

基于对氯苄胺的 2D/3D 钙钛矿太阳能电池

杨新月, 董庆顺, 赵伟冬, 史彦涛

(大连理工大学 化工学院化学系, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

摘要: 三维(3D)有机-无机金属卤化物钙钛矿薄膜的表面和晶界处存在大量缺陷, 容易导致载流子的非辐射复合并加快 3D 钙钛矿分解, 进而影响钙钛矿太阳能电池(PSCs)能量转换效率(PCE)及稳定性。本研究通过引入对氯苄胺阳离子, 与 3D 钙钛矿薄膜及其表面过剩的碘化铅反应后原位形成了二维(2D)钙钛矿, 实现了对 3D 钙钛矿薄膜表面和晶界处的缺陷钝化并改善了表面疏水性。基于该策略, 成功制备出具有更高 PCE 和更好稳定性的 2D/3D-PSCs。本工作系统研究了钙钛矿薄膜的结构、形貌和器件的光电特性及稳定性。研究表明, 2D/3D-PSCs 的 PCE 高达 20.88%, 高于 3D-PSCs 的 18.70%。另外, 2D/3D-PSCs 连续工作 200 h 后(1 个太阳光, N₂ 氛围), PCE 保持初始值的 82%, 展现出优异的稳定性。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 缺陷钝化; 2D 钙钛矿; 3D 钙钛矿; 稳定性

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A

4-Chlorobenzylamine-based 2D/3D Perovskite Solar Cells

YANG Xinyue, DONG Qingshun, ZHAO Weidong, SHI Yantao

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Defects at the surface and grain boundary of the three-dimensional (3D) organic-inorganic metal halide perovskite film incline to cause non-radiative recombination of charge carriers and accelerate decomposition of 3D perovskite, in turn deteriorating the power conversion efficiency (PCE) and stability of the perovskite solar cells (PSCs). In this study, the organic 4-chlorobenzylamine cation was applied to react with 3D perovskite and the residual PbI₂ to *in-situ* form a two-dimensional (2D) perovskite top layer, which can passivate the surface and grain boundary defects of the 3D perovskite film, and improve the surface hydrophobicity. Based on this strategy, 2D/3D-PSCs with higher PCE and better stability were successfully obtained. Their structure, morphology photoelectric property and stability of PSCs were systematically studied. All results show that 2D/3D-PSCs achieve PCEs up to 20.88%, much higher than that of 18.70% for the 3D-PSCs. In addition, 2D/3D-PSCs can maintain 82% of the initial PCE after 200 h continuous operation under 1-sun illumination in N₂ atmosphere, exhibiting excellent stability.

Key words: perovskite solar cells; defect passivation; 2D perovskite; 3D perovskite; stability

三维(Three-Dimensional, 3D)有机-无机金属卤化物钙钛矿材料具有一系列优异的光电特性, 如载

收稿日期: 2021-03-25; 收到修改稿日期: 2021-05-27; 网络出版日期: 2021-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(51773025) National Natural Science Foundation of China (51773025)

作者简介: 杨新月(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: yangxinyue@mail.dlut.edu.cn

YANG Xinyue(1996-), female, Master candidate. E-mail: yangxinyue@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 史彦涛, 教授. E-mail: shiyantao@dlut.edu.cn

SHI Yantao, professor. E-mail: shiyantao@dlut.edu.cn

流子扩散距离长、消光系数高、缺陷容忍度高等, 并且可以通过低成本简易溶液法进行制备^[1-2]。2009 年, Miyasaka 课题组^[3]首次将 3D 有机-无机金属卤化物钙钛矿材料用于染料敏化太阳能电池, 并取得了 3.8% 的能量转换效率。近十年里, 全固态钙钛矿太阳能电池获得了迅猛发展, 其 PCE 已从 2012 年的 9.7%^[4]增长到 25.5%^[5]。PSCs 现已成为低成本高效率太阳能电池的领跑者和最受期待的下一代光伏技术之一。当前, 提升 PSCs 效率和稳定性是本领域的重要研究课题。研究表明, 3D 钙钛矿薄膜表面和晶界处存在大量缺陷。一方面, 这些表/界面缺陷往往充当非辐射复合中心的角色, 能够降低器件开路电压 (Open-Circuit Voltage, V_{OC}) 和填充因子 (Fill Factor, FF), 进而影响光电性能^[6-7]。另一方面, 表/界面缺陷可以形成离子迁移和水分渗透通道, 在水气环境和光照/偏压作用下, 这些通道加快了钙钛矿结构的破坏和薄膜分解, 对器件长期稳定性十分不利^[8-10]。

近年来研究发现, 含有 O, N, S 等杂原子的小分子有机物可以有效钝化 3D 钙钛矿表/界面缺陷并提升 PSCs 效率和稳定性。但是, 使用不同类型的有机物在钝化机理方面存在较大差异。因此, 研究 3D 钙钛矿表/界面缺陷钝化机制并发展新型有效钝化策略具有重要科学意义和实用价值。在众多钝化剂中, 小分子有机铵盐作用机制较为特殊, 其在 3D 钙钛矿表面或晶界处容易形成 2D 钙钛矿, 即 2D/3D 结构。这一策略能够有效钝化 3D 钙钛矿表/界面阳离子及卤化物空位缺陷, 进而显著提升器件 PCE 和稳定性^[11]。例如, Chen 等^[12]通过在 3D 钙钛矿薄膜上旋涂一层苯乙基碘化铵溶液, 所形成 2D 钙钛矿钝化层显著降低了电压损失, 最终使器件的 PCE 从 17.02% 提高到 18.51%。Zou 等^[13]采用正丁基碘化铵对钙钛矿薄膜表面进行钝化处理, 制备了 PCE 为 18.3% 的 2D/3D-PSCs, 与此同时, 器件稳定性也获得了明显提升。现阶段研究表明, 不同于一般的有机小分子钝化, 2D 钙钛矿层的结构更加稳定, 能够产生更加持久的钝化效果。总之, 2D/3D 钝化策略在抑制光生载流子非辐射复合、减少能量损失及提升器件稳定性方面效果较为显著, 值得深入研究和发

展。本研究使用带有苯环和卤素原子的对氯苄胺 (4-Chlorobenzylamine, 4-CBA) 阳离子, 通过前驱体溶液与 3D 钙钛矿薄膜及其表面残留的 PbI_2 反应, 原位形成 2D 钙钛矿薄膜, 构筑 2D/3D 钙钛矿结构, 实现对 3D 钙钛矿薄膜表面及晶界处缺陷的钝化, 进而提升 PSCs 的光电性能和稳定性。本工作将系

统表征钙钛矿薄膜的结构、形貌, 以及器件光电特性和稳定性, 并基于实验结果对 2D/3D 钙钛矿中 2D 钙钛矿的缺陷钝化作用机制进行讨论。

1 实验方法

1.1 实验材料及试剂

FTO 导电玻璃 ($10 \Omega \cdot \square^{-1}$) 购于苏州尚阳太阳能科技有限公司; PEN/ITO 柔性导电基底 ($15 \Omega \cdot \square^{-1}$) 购于营口奥匹维特新能源科技有限公司; 实验中使用的其余试剂参见补充材料。

1.2 4-CBA 粉末的合成

按 1:1 摩尔比称量 4-CBA (液体) 及氢碘酸, 随后依次将 4-CBA、无水乙醇、氢碘酸加入 50 mL 圆底烧瓶, 在 0 °C 冰水浴中搅拌反应 2 h, 取出后待溶液恢复至室温, 将其转移到圆底烧瓶中, 在 35 °C 条件下旋蒸至溶剂完全挥发, 再将得到的白色固体粉末用无水乙醚洗涤 3 次, 最后将产物置于 40 °C 真空干燥烘箱进行干燥 (48 h)。

1.3 2D/3D-PSCs 的制备

刚性或柔性导电基底前处理 使用锌粉及浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸对导电基底进行刻蚀, 然后依次用去离子水、无水乙醇、无水异丙醇清洗刻蚀好的导电基底, 之后放入 60 °C 烘箱干燥。使用前, 将清洗干净的导电基底用紫外臭氧 (UV-Ozone, UVO) 处理 10 min。

电子传输层 (Electron Transport Layer, ETL) 的制备 SnO_2 (质量含量为 15% 的水胶体分散液) 及去离子水按照 1:3 的体积比混合, 后用漩涡震荡仪将其均匀分散。取 80 μL 分散好的 SnO_2 水溶胶, 在 3000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下旋涂在预处理后的刚性或柔性导电基底上, 旋涂时间为 30 s。最后, 将旋涂后的基底放置到 120 °C 热板上退火 30 min。

3D 钙钛矿层的制备 首先配制 3D 钙钛矿前驱体溶液, 依次将 18.2 mg CsI (碘化铯), 23.5 mg MABr (甲胺氢溴酸盐), 77.1 mg PbBr_2 (溴化铅), 204.6 mg FAI (甲脒氢碘酸盐), 606.7 mg PbI_2 (碘化铅), 200 μL DMSO (二甲基亚砜) 及 800 μL DMF (*N,N*-二甲基甲酰胺) 加到 3 mL 玻璃瓶中, 室温搅拌 12 h 后过滤待用。使用 UVO 对涂覆有 ETL 的刚性或柔性导电基底处理 10 min, 随后移取 50 μL 钙钛矿前驱体溶液均匀铺满整个基底, 按照设定的程序进行旋涂 (1000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 先旋涂 10 s, 6000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 再旋涂 30 s)。在旋涂结束前 15 s, 滴加 200 μL 氯苯 (反溶剂),

旋涂结束后放置于 100 °C 热板上加热 40 min。

2D 钙钛矿层的制备 将一定量的 4-CBAI 溶于 1 mL 异丙醇中, 取 200 μL 溶液滴加在 3D 钙钛矿表面, 4000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 30 s。

空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)的制备 将 72.3 mg Spiro-OMeTAD(2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二茆)溶解在 1 mL 氯苯中, 随后依次添加 17.5 μL 双三氟甲烷磺酰亚胺锂的乙腈溶液(520 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), 29 μL 4-叔丁基吡啶和 20 μL FK 209 Co(III) TFSI 盐(三(2-(1H-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶)-钴(III)三(双(三氟甲基磺酰)亚胺))的乙腈溶液(300 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)。将 30 μL 配制好的 Spiro-OMeTAD 溶液滴加到钙钛矿薄膜表面, 在 3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下旋涂 30 s。

金属电极的制备 采用真空蒸发镀膜仪, 蒸镀厚度约为 60 nm 的银电极, 蒸镀速度为 0.01~0.05 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

1.4 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD, D/MAX-2400, Cu-K α ($\lambda=0.15406$ nm))进行物相分析。采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, SU8020)观察钙钛矿薄膜的微观形貌。采用光致发光荧光光谱仪(FLS920, 英国爱丁堡仪器公司)测试样品的光致发光(Photoluminescence, PL)光谱。采用紫外-可见分光光度计(Agilent, HP- 8453)测定样品的紫外-可见吸收光谱。采用 Keithley 2450 在 AM 1.5G 模拟光(100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, Solar 3A, Newport)下测量器件光电流密度-光电压(Photocurrent Density-Voltage, J - V)曲线, 由 J - V 曲线可以获得短路电流密度(Short-Circuit Current Density, J_{SC}), V_{OC} , FF 以及 PCE 等光电性能参数。采用掠入射广角 X 射线散射(Grazing-Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering, GIWAXS)测试研究钙钛矿薄膜晶体结构, 该测试在上海光源进行(BL14B1 线站, X 射线波长为 0.124 nm)。采用量子效率测量仪(QE-R, 光焱科技股份有限公司)测量样品的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)。采用多通道薄膜光伏衰减测试系统(PVLT-6001M-16A, 苏州德瑞科仪仪器设备有限公司)测试器件的光稳定性。

2 结果与讨论

2.1 钙钛矿薄膜特性研究

通过反溶剂法在 FTO 导电基底上制备组分为 $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 的 3D 钙钛矿薄膜; 然后在 3D 钙钛矿表面旋涂 4-CBAI 的异丙醇溶

液(1.0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), 以此得到 2D/3D 钙钛矿薄膜。图 1(a)是 3D 和 2D/3D 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出, 与 3D 钙钛矿薄膜相比, 2D/3D 钙钛矿薄膜中 PbI_2 特征峰($2\theta=12.7^\circ$)强度明显降低, 表明 3D 钙钛矿表面残留的 PbI_2 通过与 4-CBAI 反应参与了 2D 钙钛矿的形成。图 1(a)中 $2\theta<12.7^\circ$ 范围内出现了 3 个新的特征衍射峰($2\theta=4.2^\circ, 8.3^\circ, 12.4^\circ$), 这应该归属于新形成的 2D 钙钛矿。如图 1(b)所示, 后续研究发现, 新形成的 2D 钙钛矿具有与 $(4\text{-CBA})_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ 相同的晶体结构(样品制备过程参见补充材料), 进一步明确了 2D/3D 结构中 2D 钙钛矿的组分和晶体结构。此外, 因为新形成的 2D 钙钛矿含有 MA^+ (甲铵阳离子), 说明 3D 钙钛矿本身也参与了 2D 钙钛矿的形成。以上证据表明, 在 2D/3D 结构中, 2D 钙钛矿是由 4-CBA^+ 与 3D 钙钛矿及其表面残留的 PbI_2 共同反应形成的, 其结构为 $(4\text{-CBA})_2\text{MAPb}_2\text{I}_7$ 。

如图 2 所示, 为了进一步明确 2D/3D 钙钛矿的晶体结构和不同钙钛矿组分在薄膜纵深方向上的空间分布, 对 3D 和 2D/3D 两种钙钛矿薄膜进行不同掠入射角度下的 GIWAXS 表征。图 2(a-b)分别是 0.1° 的入射角度下 3D 和 2D/3D 钙钛矿薄膜的 GIWAXS 图, 从图中可以看出, 3D 和 2D/3D 钙钛矿薄膜在 $q=10$ nm^{-1} 处均出现了属于 3D 钙钛矿的 Debye-Scherrer 环。对比之下, 2D/3D 钙钛矿薄膜的

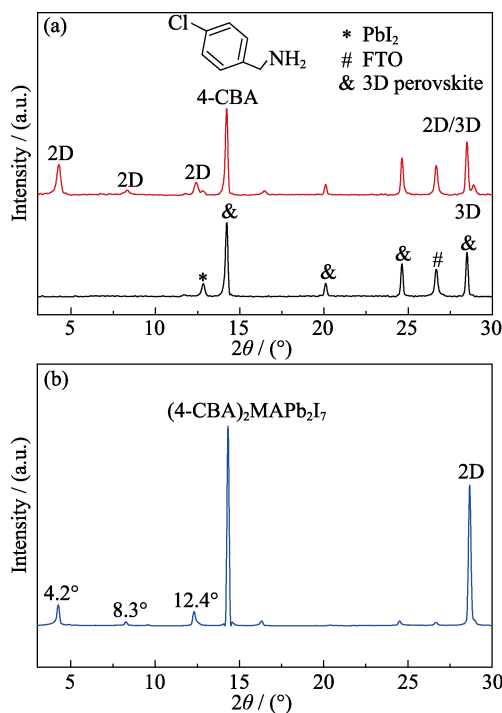


图 1 (a) 3D 钙钛矿薄膜和 2D/3D 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱, (b) 2D 钙钛矿薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 (a) XRD patterns of 3D and 2D/3D perovskite films, and (b) XRD pattern of 2D perovskite film

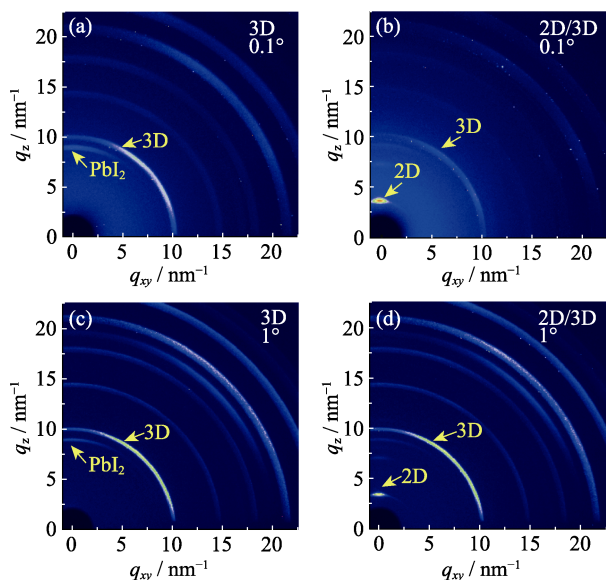


图 2 入射角度为(a, b)0.1°和(c, d)1°时, (a, c)3D 钙钛矿薄膜和(b, d) 2D/3D 钙钛矿薄膜的 GIWAXS 图谱

Fig. 2 GIWAXS patterns of (a, c) 3D and (b, d) 2D/3D perovskite films with incident angles of (a, b) 0.1° and (c, d) 1°

GIWAXS 图在 $q < 7.5 \text{ nm}^{-1}$ 处出现了明显的布拉格衍射点, 对应于 2D 钙钛矿, 表明 2D 钙钛矿具有良好的结晶性。此外, 与 3D 钙钛矿薄膜相比, 2D/3D 钙钛矿薄膜中 PbI_2 的信号强度明显降低, 说明部分 PbI_2 与 4-CBAI 发生了反应, 这与图 1 中的 XRD 分析结果一致。另一方面, 如图 2(d)所示, 当掠入射角增大到 1°时, 2D/3D 钙钛矿薄膜中 2D 钙钛矿特征信号明显降低, 表明大部分 2D 钙钛矿存在于 3D 钙钛矿薄膜表面^[14]。

图 3(a~b)分别为 3D, 2D/3D 钙钛矿薄膜的表面 SEM 照片, 从图 3(a)中可以看出, 3D 钙钛矿薄膜表面晶界处存在大量的 PbI_2 ^[15]。研究表明, 过多的 PbI_2 容易诱导钙钛矿薄膜发生降解, 进而造成 PSCs 光电性能快速衰减^[16-17]。从图 3(b)中可以看出, 当旋涂 4-CBAI 溶液形成 2D 钙钛矿之后, 薄膜表面的 PbI_2 明显减少, 这表明 PbI_2 与 4-CBAI 发生了反应。图 3(c~d)是 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 的截面 SEM 照片, 其中 3D 钙钛矿层是由大小不一的晶粒组成且晶界明显, 而 2D/3D 钙钛矿层晶界几乎不可见。毫无疑问, 晶界减少是 2D 钙钛矿作用的结果。结合上述 GIWAXS 表征结果, 说明 2D 钙钛矿不但存在于 3D 钙钛矿表面, 也存在于晶界处。由此推断, 在 2D 钙钛矿的形成过程中, 部分 4-CBA^+ 在旋涂作用下渗入到 3D 钙钛矿晶界处, 通过与 3D 钙钛矿和晶界上残留的 PbI_2 发生反应生成了 2D 钙钛矿, 进而将相邻的晶粒连接起来, 最终减少了晶界。以往研究表明, 3D 钙钛矿表/界缺陷容易导致非辐射复合, 直

接影响 PSCs 光电性能和长期稳定性^[18-20]。在这种新的 2D/3D 结构中, 晶界减少和表面的钝化有利于抑制非辐射复合, 从而提高 PSCs 的光电性能及稳定性。

水气侵蚀和离子迁移是造成 PSCs 长期稳定性不佳的重要因素。通常情况下, 环境中的水气会通过晶界入侵至 3D 钙钛矿薄膜内部, 从而引发 3D 钙钛矿分解。另外, 在 3D 钙钛矿结晶和表面存在的大量缺陷有助于加快离子迁移, 对器件稳定性不利。本研究通过测试 3D 和 2D/3D 钙钛矿薄膜的水接触角来比对二者的疏水性, 结果如图 S1 所示。从图中可以看出, 3D 钙钛矿薄膜接触角为 66.40°。相比之下, 2D/3D 钙钛矿薄膜接触角增大至 83.61°, 说明 2D 钙钛矿增强了薄膜的疏水性, 能够有效阻挡外界水气对钙钛矿的侵蚀。

为了探究钙钛矿薄膜的半导体特性, 首先对 3D 及 2D/3D 薄膜进行紫外-可见吸收光谱测试, 测试结果如图 4(a)所示。可以看出, 3D 及 2D/3D 钙钛矿薄膜吸光特性并未出现明显差异, 说明 2D 钙钛矿并不对薄膜的光吸收产生影响。随后, 通过 Tauc plot 方法(如图 S2 所示)证明 3D 及 2D/3D 钙钛矿薄膜的带隙几乎相同, 均为 1.62 eV。以上结果说明, 由于 2D 组分的含量相对较少(仅少量存在于 3D 钙钛矿的表面和晶界处), 因此没有对 2D/3D 钙钛矿薄膜整体吸光特性造成影响。

有研究表明, 利用碘化铵盐形成 2D 钙钛矿可以钝化 3D 钙钛矿薄膜表面阳离子和卤化物空位缺陷, 进而增强其光致发光性能^[21]。因此, 这里采用 PL 光谱对 3D 和 2D/3D 钙钛矿薄膜进行研究。从图 4(a)可以看出, 两种钙钛矿薄膜的 PL 峰强相差较大,

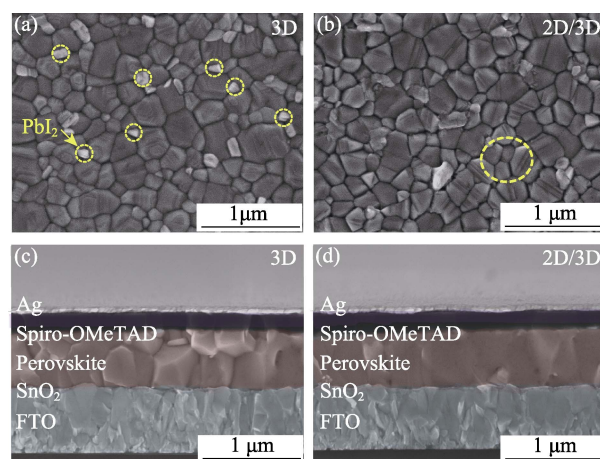


图 3 (a) 3D 钙钛矿薄膜和(b) 2D/3D 钙钛矿薄膜的俯视 SEM 照片, (c) 3D-PSCs 和(d) 2D/3D-PSCs 的横截面 SEM 照片
Fig. 3 Top-view SEM images of (a) 3D and (b) 2D/3D perovskite films, cross-sectional SEM images of (c) 3D-PSCs and (d) 2D/3D-PSCs

2D/3D 钙钛矿薄膜的 PL 峰强是 3D 钙钛矿薄膜的 1.6 倍, 这意味着在 2D/3D 结构中, 2D 钙钛矿能够有效钝化 3D 钙钛矿缺陷, 降低缺陷态密度, 进而抑制非辐射复合。

图 4(b)为 3D 和 2D/3D 钙钛矿薄膜的时间分辨光致发光(Time-Resolved Photoluminescence, TRPL)测试结果, 通过双指数衰减拟合公式(1)获得了相关时间常数^[22], 如表 1 所示。

$$f(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + A_0 \quad (1)$$

其中, 时间常数 τ_1 与缺陷态引起的电荷俘获相关, 这些缺陷态主要是由结构紊乱如空位、间隙缺陷等引起的; 时间常数 τ_2 则与钙钛矿体相中的自由电荷复合相关^[23], A_1 和 A_2 为相应的振幅。通过公式(2)得到了 3D 和 2D/3D 钙钛矿薄膜中载流子的平均寿命 τ_{ave} ^[24], 分别为 13.49 和 21.02 ns。

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

与 3D 钙钛矿薄膜相比, 2D/3D 钙钛矿薄膜中载流子的平均寿命延长了 7.53 ns, 表明 2D/3D 钙钛矿薄膜具有较低的缺陷密度和较少的非辐射复合中心。PL 和 TRPL 的分析结果表明, 基于 4-CBAI 的 2D 钙钛矿对 3D 钙钛矿表/界面缺陷具有显著的钝化效果。

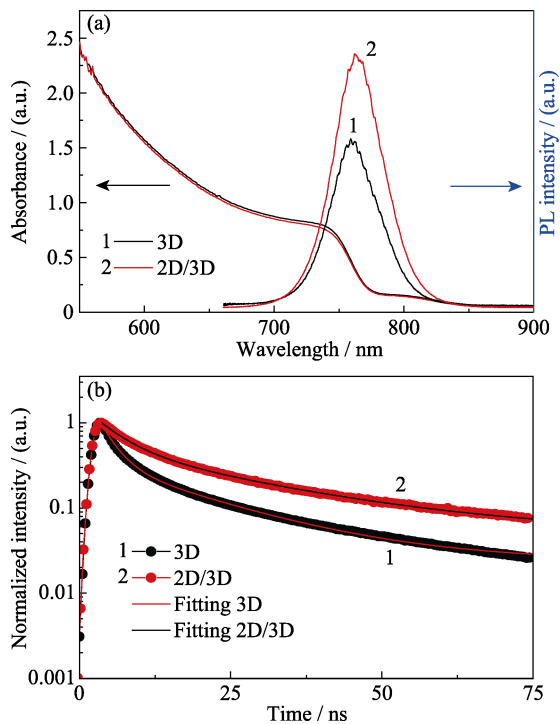


图 4 3D 钙钛矿薄膜和 2D/3D 钙钛矿薄膜的(a)紫外-可见吸收光谱、PL 光谱和(b) TRPL 衰减曲线

Fig. 4 (a) UV-Vis absorption, PL spectra and (b) TRPL decay curves of 3D and 2D/3D perovskite films

表 1 3D 及 2D/3D 钙钛矿薄膜 TRPL 拟合结果

Table 1 TRPL fitting results of 3D and 2D/3D perovskite films

Sample	τ_1 /ns	A_1	τ_2 /ns	A_2	τ_{ave} /ns
3D	2.55	0.71	17.26	0.30	13.49
2D/3D	4.75	0.53	24.86	0.43	21.02

2.2 PSCs 光电特性研究

为了探究 2D 钙钛矿对 PSCs 光电特性的影响, 对器件结构为 FTO/SnO₂/钙钛矿/Spiro-OMeTAD/Ag 的 PSCs 进行一系列相关测试, 器件结构示意图如图 5(a)所示。首先对 4-CBAI 溶液进行了浓度优化, 相应的 PCE 统计图如图 S3 所示。当 4-CBAI 浓度为 1.0 mg·mL⁻¹ 时, 制备的 2D/3D-PSCs 性能最优。图 5(b)为 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 的 $J-V$ 曲线, 相应光电性能参数如表 2 所示, 可以看出, 2D/3D-PSCs 的各项光电性能参数均高于 3D-PSCs。其中, 2D/3D-PSCs 的 PCE 高达 20.88%, 相比于 3D-PSCs (18.70%)提高了两个百分点。2D/3D-PSCs 的 V_{OC} 和 FF 分别为 1.17 V 和 76.39%, 相比于 3D-PSCs (V_{OC} =1.11 V, FF =72.74%)有显著提升, 这主要归因于 2D 钙钛矿能够有效钝化 3D 钙钛矿薄膜表面和晶界处的缺陷, 抑制载流子非辐射复合, 减少电荷转移动力学过程的能量损失。此外, 2D/3D-PSCs 的 $J-V$ 曲线中的回滞现象相比于 3D-PSCs 也有所减弱。图 5(c)为 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 的 EQE 及积分电流密度曲线, 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 积分电流密度分别为 21.01 和 21.86 mA·cm⁻², 该结果与 $J-V$ 曲线结果相近^[25]。

为了更加真实地考察 3D-PSCs 及 2D/3D-PSCs 的光电性能, 在两个器件各自的最大功率点对应的电压下进行了稳态 PCE 测试, 如图 5(d)所示。3D-PSCs 在 0.90 V 偏压下具有最大功率, 稳态 PCE 为 18.10%。相比之下, 2D/3D-PSCs 的最大功率在 0.99 V 偏压处, 稳态 PCE 为 19.90%, 再次证明 2D 钙钛矿对电池性能提升的重要性。此外, 根据刚性器件最优条件, 在 PEN/ITO 基底上制备了 2D/3D 柔性 PSCs, 同样表现出良好的光电性能, 获得了 18.67% 的 PCE, 其稳态 PCE 为 17.39%(如图 S4 及图 S5 所示)。该结果表明, 2D/3D 钙钛矿结构同样适用于制备高性能柔性 PSCs。

2.3 PSCs 稳定性研究

3D 钙钛矿的稳定性较差, 温度、光照、离子迁移等因素均能破坏钙钛矿的晶体结构, 进而造成 3D-PSCs 光电性能下降。为了进一步说明 2D 钙钛矿能够提升器件稳定性, 对未封装的两种 PSCs 进行了热稳定性和光稳定性测试。热稳定性测试在空

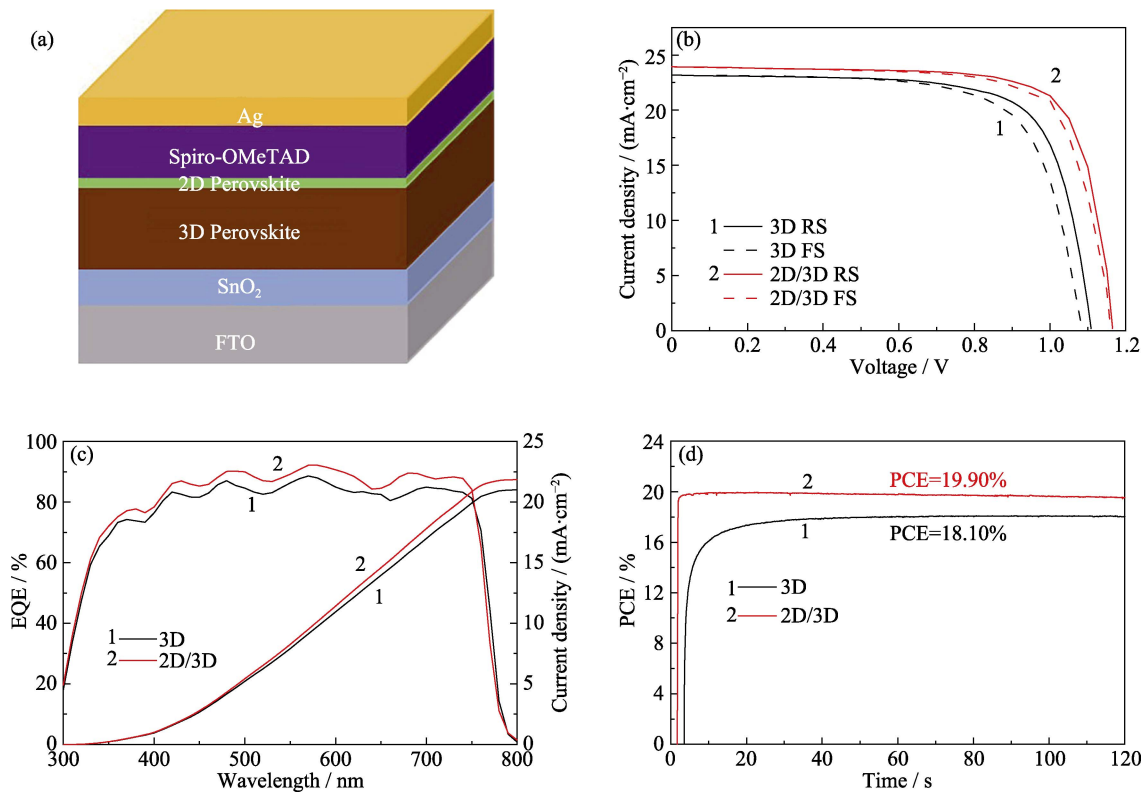


图 5 (a) 2D/3D-PSCs 器件结构示意图, 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs (b) 在反向和正向扫描时的 $J-V$ 曲线, (c) EQE 光谱图及相应积分电流密度, (d) 在最大功率点处的稳态 PCE 曲线

Fig. 5 (a) Schematic diagram of 2D/3D-PSCs structure, (b) $J-V$ curves (reverse and forward scans), (c) EQE spectra with the corresponding integrated current densities, and (d) stabilized PCE curves at the maximum power point for 3D-PSCs and 2D/3D-PSCs

表 2 3D-PSCs 及 2D/3D-PSCs 的光电性能参数

Table 2 Detailed photovoltaic parameters of 3D-PSCs and 2D/3D-PSCs

Sample	Scan method	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	$FF/\%$	PCE/%
3D	Reverse	1.11	23.17	72.74	18.70
	Forward	1.08	23.18	71.85	18.06
2D/3D	Reverse	1.17	23.45	76.39	20.88
	Forward	1.16	23.44	75.07	20.41

气氛(相对湿度为 40%~70%)中进行, 将未封装的 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 器件放置在 85 °C 热板上, 连续监测 PCE 的衰减, 结果如图 6(a)所示。240 h 后 2D/3D-PSCs 的 PCE 能够保持初始值的 58%, 比 3D-PSCs(PCE 衰减至初始值的 25%)表现出更好的热稳定性。在 2D/3D 结构中, 由于 2D 钙钛矿对 3D 钙钛矿表面和晶界处的阳离子和阴离子空位缺陷进行了有效钝化, 抑制了 3D 钙钛矿内部离子迁移^[26], 从而提升了器件热稳定性。此外, 采用多通道薄膜光伏衰减测试系统, 对 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 进行光稳定性测试, 在 N₂ 氛围和连续光照(1 个太阳光)情况下, 连续监测 PCE 的衰减。如图 6(b)所示, 相比于 3D-PSCs, 2D/3D-PSCs 具有更好的光稳定性, 在持续光照 200 h 后仍能保持初始 PCE 的 82%, 而 3D-PSCs 的 PCE 只能保持初始值的 71%。综上,

2D/3D-PSCs 的稳定性优于 3D-PSCs。

3 结论

本研究通过引入 4-CBA⁺, 与 3D 钙钛矿薄膜及其表面过剩的 PbI₂ 反应后原位形成了 2D 钙钛矿, 实现了对 3D 钙钛矿薄膜表面和晶界处缺陷的钝化并改善了表面疏水性。与 3D-PSCs 相比, 2D/3D-PSCs 的 V_{OC} 及 FF 得到了很大的提升, 使得 PCE 从 18.70% 提升至 20.88%。另一方面, 2D/3D 钙钛矿薄膜晶界较少, 能够防止水气入侵并抑制晶界上的离子迁移。因此, 2D/3D-PSCs 表现出良好的稳定性, 在 85 °C 条件下, 空气氛围中(相对湿度为 40%~70%)放置 240 h 后, PCE 保持初始值的 58%; 在光照(1 个太阳光, N₂ 氛围)条件下连续工作 200 h 后 PCE 仍能保持

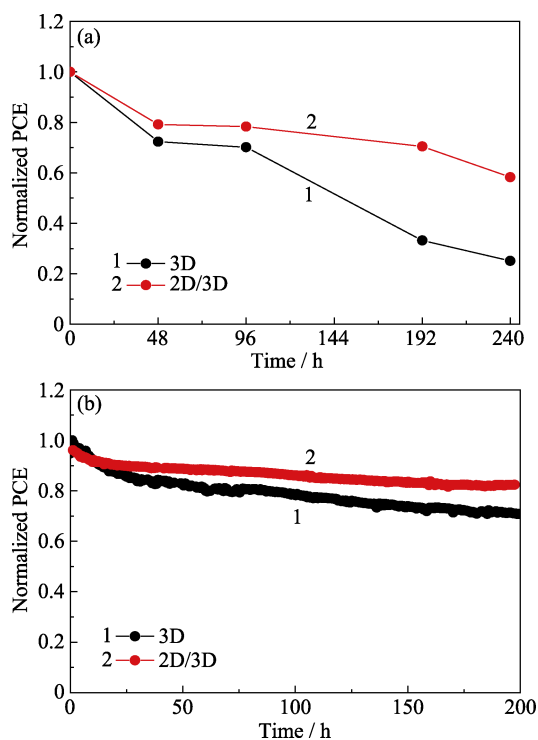


图 6 (a) 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 的热稳定性测试(温度 85 °C, 空气相对湿度为 40%~70%), (b) 3D-PSCs 和 2D/3D-PSCs 的光稳定性测试(1 个太阳光, N₂ 氛围)

Fig. 6 (a) Thermal stability of 3D-PSCs and 2D/3D-PSCs under 85 °C in air (relative humidity: 40%–70%), and (b) light stability of 3D-PSCs and 2D/3D-PSCs under continuous 1 sun illumination in N₂

All devices are unencapsulated

初始值的 82%。综上所述, 2D/3D 结构钙钛矿有望进一步改善 PSCs 的光电性能及稳定性。

补充材料:

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20210199> 查看。

参考文献:

- [1] WANG Z, LIN Q, CHMIEL F P, *et al.* Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D–3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites. *Nature Energy*, 2017, **2**(9): 1–10.
- [2] YIN W J, SHI T, YAN Y. Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance. *Advanced Materials*, 2014, **26**(27): 4653–4658.
- [3] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050–6051.
- [4] 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%. *Scientific Reports*, 2012, **2**(1): 1–7.
- [5] Best research-cell efficiencies (EB/OL)(2021-11-10). <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.rev211011.pdf>.
- [6] LIU Z, CAO F, WANG M, *et al.* Observing defect passivation of

the grain boundary with 2-aminoterephthalic acid for efficient and stable perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **132**(10): 4190–4196.

- [7] LÜ Y, SONG X, YIN Y, *et al.* Hexylammonium iodide derived two-dimensional perovskite as interfacial passivation layer in efficient two-dimensional/three-dimensional perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **12**(1): 698–705.
- [8] WANG Q, CHEN B, LIU Y, *et al.* Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10**(2): 516–522.
- [9] LEE J W, PARK N G. Chemical approaches for stabilizing perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(1): 1903249.
- [10] BOYD C C, CHEACHAROEN R, LEIJTENS T, *et al.* Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics. *Chemical Reviews*, 2019, **119**(5): 3418–3451.
- [11] HU Y, SCHLIPF J, WUSSLER M, *et al.* Hybrid perovskite/perovskite heterojunction solar cells. *ACS Nano*, 2016, **10**(6): 5999–6007.
- [12] CHEN P, BAI Y, WANG S, *et al.* In situ growth of 2D perovskite capping layer for stable and efficient perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(17): 1706923.
- [13] ZOU Y, CUI Y, WANG H Y, *et al.* Highly efficient and stable 2D-3D perovskite solar cells fabricated by interfacial modification. *Nanotechnology*, 2019, **30**(27): 275202.
- [14] HE M, LIANG J, ZHANG Z, *et al.* Compositional optimization of a 2D-3D heterojunction interface for 22.6% efficient and stable planar perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(48): 25831–25841.
- [15] JIANG Q, ZHANG L, WANG H, *et al.* Enhanced electron extraction using SnO₂ for high-efficiency planar-structure HC(NH₂)₂ PbI₃-based perovskite solar cells. *Nature Energy*, 2016, **2**(1): 1–7.
- [16] CHEN Q, ZHOU H, SONG T B, *et al.* Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells. *Nano Letters*, 2014, **14**(7): 4158–4163.
- [17] TUMEN-ULZII G, QIN C, KLOTZ D, *et al.* Detrimental effect of unreacted PbI₂ on the long-term stability of perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2020, **32**(16): 1905035.
- [18] NIU T, LU J, MUNIR R, *et al.* Stable high-performance perovskite solar cells via grain boundary passivation. *Advanced Materials*, 2018, **30**(16): 1706576.
- [19] SHERKAR T S, MOMBLONA C, GIL-ESCRIG L, *et al.* Recombination in perovskite solar cells: significance of grain boundaries, interface traps, and defect ions. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**(5): 1214–1222.
- [20] CHEN B, RUDD P N, YANG S, *et al.* Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**(14): 3842–3867.
- [21] KOH T M, SHANMUGAM V, GUO X, *et al.* Enhancing moisture tolerance in efficient hybrid 3D/2D perovskite photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(5): 2122–2128.
- [22] 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. *Chemistry-A European Journal*, 2015, **21**(1): 434–439.
- [23] SI H, LIAO Q, KANG Z, *et al.* Deciphering the NH₄PbI₃ intermediate phase for simultaneous improvement on nucleation and crystal growth of perovskite. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(30): 1701804.
- [24] ZHANG M, YU H, LYU M, *et al.* Composition-dependent photoluminescence intensity and prolonged recombination lifetime of perovskite CH₃NH₃PbBr_{3-x}Cl_x films. *Chemical Communications*, 2014, **50**(79): 11727–11730.
- [25] SALIBA M, ETGAR L. Current density mismatch in perovskite Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 2020, **5**(9): 2886–2888.
- [26] AKIN S, ARORA N, ZAKEERUDDIN S M, *et al.* New strategies for defect passivation in high-efficiency perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(13): 1903090.

Supporting information:

基于对氯苄胺的 2D/3D 钙钛矿太阳能电池

杨新月, 董庆顺, 赵伟冬, 史彦涛

(大连理工大学 化工学院化学系, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

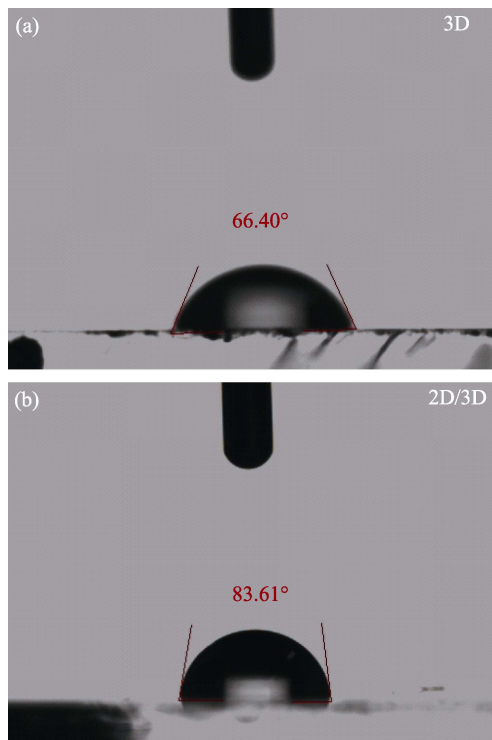


图 S1 (a) 3D 钙钛矿薄膜和(b) 2D/3D 钙钛矿薄膜的水接触角测试

Fig. S1 Water contact angle measurements of (a) 3D and (b) 2D/3D perovskite films

通过 Tauc plot 方法计算 3D 及 2D/3D 钙钛矿薄膜的带隙, 计算公式如下式所示:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (S1)$$

其中, α 为吸收系数, A 为常数, $h\nu$ 为光子能量, h 为普朗克常数, $h=6.63 \times 10^{-34}$ J·s, ν 为入射光子频率, E_g 表示半导体禁带宽度(带隙)。经计算, 3D 及 2D/3D 钙钛矿薄膜的带隙几乎相同, 均为 1.62 eV。

为了研究 4-CBAI 溶液浓度对 2D/3D-PSCs 光电性能的影响, 配制了 0.5、1.0、1.5 mg·mL⁻¹ 三种不同浓度的 4-CBAI 溶液。不同条件下 2D/3D-PSCs 的 PCE 统计图如图 S3 所示, 当 4-CBAI 溶液浓度为 1.0 mg·mL⁻¹ 时 2D/3D-PSCs 的 PCE 最高。

如图 S4 所示, 2D/3D 柔性 PSCs 的 PCE 为 18.67%, V_{oc} 为 1.13 V, J_{sc} 为 22.80 mA·cm⁻², FF 为 72.57%。

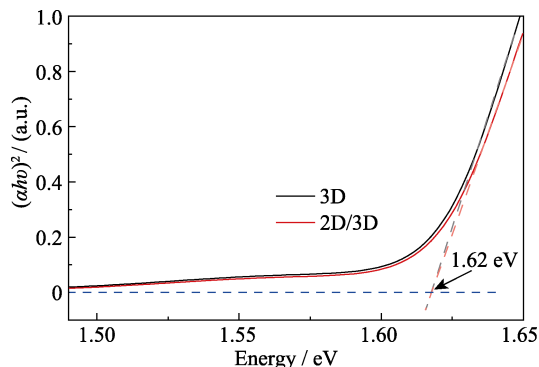


图 S2 钙钛矿薄膜的 Tauc 图, 光学带隙为 1.62 eV
Fig. S2 Tauc plots of the perovskite films, the optical bandgap is 1.62 eV

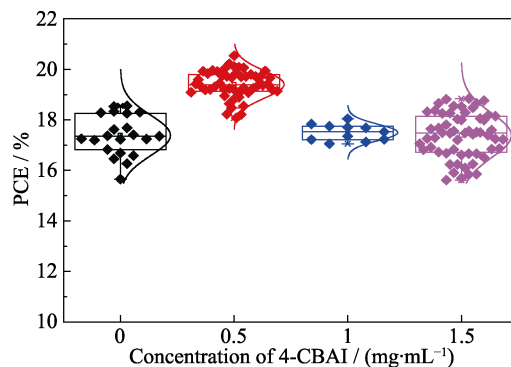


图 S3 不同浓度 4-CBAI 溶液处理时(0, 0.5, 1.0 和 1.5 mg·mL⁻¹), PSCs 的 PCE 统计图

Fig. S3 Statistics of the PCE for PSCs, processed by 4-CBAI treatment with various concentrations of 0, 0.5, 1.0, and 1.5 mg·mL⁻¹

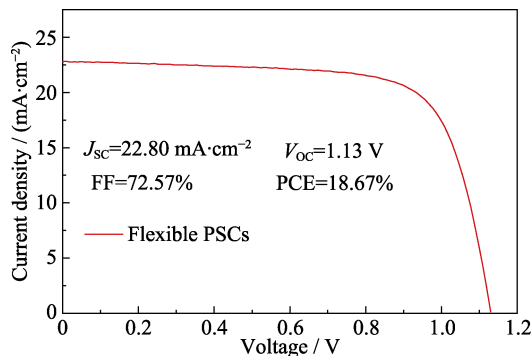


图 S4 2D/3D 柔性 PSCs 的 J - V 曲线
Fig. S4 J - V curve of flexible PSCs based on 2D/3D perovskite

如图 S5 所示, 2D/3D 柔性 PSCs 最大功率点处对应电压为 0.92 V, 该电压下测量的 PCE 为 17.39%, 光电流密度为 $18.90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

实验试剂

对氯苯胺(4-CBA, 98%, Adamas); 二氧化锡(SnO_2 , 质量含量为 15%水胶体分散液, 阿法埃莎(中国)化学有限公司); 溴化铅(PbBr_2 , >98.0%)及碘化铅(PbI_2 , 99.99%)购于梯希爱(上海)化成工业发展

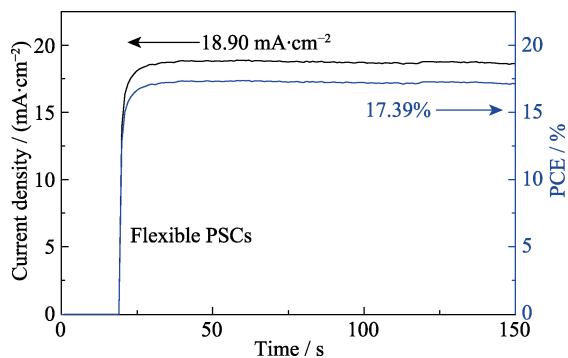


图 S5 2D/3D 柔性 PSCs 最大功率点处的稳态 PCE 和光电流密度曲线

Fig. S5 Stabilized PCE and photocurrent density curves at the maximum power point for the flexible PSCs based on 2D/3D perovskite

有限公司; 碘化铯(CsI , >99%)、甲胺氢溴酸盐(MABr, 99.5%)、甲胺氢碘酸盐(MAI, 99.5%)以及甲脒氢碘酸盐(FAI, 99.5%)购于西安宝莱特光电科技有限公司; 氢碘酸(HI, 57wt%水溶液)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、二甲基亚砜(DMSO, 99.9%)购于 Sigma-Aldrich; 2,2',7,7'-四[*N,N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.90%, 宁波博润新材料科技有限公司); 三(2-(1*H*-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶)-钴(III)三(双(三氟甲基磺酰)亚胺)(FK209-Co(III)-TFSI, 97%, 澳大利亚 Greatcell Solar 公司); 银(99.99%, 中诺新材(北京)科技有限公司)。其余试剂购于国药集团化学试剂有限公司。

(4-CBA)₂MAPb₂I₇ 薄膜的制备

首先配制 2D 钙钛矿前驱体溶液, 按 4-CBAI : MAI : $\text{PbI}_2=2 : 1 : 2$ 的摩尔比溶解于 DMF 与 DMSO 体积比为 4 : 1 的混合溶剂中, 搅拌 12 h 后过滤待用。其中, 溶液中 PbI_2 的浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。清洗干净的 FTO 导电基底用 UVO 处理 10 min 后, 移取 $50 \mu\text{L}$ 2D 钙钛矿前驱体溶液均匀铺满整个基底, 按照设定的程序进行旋涂($3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 旋涂 30 s)。将旋涂后的基底放置到 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 热板上退火 10 min, 得到(4-CBA)₂MAPb₂I₇ 薄膜, 用于 XRD 测试。