高效率钙钛矿型太阳能电池的化学稳定性及其研究进展

郭旭东 牛广达 王立铎*

(清华大学化学系 有机光电子与分子工程教育部重点实验室 北京 100084)

摘要 近几年来, 钙钛矿太阳能电池器件光电转换效率的最高纪录不断被刷新, 但是关于钙钛矿太阳能电池稳定性的研究报道比较缺乏。钙钛矿太阳能电池稳定性问题已经成为制约钙钛矿太阳能电池继续发展的瓶颈。简要讨论了水氧气氛、温度变化、湿法制备、紫外光照等不同敏感环境条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题, 进而对一定环境条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性及其调控的研究现状进行了综述, 旨在更好地理解钙钛矿太阳能电池稳定性的基础理论问题, 为实现钙钛矿太阳能电池稳定性的调控提供基本依据。

关键词 钙钛矿型太阳能电池; 高效率; 化学稳定性; 环境条件; 调控

Chemical Stability Issue and Its Research Process of Perovskite Solar Cells with High Efficiency

Guo, Xudong Niu, Guangda Wang, Liduo*

(Key Lab of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of Ministry of Education, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Perovskite solar cells have recently achieved photo-electric conversion efficiency over 19% showing a promising future for a cost-competitive photovoltaic technology. However, the study of perovskite solar cells' stability didn't catch up with the step of efficiency's process, which is the key issue for commercial application of perovskite solar cells. This review discussed the basic issues of the perovskite solar cells' stability under different circumstances, such as oxygen and moisture, UV light, solution process (solvents, solutes, additives), and temperature etc. and summarized how to control the perovskite solar cells' stability under the conditions above. The purpose is to provide a better understanding about perovskite solar cells' stability and the methods to increase the stability of perovskite solar cells under different circumstances.

Keywords perovskite solar cells; high efficiency; chemical stability; circumstances; control

1 引言

有机无机杂化材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 为钙钛矿晶型, 是一种成本低廉、易成膜、窄带隙、吸光性能好、载流子迁移率高的双极性半导体材料^[1-3], 基于这类材料制备的薄膜太阳能电池被称为钙钛矿型太阳能电池。近几年来, 钙钛矿太阳能电池的研究得到了快速发展, 引起了国际上的广泛关注, 钙钛矿太阳能电池也因此被《Science》评选为 2013 年十大科学突破之一^[4]。根据美国可再生能源实验室最新公布的电池效率数据, 钙钛矿太阳能电池认证的最高效率已高达 17.9%^[5], 目前电池的最高效率记录正在趋近 20%^[6]。

钙钛矿型太阳能电池有两大重要技术指标, 包括电池的光电转换效率和电池的稳定性。近几年来, 有关钙钛矿太阳能电池最高光电转换效率的研究报道不断呈现, 但是关于钙钛矿太阳能电池稳定性的研究相对滞后, 钙钛矿太阳能电池稳定性问题已经成为制约钙钛矿太阳能电池发展的瓶颈。不解决钙钛矿太阳能电池稳定

性问题就无法实现高效率钙钛矿太阳能电池器件的可重复性制备; 不解决钙钛矿太阳能电池稳定性问题, 就无法实现钙钛矿太阳能电池器件的长寿命; 没有钙钛矿太阳能电池器件的可重复性和长寿命, 也就从根本上无法实现低成本高效率钙钛矿太阳能电池的产业化及应用。

钙钛矿型太阳能电池的稳定性根据不同的分类方法可有不同的类别。所谓钙钛矿太阳能电池的化学稳定性是指在一定的环境条件下钙钛矿太阳能电池薄膜材料发生化学变化导致的稳定性问题。在钙钛矿太阳能电池的化学稳定性研究中, 存在下列基本化学反应(Eq. 1):

其中正向反应是钙钛矿材料的合成反应, 逆向反应为钙钛矿材料的分解反应。在一定的环境条件下, Eq. 1 右侧的钙钛矿材料可以直接分解。另一方面, Eq. 1 左侧的 PbI_2 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与其它组分发生作用而分解, 则会使 Eq. 1 的化学平衡向左移动, 间接导致钙钛矿材料的分

* E-mail: chldwang@mail.tsinghua.edu.cn

Received October 4, 2014; published December 23, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51273104).

项目受国家自然科学基金(No. 51273104)资助。

解, 进而导致钙钛矿太阳能电池化学稳定性的降低。

钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题是材料自身因素和环境条件因素相互作用的结果。不同的环境条件导致不同的化学稳定性问题。影响钙钛矿太阳能电池化学稳定性问题的几个敏感环境条件包括: 水氧等气氛条件、加热或温度变化条件、溶液加工条件(湿法制备过程中溶剂、溶质、添加剂或杂质作用)、紫外光照条件等。

本文结合我们的研究工作, 简要讨论了不同敏感环境条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题, 进而对一定环境条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性及其调控的研究现状进行了综述, 目的旨在更好地理解钙钛矿太阳能电池稳定性的基础问题, 为实现钙钛矿太阳能电池稳定性的调控提供基本依据。

2 不同环境条件下钙钛矿太阳能电池化学稳定性及其研究现状

2.1 水氧等气氛条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性

2.1.1 水氧等气氛条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题

在钙钛矿太阳能电池的制备或负载过程中, 所处的水氧等气氛环境条件将直接影响 Eq. 2 中相关组分的稳定性。首先, 碘化铅甲胺对水是极为敏感的材料, 遇水后极易水解, 使得 Eq. 2 反应向左进行。在水氧/UV 光照同时存在的情况下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 会发生下面一系列反应:

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的水溶液中存在 Eq. 2 的平衡, 其中 HI 有两种反应途径, 在 O_2 的作用下会生成 I_2 固体和水(Eq. 3), 在 UV 光照的作用下会发生光化学反应生成氢气和 I_2 固体(Eq. 4)。这两个反应均会消耗 HI 使反应 Eq. 2 的平衡向右移动, 造成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的分解。进一步, 使 Eq. 1 平衡向左移动, 造成钙钛矿的分解。

2.1.2 水氧等气氛条件下钙钛矿太阳能电池化学稳定性及其调控的研究现状

由于有机、无机杂化钙钛矿材料对水分和氧气都非常敏感, 因此钙钛矿太阳能电池的制备工艺一般都要在手套箱中进行^[7,8]。组装完成的器件在空气中放置时, 也会造成钙钛矿材料的分解, 文献[9]研究发现钙钛矿材料在湿度为 55% 的条件下颜色由深棕色变为黄色, 说明了钙钛矿材料的大量分解。钙钛矿材料的分解会直接造成钙钛矿太阳能电池效率的下降, 从而不利于钙钛矿太

阳能电池的应用。

图 1 钙钛矿在水氧条件下腐蚀前后(a)紫外吸收测试, (b) XRD 测试^[9]

Figure 1 Degradation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in moisture and air atmosphere (a) UV-Vis absorption spectra (b) XRD patterns^[9]

文献[10]研究工作指出, 水和氧气的共同作用能够导致钙钛矿的不可逆分解(Eqs. 1 ~ 4)。将钙钛矿 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜在湿度为 60%, 温度为 35 °C 的条件下放置 18 h, 其 530~800 nm 范围内的紫外可见吸收大幅下降。XRD 测试结果表明经过放置后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的特征峰完全消失, 取而代之的是在 34.3°, 39.5°, 52.4° 这 3 个特征峰, 它们分别是六方 2H 构型的 PbI_2 (102), (110), (004)面特征峰和斜方 I_2 (201)面的特征峰。之后进一步通过热力学方法对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的分解机制进行了研究。把 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 放置在不同环境中, 只有 UV 和空气同时存在的环境下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 由白色变成了黄色, 说明了 I_2 的生成(图 1a)。在染料敏化太阳能电池和液态电解质的钙钛矿太阳能电池中, Al_2O_3 是一种有代表性的修饰材料^[11,12]。文献[10]研究结果表明, 在钙钛矿材料和空穴传输材料(HTM)界面修饰 Al_2O_3 , 可以在全固态钙钛矿太阳能电池中保护钙钛矿不受水氧的腐蚀, 提高钙钛矿太阳能电池的化学稳定性。

文献[13]的研究工作同样表明水的存在会导致钙钛矿的分解。首先, 一个水分子会和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结合夺取甲胺基团中的一个质子, 生成中间产物 $[(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)_n-1(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{PbI}_3][\text{H}_3\text{O}]$ 。之后这一中间产物会分解为 HI 的水合物以及易挥发的甲胺, 从而造成钙钛矿的分解并最

终生成 PbI_2 。基于这一反应机理,推断假如将钙钛矿中的甲胺正离子换成没有质子给出能力的有机离子,如 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 等,将是提高钙钛矿在水环境下稳定性的有效方法。

一些研究发现, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 较 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 而言对水分更为敏感,但是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 对光的吸收比 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 要差^[14,15]。因此,文献[9]对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 作为敏化剂的钙钛矿太阳能电池进行了研究。研究表明,当 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 中 x 的比例为 0.2 和 0.29 时,钙钛矿太阳能电池在湿度为 55% 的环境中都非常稳定。他们推测这是由于体积较大的 I 离子被体积较小的 Br 离子所取代,造成钙钛矿的晶型由四方相向更为稳定的立方相转变。

最近,文献[6]报道了平板结构的钙钛矿太阳能电池效率达到了 19.3%,器件是在水氧共存的空气中制备的。该项研究工作表明,钙钛矿材料合成过程中水的作用与钙钛矿太阳能电池器件放置过程中水的作用有本质的不同。文献[6]提出了合成过程中一种水分环境下的重组机理,具有吸水性的有机成分可以在水中溶解,从而使有机成分更快速的转移到 PbI_2 中从而形成钙钛矿材料,这对制备高效率器件是有益的。XRD 和 SEM 测试结果表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的形成是通过 3 步来完成的,烧结 20 min 时, XRD 结果表明钙钛矿薄膜中仅有 PbI_2 的存在, PbCl_2 中的 Cl^- 通过和溶液中 I^- 的交换而形成 PbI_2 。烧结 60 min 时, XRD 结果表明 PbI_2 转化生成了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 。烧结 85 min 后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 中的 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ 部分被 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ 替代,从而生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 。然而,在器件制备好之后,钙钛矿材料仍然是对水分十分敏感的,在空气中放置了 6 d 之后,效率迅速衰减到不足原来的 5%。

2.2 受热或变温条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性

2.2.1 受热或变温条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题

受热或温度变化条件与水氧气氛条件都是影响钙钛矿太阳能电池化学稳定性的重要因素。这里必须指出的是,受热或温度变化条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性不是指受热分解等简单意义上的热稳定性,而是更为广义的热稳定性。其中包括受热条件下钙钛矿材料的反应物和目标产物的热分解、晶型转变、杂质扩散、晶体缺陷生成、相界与晶界的变化等。对于含有空穴传输层的常规钙钛矿太阳能电池器件, spiro-OMeTAD 等 HTM 的玻璃化转变温度、添加剂(如 4-叔丁基吡啶—TBP)或溶剂的残留等直接影响钙钛矿太阳能电池受热或变温条件下的化学稳定性。

2.2.2 受热或变温条件下钙钛矿太阳能电池化学稳定性及其调控的研究现状

(1) 钙钛矿的晶体结构稳定性研究: 钙钛矿太阳能

电池中材料的晶体结构变化过程是一类非常关键的物理化学过程。钙钛矿的晶体结构会随着自身组成和环境(如温度、压力等)的改变而变化,并直接对钙钛矿太阳能电池的稳定性造成影响。

在 ABX_3 (A =阳离子; B =Ge, Sn, Pb; X =卤素离子)的结构中,每个 A 离子与 12 个 X 离子相连,每个 B 离子与 6 个 X 离子相连,从而形成共角的 BX_6 八面体三维拓扑结构^[21]。为了研究 ABX_3 结构的钙钛矿型化合物的稳定性, Goldschmidt 于 1927 年报道了容忍因子(t)的概念, t 被定义为:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (5)$$

其中 r_A , r_B 和 r_X 分别是 A , B , X 三个离子的离子半径。只有容忍因子在一定的范围内, ABX_3 才有可能为钙钛矿晶型。例如,对于立方型的钙钛矿结构, $t=1$ 。根据实验经验,对于稳定的钙钛矿晶型的化合物,容忍因子需在 0.8~1 之间^[16,17],并且随着容忍因子的增加,钙钛矿化合物的对称性会随之增加,同时带隙宽度会随之减少^[18]。目前, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料中 CH_3NH_3^+ , Pb^{2+} , I^- 三种离子已经被多种离子所替代,如 Cs^+ , Cu^{2+} , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, $\text{HN}=\text{CHNH}_3^+$, Sn^{2+} , Cl^- , Br^- , BF_4^- 等,不同的离子替代得到的钙钛矿的晶体结构和能带结构均有所不同^[18-33]。

除了离子半径,温度和压力也是影响钙钛矿晶体结构的重要因素。文献[34]研究了不同温度下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)的晶体结构。如表 1 所示, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[34]晶体结构的对称性随着温度的增加而增加。值得注意的是,在室温条件下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 是四方晶系而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 是立方晶系,这与随着容忍因子的增大钙钛矿对称性增大的规律是相符的。文献[15]对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的制备,结构表征和物理性质都做了详细的研究。XRD 和 DSC (differential scanning calorimetry) 研究结果表明, 56 °C 是钙钛矿由四方晶系向立方晶系转变的转变温度^[15]。

(2) 钙钛矿的热稳定性研究: 光照条件下,器件的温度很可能在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的相变温度之上,因此我们需要研究在加热条件下钙钛矿的相变是否会影响钙钛矿太阳能电池的性能。文献[35]研究了钙钛矿型和其各个组分在加热条件下的变化。他们发现,沉积方法的不同会使钙钛矿的晶相从四方到立方转变。与以 PbI_2 为前驱体不同,以 PbCl_2 为前驱体的情况下没有发现晶相转变。他们认为这些形成过程中细微的差别最终会影响的器件的光电性能和稳定性。同时他们还指出,在钙钛矿的分解过程中,由于 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{I}$ 在钙钛矿晶格结构中与其它离子作用力更强,其分解的速率要比 HI 慢,这种现象也可能会影响到钙钛矿的长期稳定。文献[36]报道了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的导热性能。他们的研究表明,大型的单晶

和多晶状态下的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 有着非常低的热导率. 这意味着光照产生的热量在钙钛矿中不能很快被导出, 从而影响器件的寿命.

(3) 空穴传输材料的热稳定性研究: 除了钙钛矿自身的热稳定性, 以 spiro-OMeTAD 为主的 HTM 也是影响钙钛矿太阳能电池化学稳定性的重要因素. 文献[37]详细报道了烧结温度对 spiro-OMeTAD 性质和相应器件性能的影响. 他们发现, 在烧结过后, spiro-OMeTAD 的结晶性和氧化程度得以改善, 从而有利于电子在 HTM 中的传输. 因此, 烧结过后短路电流得以提升. 但是由于烧结使 Li-TFSI 转移到了 TiO_2 的表面, 并且 TBP 会部分挥发, TiO_2 的费米能级会有所下移, 因此器件的开路电压和填充因子均有下降.

一些其他类型的更为稳定的 HTM 也陆续被应用在钙钛矿太阳能电池中. 文献[38]将没有经过 p 型掺杂的 TTF-1 (tetrathiafulvalene, 图 2) 应用在钙钛矿太阳能电池中, 得到了 11.03% 的转换效率, 而相同工艺以经过 p 型掺杂的 spiro-OMeTAD 作为 HTM 的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率为 11.4%^[38]. 此外, 在湿度为 40% 的

室温条件下对这两种 HTM 的钙钛矿太阳能电池稳定性进行测试, TTF-1 也要明显好于 spiro-OMeTAD 以及另外一种更加不稳定的 HTM P3HT. 他们认为这种稳定性的提高是由于在 TTF-1 中没有使用添加剂并且 TTF-1 有着疏水的烷基链.

解决 HTM 不稳定性的另一个方法就是移除 HTM 制备无空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池. 文献[39]通过在钙钛矿半导体、Au 电极之间构建欧姆接触, 达到调控 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Au}$ 界面、提高电池效率和电池稳定性的作用, 器件效率达到 10.5%. 文献[40]制备的无空穴传输材料器件在空气中光照下放置 1000 h, 光电转换效率只有微弱的衰减^[40].

2.3 湿法制备条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性

2.3.1 湿法制备条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题

可溶液加工或湿法制备是钙钛矿太阳能电池的一个重要优势, 但湿法制备也给钙钛矿太阳能电池的化学稳定性带来了诸多问题. 在湿法制备过程中存在溶剂、溶质、添加剂或杂质对钙钛矿材料的不良作用, 比如空

表 1 MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 结构的钙钛矿晶体结构参数随温度的变化^[35]

Table 1 Temperature-dependent structural data of MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[35]

Phase	Temperature/K	Crystal system	Space group	Lattice/pm	Volume/(10^6 pm^3)
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$					
α	>178.8	cubic	$P m\bar{3}m$	$a=567.5$	182.8
β	172.9~178.9	tetragonal	$P 4/mmm$	$a=565.5$ $c=563.0$	180.1
γ	<172.9	orthorhombic	$P 222_1$	$a=567.3$ $b=562.8$ $c=1118.2$	357.0
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$					
α	>236.9	cubic	$P m\bar{3}m$	$a=590.1(1)$	206.3 (260 K)
β	155.1~236.9	tetragonal	$I 4/mcm$	$a=832.2(2)$ $c=1183.2(7)$	819.4
γ	149.5~155.1	tetragonal	$P 4/mmm$	$a=589.4(2)$ $c=586.1(2)$	
δ	<144.5	orthorhombic	$P na2_1$	$a=797.9(1)$ $b=858.0(2)$ $c=1184.9(2)$	811.1
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$					
α	>327.4	cubic	$P m\bar{3}m$	$a=632.85(4)$	253.5
β	162.2~327.4	tetragonal	$I 4/mcm$	$a=885.5(6)$ $c=1265.9(8)$	992.6
γ	<162.2	orthorhombic	$P na2_1$	$a=886.1(2)$ $b=858.1(2)$ $c=1262.0(3)$	959.5

图2 (a) TTF-1, P3HT 和 spiro-OMeTAD 的分子结构, (b) TTF-1, P3HT 和 spiro-OMeTAD 的电流电压曲线, (c) 光照强度为 AM 1.5 G、湿度为 40%、室温条件下 TTF-1 和 spiro-OMeTAD 为 HTM 制备器件的稳定性随时间的变化^[38]

Figure 2 (a) Molecular structure of TTF-1, P3HT, and spiro-OMeTAD. (b) Current-voltage curves of perovskite solar cells based on TTF-1, P3HT and spiro-OMeTAD in the pristine form or doped with Li-TFSI and TBP. (c) Stability test under room temperature with a humidity of 40% and measured under illumination at AM 1.5 G^[38]

穴传输层添加剂中路易斯碱(TBP 等^[41])对钙钛矿的化学稳定性有显著影响等。因此,湿法制备或溶液加工条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性是重要的研究课题。

2.3.2 湿法制备条件下钙钛矿太阳能电池化学稳定性及其调控的研究现状

文献[42]使用离子液体 *N*-butyl-*N'*-(4-pyridylheptyl)imidazolium bis(trifluoromethane)sulfonamide (Bu-PyIm-TFSI) 取代 TBP 以防止 TBP 的腐蚀作用^[42]。此外, BuPyIm-TFSI 还具有提高 HTM 导电性,减少电池暗电流的作用。除了 TBP 以外,作为 HTM 中 LiTFSI 的溶剂,乙腈也对钙钛矿有一定的腐蚀作用^[7,8,43~45]。

文献[41]的研究表明,当 TBP 被滴在钙钛矿薄膜上后,钙钛矿会迅速分解(图 3)。XPS 实验结果表明, TBP 会和 PbI₂ 相互作用从而形成[PbI₂•xTBP], 由此导致钙钛矿的分解。在制备钙钛矿太阳能电池时, HTM 中的 TBP 会和钙钛矿相接触,从而分解钙钛矿并影响钙钛矿太阳能电池的稳定性。然而, TBP 能够有效抑制电子从 TiO₂ 到 HTM 的反向复合过程,从而使钙钛矿太阳能电池的开路电压得到提高。同时 TBP 还能够提高 HTM 的极性以增强钙钛矿和 HTM 的接触,因此它是 HTM 中起重要作用的添加剂。为了既能够使 TBP 起到以上对钙钛矿太阳能电池有利的作用,又能够减少 TBP 对钙钛矿的

图3 TBP 处理前后 TiO₂/perovskite 的紫外可见吸收光谱^[41]

Figure 3 UV-Vis spectra of TiO₂/perovskite film and TBP treated film. The inset is the photograph of films before and after TBP treatment^[41]

腐蚀,文献[41]采用具有插层结构的 MMT (montmorillonite)对钙钛矿/HTM 界面进行修饰。研究表明, MMT 对 TBP 的吸附能力是 HTM 的 3 倍。红外和 XRD 结果表明 MMT 可以通过插层结构中的氢键与 TBP 相互作用从而达到吸附 TBP 的目的。紫外可见测试结果表明,经过 MMT 修饰的钙钛矿层在和 HTM 中的 TBP 作用后,吸光明显增强。钙钛矿太阳能电池性能测试表明,经过 MMT 修饰的钙钛矿太阳能电池在 1.5 个太阳光下

光电转换效率达 11.9%, 比没有 MMT 修饰的器件提高了 32.2%。同时经过 MMT 修饰的器件开路电压和填充因子也都有所增加, 其原因可以通过 EIS 测试结果说明, MMT 修饰的器件在暗条件下界面阻抗增加, 暗电流减小, 说明 MMT 能够起到抑制 TiO_2/HTM 界面电子反向复合的作用。

文献[46]发现钙钛矿对 NH_3 非常敏感。他们将钙钛矿薄膜从一个含有 3% NH_3 溶液的瓶子上方掠过, 钙钛矿的颜色立刻变浅^[46]。XRD 测试结果表明, 在和 NH_3 相互作用后, 钙钛矿样品中会在 11.6° 出现一个特征峰, 而且该特征峰既不属于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 也不属于 PbI_2 。接下来的工作需要深入研究在 NH_3 存在的环境下, 钙钛矿的晶格结构是如何变化的。

总的来说, HTM 中 TBP 等添加剂对钙钛矿材料化学稳定性的影响较大。在溶剂挥发的过程中, 残留的 DMF 同样会分解钙钛矿材料。此外, 钙钛矿对溶剂和溶质中的杂质也非常敏感, 溶剂轻微的吸水就会导致钙钛矿的分解等。

2.4 紫外光照条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性

2.4.1 紫外光照条件下钙钛矿太阳能电池的化学稳定性问题

在钙钛矿太阳能电池器件结构中, 目前大多采用氧化钛为致密层或纳米多孔载体层。这种结构导致钙钛矿太阳能电池化学稳定性对紫外光照较为敏感。我们知道, 到达地面的太阳光中, 有 5% 的紫外线, 半导体材料 TiO_2 是一类典型的光催化材料^[47], 其吸收波长在 300 nm 左右, 属于太阳光的紫外部分。 TiO_2 吸收了紫外光后, 其价带上的电子(e^-)受激发跃迁至导带, 同时在价带上产生相应的空穴(h^+)。光生空穴有很强的得电子能力, 具有强氧化性, 可夺取半导体颗粒表面被吸附物质中的电子。在以 TiO_2 为纳米多孔载体层的钙钛矿太阳能电池中, 钙钛矿材料和 TiO_2 直接接触, 可发生如下反应(Eqs. 6~8)。

该反应会生成 HI 和 CH_3NH_2 从而使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 分解, 进而导致钙钛矿材料的分解, 最终导致钙钛矿太阳能电池的稳定性降低。

2.4.2 紫外光照条件下钙钛矿太阳能电池化学稳定性及其调控的研究现状

文献[48]首次提出了钙钛矿太阳能电池在紫外光下的稳定性问题。他们发现在氮气的环境下封装后, 以 TiO_2 为基底的钙钛矿太阳能电池在光照条件下性能会

迅速衰减, 而没有封装的器件反而表现出了更好的稳定性^[48,49]。基于这一现象提出 O_2 可以消除 TiO_2 的表面态的学术观点。如图 4 所示, 作为 n 型半导体, TiO_2 的表面有许多表面态, 这些表面态位点会作为电子给体与 O_2 相结合^[50]。在紫外的照射下, TiO_2 价带上的电子受到激发从而形成电子空穴对, 在价带上的光生空穴会与 O_2 吸附位点的电子相结合, 同时造成 O_2 的解吸附。此时, TiO_2 的表面态会作为陷阱和敏化剂中的电子相结合(图 4)。而在 TiO_2 的导带的光生电子会和 HTM 中的空穴复合, 从而造成器件中电子反向复合的增加。 O_2 的存在可以通过不断吸附在 TiO_2 的表面态上从而造成陷阱的减少。而 Al_2O_3 作为一类宽禁带绝缘体在紫外光照下不会被光激发, 用 Al_2O_3 作为载体层的钙钛矿太阳能电池表现出了良好的稳定性, 光照条件下 1000 h 内效率衰减的很少^[48]。此外, 在 TiO_2 表面修饰一层 Al_2O_3 也能够起到增加钙钛矿太阳能电池在紫外光照下稳定性的作用^[49]。

图 4 紫外光照下 TiO_2 和氧气相互作用机理示意图^[48]

Figure 4 Mechanism illustration of the impact of oxygen on the TiO_2 nanocrystals under UV radiation^[48]

文献[51]研究表明, 将 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜在光照 12 h 后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 便会分解为黄色的 PbI_2 , 通过 XRD 测试验证了 PbI_2 的生成^[51]。他们提出的钙钛矿分解机理如 Eqs. 6~8 所示。首先, TiO_2 捕获 I^- 的一个电子, 同时造成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的分解和 I_2 的形成。Eq. 8 中 H^+ 的消耗和 Eq. 7 中 CH_3NH_2 (b.p. 17°C) 的不断挥发使得该反应得以正向进行。最终, 导出的电子在 TiO_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的界面会回到 I_2 中并生成在室温下易挥发的 HI, 从而造成钙钛矿的不可逆分解。为了提高钙钛矿材料在光照条件下的稳定性, 文献[51]采用 Sb_2S_3 在 TiO_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的界面进行修饰, 以此阻止 TiO_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的直接接触, 从而抑制了 I^- 的电子被 TiO_2 所捕获, 钙钛矿太阳能电池的稳定性得到提高(图 5)。

提高钙钛矿太阳能电池在紫外光照下稳定性的另一种方法是在 TiO_2 前加入一层紫外滤光材料(图 6)。文

图5 TiO₂/perovskite 薄膜在紫外光照射下化学过程示意图(a)没有 Sb₂S₃ 修饰, (b)有 Sb₂S₃ 修饰^[51]

Figure 5 Degradation scheme of CH₃NH₃PbI₃ during UV light exposure test (a) without Sb₂S₃ modification layer, (b) with Sb₂S₃ modification layer^[51]

献[52]用 YVO₄:Eu³⁺ 材料作为紫外滤光层涂在 FTO 玻璃的背面^[52], 由于 Eu³⁺ 掺杂的 YVO₄ 的 4f 轨道有着特殊的光电性质^[53], 这种材料能够吸收紫外光并可透过能够被钙钛矿层所吸收的可见光. 对比实验表明, 经过长时间光照, 经过 YVO₄:Eu³⁺ 修饰的钙钛矿太阳能电池保持了 50% 的初始效率, 而没有经过 YVO₄:Eu³⁺ 修饰的钙钛矿太阳能电池只有 35% 的效率. 此外, 由于 YVO₄:Eu³⁺ 能够将紫外光转化为可见光, 经过修饰的钙钛矿太阳能电池的短路电流比未修饰的提高了 8.5%. 除了以上提到了对钙钛矿表面进行修饰和引入紫外滤光材料两种方法外, 发展其他类型的钙钛矿材料也是提高钙钛矿太阳能电池在紫外光照条件下稳定性的重要方法, 是今后该领域发展的重要方向^[54,55].

图6 加入紫外滤光层的钙钛矿太阳能电池器件结构示意图^[52]

Figure 6 Perovskite solar cells' structure with down-shifting nano-phosphor layer spray coated on reverse of FTO glass^[52]

3 结论

综上所述, 钙钛矿太阳能电池化学稳定性的研究已经取得了一定的进展, 但目前有关钙钛矿太阳能电池化学稳定性特别是热稳定性等一些基础理论问题尚未解决. 钙钛矿太阳能电池稳定性的调控是个系统过程, 其中包括: 钙钛矿组成和晶体结构的材料设计与合成、薄膜制备、界面工程、封装方法(多层膜封装或盔式封装)、模块技术等, 有关钙钛矿太阳能电池稳定性及其调控的系统研究文献目前还比较缺乏. 针对钙钛矿太阳能电池稳定性相关的关键理论问题或技术课题目前一些研究小组已经开始着力研究和开发, 期待不久的将来钙钛矿太阳能电池在稳定性方面取得新的突破, 为钙钛矿太阳能电池的产业化和应用打下良好的基础.

作者简介

郭旭东, 男, 清华大学化学系 2012 级硕士研究生, 研究方向为有机无机复合钙钛矿太阳能电池和染料敏化太阳能电池.

牛广达, 男, 清华大学化学系 2011 级博士研究生, 研究方向为有机无机复合钙钛矿太阳能电池和量子点太阳能电池.

王立铎, 男, 清华大学化学系教授. 1995 年在日本名古屋大学获得博士学位, 其后在清华大学材料科学与工程系从事博士后研究, 1997 年~2000 年先后作为 Visiting Scholar 和 Research Associate 在香港科技大学的化学系和电子工程系从事研究. 2000 年~2005 年为清华大学化学系副教授, 2006 年~

现在为清华大学化学系教授, 博士生导师。2011 年所在团队获得国家技术发明奖一等奖(王立铎为第三获奖人)。主要研究方向为: 钙钛矿型太阳能电池的化学稳定性与界面修饰的研究; 量子点/染料复合敏化与界面修饰及其器件光伏特性的研究; 柔性有机发光显示薄膜结构与器件性能的研究; 有机无机半导体多层膜及其光电子特性的研究。

References

- [1] Park, N. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2423.
- [2] Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S. S.; Lam, Y. M.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. *Science* **2013**, *342*, 344.
- [3] Grätzel, M. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 838.
- [4] *Science* **2013**, *342*, 1438.
- [5] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
- [6] Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.-B.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345*, 542.
- [7] Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316.
- [8] Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, *501*, 395.
- [9] Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764.
- [10] Niu, G.; Li, W.; Meng, F.; Wang, L.; Dong, H.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 705.
- [11] Ma, B.; Gao, R.; Wang, L.; Luo, F.; Zhan, C.; Li, J.; Qiu, Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *202*, 33.
- [12] Li, W.; Li, J.; Wang, L.; Niu, G.; Gao, R.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11735.
- [13] Frost, J. M.; Butler, K. T.; Brivio, F.; Hendon, C. H.; Schilfgaarde, M.; Walsh, A. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2584.
- [14] Cheng, Z.; Lin, J. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2646.
- [15] Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J. M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S. G.; Grätzel, M.; White, T. J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5628.
- [16] Mitzi, D. B. *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *48*, 1.
- [17] Amat, A.; Mosconi, E.; Ronca, E.; Quarti, C.; Umari, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3608.
- [18] Koh, T. M.; Fu, K.; Fang, Y.; Chen, S.; Sum, T. C.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G.; Boix, P. P.; Baikie, T. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16548.
- [19] Yang, Z.-S.; Yang, L.-G.; Wu, G.; Wang, M.; Chen, H.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 627. (杨志胜, 杨立功, 吴刚, 汪茫, 陈红征, 化学学报, **2011**, *69*, 627.)
- [20] Im, J. H.; Chung, J.; Kim, S. J.; Park, N. G. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 353.
- [21] Lee, J. W.; Seol, D. J.; Cho, A. N.; Park, N. G. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4991.
- [22] Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T. Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 3151.
- [23] Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 982.
- [24] Pang, S.; Hu, H.; Zhang, J.; Lv, S.; Yu, Y.; Wei, F.; Qin, T.; Xu, H.; Liu, Z.; Cui, G. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1485.
- [25] Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9019.
- [26] Ogomi, Y.; Morita, A.; Tsukamoto, S.; Saitho, T.; Fujikawa, N.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Yoshino, K.; Pandey, S. S.; Ma, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1004.
- [27] Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P.; Kanatzidis, M. G. *Nat. Photon.* **2014**, *8*, 489.
- [28] Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. *Science* **2012**, *338*, 643.
- [29] Suarez, B.; Gonzalez-Pedro, V.; Ripolles, T. S.; Sánchez, R. S.; Otero, L. A.; Mora-Sero, I. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1628.
- [30] Colella, S.; Mosconi, E.; Fedeli, P.; Listorti, A.; Gazza, F.; Orlandi, F.; Ferro, P.; Besagni, T.; Rizzo, A.; Calestani, G. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4613.
- [31] Edri, E.; Kirmayer, S.; Kulbak, M.; Hodes, G.; Cahen, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 429.
- [32] Edri, E.; Kirmayer, S.; Cahen, D.; Hodes, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 897.
- [33] Nagane, S.; Bansode, U.; Game, O.; Chhatre, S.; Ogale, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9741.
- [34] Swainson, I.; Tucker, M.; Wilson, D.; Winkler, B.; Milman, V. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2401.
- [35] Dualah, A.; Gao, P.; Seok, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6160.
- [36] Pisoni, A.; Jacimovic, J.; Barišić, O. S.; Spina, M.; Gaál, R.; Forró, L.; Horváth, E. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2488.
- [37] Fang, Y.; Wang, X.; Wang, Q.; Huang, J.; Wu, T. *Phys. Status Solidi A* **2014**, *211*, 2809.
- [38] Liu, J.; Wu, Y.; Qin, C.; Yang, X.; Yasuda, T.; Islam, A.; Zhang, K.; Peng, W.; Chen, W.; Han, L. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2963.
- [39] Shi, J.; Dong, J.; Lv, S.; Xu, Y.; Zhu, L.; Xiao, J.; Xu, X.; Wu, H.; Li, D.; Luo, Y.; Meng, Q. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 063901.
- [40] Mei, A.; Li, X.; Liu, L.; Ku, Z.; Liu, T.; Rong, Y.; Xu, M.; Hu, M.; Chen, J.; Yang, Y.; Han, H. *Science* **2014**, *345*, 295.
- [41] Li, W.; Dong, H.; Wang, L.; Li, N.; Guo, X.; Li, J.; Qiu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13587.
- [42] Zhang, H.; Shi, Y.; Yan, F.; Wang, L.; Wang, K.; Xing, Y.; Dong, Q.; Ma, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5020.
- [43] Chen, Q.; Zhou, H.; Hong, Z.; Luo, S.; Duan, H.-S.; Wang, H.-H.; Liu, Y.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *136*, 622.
- [44] Snaith, H. J.; Abate, A.; Ball, J. M.; Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Wang, J. T.-W.; Wojciechowski, K.; Zhang, W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1511.
- [45] Dualah, A.; Moehl, T.; Tétreault, N.; Teuscher, J.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2013**, *8*, 362.
- [46] Zhao, Y.; Zhu, K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1605.
- [47] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1.
- [48] Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Pathak, S.; Abate, A.; Lee, M. M.; Snaith, H. J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2885.
- [49] Pathak, S. K.; Abate, A.; Leijtens, T.; Hollman, D. J.; Teuscher, J.; Pazos, L.; Docampo, P.; Steiner, U.; Snaith, H. J. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301667.
- [50] Schwanitz, K.; Weiler, U.; Hunger, R.; Mayer, T.; Jaegermann, W. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 849.
- [51] Ito, S.; Tanaka, S.; Manabe, K.; Nishino, H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16995.
- [52] Chander, N.; Khan, A.; Chandrasekhar, P.; Thouti, E.; Swami, S. K.; Dutta, V.; Komarala, V. K. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 033904.
- [53] Strange, P.; Svane, A.; Temmerman, W.; Szotek, Z.; Winter, H. *Nature* **1999**, *399*, 756.
- [54] Wei, J.; Zhao, Q.; Li, H.; Shi, C.-L.; Tian, J.-J.; Cao, G.-Z.; Yu, D.-P. *Sci. Sin. Tech.* **2014**, *44*, 801. (魏静, 赵清, 李恒, 施成龙, 田建军, 曹国忠, 俞大鹏, 中国科学技术科学, **2014**, *44*, 801.)
- [55] Zhang, W.-H.; Peng, X.-C.; Feng, X.-D. *Electronic Components Mater.* **2014**, *33*, 7. (张玮皓, 彭晓晨, 冯晓东, 电子元件与材料, **2014**, *33*, 7.)

(Qin, X.)