



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119364983 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 24

(21) 申请号 202411315321.0

(22) 申请日 2024.09.20

(71) 申请人 苏州大学

地址 215222 江苏省苏州市吴江区久泳西路1号

(72) 发明人 李耀文 沈赟秀 李永航

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

专利代理师 孙周强

(51) Int. Cl.

H10K 30/50 (2023.01)

H10K 85/50 (2023.01)

H10K 71/12 (2023.01)

H10K 71/40 (2023.01)

G01R 31/378 (2019.01)

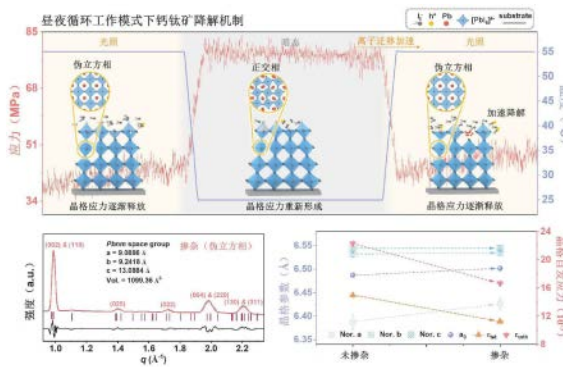
权利要求书2页 说明书14页 附图8页

(54) 发明名称

一种基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池及其制备方法

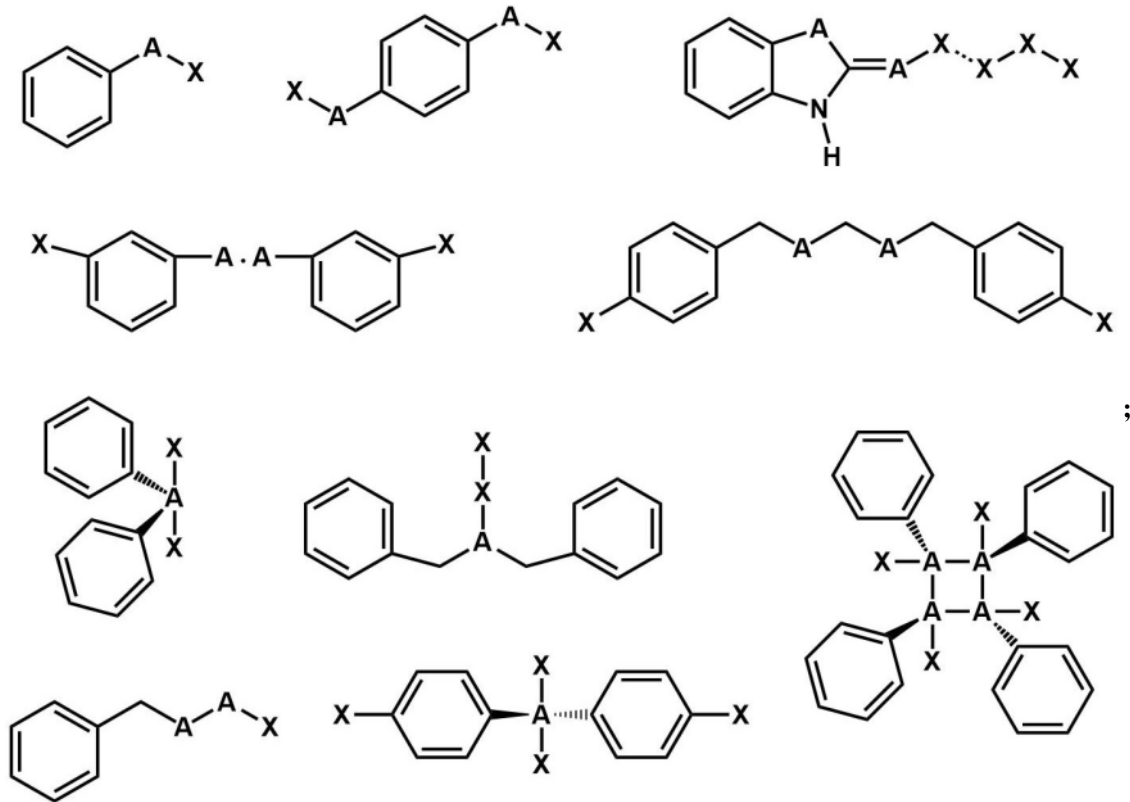
(57) 摘要

本发明公开了一种基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池及其制备方法,昼夜循环工作模式下周期性变化的晶格应力诱导钙钛矿深能级缺陷的产生并积累,加重了钙钛矿的离子迁移行为,从而加速了器件性能衰减。本发明开发了一系列硫族配体材料来消除晶格应力变化、稳定钙钛矿晶格。通过结晶优化和晶格锚定的双重策略,获得了对称性更高的室温稳定伪立方相FAPbI<sub>3</sub>,抑制了光、热诱导的晶格膨胀收缩,消除了晶格应力变化。基于该策略制备的钙钛矿太阳能电池具有优异的光电转化效率(PCE)和稳定性,在昼夜循环工作模式下T<sub>80</sub>寿命显著提高了10倍;同时,基于多种有机光伏稳定性国际峰会协议(ISOS)测试的器件稳定性均大幅提升。



1. 一种基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,包括掺杂了硫族配体材料的钙钛矿薄膜层。

2. 根据权利要求1所述基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池,其特征在于,所述硫族配体材料的化学结构式如下:



其中,A为硫族元素;X为卤素或伪卤素。

3. 根据权利要求1所述基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:在导电衬底上制备电子传输层;然后在电子传输层上旋涂掺杂了硫族配体材料的钙钛矿前驱体溶液,然后热处理,得到钙钛矿薄膜层;然后在钙钛矿薄膜上依次制备空穴传输层、阳极,得到基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池。

4. 一种基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜,其特征在于,所述硫族配体材料的化学结构式如权利要求2所示。

5. 根据权利要求4所述基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜的制备方法,包括以下步骤,将掺杂了硫族配体材料的钙钛矿前驱体溶液热处理成膜,得到基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜。

6. 根据权利要求3或者5所述的制备方法,其特征在于,热处理为140~160℃处理15~30分钟;掺杂了硫族配体材料的钙钛矿溶液中,掺杂浓度为0.2~2.0 mg mL<sup>-1</sup>。

7. 一种钙钛矿太阳能电池用昼夜循环稳定性测试方法,包括以下步骤,测试钙钛矿太阳能电池在太阳光照下的功率,然后避光;重复上述测试过程,完成钙钛矿太阳能电池昼夜循环稳定性测试。

8. 根据权利要求1所述基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池在制备太阳能器件中的应用。

9. 根据权利要求4所述基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜在制备钙钛矿太阳能电池中的应

用。

10. 权利要求2所述硫族配体材料在制备钙钛矿太阳能电池或者钙钛矿太阳能电池用钙钛矿薄膜中的应用。

## 一种基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于光伏材料领域,具体涉及多功能硫族配体材料在钙钛矿太阳能电池中的应用,可以获得高效、高稳定的钙钛矿太阳能电池。

### 背景技术

[0002] 在过去的十几年中,针对钙钛矿太阳能电池在特定环境中(如高湿度(55-85%环境湿度)、高温(65-85℃)、最大功率点追踪和连续光照下等)的稳定性研究从未停止。这些研究大多数是基于稳定性测试协议(如有机光伏稳定性国际峰会协议(ISOS))来评估钙钛矿太阳能电池的寿命,通常只涉及一个特定的环境变量。然而在实际应用中,钙钛矿太阳能电池以昼夜循环模式工作的,该过程往往涉及多种外界环境变化,例如周期性的光照、温度波动等,使钙钛矿的降解过程更加复杂。迄今为止,在昼夜循环模式下钙钛矿太阳能电池的稳定性问题仍很少被研究。

[0003] 目前,评估钙钛矿太阳能电池的寿命最常用的稳定性协议(ISOS)借鉴了硅太阳能电池的标准。然而,与单晶硅不同,多晶的钙钛矿薄膜具有离子缺陷,钙钛矿太阳能电池在昼夜循环模式下易表现出缺陷诱导的“疲劳”行为。具体表现为在光照下器件效率衰减,在黑暗环境下浅能级缺陷能够进行晶格“自修复”,恢复部分效率。这种“自修复”行为是硅太阳能电池所不具备的。因此,根据ISOS协议评估钙钛矿太阳能电池寿命的严谨性有待商榷。研究表明,在连续光照模式下,钙钛矿晶格膨胀,晶格应力逐渐释放;而在昼夜循环模式下,光照、温度的变化会诱导“软晶格”钙钛矿膨胀收缩,产生周期性晶格应力。以往关于钙钛矿太阳能电池昼夜循环稳定性的研究大多将温度稳定在室温,忽略了温度的影响。因此,深入研究昼夜循环模式下光、热叠加作用对器件寿命的影响至关重要。

[0004] 为了提升钙钛矿太阳能电池的使用寿命,研究者热衷于利用功能性分子配位剂来调控钙钛矿的晶体取向、相组成和热膨胀行为,以稳定钙钛矿晶格。例如,在钙钛矿太阳能电池制备过程中,通过在钙钛矿前驱体溶液中加入有机铵盐、功能性高分子聚合物、交联剂等制备钙钛矿薄膜,利用功能性材料的结晶调控机制或者晶格锚定作用来提升钙钛矿太阳能电池的稳定性。然而,这些策略大多针对于解决特定老化条件下钙钛矿太阳能电池的稳定性问题,针对提升昼夜循环工作模式下钙钛矿太阳能电池使用寿命的研究很少。

[0005] 因此,急需探索一种有效的晶格应力调控方法,在不影响钙钛矿组分的前提下,既能实现室温稳定FAPbI<sub>3</sub>的制备,又能有效抑制光、热诱导的晶格膨胀收缩,减轻钙钛矿晶格应变对于昼夜循环工作模式下器件稳定性的影响,进而制备具有高效率、优异稳定性的钙钛矿太阳能电池。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种钙钛矿太阳能电池及其制备方法,利用钙钛矿前驱体溶液掺杂硫族配体材料,在导电衬底上制备室温稳定的FAPbI<sub>3</sub>,抑制光、热诱导的晶格膨胀收缩,进而获得高效、稳定的钙钛矿太阳能电池。

[0007] 本发明所设计的硫族配体材料除了具有溶解性较高的芳香族基团(如苯环)外,还具有氧、硫、硒、碲等硫族元素以及卤素/伪卤素等功能基团。其中硫族元素与碘化铅存在配位键作用,能够和碘化铅反应生成铅酸盐并锚定在钙钛矿晶界处,稳定钙钛矿晶格;卤素/伪卤素等功能基团易挥发,能够有效调控钙钛矿薄膜在热退火过程中的生长动力学,制备室温稳定的FAPbI<sub>3</sub>。由于硫族元素与功能基团的协同作用,对钙钛矿具有调节结晶、释放晶格应力、促进传输等作用。

[0008] 本发明公开了一种基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池,包括掺杂了硫族配体材料的钙钛矿薄膜层。作为常识,该太阳能电池还包括常规的导电衬底、电子传输层、空穴传输层、阳极。

[0009] 本发明公开了上述基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:在导电衬底上制备电子传输层;然后在电子传输层上旋涂掺杂了硫族配体材料的钙钛矿前驱体溶液,然后热处理,得到钙钛矿薄膜层;然后在钙钛矿薄膜上依次制备空穴传输层、阳极,得到基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池,具有室温稳定、低晶格应力。

[0010] 本发明还公开了一种钙钛矿太阳能电池用昼夜循环稳定性测试方法,包括以下步骤,测试钙钛矿太阳能电池在太阳光照下的功率,然后避光;重复上述测试过程,完成钙钛矿太阳能电池昼夜循环稳定性测试。具体的,将钙钛矿太阳能电池置于1个太阳光下,光照12 h(在最大功率点连续跟踪测试)后在黑暗环境中恢复12 h(无偏压);由于光致辐射加热,器件温度从~55°C(光照模式)到室温(暗态模式)波动。

[0011] 本发明公开了一种基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜。

[0012] 本发明公开了上述基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜的制备方法,包括以下步骤,将掺杂了硫族配体材料的钙钛矿前驱体溶液热处理成膜,得到基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜。

[0013] 本发明公开了上述基于硫族配体材料的钙钛矿薄膜在制备钙钛矿太阳能电池中的应用。

[0014] 本发明公开了硫族配体材料在制备钙钛矿太阳能电池或者钙钛矿太阳能电池用钙钛矿薄膜中的应用。

[0015] 本发明中,热处理为140~160°C处理15~30分钟;掺杂了硫族配体材料的钙钛矿溶液中,掺杂浓度为0.2~2.0 mg mL<sup>-1</sup>,优选0.5~1.0 mg mL<sup>-1</sup>。

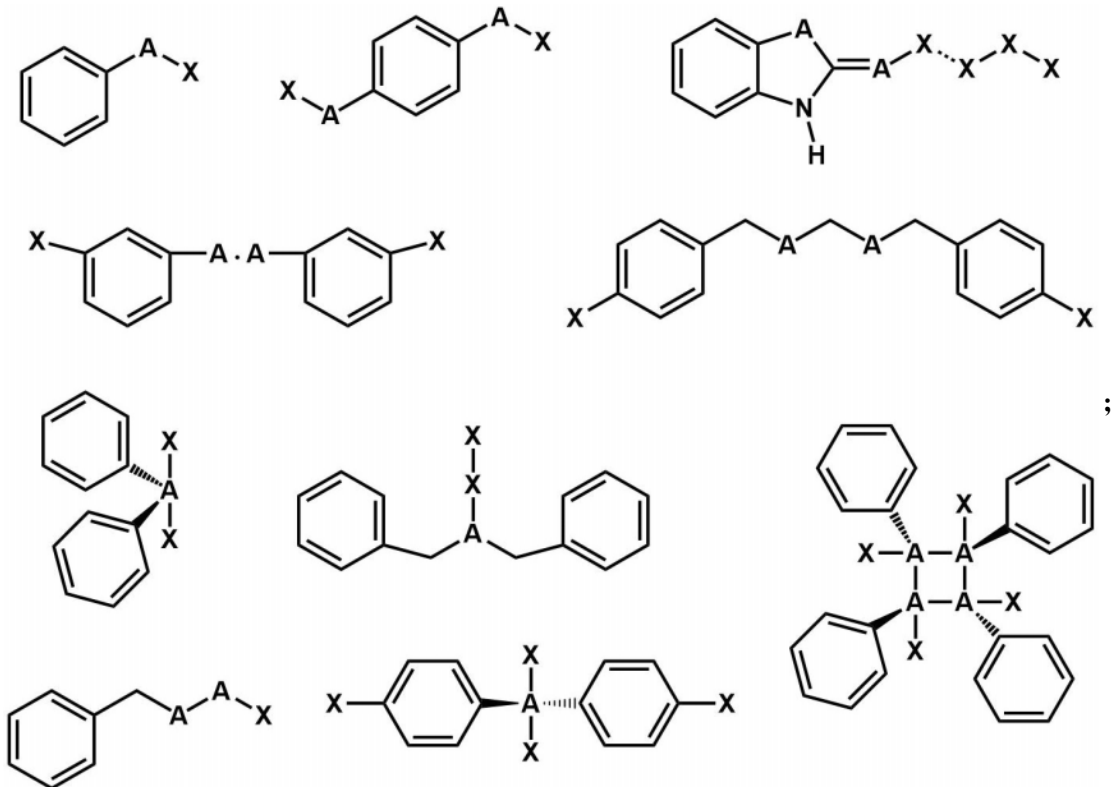
[0016] 本发明中,钙钛矿前驱体溶液为一种包含所有钙钛矿前驱体的溶液,或者为一种包含部分钙钛矿前驱体的溶液与另一种包含剩余部分钙钛矿前驱体的溶液;前者采用一步旋涂法制膜优选一步旋涂反溶剂法,后者采用两步旋涂法制膜。此为常规钙钛矿薄膜的制备方法,本发明的创造性在于掺杂硫族配体材料,没有改变钙钛矿本身原料及其制膜方法。

[0017] 作为示例,钙钛矿前驱体溶液为一种包含部分钙钛矿前驱体(比如PbI<sub>2</sub>)的溶液与另一种包含剩余部分钙钛矿前驱体(比如碘甲脒FAI)的溶液时,在电子传输层上旋涂掺杂了硫族配体材料的PbI<sub>2</sub>溶液,退火后再旋涂FAI溶液,然后热处理,得到钙钛矿薄膜层;或者在电子传输层上旋涂PbI<sub>2</sub>溶液,退火后再旋涂掺杂了硫族配体材料的FAI溶液,然后热处理,得到钙钛矿薄膜层。PbI<sub>2</sub>的浓度为600~750 mg/mL;掺杂了硫族配体材料的FAI溶液中,溶剂为异丙醇,FAI溶液浓度为90~110 mg/mL。配体材料掺杂浓度为0.2~2.0 mg mL<sup>-1</sup>,优选0.5~1.0 mg mL<sup>-1</sup>。

[0018] 本发明中,热处理过程中,配体材料和前驱体材料反应,生成易挥发物质(盐酸等)和铅酸盐,有效优化钙钛矿的结晶过程,所制备的室温稳定的伪立方 $\text{FAPbI}_3$ 避免了其在昼夜循环过程中的相变;与此同时,锚定在晶界的铅酸盐进一步抑制了光照、温度诱导的晶格膨胀收缩,从而消除了钙钛矿在昼夜循环过程中的晶格应力变化,抑制了钙钛矿的降解。本发明在导电衬底上制备电子传输层,以及后续在钙钛矿层上制备空穴传输层、在空穴传输层上制备阳极都为现有技术,得到高效且稳定的钙钛矿太阳能电池。

[0019] 本发明公开钙钛矿层的制备方法消除了昼夜循环工作模式下钙钛矿晶格的周期性应力变化,增强了钙钛矿太阳能电池的实际工作寿命。因此,在昼夜循环模式下,基于硫族配体材料制备的钙钛矿太阳能电池的 $T_{80}$ 寿命显著提高了10倍;同时,基于其他ISOS协议测试的器件稳定性也都大幅提升。

[0020] 本发明中,硫族配体材料的化学结构式如下:



其中,A为硫族元素,优选为含孤对电子的硫族元素,如氧、硫、硒、碲;X为易挥发的卤素或伪卤素,如碘、溴、氨基等;结构式中,虚线表示弱配位,点表示自由基,为本领域常规表示方法,不影响本领域技术人员的理解。

[0021] 本发明首次揭示了在昼夜循环模式下钙钛矿太阳能电池独特的降解机制,并强调了稳定晶格、消除晶格应变以增强钙钛矿太阳能电池实际工作寿命的必要性。尤其是,开发了一系列硫族配体材料来消除晶格应力变化、稳定钙钛矿晶格。配体材料在热退火过程中和FAI反应形成易挥发物质,优化了钙钛矿的晶体生长动力学,获得了对称性更高的室温稳定伪立方相 $\text{FAPbI}_3$ ;此外,配体材料和 $\text{PbI}_2$ 反应生成铅酸盐并锚定在晶界处,进一步抑制了光、热诱导的晶格膨胀收缩,消除了晶格应力变化,因此获得了高效、稳定的钙钛矿太阳能电池。

[0022] 本发明的有益效果:

1. 本发明通过在钙钛矿前驱体溶液中掺杂硫族配体材料,在导电衬底上生长了高对称性、低应变的钙钛矿晶格,基于此制备了高效且稳定的钙钛矿太阳能电池。

[0023] 2. 本发明通过巧妙设计配体材料的硫族元素和挥发性功能基团,两者调控了钙钛矿结晶和薄膜形貌,极大改善了钙钛矿薄膜在导电衬底上的晶格畸变,从而导电衬底上获得了稳定的钙钛矿薄膜。

[0024] 3. 本发明公开了一种昼夜循环稳定性测试方法,在该昼夜循环模式下,基于硫族配体材料制备的钙钛矿太阳能电池的使用寿命显著提高;同时,基于其他ISOS协议测试的器件稳定性也都大幅提升。

[0025] 4. 本发明的制备方法简单,没有引入额外的界面层或者后处理工艺,并且产品性能优异,适合工业化生产。

[0026] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明。本发明的具体实施方式由以下实施例及其附图详细给出。

## 附图说明

[0027] 图1为苯基氯化硒(Ph-Se-Cl)的核磁谱图。

[0028] 图2为连续光照和昼夜循环工作模式下通过曲率测量计算的钙钛矿薄膜应力变化图。

[0029] 图3为基于不同硫族配体材料掺杂量的钙钛矿湿膜(退火前)的XRD谱图以及对应峰强度比例分析。

[0030] 图4为基于掺杂硫族配体材料的钙钛矿薄膜的HR-TEM图像。

[0031] 图5为配体材料和 $\text{PbI}_2$ 反应的铅酸盐粉末以及对应的XRD图。

[0032] 图6为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿薄膜温度依赖的XRD图。

[0033] 图7为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿薄膜原位GIWAXS数据以及原位GIWAXS测量过程中钙钛矿晶格的单位晶胞体积和半峰宽参数的变化。

[0034] 图8为钙钛矿在昼夜循环工作模式下的降解机理以及掺杂硫族配体材料前后室温下钙钛矿薄膜的晶格参数以及自发晶格应力。

[0035] 图9为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿太阳能电池在连续光照和昼夜循环工作模式下老化前后的截面SEM图。

[0036] 图10为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿太阳能电池在连续光照和昼夜循环模式下老化前后的离子迁移活化能测试。

[0037] 图11为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿太阳能电池在连续光照和昼夜循环模式下(RT~55°C)的稳定性测试。

[0038] 图12为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿太阳能电池在昼夜循环模式下(RT~85°C)的稳定性测试。

[0039] 图13为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿太阳能电池的85°C热稳定性测试。

[0040] 图14为掺杂硫族配体材料前后钙钛矿太阳能电池根据ISOS-T-1协议的热循环稳定性(RT~85°C)测试。

[0041] 图15为掺杂硫族配体材料后,基于不同钙钛矿组分的钙钛矿太阳能电池在连续光

照和昼夜循环模式下 (RT~55℃) 的稳定性对比统计图 (测试108小时或者9个昼夜循环)。

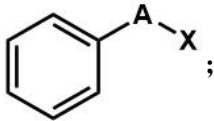
[0042] 图16为基于硫族配体材料制备的钙钛矿太阳能电池的电流-电压曲线图 (有效面积0.062 cm<sup>2</sup>)。

### 具体实施方式

[0043] 本发明首次公开了钙钛矿太阳能电池在昼夜循环工作模式下的衰减机制,通过对钙钛矿的原位晶体分析和载流子动力学研究,发现在昼夜循环工作模式下,周期性的光照、温度波动使得钙钛矿太阳能电池在运行过程中同步经历了晶格的膨胀收缩,诱导了晶格应力的循环变化,这些周期性变化的晶格应力诱导钙钛矿深能级缺陷的产生并积累,加重了钙钛矿的离子迁移行为,与连续光照相比,加速了器件性能衰减。本发明开发了一系列硫族配体材料来消除晶格应力变化、稳定钙钛矿晶格。通过结晶优化和晶格锚定的双重策略,获得了对称性更高的室温稳定伪立方相FAPbI<sub>3</sub>,抑制了光、热诱导的晶格膨胀收缩,消除了晶格应力变化。基于该策略制备的钙钛矿太阳能电池具有优异的光电转化效率 (PCE) 和稳定性,在昼夜循环工作模式下T<sub>80</sub>寿命显著提高了10倍;同时,基于多种有机光伏稳定性国际峰会协议 (ISOS) 测试的器件稳定性均大幅提升。

[0044] 本发明公开的一种基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池包括钙钛矿层,所述钙钛矿层的制备原料包括硫族配体材料,优选的,所述钙钛矿层的制备原料包括掺杂硫族配体材料的钙钛矿前驱体溶液。

[0045] 优选的,所述硫族配体材料的化学结构式如下:



其中,X为卤素或伪卤素取代基;A为含孤对电子的硫族元素。

[0046] 本发明在导电衬底上制备电子传输层;然后在电子传输层上旋涂掺杂了硫族配体材料的钙钛矿前驱体溶液,然后热处理,得到钙钛矿薄膜层;然后在钙钛矿薄膜上依次制备空穴传输层、阳极,得到基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池,具有室温稳定、低晶格应力。优选的,热处理为140~160℃处理10~20分钟。

[0047] 本发明中,钙钛矿前驱体溶液为一种包含所有钙钛矿前驱体的溶液,或者为一种包含部分钙钛矿前驱体的溶液与另一种包含剩余部分钙钛矿前驱体的溶液;前者采用一步旋涂法制膜优选一步旋涂反溶剂法,后者采用两步旋涂法制膜。此为常规钙钛矿薄膜的制备方法,本发明的创造性在于掺杂硫族配体材料,没有改变钙钛矿本身原料及其制膜方法。

[0048] 以钙钛矿前驱体溶液为两组为例,本发明高效且稳定的基于硫族配体材料的钙钛矿太阳能电池的制备方法中,各步骤详细信息如下:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料的PbI<sub>2</sub> DMF溶液和FAI异丙醇溶液;或者配制PbI<sub>2</sub> DMF溶液和掺杂了硫族配体材料的FAI异丙醇溶液;

(2) 在清洁的FTO上旋涂一层SnO<sub>2</sub>,厚度为10~20 nm;

(3) 将配制好的PbI<sub>2</sub>溶液旋涂在SnO<sub>2</sub>上,退火得到碘化铅薄膜,再旋涂FAI溶液,退火得到钙钛矿薄膜,厚度为600~700 nm;或者在SnO<sub>2</sub>层上旋涂PbI<sub>2</sub>溶液,退火后再旋涂掺杂了硫族配体材料的FAI溶液,然后热处理,得到钙钛矿薄膜层;

(4) 旋涂Spiro-OMeTAD作为空穴传输层,厚度为80~100 nm;

(5) 所述电极为金电极,采用真空蒸镀机蒸镀,厚度为100 nm。

[0049] 本发明实施例公开了三种化学结构的硫族配体材料,作为示例,本发明公开了代表性硫族配体材料的制备方法。

[0050] 硫族配体材料苯基氯化硒(Ph-Se-Cl)的制备方法,包括以下步骤,惰性气体中,将磺酰氯滴加入二苯基二硒醚溶液中,随后在室温下搅拌反应,最后将得到的混合物在减压下浓缩,得到橙色固体,无需进一步纯化即可使用。

[0051] 硫族配体材料苯基氯化硫(Ph-S-Cl)的制备方法,包括以下步骤,惰性气体中,将磺酰氯加入二苯基二硫醚溶液中,随后在室温下反应,最后将得到的混合物在减压下浓缩,得到深红色的油,该产物无需进一步纯化即可使用。

[0052] 硫族配体材料苯基氯化碲(Ph-Te-Cl)的制备方法,包括以下步骤,惰性气体中,将磺酰氯加入二苯基二碲醚溶液中,随后在室温下反应,最后将得到的混合物在减压下浓缩,得到黑色固体,该产物无需进一步纯化即可使用。

[0053] 下面将结合实施例,详细说明本发明。涉及原料都为现有产品,具体制备方法以及性能测试操作为常规技术;FTO使用前常规清洁,作为导电衬底。

[0054] 器件光电性能通过在Newport氙灯的AM 1.5G模拟1太阳照度( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ )下,使用源表(Keithley 2400)测量器件获得,采用KG-5滤光片的标准硅电池进行光强校准。通过测量恒定偏置电压( $V_{\text{max}}$ 点)下稳定的光电流密度来计算稳态功率转换效率,其中器件的有效面积用面积精准的通光孔进行校正( $0.062$ 和 $1.004 \text{ cm}^2$ )。

#### 实施例一

[0055] 一种硫族配体材料苯基氯化硒(Ph-Se-Cl)的制备方法,具体包括以下步骤:将二苯基二硒醚(1.56 mL, 5 mmol)的无水二氯甲烷(20 mL)溶液在 $0^\circ\text{C}$ 下滴入50 mL圆底烧瓶中,烧瓶充满氩气,搅拌后滴加磺酰氯(0.67 mL, 5 mmol);随后在室温下进一步搅拌1 h;最后,将得到的混合物在减压下浓缩,得到橙色固体,无需进一步纯化即可使用。

[0056] 参照上述方法可以制备得到其他硫族配体材料,比如苯基氯化硫(Ph-S-Cl)、苯基氯化碲(Ph-Te-Cl)。

[0057] 图1为苯基氯化硒(Ph-Se-Cl)的 $^1\text{H}$ NMR图和 $^{13}\text{C}$  NMR图。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.82-7.79$  (m, 2H),  $7.43-7.41$  (m, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 134.4$ ,  $131.7$ ,  $130.6$ ,  $129.6$ 。

[0058] 如无特殊说明,以下实验采用苯基氯化硒(Ph-Se-Cl)作为硫族配体材料。

#### 实施例二

[0059] 一种钙钛矿薄膜的制备方法及其薄膜应力测试,包括以下步骤:

(1) 在清洁的FTO上旋涂一层 $\text{SnO}_2$ ,采用二氧化锡分散液(7.5%水胶体),旋涂的转速为3000 rpm, $150^\circ\text{C}$ 退火30 min,厚度为15 nm;

(2) 将配制好的 $\text{PbI}_2$ 溶液( $\text{PbI}_2$ 的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ )旋涂在 $\text{SnO}_2$ 上,退火得到掺杂碘化铅薄膜,转速为1500 rpm, $70^\circ\text{C}$ 退火1 min;接着在干燥的 $\text{PbI}_2$ 薄膜上面旋涂FAI异丙醇溶液(FAI的浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ ),然后在 $150^\circ\text{C}$ 温度下退火15 min得到未掺杂钙钛矿薄膜,厚度为650 nm。

[0060] (3) 将钙钛矿薄膜置于连续光照或者昼夜循环模式下进行应力演变追踪测试。在

连续光照模式条件下,器件置于1个太阳光下并将控温台设定在25℃;在昼夜循环模式条件下,器件置于1个太阳光下,光照30分钟后在黑暗环境中恢复约20分钟(无偏压),由于光致辐射加热,器件温度从~55℃(光照)到室温(暗态)波动。

[0061] 将制得的薄膜用于应力测试,如图2所示,通过Linkam加热台测量钙钛矿薄膜和基底的曲率并根据曲率变化计算了钙钛矿薄膜在连续光照和昼夜循环模式下的应力变化。应力测量表明,在连续光照模式下,随着光照时间的增加、温度固定在室温,钙钛矿薄膜应力在4小时内从~84 MPa释放到~68 MPa;在昼夜循环模式下,钙钛矿薄膜应力随着光照、温度的变化同步循环变化(变化值~40 MPa),表明在昼夜循环模式下,钙钛矿薄膜应力的周期性变化加速了钙钛矿太阳能电池性能的衰减。

#### 实施例三

[0062] 一种掺杂硫族配体材料的钙钛矿薄膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制 $\text{PbI}_2$  DMF溶液( $\text{PbI}_2$ 的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ )和掺杂了不同含量硫族配体材料( $0\sim 2 \text{ mg mL}^{-1}$ )的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 采用两步法制备钙钛矿层,将配制好的 $\text{PbI}_2$ 溶液旋涂在清洁的FTO衬底上,退火得到 $\text{PbI}_2$ 薄膜,转速为1500 rpm,70℃退火1 min;接着在干燥的 $\text{PbI}_2$ 薄膜上面旋涂FAI异丙醇溶液,制成的钙钛矿薄膜不进行热退火处理;

将制得的未退火的钙钛矿薄膜进行XRD测试,如图3所示,随着Ph-Se-Cl掺杂浓度的增加, $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>/ $\text{PbI}_2$ 和中间相/ $\text{PbI}_2$ 的峰强度比值增加,表明Ph-Se-Cl促进了 $\text{PbI}_2$ 向钙钛矿 $\alpha$ 相的相转化,优化了钙钛矿的结晶取向,有助于提升钙钛矿薄膜的质量。

#### 实施例四

[0063] 一种掺杂硫族配体材料的钙钛矿薄膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制 $\text{PbI}_2$  DMF溶液( $\text{PbI}_2$ 的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ )和掺杂了硫族配体材料( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ )的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 采用两步法制备钙钛矿层,将配制好的 $\text{PbI}_2$ 溶液旋涂在清洁的FTO衬底上,退火得到 $\text{PbI}_2$ 薄膜,转速为1500 rpm,70℃退火1 min;接着在干燥的 $\text{PbI}_2$ 薄膜上面旋涂FAI异丙醇溶液;

(3) 然后在150℃温度下退火15 min得到掺杂的钙钛矿薄膜。

[0064] 将制得的薄膜用于HR-TEM测试,如图4所示,根据掺杂Ph-Se-Cl的钙钛矿薄膜HR-TEM图的FFT分析,可以得到区域1和区域2的晶格间距分别为3.2和7.4 Å,分别归属于 $\alpha$ -FAPbI<sub>3</sub>的(002)晶面和新物质,表明Ph-Se-Cl能和 $\text{PbI}_2$ 反应生成铅酸盐。

[0065] 一种Ph-Se-Cl能和 $\text{PbI}_2$ 反应生成新物质的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先将1.5 M  $\text{PbI}_2$ 和1.5 M Ph-Se-Cl粉末溶于1 mL DMF中,在50℃下过夜搅拌;

(2) 随后将溶液过滤并转移到一个4 mL的棕色瓶中,棕色瓶装有2 mL的四氢呋喃溶液并密封;

(3) 黄色粉末随着四氢呋喃蒸汽的缓慢扩散而析出。

[0066] 为了进一步探究该淡黄色粉末的组成,对粉末进行XRD测试,如图5所示,粉末在7.03°附近出现了衍射峰,表明铅酸盐的生成。该峰也与HR-TEM测试的晶格间距符合。结合实施例三,Ph-Se-Cl在钙钛矿薄膜中具有两个作用:首先,Ph-Se-Cl在热退火过程中和FAI

反应形成易挥发物质,优化钙钛矿的晶体生长动力学;其次,Ph-Se-Cl和 $\text{PbI}_2$ 反应生成铅酸盐并锚定在晶界处,提升钙钛矿的晶格稳定性。

#### 实施例五

[0067] 一种掺杂硫族配体材料的钙钛矿薄膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ )的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )、未掺杂的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )和 $\text{PbI}_2$  DMF溶液( $\text{PbI}_2$ 的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 采用两步法制备钙钛矿层,将配制好的 $\text{PbI}_2$ 溶液旋涂在清洁的FTO衬底上,退火得到 $\text{PbI}_2$ 薄膜,转速为 $1500 \text{ rpm}$ , $70^\circ\text{C}$ 退火 $1 \text{ min}$ ;接着在干燥的 $\text{PbI}_2$ 薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的FAI异丙醇溶液,然后在 $150^\circ\text{C}$ 温度下退火 $15 \text{ min}$ 得到钙钛矿薄膜。

[0068] (3) 对热退火冷却过程中( $150^\circ\text{C}$ ,  $125^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $75^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )的钙钛矿薄膜进行XRD测试

如图6所示,为上述钙钛矿薄膜的XRD谱图,从图上可以看出,未掺杂的钙钛矿薄膜 $28^\circ$ 左右的峰在 $150^\circ\text{C}$ 时是对称的,当温度从 $150^\circ\text{C}$ 下降到 $25^\circ\text{C}$ 时,(004)/(220)特征衍射峰的峰形变得不对称,(002)/(110)特征衍射峰的峰向高角度便宜,表明薄膜在冷却过程中晶格体积收缩,同时晶格发生了畸变;然而掺杂的钙钛矿薄膜在热退火冷却过程中始终保持高对称性的伪立方相,抑制了温度诱导的晶格相变。

#### 实施例六

[0069] 一种掺杂硫族配体材料的钙钛矿薄膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ )的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )、未掺杂的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )和 $\text{PbI}_2$  DMF溶液( $\text{PbI}_2$ 的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 采用两步法制备钙钛矿层,将配制好的 $\text{PbI}_2$ 溶液旋涂在清洁的硅衬底上,退火得到 $\text{PbI}_2$ 薄膜,转速为 $1500 \text{ rpm}$ , $70^\circ\text{C}$ 退火 $1 \text{ min}$ ;接着在干燥的 $\text{PbI}_2$ 薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的FAI异丙醇溶液,然后在 $150^\circ\text{C}$ 温度下退火 $15 \text{ min}$ 得到钙钛矿薄膜。

[0070] (3) 对钙钛矿薄膜进行原位GIWAXS测试(模拟昼夜循环模式),具体方案如下:循环从暗态、室温开始,然后启动光源(光源为冷光源),并在5分钟内将基板温度升高到 $\sim 55^\circ\text{C}$ ,钙钛矿薄膜在光照和温度的共同作用下监测90分钟;随后关掉光源并停止基板控温,在30分钟内冷却至室温,以此为一个循环周期,检测2个周期。

[0071] 如图7所示,随着监测时间的增加,未掺杂的钙钛矿薄膜的(002)&(110)衍射峰向较小的 $q$ 值偏移,表明钙钛矿晶格膨胀,随后 $q$ 值趋于稳定;当样品冷却到室温时, $q$ 值恢复到初始状态,钙钛矿晶格收缩。根据原位GIWAXS的测试结果计算了钙钛矿的单位晶胞体积和半峰宽变化,发现在昼夜循环模式下钙钛矿的单位晶胞体积变化较大( $\sim 0.48\%$ ), (002)&(110)特征峰的半峰宽随着光照、温度的变化同步增大减小,表明钙钛矿晶格在昼夜循环模式下会进行膨胀收缩。然而,掺杂的钙钛矿薄膜的(002)&(110)衍射峰几乎不发生偏移,计算得到的钙钛矿单位晶胞体积和峰宽变化也很小( $\sim 0.04\%$ ),表明Ph-Se-Cl有效抑制了晶格的体积变化,稳定了钙钛矿晶格。

[0072] 表1 钙钛矿薄膜的归一化晶胞参数和计算的自发应变

	Nor. a	Nor. b	Nor. c	$a_0$	Nor. Vol.	$\epsilon_{tet}$	$\epsilon_{orth}$
FAPbI <sub>3</sub>	6.387	6.532	6.544	6.487	273.042	0.015	0.022
pero-Ph-Se-Cl	6.427	6.535	6.544	6.502	274.839	0.011	0.017

[0073] 通过分析室温下钙钛矿的晶体结构,如图8和表1所示,发现掺杂硫族配体材料的钙钛矿在室温下呈现伪立方相,而未掺杂的钙钛矿在室温下呈现 $\gamma$ 相。随后计算了钙钛矿在相变过程中产生的晶格应力,发现掺杂硫族配体材料的钙钛矿晶格自发应力( $e_{tet}$ 和 $e_{orth}$ 值)减小,表明Ph-Se-Cl有效释放了晶格自发应变,有助于抑制昼夜循环模式下钙钛矿相变引起的周期性晶格应力变化。

#### 实施例七

[0074] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ )的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )、未掺杂的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )和PbI<sub>2</sub> DMF溶液(PbI<sub>2</sub>的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 在清洁的 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 的FTO导电衬底上旋涂一层SnO<sub>2</sub>,采用二氧化锡分散液(7.5%水胶体),旋涂的转速为3000 rpm,150°C退火30 min,厚度为15 nm;

(3) 采用两步法制备钙钛矿层,将配制好的PbI<sub>2</sub>溶液旋涂在SnO<sub>2</sub>上,退火得到碘化铅薄膜,转速为1500 rpm,70°C退火1 min,接着在干燥的PbI<sub>2</sub>薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的FAI异丙醇溶液;然后在150 °C的热台上退火15 min得到钙钛矿薄膜,薄膜厚度为650 nm;

(4) 在钙钛矿薄膜上制备Spiro-OMeTAD作为空穴传输层,溶剂为氯苯,浓度为 $72.3 \text{ mg mL}^{-1}$ ,旋涂的转速为3000 rpm,厚度为90 nm;

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极,厚度为100 nm,最终得到有效面积为 $0.062 \text{ cm}^2$ 的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池;

(6) 将上述器件在连续光照工作模式下或者昼夜循环工作模式下进行老化测试;在连续光照工作模式条件下,器件置于1个太阳光下并在最大功率点下进行跟踪测试,由于光致辐射加热,器件温度从室温逐渐升至 $\sim 55^\circ\text{C}$ ;在昼夜循环模式条件下,器件置于1个太阳光下,光照12小时(最大功率点下跟踪测试)后在黑暗环境中恢复12小时(无偏压),由于光致辐射加热,器件温度从 $\sim 55^\circ\text{C}$ (光照)到室温(暗态)波动;将钙钛矿薄膜分别在连续光照和昼夜循环工作模式下老化156 h和13个循环周期(光照相同时间)。

[0075] 将老化后的器件进行截面SEM测试,如图9所示,在两种工作模式下老化后的未掺杂的钙钛矿薄膜均存在孔洞和界面裂缝,表明器件性能的衰减与薄膜应变诱导的塑性变形有关;同时,薄膜在昼夜循环模式下形变、降解更严重,表明昼夜循环模式会加速钙钛矿的降解。然而,基于硫族配体材料掺杂的钙钛矿薄膜在两种工作模式下老化后薄膜均无孔洞和裂纹,形貌均一致密,表明Ph-Se-Cl能够有效释放钙钛矿薄膜的晶格应力,抑制钙钛矿晶格体积变化,显著提升钙钛矿薄膜的稳定性,尤其是昼夜循环稳定性。

#### 实施例八

[0076] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料 ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 的FAI异丙醇溶液 (浓度为  $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )、未掺杂的FAI异丙醇溶液 (浓度为  $90 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 和  $\text{PbI}_2$  DMF溶液 ( $\text{PbI}_2$  的浓度为  $692 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ;

(2) 在清洁的  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  的FTO导电衬底上旋涂一层  $\text{SnO}_2$ , 采用二氧化锡分散液 (7.5%水胶体), 旋涂的转速为  $3000 \text{ rpm}$ ,  $150^\circ\text{C}$  退火  $30 \text{ min}$ , 厚度为  $15 \text{ nm}$ ;

(3) 采用两步法制备钙钛矿层, 将配制好的  $\text{PbI}_2$  溶液旋涂在  $\text{SnO}_2$  上, 退火得到碘化铅薄膜, 转速为  $1500 \text{ rpm}$ ,  $70^\circ\text{C}$  退火  $1 \text{ min}$ , 接着在干燥的  $\text{PbI}_2$  薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的FAI异丙醇溶液; 然后在  $150^\circ\text{C}$  的热台上退火  $15 \text{ min}$  得到钙钛矿薄膜, 厚度为  $650 \text{ nm}$ ;

(4) 在钙钛矿薄膜上制备 Spiro-0MeTAD 作为空穴传输层, 溶剂为氯苯, 浓度为  $72.3 \text{ mg mL}^{-1}$ , 旋涂的转速为  $3000 \text{ rpm}$ , 厚度为  $90 \text{ nm}$ ;

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极, 厚度为  $100 \text{ nm}$ , 最终得到有效面积为  $0.062 \text{ cm}^2$  的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池;

(6) 将上述器件在连续光照工作模式下或者昼夜循环工作模式下进行老化测试; 在连续光照工作模式条件下, 器件置于1个太阳光下并在最大功率点下进行跟踪测试, 由于光致辐射加热, 器件温度从室温逐渐升至  $\sim 55^\circ\text{C}$ ; 在昼夜循环模式条件下, 器件置于1个太阳光下, 光照12小时 (最大功率点下跟踪测试) 后在黑暗环境中恢复12小时 (无偏压), 由于光致辐射加热, 器件温度从  $\sim 55^\circ\text{C}$  (光照) 到室温 (暗态) 波动。

[0077] 将老化后的器件进行离子迁移活化能 ( $E_a$ ) 测试, 如图10所示, 未掺杂的钙钛矿太阳能电池的初始  $E_a$  为  $\sim 0.25 \text{ eV}$ , 在连续光照下老化84小时后,  $E_a$  下降到  $\sim 0.19 \text{ eV}$ , 进一步老化168小时后,  $E_a$  下降到  $\sim 0.18 \text{ eV}$ , 表明随着老化时间的增加,  $E_a$  的下降趋势逐渐趋于平缓; 然而, 在昼夜循环老化过程中,  $E_a$  不断减小, 在老化7个循环周期后 (光照时间为84小时),  $E_a$  下降到  $\sim 0.16 \text{ eV}$ , 进一步老化14个循环周期后 (光照时间为168小时),  $E_a$  下降到  $\sim 0.13 \text{ eV}$ 。昼夜循环模式下  $E_a$  的快速下降表明钙钛矿晶格应力的周期性变化加速了钙钛矿太阳能电池的离子迁移, 导致性能衰减更快;

掺杂硫族配体材料后, 钙钛矿太阳能电池的初始  $E_a$  由  $\sim 0.25 \text{ eV}$  增加到  $\sim 0.38 \text{ eV}$ ; 相较于未掺杂的钙钛矿太阳能电池在老化过程中  $E_a$  的持续下降, 掺杂硫族配体材料后的钙钛矿太阳能电池在连续光照和昼夜循环模式下老化后,  $E_a$  几乎保持不变。上述结果表明, 硫族配体材料能够有效释放钙钛矿薄膜的晶格应力, 抑制钙钛矿晶格体积变化, 从而抑制钙钛矿太阳能电池离子迁移行为, 显著提升钙钛矿太阳能电池的稳定性。

#### 实施例九

[0078] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料 ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 的FAI异丙醇溶液 (浓度为  $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )、未掺杂的FAI异丙醇溶液 (浓度为  $90 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 和  $\text{PbI}_2$  DMF溶液 ( $\text{PbI}_2$  的浓度为  $692 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ;

(2) 在清洁的  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  的FTO导电衬底上旋涂一层  $\text{SnO}_2$ , 采用二氧化锡分散液 (7.5%水胶体), 旋涂的转速为  $3000 \text{ rpm}$ ,  $150^\circ\text{C}$  退火  $30 \text{ min}$ , 厚度为  $15 \text{ nm}$ ;

(3) 采用两步法制备钙钛矿层, 将配制好的  $\text{PbI}_2$  溶液旋涂在  $\text{SnO}_2$  上, 退火得到碘化铅薄膜, 转速为  $1500 \text{ rpm}$ ,  $70^\circ\text{C}$  退火  $1 \text{ min}$ , 接着在干燥的  $\text{PbI}_2$  薄膜上面旋涂未掺杂或者掺

杂硫族配体材料的FAI异丙醇溶液；然后在150℃的热台上退火15 min得到钙钛矿薄膜，厚度为650 nm；

(4) 在钙钛矿薄膜上制备Spiro-OMeTAD作为空穴传输层，溶剂为氯苯，浓度为72.3 mg mL<sup>-1</sup>，旋涂的转速为3000 rpm，厚度为90 nm；

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极，厚度为100 nm，最终得到有效面积为0.062 cm<sup>2</sup>的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池；

(6) 将上述器件在连续光照工作模式下或者昼夜循环工作模式下进行老化测试；在连续光照工作模式条件下，器件置于1个太阳光下并在最大功率点下进行跟踪测试，由于光致辐射加热，器件温度从室温逐渐升至~55℃；在昼夜循环模式条件下，器件置于1个太阳光下，光照12小时（最大功率点下跟踪测试）后在黑暗环境中恢复12小时（无偏压），由于光致辐射加热，器件温度从~55℃（光照）到室温（暗态）波动。

[0079] 如图11所示，掺杂硫族配体材料后的钙钛矿太阳能电池在连续光照模式下运行1000小时后仍保留其初始效率(PCE)的90%以上，而未掺杂的钙钛矿太阳能电池在运行375小时后仅保留了其初始PCE的~44%；更重要的是，在昼夜循环模式下，掺杂硫族配体材料后的钙钛矿太阳能电池的稳定性也显著提高：经过43个循环周期老化后，掺杂硫族配体材料后的钙钛矿太阳能电池仍保留了其初始PCE的80%以上，而未掺杂的钙钛矿太阳能电池在老化13个循环周期后仅保留了其初始PCE的~39%。这是基于Spiro-OMeTAD HTL的钙钛矿太阳能电池中最好的稳定性之一。

#### 实施例十

[0080] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法，包括以下步骤：

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料(0.5 mg mL<sup>-1</sup>)的FAI异丙醇溶液(浓度为90 mg mL<sup>-1</sup>)、未掺杂的FAI异丙醇溶液(浓度为90 mg mL<sup>-1</sup>)和PbI<sub>2</sub> DMF溶液(PbI<sub>2</sub>的浓度为692 mg mL<sup>-1</sup>)；

(2) 在清洁的1.5×1.5 cm<sup>2</sup>的FTO导电衬底上旋涂一层SnO<sub>2</sub>，采用二氧化锡分散液(7.5%水胶体)，旋涂的转速为3000 rpm，150℃退火30 min，厚度为15 nm；

(3) 采用两步法制备钙钛矿层，将配制好的PbI<sub>2</sub>溶液旋涂在SnO<sub>2</sub>上，退火得到碘化铅薄膜，转速为1500 rpm，70℃退火1 min，接着在干燥的PbI<sub>2</sub>薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的FAI异丙醇溶液；然后在150℃的热台上退火15 min得到钙钛矿薄膜，厚度为650 nm；

(4) 在钙钛矿薄膜上制备BDT-DPA-F作为空穴传输层，溶剂为氯苯，浓度为10.0 mg mL<sup>-1</sup>，旋涂的转速为3000 rpm，厚度为40 nm；

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极，厚度为100 nm，最终得到有效面积为0.062 cm<sup>2</sup>的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池；

(6) 将上述器件在不同模式下进行老化测试：根据ISOS-D-2和ISOS-T-1稳定性协议测试钙钛矿太阳能电池的热稳定性和热循环稳定性；针对昼夜循环工作模式下的稳定性，器件置于1个太阳光下，光照12小时（最大功率点下跟踪测试）后在黑暗环境中恢复12小时（无偏压），器件温度从~85℃（光照）到室温（暗态）波动。

[0081] 如图12所示，掺杂硫族配体材料后的钙钛矿太阳能电池在运行25个昼夜循环周期后保留了其初始PCE的96%以上，而未掺杂的钙钛矿太阳能电池仅保留了其初始PCE的~27%；

如图13所示,掺杂硫族配体材料后的钙钛矿太阳能电池的PCE在85°C条件下热老化1000 h后衰减非常小(~5%),而未掺杂的钙钛矿太阳能电池的PCE在同一条件下衰减了~20%;如图14所示,在热循环老化测量中,掺杂硫族配体材料后的钙钛矿太阳能电池在老化25个循环后在85°C下测的效率和在室温下测的效率均保留了其初始PCE的96%以上,而未掺杂的钙钛矿太阳能电池仅保留了其初始PCE的~80%和~84%。这些在不同稳定性测试条件下进行的钙钛矿太阳能电池稳定性评估结果说明了硫族配体材料的结晶优化和晶格锚定策略可以显著提升钙钛矿太阳能电池在各种老化条件下的稳定性,极大地促进了钙钛矿太阳能电池的商业化发展。

#### 实施例十一

[0082] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ )的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )、未掺杂的FAI异丙醇溶液(浓度为 $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )和 $\text{PbI}_2$  DMF溶液( $\text{PbI}_2$ 的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 在清洁的 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 的FTO导电衬底上旋涂一层 $\text{SnO}_2$ ,采用二氧化锡分散液(7.5%水胶体),旋涂的转速为3000 rpm,150°C退火30 min,厚度为15 nm;

(3) 采用两步法制备钙钛矿层,将配制好的 $\text{PbI}_2$ 溶液旋涂在 $\text{SnO}_2$ 上,退火得到碘化铅薄膜,转速为1500 rpm,70°C退火1 min,接着在干燥的 $\text{PbI}_2$ 薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的FAI异丙醇溶液;然后在150°C的热台上退火15 min得到钙钛矿薄膜,厚度为650 nm;

(4) 在钙钛矿薄膜上制备Spiro-OMeTAD作为空穴传输层,溶剂为氯苯,浓度为 $72.3 \text{ mg mL}^{-1}$ ,旋涂的转速为3000 rpm,厚度为90 nm;

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极,厚度为100 nm,最终得到有效面积为 $0.062 \text{ cm}^2$ 的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池。

[0083] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ )的FAI、MAI和MACl异丙醇溶液(FAI 90 mg,MAI 6.39 mg,MACl 9 mg溶于1 mL IPA溶液中),未掺杂的FAI、MAI和MACl异丙醇溶液(FAI 90 mg,MAI 6.39 mg,MACl 9 mg溶于1 mL IPA溶液中)和 $\text{PbI}_2$  DMF溶液( $\text{PbI}_2$ 的浓度为 $692 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 在清洁的 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 的FTO导电衬底上旋涂一层 $\text{SnO}_2$ ,采用二氧化锡分散液(7.5%水胶体),旋涂的转速为3000 rpm,150°C退火30 min,厚度为15 nm;

(3) 采用两步法制备钙钛矿层,将配制好的 $\text{PbI}_2$ 溶液旋涂在 $\text{SnO}_2$ 上,退火得到碘化铅薄膜,转速为1500 rpm,70°C退火1 min,接着在干燥的 $\text{PbI}_2$ 薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的FAI、MAI和MACl异丙醇溶液;然后在150°C的热台上退火15 min得到钙钛矿薄膜,厚度为550 nm;

(4) 在钙钛矿薄膜上制备Spiro-OMeTAD作为空穴传输层,溶剂为氯苯,浓度为 $72.3 \text{ mg mL}^{-1}$ ,旋涂的转速为3000 rpm,厚度为90 nm;

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极,厚度为100 nm,最终得到有效面积为 $0.062 \text{ cm}^2$ 的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池。

[0084] 一种钙钛矿太阳能电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 首先配制未掺杂和掺杂了硫族配体材料 ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 的钙钛矿前驱体溶液, 将  $1.37 \text{ M PbI}_2$ 、 $0.20 \text{ M PbBr}_2$ 、 $1.29 \text{ M FAI}$ 、 $0.20 \text{ M MABr}$  和  $0.40 \text{ M MACl}$  溶于  $1 \text{ mL DMF}$  和  $\text{DMSO}$  混合溶液中 (体积比  $\text{DMF}:\text{DMSO} = 4:1$ ), 再加入  $44 \mu\text{L}$  的  $\text{CsI DMSO}$  溶液 ( $1.5\text{M}$ );

(2) 在清洁的  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  的 FTO 导电衬底上旋涂一层  $\text{SnO}_2$ , 采用二氧化锡分散液 ( $7.5\%$  水胶体), 旋涂的转速为  $3000 \text{ rpm}$ ,  $150^\circ\text{C}$  退火  $30 \text{ min}$ , 厚度为  $15 \text{ nm}$ ;

(3) 采用一步法制备钙钛矿层, 将配制好的钙钛矿前驱体溶液涂在  $\text{SnO}_2$  上, 先在  $1000 \text{ rpm}$  下旋涂  $10 \text{ s}$ , 随后在  $5000 \text{ rpm}$  下旋涂  $30 \text{ s}$ ; 在  $15 \text{ s}$  时将  $120 \mu\text{L}$  的氯苯作为反溶剂旋涂到薄膜上, 后将钙钛矿薄膜转移至空气环境中 (湿度约为  $20\%$ ),  $105^\circ\text{C}$  热退火  $30 \text{ min}$ , 厚度为  $550 \text{ nm}$ ;

(4) 在钙钛矿薄膜上制备 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层, 溶剂为氯苯, 浓度为  $72.3 \text{ mg mL}^{-1}$ , 旋涂的转速为  $3000 \text{ rpm}$ , 厚度为  $90 \text{ nm}$ ;

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极, 厚度为  $100 \text{ nm}$ , 最终得到有效面积为  $0.062 \text{ cm}^2$  的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池。

[0085] 将上述器件在连续光照工作模式下或者昼夜循环工作模式下进行老化测试; 在连续光照工作模式条件下, 器件置于 1 个太阳光下并在最大功率点下进行跟踪测试, 由于光致辐射加热, 器件温度从室温逐渐升至  $\sim 55^\circ\text{C}$ ; 在昼夜循环模式条件下, 器件置于 1 个太阳光下, 光照 12 小时 (最大功率点下跟踪测试) 后在黑暗环境中恢复 12 小时 (无偏压), 由于光致辐射加热, 器件温度从  $\sim 55^\circ\text{C}$  (光照) 到室温 (暗态) 波动。

[0086] 将三种不同组分的钙钛矿太阳能电池在连续光照和昼夜循环工作模式下老化 108 h 或者老化 9 个昼夜循环 (相同的光照时间), 如图 15 所示, 掺杂硫族配体材料后, 基于  $\text{FAPbI}_3$ 、 $\text{FA}_{0.92}\text{MA}_{0.08}\text{PbI}_3$  和基于  $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.7}\text{MA}_{0.25}\text{PbI}_{2.6}\text{Br}_{0.4}$  活性层组分钙钛矿太阳能电池在两种工作模式下稳定性均增强 (PCE 保持率高), 这说明基于硫族配体材料的结晶调控和晶格锚定双重策略有效地减缓了晶格应力引起的钙钛矿降解并具有普适性, 为钙钛矿太阳能电池的商业化发展打下了坚实的基础。

#### 实施例十二

[0087] 一种高效率钙钛矿太阳能电池 (有效面积  $0.062 \text{ cm}^2$ ) 的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 首先配制掺杂了硫族配体材料 ( $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 的 FAI 异丙醇溶液 (浓度为  $90 \text{ mg mL}^{-1}$ )、未掺杂 FAI 异丙醇溶液 (浓度为  $90 \text{ mg mL}^{-1}$ ) 和  $\text{PbI}_2$  DMF 溶液 ( $\text{PbI}_2$  的浓度为  $692 \text{ mg mL}^{-1}$ );

(2) 在清洁的  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  的 FTO 导电衬底上旋涂一层  $\text{SnO}_2$ , 采用二氧化锡分散液 ( $7.5\%$  水胶体), 旋涂的转速为  $3000 \text{ rpm}$ ,  $150^\circ\text{C}$  退火  $30 \text{ min}$ , 厚度为  $15 \text{ nm}$ ;

(3) 采用两步法制备钙钛矿层, 将配制好的  $\text{PbI}_2$  溶液旋涂在  $\text{SnO}_2$  上, 退火得到碘化铅薄膜, 转速为  $1500 \text{ rpm}$ ,  $70^\circ\text{C}$  退火  $1 \text{ min}$ , 接着在干燥的  $\text{PbI}_2$  薄膜上面旋涂未掺杂或者掺杂硫族配体材料的 FAI 异丙醇溶液; 然后在  $150^\circ\text{C}$  的热台上退火  $15 \text{ min}$  得到钙钛矿薄膜, 厚度为  $650 \text{ nm}$ ;

(4) 在钙钛矿薄膜上制备 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层, 溶剂为氯苯, 浓度为  $72.3 \text{ mg mL}^{-1}$ , 旋涂的转速为  $3000 \text{ rpm}$ , 厚度为  $90 \text{ nm}$ ;

(5) 将薄膜置于真空镀膜机中蒸镀金电极, 厚度为  $100 \text{ nm}$ , 最终得到有效面积为  $0.062 \text{ cm}^2$  的掺杂柔性钙钛矿太阳能电池。

[0088] 上述钙钛矿太阳能电池的性能见图16 (钙钛矿太阳能电池电流-电压曲线图) 和表2, 光强为AM1.5G  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ 。

[0089] 表2 钙钛矿太阳能电池的光伏参数对比

活性层组分		扫描方向	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	FF (%)	PCE (%)
FAPbI <sub>3</sub>	未掺杂	反扫	1.16	25.99	81.28	24.50
		正扫	1.15	25.91	78.64	23.45
	pero-Ph-Se-Cl	反扫	1.19	26.23	84.55	26.32
		正扫	1.19	26.23	82.66	25.72

[0090] 区别于目前已开发的钙钛矿添加剂策略, 本发明具有以下特点:

(1) 目前已开发的添加剂策略大多针对于解决特定老化条件下钙钛矿太阳能电池的稳定性问题, 针对提升昼夜循环工作模式下钙钛矿太阳能电池使用寿命的研究很少。

[0091] (2) 目前已开发的添加剂策略大多具有一种特定的作用, 如缺陷钝化、调控结晶或者晶格锚定。而结合上述实施例, 本发明开发的硫族配体材料具有双重作用: 首先, Ph-Se-Cl 在热退火过程中和FAI反应形成易挥发物质, 优化了钙钛矿的晶体生长动力学, 获得了对称性更高的室温稳定伪立方相FAPbI<sub>3</sub>; 此外, 配体材料和PbI<sub>2</sub>反应生成铅酸盐并锚定在晶界处, 进一步抑制了光、热诱导的晶格膨胀收缩, 消除了晶格应力变化。该双重策略从根源上稳定了钙钛矿晶格, 全面提升了钙钛矿太阳能电池的各项稳定性。

[0092] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已, 并不用于限制本发明, 对于本领域的技术人员来说, 本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

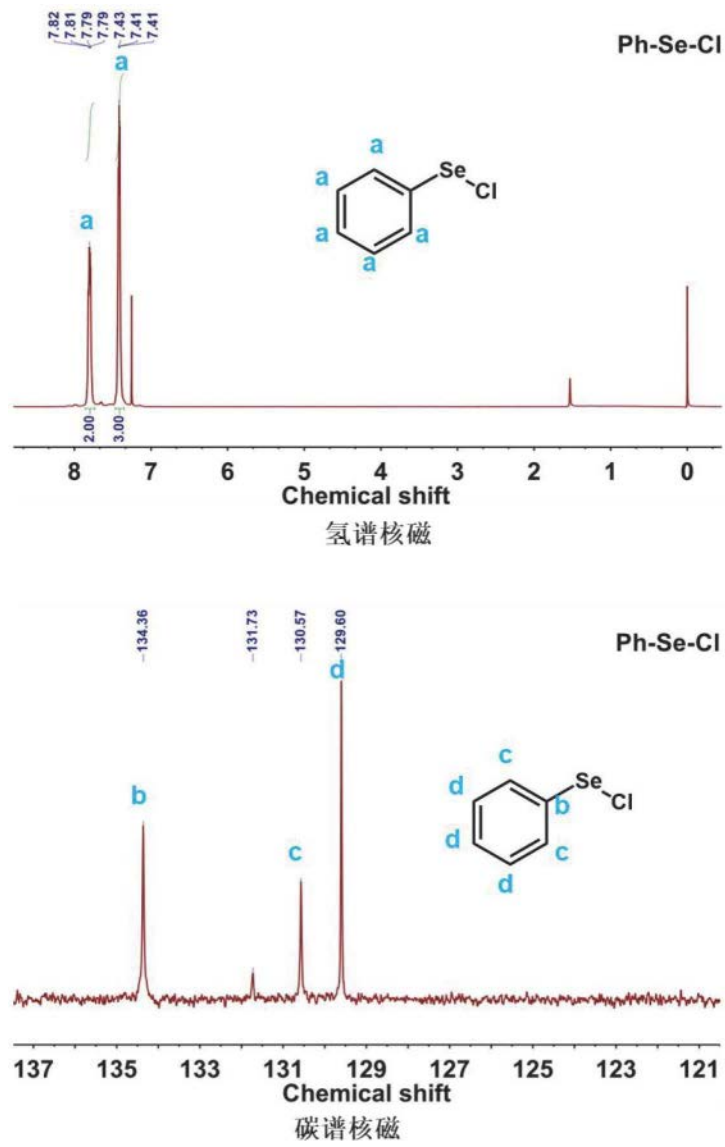


图1

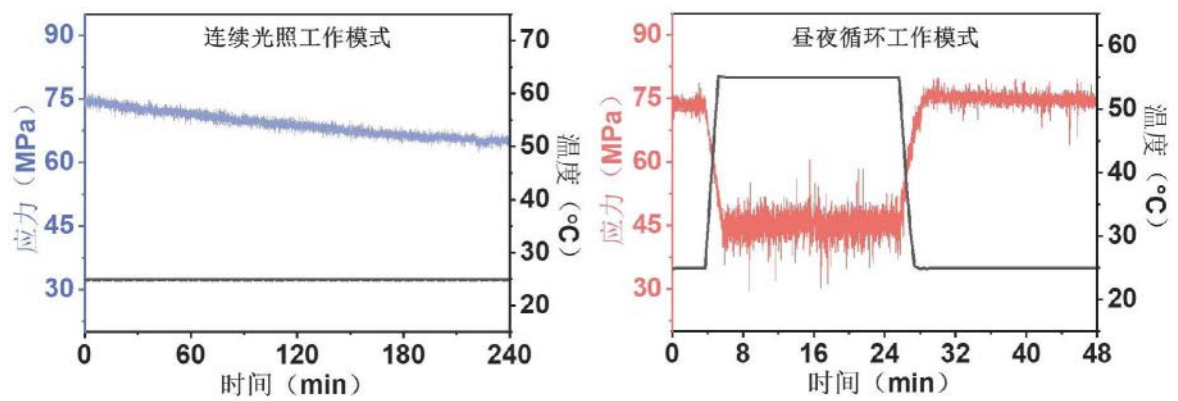


图2

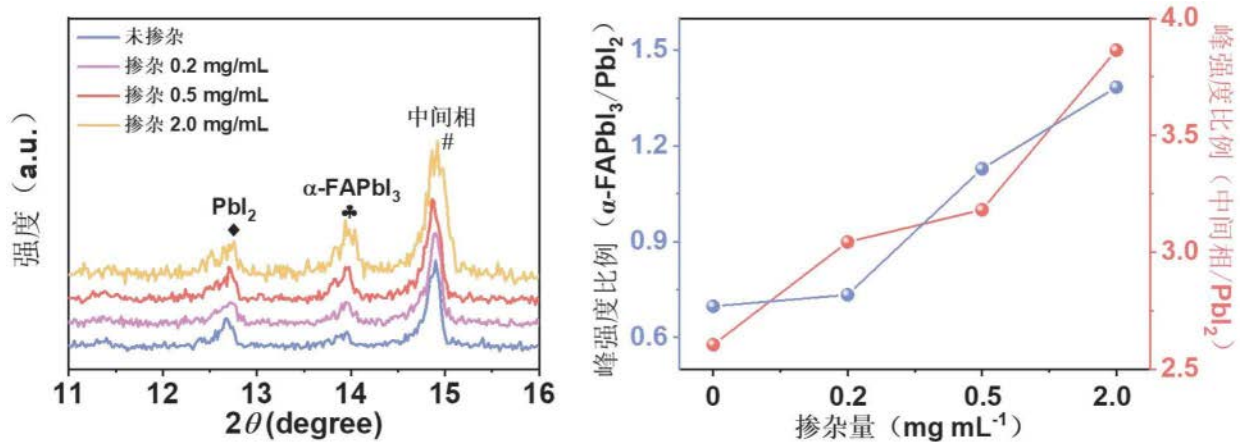


图3

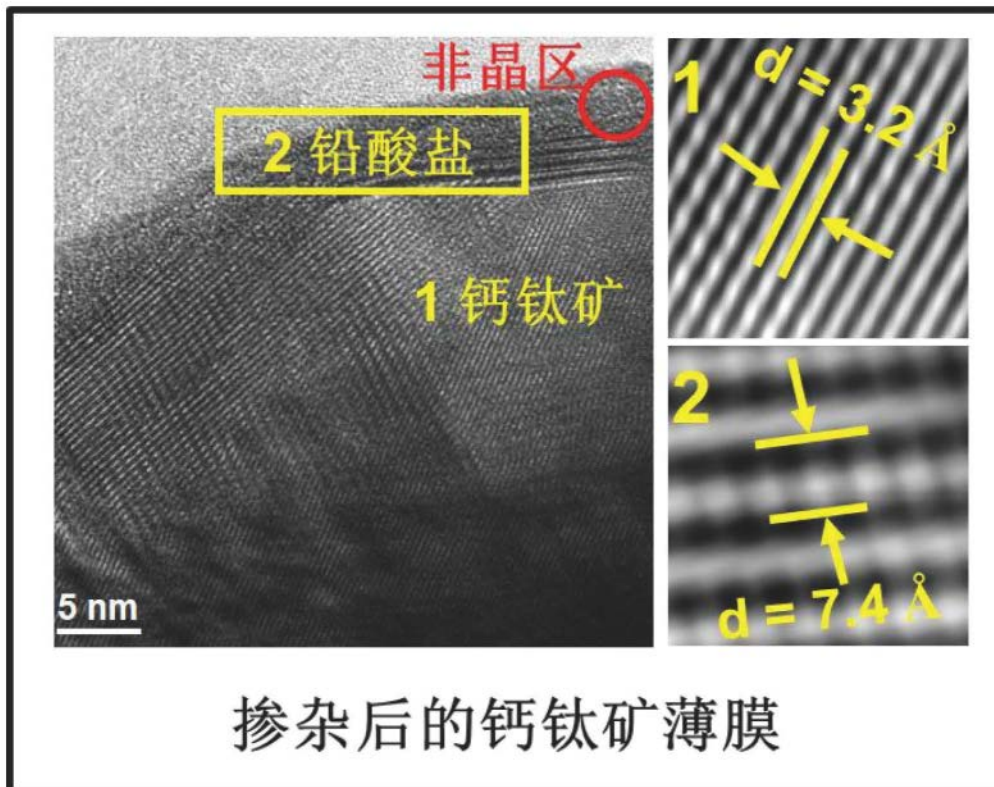


图4

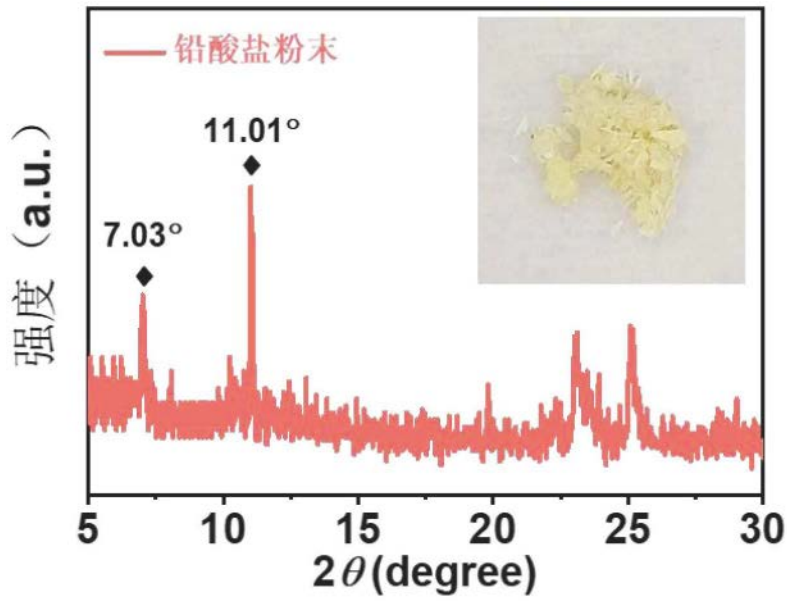


图5

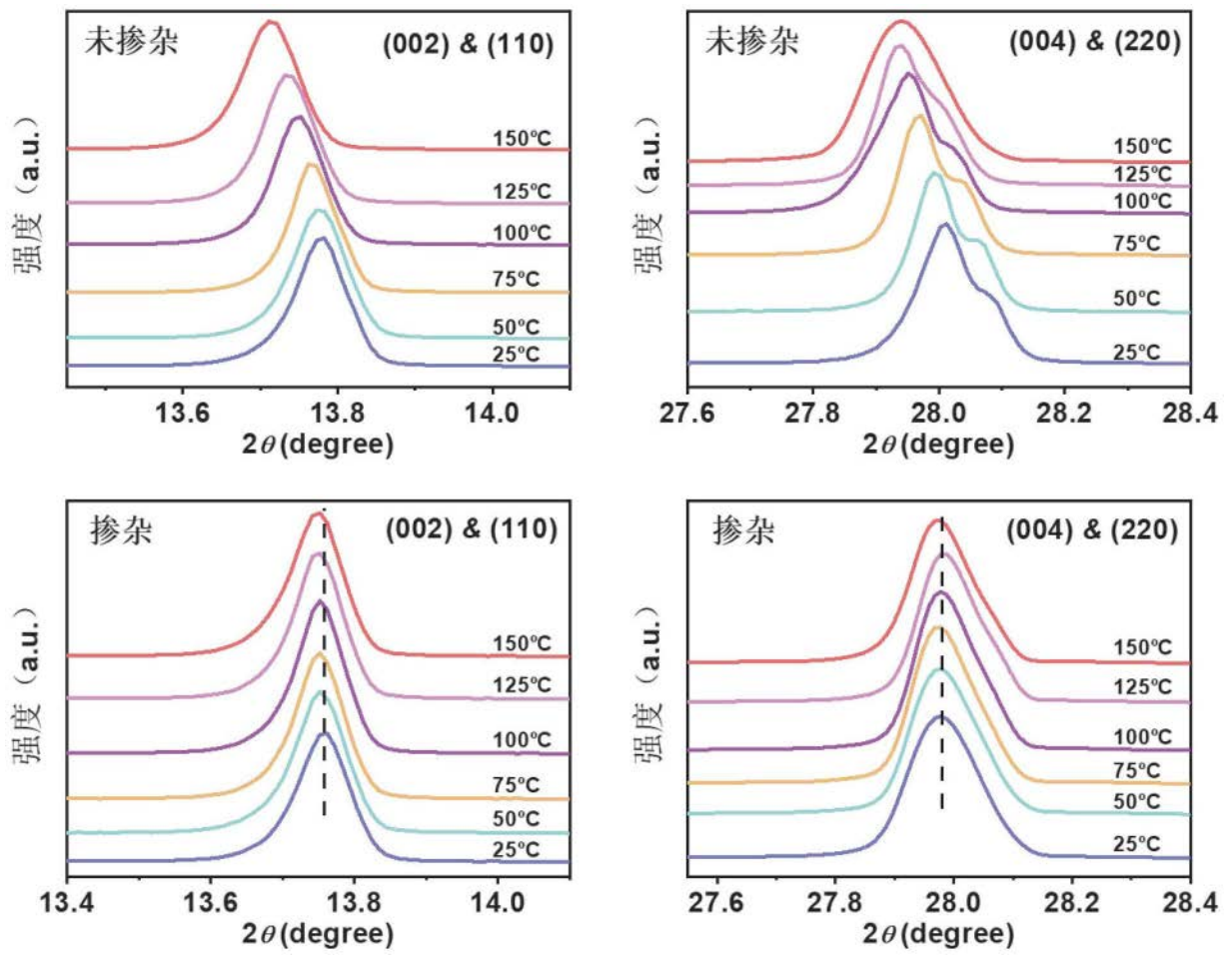


图6

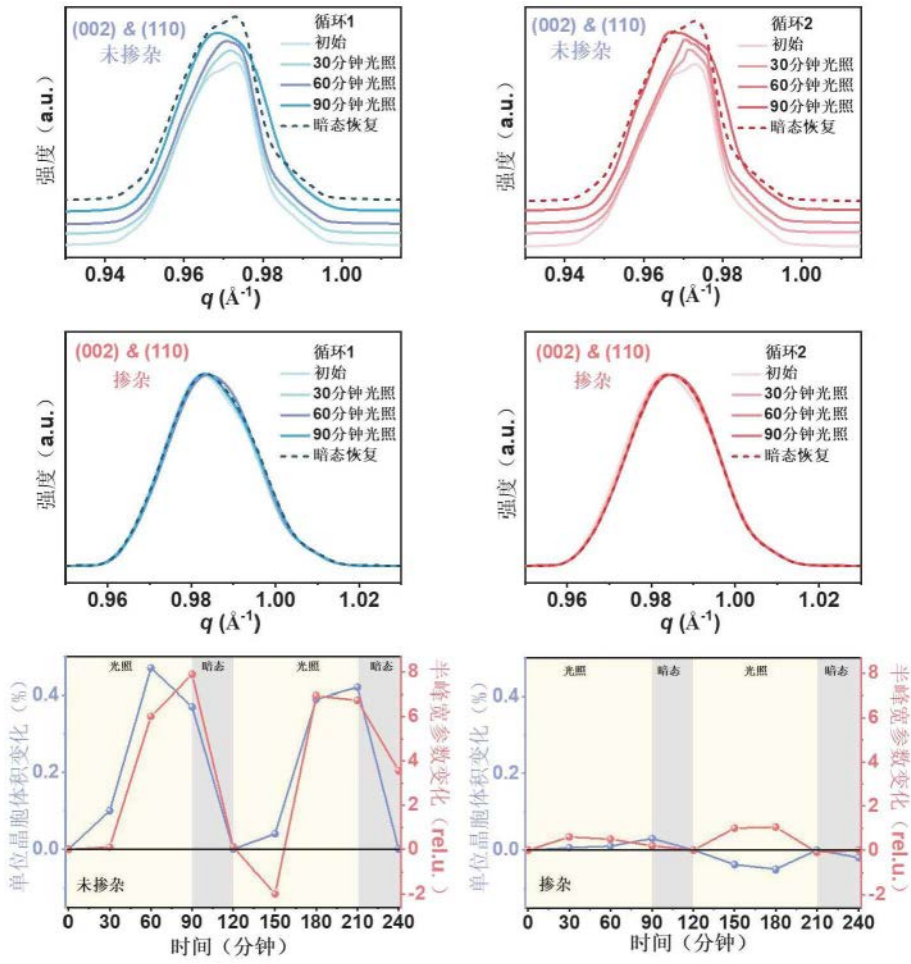


图7

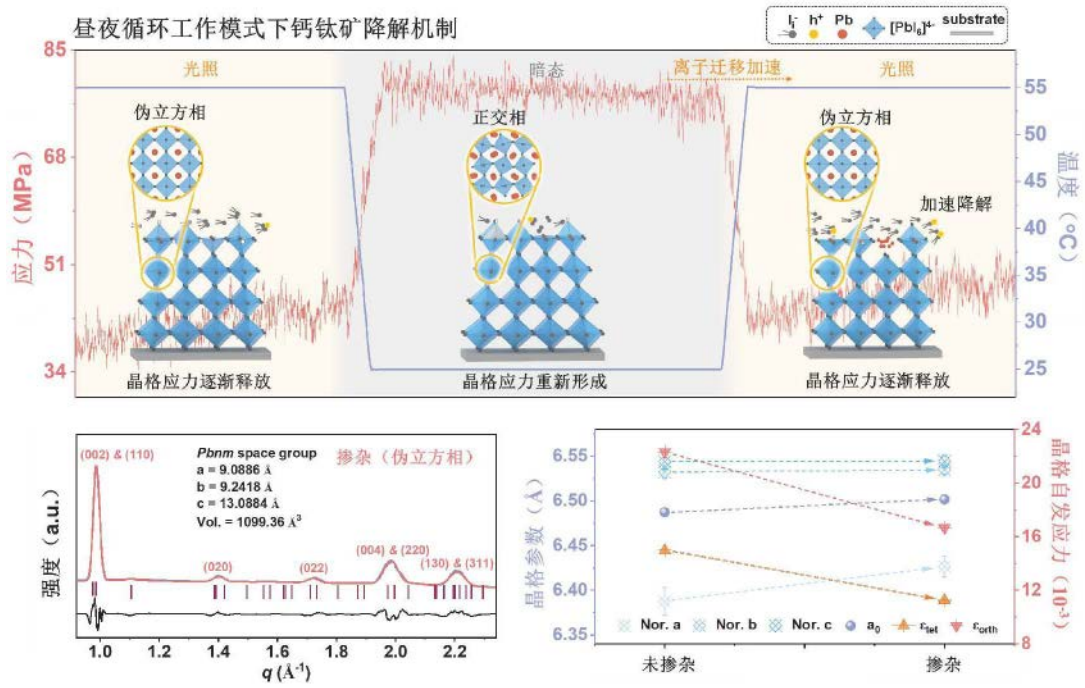


图8

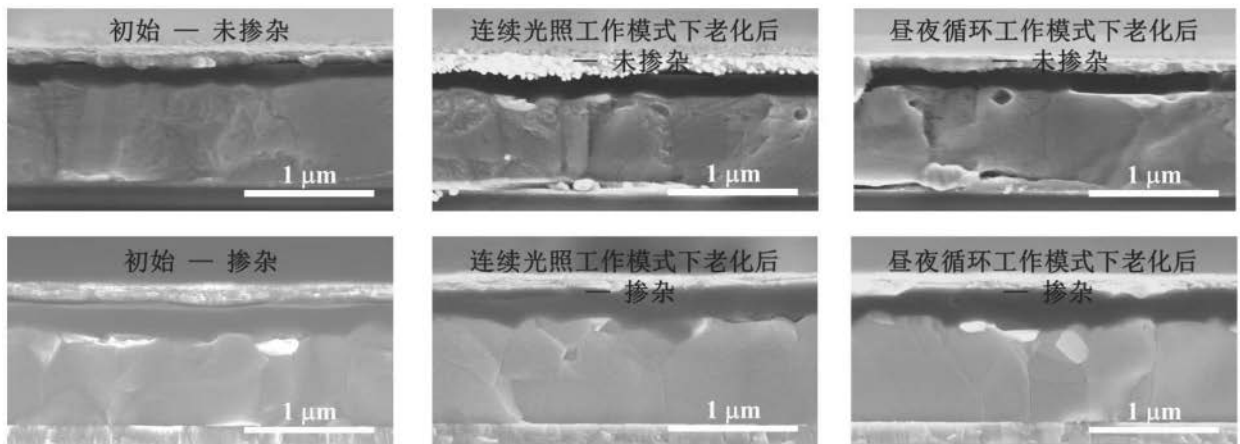


图9

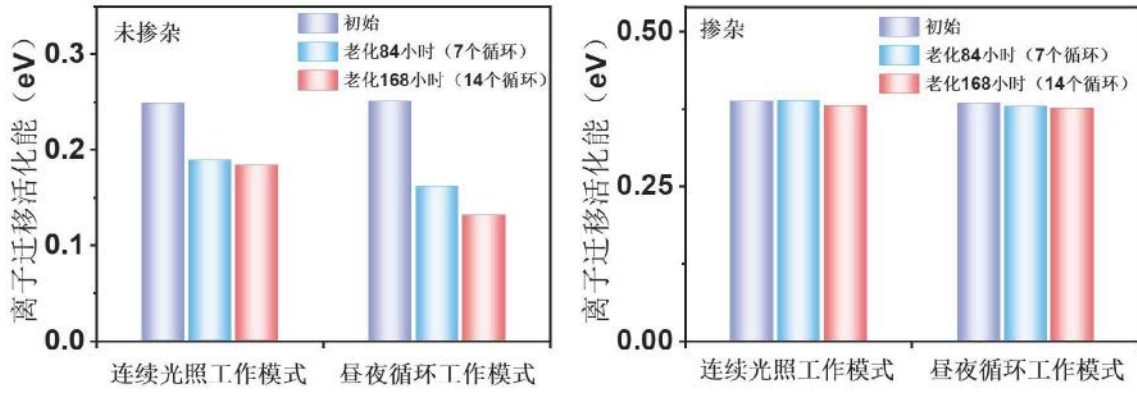


图10

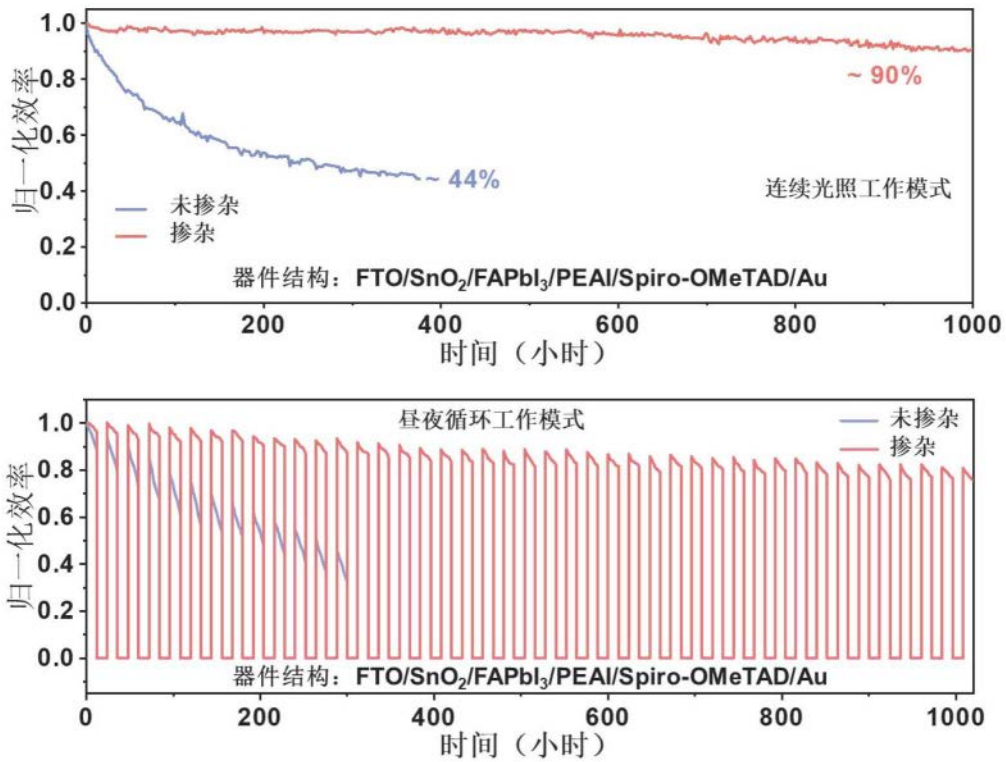


图11

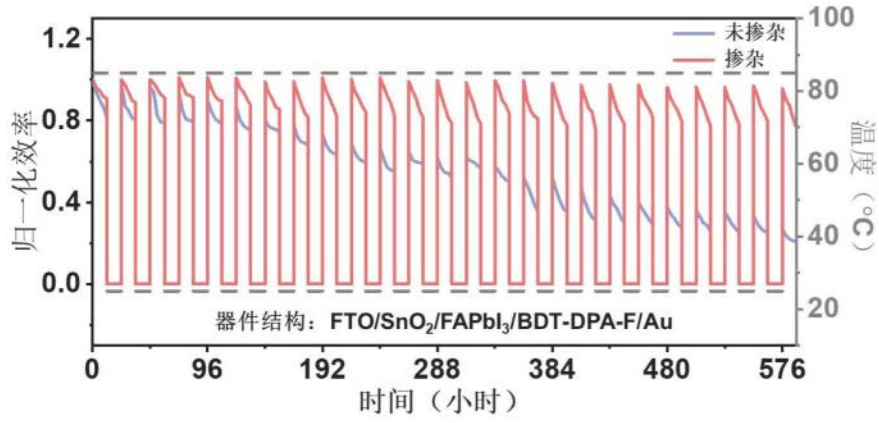


图12

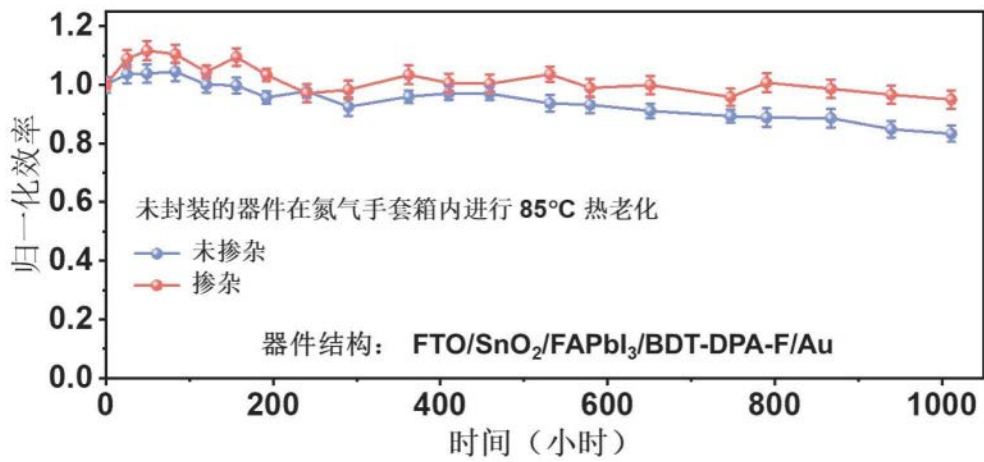


图13

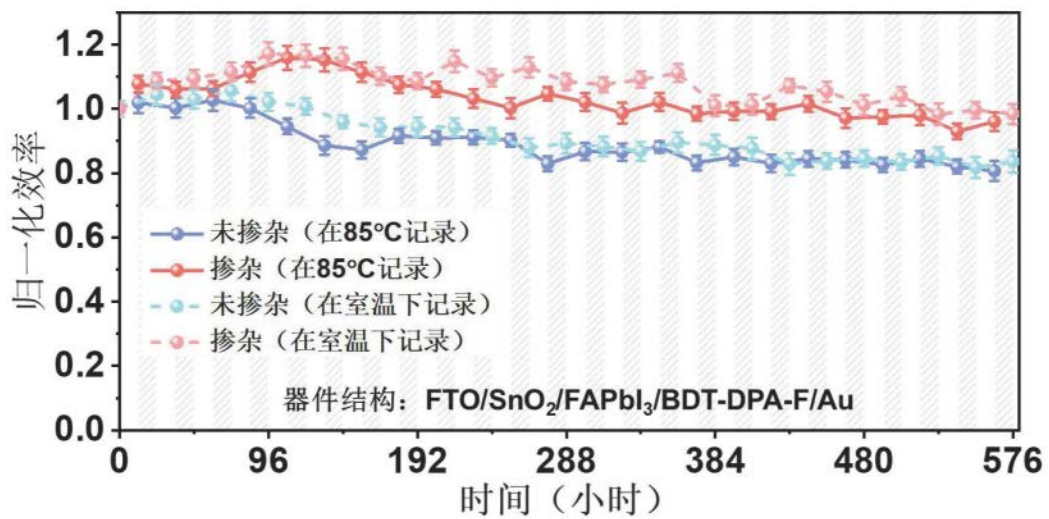


图14

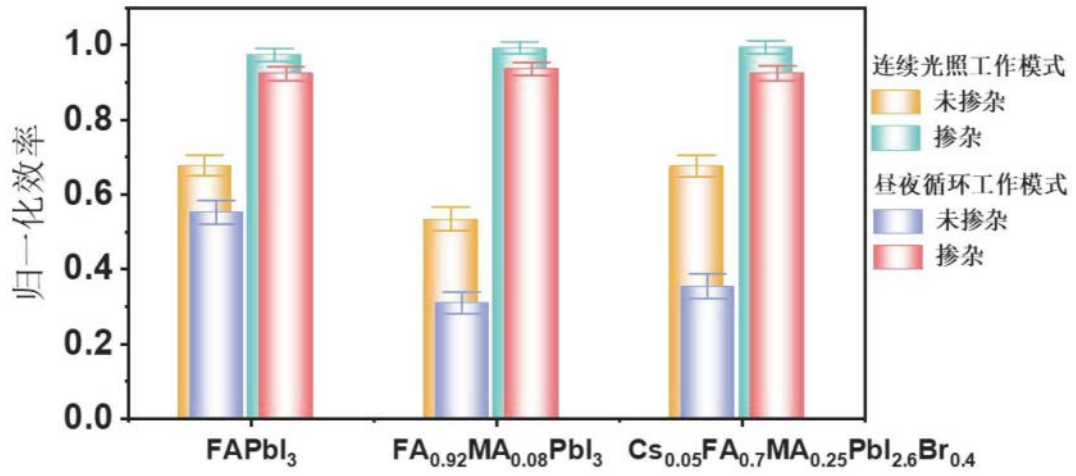


图15

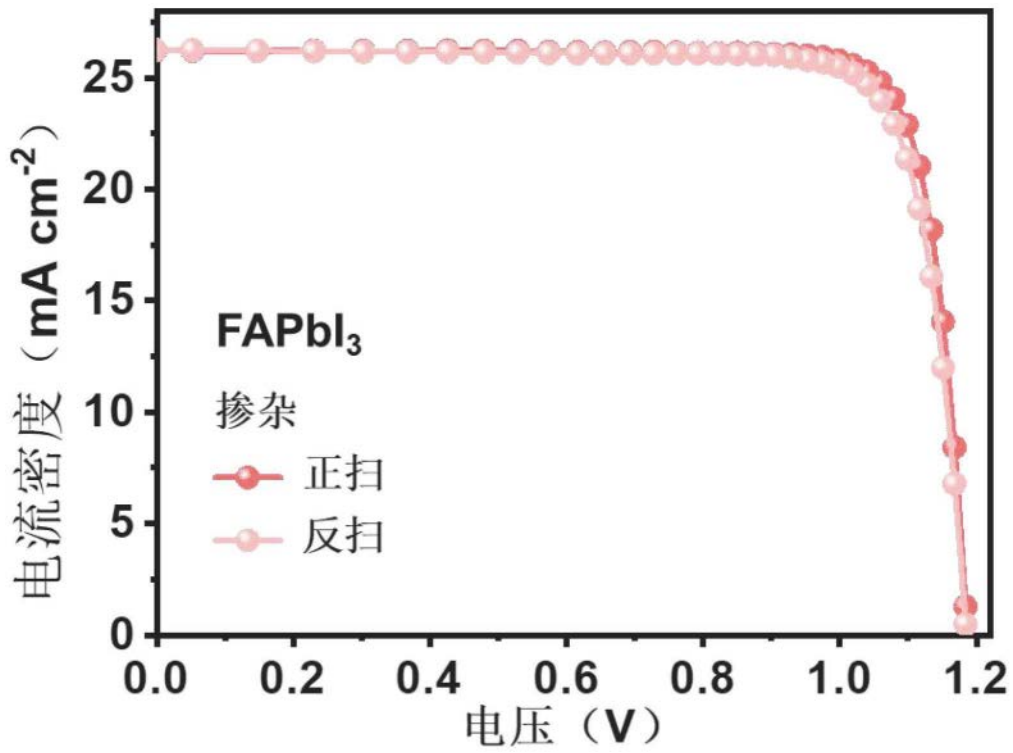


图16