的效率衰减率降低了 5%~25%。通过分析表 3 的数据可以得出, 当在空气中放置 3 w 后, 无添加 PVP 的钙钛矿太阳能电池的效率已经严重衰减, 仅为刚制备时的 25% 左右, 而此时其余四组添加不同含量 PVP 的钙钛矿太阳能电池的效率为刚制备时的 50%~70%, 说明 PVP 具有提高钙钛矿电池稳定性的作用。

综合分析电池的性能数据可以得出, 当 PVP 添加量为 0.4wt% 时电池的光电性能最好, 刚制备电池的光电转换效率为 13.07%。PVP 添加量为 0~0.8wt% 的范围内, 随着 PVP 含量的增加, 其提供的三维骨架结构对钙钛矿晶体的保护作用增强, 然而由于 PVP 的高分子结构, 过高的含量会导致 PbI_2

表 2 在空气中放置 3 d 的添加不同含量 PVP 的钙钛矿太阳能电池性能参数

Table 2 The parameters of perovskite solar cells doped with various concentration of PVP after three days in the air

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
Without PVP	1.09	12.05	31.64	4.17
0.2wt% PVP	0.78	16.75	48.36	6.33
0.4wt% PVP	1.04	21.05	53.05	11.60
0.6wt% PVP	0.99	21.44	47.12	10.02
0.8wt% PVP	0.84	17.20	66.10	9.52

表 3 在空气中放置 3 w 的添加不同含量 PVP 的钙钛矿太阳能电池性能参数

Table 3 The parameters of perovskite solar cells doped with various concentration of PVP after three weeks in the air

Sample	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
Without PVP	0.95	6.18	26.35	1.55
0.2wt% PVP	1.03	15.53	29.75	4.75
0.4wt% PVP	0.80	15.12	54.84	6.63
0.6wt% PVP	0.82	10.88	68.36	6.11
0.8wt% PVP	0.97	21.13	34.29	7.04

与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反应不完全、也可能会限制载流子传输。通过对五组样品的光电性能测试可以得出, 随着 PVP 含量的升高, 电池的 V_{oc} 逐渐上升, 但幅度并不大; J_{sc} 先上升后下降, 当 PVP 含量为 0.4wt% 时处于峰值; FF 以微小的幅度增加; PCE 先上升后下降, 但总体波动不大, 当 PVP 含量为 0.4wt% 时性能最优。随着 PVP 含量的增加, 其提供的三维骨架结构对钙钛矿薄膜的保护作用增强, 并且由于 PVP 中存在的 C=O 疏水性支链可一定程度上防止水分对钙钛矿薄膜的侵蚀, 从而使得钙钛矿器件在空气中的稳定性明显提高^[27]。

3 结论

添加 PVP 增强了钙钛矿薄膜在空气中的稳定性, 提高了钙钛矿器件的性能, 主要是由于 PVP 提供的网络结构和疏水性有效减缓了钙钛矿遇水分解的速度。五组样品中, PVP 添加含量为 0.4wt% 的钙钛矿太阳能电池的光电性能最好, 光电转换率为 13.07%。PVP 添加量在一定范围内 ($\leq 0.4\text{wt}\%$), 随着浓度的升高, 钙钛矿薄膜的特征峰逐渐增强, 说明钙钛矿薄膜的结晶性能越来越好, 当超过 0.4wt% 时 (0.6wt%~0.8wt%), 有 PbI_2 峰出现, 说明过量的 PVP 抑制了 PbI_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的完全反应。过多 PVP 会阻碍钙钛矿薄膜中光生载流子的传输, 因此过多地添加 PVP 反而会造成钙钛矿太阳能电池的光电转换效率降低。通过添加一定量 PVP 后, 钙钛矿薄膜的稳定性和效率能大幅度提升, 这对开发高效、高稳定钙钛矿太阳能电池有一定启示和参考价值。

参考文献:

- [1] HADADIAN M, CORREA-BAENA J P, GOHARSHADI E K, *et al.* Enhancing efficiency of perovskite solar cells via N-doped graphene: crystal modification and surface passivation. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(39): 8681–8686.
- [2] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2012, **2**: 591–1–7.
- [3] MENARD E, MEITL M A, SUN Y, *et al.* Micro and nanopatterning techniques for organic electronic and optoelectronic systems. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(4): 1117–1160.
- [4] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Mater.*, 2014, **13**(9): 897–903.
- [5] GUO XIU-BIN, YU WEI, LI JING, *et al.* Improving microstructure and photoelectric performance of the perovskite material via mixed solvents. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32**(8): 870–876.
- [6] CHANG C Y, CHU C Y, HUANG Y C, *et al.* Tuning perovskite morphology by polymer additive for high efficiency solar cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**(8): 4955–4961.
- [7] JEON N J, NOH J H, YANG W S, *et al.* Compositional engineer-

- ing of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 2015, **517(7535)**: 476–480.
- [8] ZHOU Z, PANG S, LIU Z, *et al.* Interface engineering for high-performance perovskite hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(38)**: 19205–19217.
- [9] ZHANG MIN, WANG ZENG-HUA, ZHENG XIAO-JIA, *et al.* Structural effect of TiO₂ on the performance of MAPbBr₃ solar cells. *J. Inorg. Mater.*, 2018, **33(2)**: 245–250.
- [10] YANG G, TAO H, QIN P, *et al.* Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(11)**: 3970–3990.
- [11] MALI S S, HONG C K. Pin/nip type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides. *Nanoscale*, 2016, **8(20)**: 10528–10540.
- [12] JIANG WEN-LONG, ZHOU WEI, YING JI-FEI, *et al.* Thermal stable perovskite solar cells improved by ZnO/graphene oxide as electron transfer layers. *J. Inorg. Mater.*, 2017, **32(1)**: 96–100.
- [13] LIU CHANG, YUAN SHUAI, ZHANG HAI-LIANG, *et al.* p-type CuI films grown by iodination of copper and their application as hole transporting layers for inverted perovskite solar cells. *J. Inorg. Mater.*, 2016, **31(4)**: 358–364.
- [14] HUANG X, ZHU C, ZHANG S, *et al.* Porphyrin–dithienothiophene π -conjugated copolymers: synthesis and their applications in field-effect transistors and solar cells. *Macromolecules*, 2008, **41(19)**: 6895–6902.
- [15] XIONG H, RUI Y, LI Y, *et al.* Hydrophobic coating over a CH₃NH₃PbI₃ absorbing layer towards air stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4(28)**: 6848–6854.
- [16] MÜLLER C, GLASER T, PLOGMYER M, *et al.* Water infiltration in methylammonium leadiodide perovskite: fast and inconspicuous. *Chem. Mater.*, 2015, **27(22)**: 7835–7841.
- [17] AMEEN S, RUB M A, KOSA S A, *et al.* Perovskite solar cells: influence of hole transporting materials on power conversion efficiency. *ChemSusChem*, 2016, **9(1)**: 10–27.
- [18] LI B, LI Y, ZHENG C, *et al.* Advancements in the stability of perovskite solar cells: degradation mechanisms and improvement approaches. *RSC Adv.*, 2016, **6(44)**: 38079–38091.
- [19] ZHANG M, LYU M, YU H, *et al.* Stable and low-cost mesoscopic CH₃NH₃PbI₂Br perovskite solar cells by using a thin poly (3-hexylthiophene) layer as a hole transporter. *Chem-Eur J.*, 2015, **21(1)**: 434–439.
- [20] CHAUDHARY B, KULKARNI A, JENA A K, *et al.* Poly (4-vinylpyridine)-based interfacial passivation to enhance voltage and moisture stability of lead halide perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2017, **10(11)**: 2473–2479.
- [21] PALOMARES E, CLIFFORD J N, HAQUE S A, *et al.* Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125(2)**: 475–482.
- [22] CORBETT J D, VON WINBUSH S, ALBERS F C. The solubility of the post-transition metals in their molten halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79(12)**: 3020–3024.
- [23] MABROUK S, DUBEY A, ZHANG W, *et al.* Increased efficiency for perovskite photovoltaics via doping the PbI₂ layer. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120(43)**: 24577–24582.
- [24] OKU T. Crystal Structures of CH₃NH₃PbI₃ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells, *Solar Cells-New Approaches and Reviews*, ed. L. A. Kosyachenko, InTech, ISBN: 78-953-51-2184-8, DOI: 10.5772/59284. 2015.
- [25] LIU T, HU Q, WU J, *et al.* Mesoporous PbI₂ scaffold for high-performance planar heterojunction perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6(3)**: 1501890–1–7.
- [26] KIM Y C, JEON N J, NOH J H, *et al.* Beneficial effects of PbI₂ incorporated in organo-lead halide perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6(4)**: 1502104–1–8.
- [27] ZUO L, GUO H, JARIWALA S, *et al.* Polymer-modified halide perovskite films for efficient and stable planar heterojunction solar cells. *Sci. Adv.*, 2017, **3(8)**: e1700106–1–12.