

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0216

湿度退火法对 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 电池性能改善的研究

李鑫建^{1,2}, 丁 硕², 唐兆兵², 向超宇^{2*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 目前在空气中退火已经成为获得高质量全无机钙钛矿的关键工艺, 但水分的具体作用还没有被清晰阐述, 为了探究湿度退火对全无机钙钛矿形成的影响机制, 分别在空气湿度为 10%、20%、30% 条件下进行钙钛矿的退火过程, 制备出不同湿度条件下的薄膜。结果表明, 在 20% 湿度条件下退火有助于延缓钙钛矿结晶过程, 提高结晶度, 其缺陷密度明显减小, 制备的器件短路电流密度、开路电压以及填充因子等性能参数得到了明显提升, 光电转换效率 (PCE) 达到了 12.25%。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 薄膜制备; 延缓结晶; 空气退火

中图分类号: TM914

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2025) 06-0077-05

钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 由于具备生产成本低、制造简单等特点和出色的光电特性^[1-3], 被认为是下一代光伏技术, 目前其光电转换效率 (PCE) 已经达到了 27% 的认证记录值^[4]。大多数基于有机无机杂化钙钛矿的 PSCs 因有机成分对环境敏感而稳定性差^[5-7], 全无机钙钛矿因其令人深刻的稳定性得到了广泛关注^[8-9]。

水分被认为是影响 PSCs 稳定性的主要因素之一^[10-11]。但出乎意料的是, 在有机无机杂化钙钛矿领域已经证实少量水分有助于钙钛矿在退火过程中获得更高结晶度的薄膜^[12-13]。同样, 在全无机钙钛矿领域中往前驱体溶液中添加水分也成了重要的研究方向^[14]。目前, 对于基于全无机体系的高效率 PSCs 器件, 通常采用湿度退火方法^[15-16]。然而, 湿度如何带来有利影响的潜在机制尚未被阐明。

本文系统地研究了湿度条件对钙钛矿薄膜结晶的影响, 并试图通过一组原位和非原位分析来阐明其潜在机制。薄膜退火过程中应用了三种大气条件, 即低湿度 (RH≈10%)、中湿度 (RH≈20%)

和高湿度 (RH≈30%)。通过原位吸收测试, 阐明了适量湿度可以延缓钙钛矿结晶生长的影响机制, 同时获得了最高 12.25% 的 PCE。期望这一发现可以帮助指导钙钛矿的空气退火工艺, 从而实现钙钛矿的工业化生产。

1 实验

1.1 主要实验试剂

PbBr_2 (99.9%)、 CsI (99.9%) 来自辽宁优选新能源科技有限公司, HPbI_3 (99.9%)、PCBM (99%)、BCP (99%)、氧化镍水溶液 (2.5%) 来自西安浴日光能科技有限公司, FTO 导电玻璃 ($30\ \Omega^{-1}$) 来自深圳市华绎电子有限公司, DMF (99.9%)、DMSO (99.9%)、CB (99.9%) 来自上海百灵威化学技术有限公司, 异丙醇 (99.9%)、乙醇 (99.9%)、丙酮 (99.9%) 均来自上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 器件制备

FTO 玻璃基底按顺序在超声波浴中用异丙醇、丙酮和乙醇清洗 15 min。在使用之前, FTO 玻璃须

收稿日期: 2025-02-27

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB3602902); 国家自然科学基金 (62234004); 中国科学院博士后流动站项目 (GZB20240778)

第一作者: 李鑫建, 硕士研究生, 主要研究方向为钙钛矿太阳能电池。E-mail: lixinjian@nimte.ac.cn

*通信作者: 向超宇, 博士/研究员, 主要研究方向为纳米光电。E-mail: xiangchaoyu@nimte.ac.cn

经 UVO 处理 15 min。氧化镍水溶液 (2.5%) 在 4 000 r/min 的条件下旋涂在 FTO 玻璃上, 旋涂时间为 30 s, 随后在 150 °C 下在空气中热处理 20 min 后, 立即转移到装有氮气的手套箱中。0.6 mol/L 的钙钛矿前体溶液通过将 CsI、HPbI₃、PbBr₂ 按照 3.0:2.8:0.9 的物质的量比在 DMSO 和 DMF (体积比 1:4) 的混合溶剂中溶解而成。在使用之前, UVO 处理已制备好的氧化镍基底 15 min。钙钛矿薄膜在基底上旋涂, 然后在 210 °C 下热处理 5 min。50 μ L 的 PCBM (20 g/L, 溶于 CB 中, 60 °C 搅拌 2 h) 以 2 000 r/min 的条件旋涂在钙钛矿薄膜上, 旋涂时间为 45 s。然后, 将 50 μ L 质量浓度为 0.5 g/L 的 BCP 异丙醇溶液旋涂在 PCBM 层上, 4 000 r/min, 旋涂时间为 30 s。最后, 通过热蒸发在 BCP 层顶部沉积一层 80 nm 厚的银金属接触层, 以完成器件的制作。单载流子器件制备: 100 μ L PTAA (5 g/L, 溶于 CB 中) 溶液以 3 000 r/min 的速度旋涂在已处理的 FTO 表面上, 钙钛矿制备与上述方法相同, 随后再以相同工艺旋涂一层 PTAA, 最后通过热蒸发在 PTAA 顶层沉积一层 120 nm 厚的 Au 金属层完成器件制作。

1.3 表征和测试方法

采用光纤光谱仪测试吸收来表征钙钛矿结晶过程; 使用 Dimension ICON 原子力扫描探针显微镜表征薄膜形貌; 使用 Bruker ADVANCE D8 衍射仪表征薄膜结晶度; 采用太阳能模拟器和数字源表测试太阳能电池的电流—电压曲线, 测试中所用光辐照度为 AM1.5G (0.1 W/cm²), 测试前用标准硅电池标定。

2 结果与讨论

钙钛矿退火时影响钙钛矿质量的因素主要集中于成核过程以及生长过程两个方面。根据以往研究经验, 水分对于钙钛矿的分解作用明显存在, 然而实验最后却表现出相反的结果, 因此, 探究水分在钙钛矿结晶的过程中充当了什么角色就显得尤为重要。猜想水分可能在钙钛矿晶体生长过程中起到了至关重要的积极作用, 影响如图 1 所示。为了证实猜想, 对不同湿度下退火的钙钛矿进行了原位吸收图谱测试来检查薄膜的结晶过程, 结果如图 2 所示。

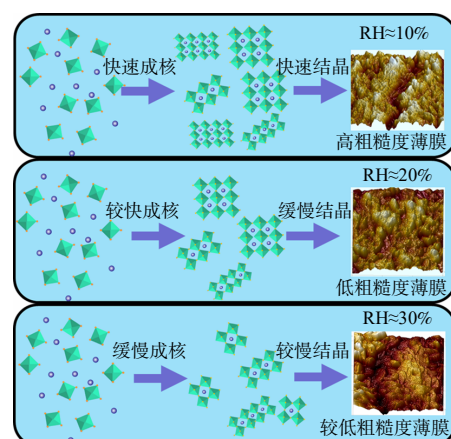


图 1 湿度对钙钛矿结晶过程影响的示意图

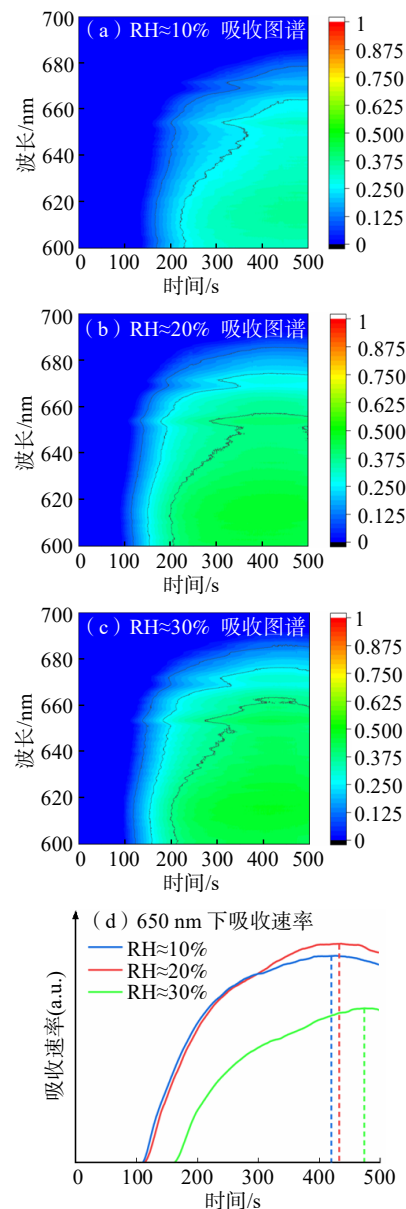


图 2 钙钛矿吸收图谱与吸收速率谱

从吸收谱图中发现钙钛矿在湿度 10% 和 20% 下退火的吸收强度分别从 110 和 115 s 开始增长,而在 30% 湿度下退火的吸收强度从 161 s 开始增长。这一阶段对应了钙钛矿的快速成核阶段,湿度增大可能抑制了钙钛矿的快速成核过程;而吸收强度增长一直到达最高点这一过程是钙钛矿结晶的过程,三种湿度条件下所用的时间分别为 310、318 和 313 s。20% 湿度下退火的钙钛矿结晶过程变得更加缓慢,对应的钙钛矿结晶质量可能更好。而随着湿度的增加,30% 湿度下结晶时间不增反减,这可能是钙钛矿被水分浸蚀导致的。

对不同湿度条件下退火得到的钙钛矿薄膜进行 X 射线衍射 (XRD) 分析测试来验证猜想,如图 3 所示。随着湿度增大,在图谱中(110)处的衍射峰得到增强,对应钙钛矿结晶质量变好^[17],然而随着湿度进一步增大,衍射峰反而降低,体现出过量水分对钙钛矿晶粒的破坏作用,这也进一步证明了只有适量水分的存在才能对钙钛矿结晶起到有利作用。

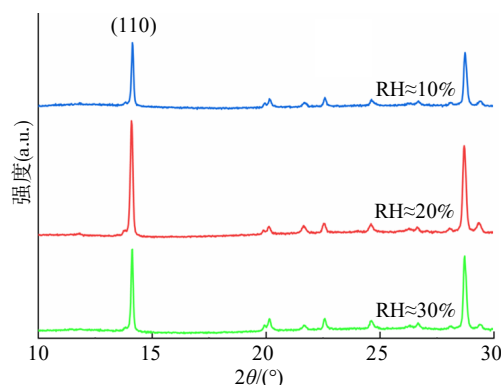


图3 钙钛矿表面 XRD 图谱

同时还对不同湿度条件下制备的钙钛矿薄膜做了原子力显微镜 (AFM) 测试来分析其表面形貌,如图 4 所示。

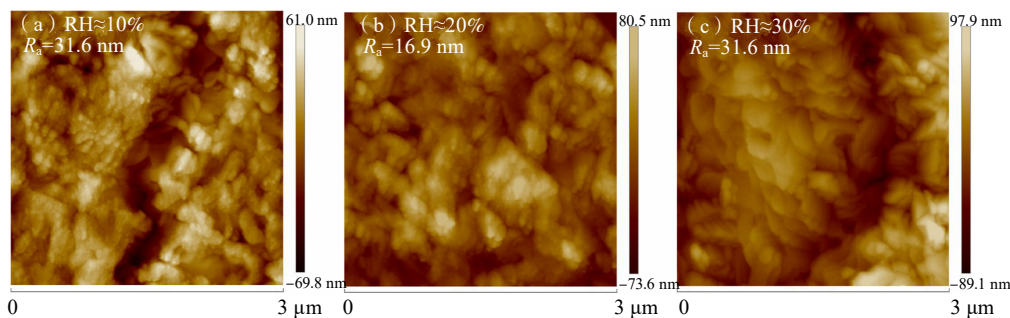


图4 不同湿度条件下退火的钙钛矿表面 AFM 形貌图

在低湿度条件下的钙钛矿薄膜的粗糙度测得为 31.6 nm; 中等湿度条件下钙钛矿薄膜的粗糙度较低,为 16.9 nm; 而高湿度条件下钙钛矿薄膜的粗糙度为 20.5 nm。结合 XRD 测试结果,认为湿度增加会提高钙钛矿晶体的结晶质量,从而降低薄膜的粗糙度,但过量水分会导致表面钙钛矿分解从而提高粗糙度。

同时,还采用空间限制电荷技术,使用结构为 FTO/PTAA/钙钛矿/PTAA/Au 的器件测试了不同退火环境下钙钛矿薄膜的缺陷态密度,如图 5 所示。

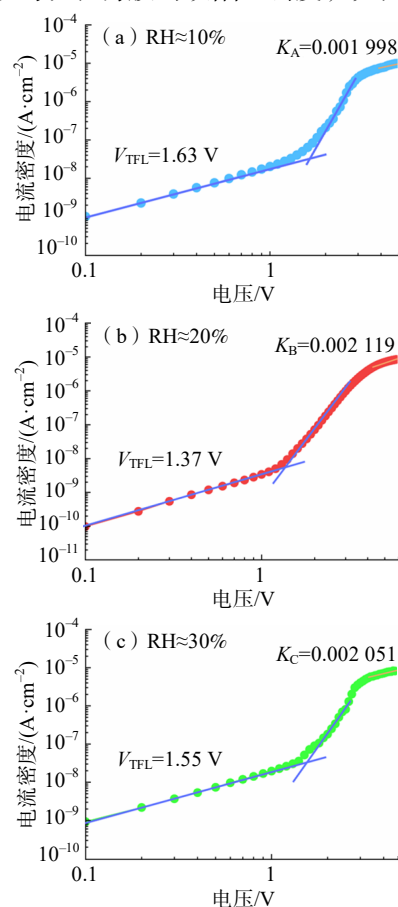


图5 单载流子器件结构的暗电流—电压曲线

在中等湿度下制备出的钙钛矿薄膜表现出了最小的缺陷陷阱填充电压 (V_{TFL}), 这表明薄膜内部缺陷密度最小, 进一步证实了在适当湿度下制备钙钛矿这一工艺的优越性, 同时在 SCLC 测试中, 曲线第三段斜率反映了载流子迁移率, 通过对斜率的比较也证实了载流子迁移率的提升。

采用太阳光模拟系统测试不同条件下制备的器件效率, 器件结构为 FTO/ NiO_x /钙钛矿/PCBM/BCP/Ag。由图 6 和表 1 可以看出, 当湿度提升时, 电池开路电压 (V_{oc})、短路电流密度 (J_{sc})、填充因子 (FF) 和 PCE 都得到明显提升, 这归因于钙钛矿更高的结晶度和更低的缺陷密度。但当湿度过高时, 效率反而下降, 这是钙钛矿降解而薄膜质量变差导致的。因此认为在适当湿度条件下进行退火有助于提高钙钛矿结晶质量, 从而改善电池的光电性能。

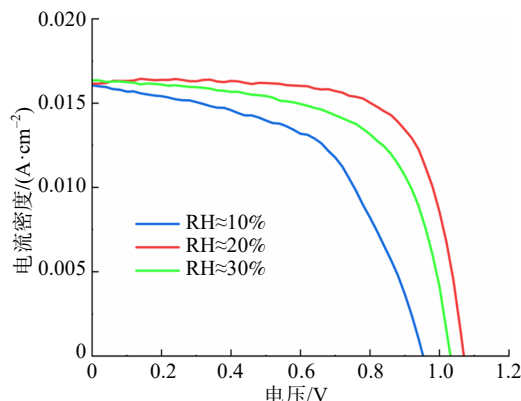


图 6 钙钛矿太阳能电池 J - V 曲线

表 1 钙钛矿太阳能电池的性能参数

RH/%	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
10	0.952	0.016 03	54.30	8.29
20	1.069	0.016 14	70.95	12.25
30	1.030	0.016 36	62.30	10.50

同时还对不同条件处理的器件放置稳定性进行了测试, 封装器件在 25°C 、 $\text{RH} \approx 50\%$ 的条件下储存, 结果如图 7 所示。

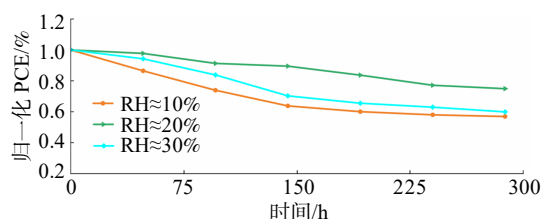


图 7 钙钛矿太阳能电池放置稳定性

在 20% 湿度下退火的器件获得了最佳放置稳定性, 150 h 后维持了 90% 的初始 PCE, 而基于 10% 和 30% 湿度退火的器件在 150 h 后分别下降至 60% 和 70%。

3 结论

本文在不同湿度条件下制备 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 薄膜, 研究了湿度退火对钙钛矿薄膜质量的影响并解释了其内在机制: 水分虽然会抑制钙钛矿的成核过程, 但是会使得结晶过程更加缓慢, 有益于获得更高质量的钙钛矿薄膜。结果表明: 在 $\text{RH} \approx 20\%$ 条件下退火可促进 $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ 晶粒生长, 获得的钙钛矿薄膜结晶质量更高, 薄膜缺陷更少, 同时相应的太阳能电池各性能参数均有所提升, 尤其是光电转换效率从 8.29% 提高到 12.25%。

参考文献:

- [1] LEIJTENS T, BUSH K, CHEACHAROEN R, et al. Towards enabling stable lead halide perovskite solar cells; interplay between structural, environmental, and thermal stability[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(23): 11483-11500.
- [2] LI T T, PAN Y F, WANG Z, et al. Additive engineering for highly efficient organic-inorganic halide perovskite solar cells: recent advances and perspectives[J]. Journal of materials chemistry A, 2017, 5(25):12602-12652.
- [3] NIU G D, LI W Z, MENG F Q, et al. Study on the stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells[J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 2(3):705-710.
- [4] NREL. Best research-cell efficiency chart[Z/OL]. [2025-01-07]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [5] CHEN B, RUDD P N, YANG S, et al. Imperfections and their passivation in halide perovskite solar cells[J]. Chemical society reviews, 2019, 48(14):3842-3867.
- [6] GAO F, ZHAO Y, ZHANG X W, et al. Recent progresses on defect passivation toward efficient perovskite solar cells[J]. Advanced energy materials, 2020, 10(13): 1902650.
- [7] HE J J, LIU J X, HOU Y, et al. Surface chelation of cesium halide perovskite by dithiocarbamate for efficient and stable solar cells[J]. Nature communications, 2020, 11(1):4237.
- [8] SHAO W, CEN R H, SHENG J, et al. $28.35 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

- power output assisted concentrating printable CsPbBr_3 solar cell-thermoelectric module tandem device using two-pronged strategy[J]. *Device*, 2024, 2(5):100285.
- [9] WANG S Y, SHEN W J, CHU Y M, et al. Mesoporous-carbon-based fully-printable all-inorganic monoclinic CsPbBr_3 perovskite solar cells with ultrastability under high temperature and high humidity[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2020, 11(22):9689-9695.
- [10] GUO S S, LIU K K, RAO L, et al. Preparation of perovskite solar cells in the air: degradation mechanism and prospects on large-area fabrication[J]. *Chinese journal of chemistry*, 2023, 41(5):599-617.
- [11] WANG Q, CHEN B, LIU Y, et al. Scaling behavior of moisture-induced grain degradation in polycrystalline hybrid perovskite thin films[J]. *Energy & environmental science*, 2017, 10(2):516-522.
- [12] FAN W L, DENG D K, SHEN Y, et al. Moisture-accelerated precursor crystallisation in ambient air for high-performance perovskite solar cells toward mass production[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2022, 61(42):e202211259.
- [13] LIU D Y, TRAVERSE C J, CHEN P, et al. Aqueous-containing precursor solutions for efficient perovskite solar cells[J]. *Advanced science*, 2018, 5(1):1700484.
- [14] CEN R H, SHAO W, WU W J. Tri-step water-assisted strategy for suppressing Cs_4PbBr_6 phase in printable carbon-based CsPbBr_3 solar cells to achieve high stability[J]. *Small*, 2024, 20(45):2404044.
- [15] LI R, ZHANG S A, ZHANG H, et al. Customizing aniline-derived molecular structures to attain beyond 22% efficient inorganic perovskite solar cells[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2024, 63(42):e202410600.
- [16] WANG Z Z, XU T F, LI N, et al. Interfacial engineering with trivalent cations for efficient and stable inverted inorganic perovskite solar cells[J]. *Energy & environmental science*, 2024, 17(19):7271-7280.
- [17] LI M H, WANG S, MA X B, et al. Hydrogen-bonding-facilitated dimethylammonium extraction for stable and efficient CsPbI_3 solar cells with environmentally benign processing[J]. *Joule*, 2023, 7(11):2595-2608.

Study on the improvement of $\text{CsPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ solar cell performance by humidity-assisted annealing

LI Xinjian^{1,2}, DING Shuo², TANG Zhaobing², XIANG Chaoyu²

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Annealing in air has become a key process for producing high-quality all-inorganic perovskites. However, the specific role of moisture has not been fully elucidated. To investigate the effect of humidity during annealing on the formation of all-inorganic perovskites, this study prepared perovskite films with the annealing process under different humidity conditions (10%, 20%, and 30%). The results demonstrate that the annealing at 20% humidity significantly slows down the perovskite crystallization process, leading to improved crystallinity, a marked reduction in defect density, and a notable enhancement in device performance. The key parameters, including short-circuit current density, open-circuit voltage and fill factor, showed significant improvements, and the power conversion efficiency (PCE) reached 12.25%.

Keywords: perovskite solar cells; film fabrication; crystallization delay; air annealing

(责任编辑 韩 超)