

聚乙烯胺对钙钛矿薄膜相态结构的有效调控

刘应良*,李 晗,徐慎刚,曹少魁*

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘要:将聚乙烯胺的碘酸盐 PVAm·HI 引入钙钛矿的前驱体溶液,部分代替 MAI 的作用,通过聚合物 PVAm·HI 的铵离子占据钙钛矿表面的 A 位置,利用聚合物 PVAm·HI 主链骨架的共价键将钙钛矿晶粒连接起来,达到有效控制钙钛矿相态结构的目的。通过¹H-NMR、SEM、XRD 等表征了聚合物 PVAm·HI 铵离子对钙钛矿表面 A 位置的有效占据。通过薄膜光伏性能的表征可知:聚合物 PVAm·HI 的引入不但使得钙钛矿薄膜中针孔消失、晶粒尺寸减小、薄膜的致密性增加,同时也提高了钙钛矿太阳能电池的长期稳定性。

关键词:聚乙烯胺; 钙钛矿; 相态结构; 共价键连接

引言

自从钙钛矿太阳能电池被报道以来^[1],该领域已取得了飞速发展,光电转换效率(PCE)已达到认证的 22.1%^[2]。众所周知,相态结构是决定器件性能的关键因素之一,其调控方法包括:外加添加剂^[3]、改变制膜与退火工艺^[4]以及溶剂工程^[5]等。其中,外加添加剂以有机小分子为主,最近,聚合物添加剂也被应用于钙钛矿制备,如:PEO、PVP、PMMA、PEI 等^[6~9]。通过这些聚合物对钙钛矿晶体生长的成核与模板作用以及氢键相互作用,电池性能得到了改善,尤其是器件稳定性被大幅度地提升^[6~9]。

从化学键键能而言,氢键对相态的调控远不如共价键有效,因此,本工作将设计一种更加行之有效的调控钙钛矿相态结构的方法——共价键连接钙钛矿中的有机胺阳离子,将常用的甲胺阳离子(MA⁺)通过亚甲基(—CH₂—)连接成为聚乙烯胺阳离子(如图 1 所示),然后将其作为有机胺前驱体用于钙钛矿的制备,利用聚乙烯胺离子的主链共价键连接钙钛矿晶粒,进而有效地调控钙钛矿相态结构。

1 实验部分

1.1 化学试剂

N-乙基甲酰胺(NVF,98%),氢碘酸(HI),Sigma-Aldrich;偶氮二异丁腈(AIBN,98%),J&K Chemical;氢氧化钠(NaOH,A. R),天津致远公司;碘化铅(PbI₂,99.99%),甲基碘化胺(MAI,99.5%),2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二苄(spiro-OMeTAD,99.5%),双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFS,99%),西安宝莱特光电科技有限公司;四氯化钛(TiCl₄),γ-丁内酯(GBL)、氯苯,阿拉丁化学试剂有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醚、无水乙醇,天津致远公司。

1.2 实验仪器

台式匀胶机 KW-4A,中科院微电子研究所;电子天平 STP-FA2004,上海上平仪器有限公司;恒温加热磁力搅拌器 DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;真空干燥箱 ZK-82,上海市实验仪器总厂;电热恒温鼓风干燥箱 DHG-9036A,上海精宏实验设备有限公司;循环水式多用真空泵 SHZ-D,巩义市予华仪

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.02.006

收稿:2017-03-17;修回:2017-10-18;

基金项目:NSFC-河南联合基金培育项目(U1304212),郑州大学优秀青年发展基金(1421320043);

* 通讯作者简介:刘应良(1976—),男,副教授,主要研究方向为有机光电子材料与器件(包括太阳能电池、电致发光、光折变等)、光催化、石墨烯复合材料等。E-mail:liuylxn@zzu.edu.cn;Tel:0371-67763561.

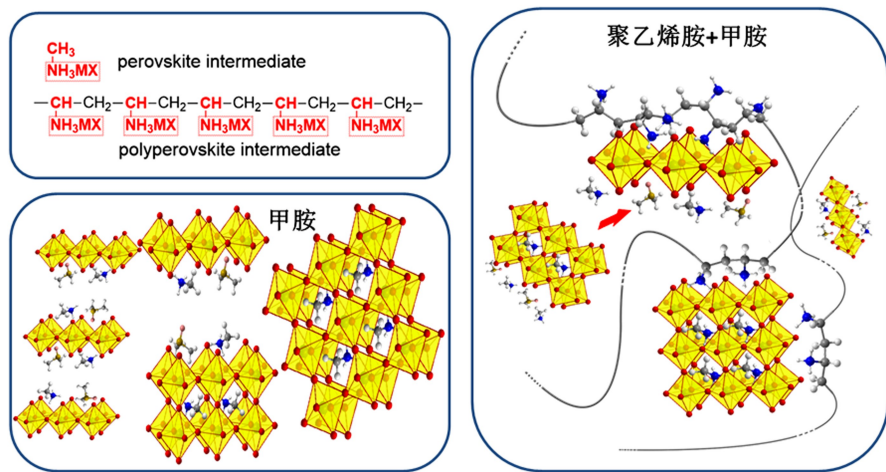


图 1 聚乙烯胺调控钙钛矿相态结构的设计思路

Figure 1 Schematic illustration of perovskite morphological regulation *via* polyvinylamine

器有限公司;旋转蒸发仪 R-201,上海申顺生物科技有限公司;低温冷却液循环泵 DLSB-5L/20,巩义市予华仪器有限公司;超声清洗机 KQ-2200B,予华仪器有限责任公司;加热板 PC-420D,美国康宁公司。

1.3 表征仪器

Bruker DPX-400 核磁共振氢谱分析仪(^1H -NMR);水相凝胶渗透色谱仪(GPC),美国 Viscotek 公司,标准样品为分子量范围在 $1.2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ 的聚丙烯酰胺(PAM),柱温保持在 30°C ,流动相为 0.05 N 的 NaNO_3 的水溶液,流速为 1.0 mL/min ;Nicolet-iS10 红外吸收光谱分析(FT-IR),赛默飞公司;DSC-Q100 热分析仪(DSC-TG),美国 TA 公司,在 N_2 氛围下以 10°C/min 的升降温速率测试;Dektak-XT 台阶仪,美国 Bruker 公司;紫外-可见光吸收光谱分析(UV-Vis),日本岛津公司;PTI-QM40-Laser-NIR 荧光光谱仪,PTI 公司;D8 Advance 型号 X 射线衍射仪(XRD),德国;JSM-7500 型冷场发射扫描电子显微镜(FESEM),日本 JEOL 公司;JC2000D 2W 型接触角测量仪,上海中晨技术设备有限公司。

1.4 聚合物的合成

聚合物的具体合成路线如下:

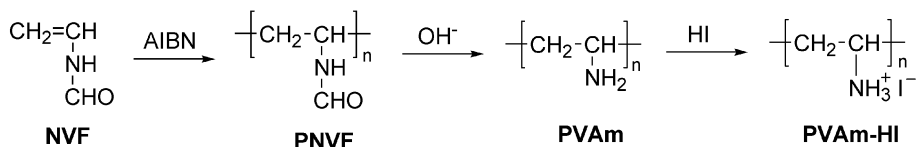


图 2 聚合物的合成路线

Figure 2 Synthetic route of the polymer

PNVF 合成:在三口瓶中加入 NVF 的水溶液(20%)和引发剂 AIBN(质量分数为 0.5%)。通氮气除去体系中的氧气, 65°C 下回流搅拌 6h。反应完成后将反应液缓慢倒入四倍体积的丙酮中搅拌,析出白色沉淀,抽滤得到白色沉淀物。将白色沉淀物溶于少量的去离子水中,再缓慢倒入四倍体积的丙酮中沉淀,重复操作三次,确保沉淀物中无未反应完的单体 NVF 及引发剂 AIBN 残留。 40°C 真空干燥 24h 至恒重,称重后计算产率为 93.1%。

PNVF 水解:在三口瓶中加入 PNVF 的水溶液(5%)和等当量的 NaOH 溶液。通氮气除去体系中的氧气, 65°C 下回流搅拌 6h。反应完成后将反应液缓慢倒入四倍体积的丙酮中搅拌,析出白色沉淀,抽滤得到白色沉淀物。 40°C 真空干燥 24h 至恒重。称重后计算产率为 92.7%。

PVAm·HI 合成:将三口瓶放入冰水浴中,充氮气除去体系中的氧气。首先往三口瓶中加入 PNVF

水溶液(5%),然后,逐滴加入与 PNVF 重复单元等当量的氢碘酸(HI)水溶液(57%)。0℃避光反应 2h。反应完成后将反应液在 50℃条件下进行旋蒸,以除去体系中的水分。将上述产物溶于少量的 DMF 中,然后用足量的乙醚进行沉淀,过滤,重复操作三次。最后将产物在 60℃下真空干燥 24h,所得白色固体即为聚乙烯胺碘酸盐(PVAm·HI)。

钙钛矿薄膜制备:在有机胺(MAI+PVAm·HI 重复单元): $\text{PbI}_2=1:1$, $C(\text{PbI}_2)=1.25\text{M}$ 的条件下,将 PVAm·HI 与 MAI 分别以 100:0、99:1、49:1、24:1、9:1、4:1 和 1:1 的摩尔比混合,采用简单的一步溶液旋涂法制备钙钛矿薄膜。

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯胺合成

聚乙烯胺(PVAm)是一种由高活性的氨基直接连接在碳氢骨架上的高分子材料,其不仅可以与氢碘酸(HI)反应生成具有聚电解质性能的聚乙烯胺碘酸盐(PVAm·HI),还可与金属离子发生络合反应形成金属-有机共价体系。因此,将柔性长链聚合物 PVAm·HI 引入到钙钛矿前驱体溶液中,可实现对钙钛矿薄膜形貌的有效调控。目前,聚乙烯胺的合成方法主要有聚 *N*-乙基甲酰化聚合物水解法、Hofmann 降解法、聚氯乙烯硝化法、乙烯胺单体聚合合法。本论文采用聚 *N*-乙基甲酰化聚合物水解法,首先将乙基甲酰胺单体(PNVF)在引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)的引发作用下通过自由基溶液聚合得到聚乙烯基甲酰胺(PNVF),然后,在碱性条件下 PNVF 水解形成聚乙烯胺 PVAm,最后,再通过 PVAm 和氢碘酸(HI)的酸化反应得到聚乙烯胺碘酸盐(PVAm·HI)。

通过 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、GPC 表征验证了 PNVF 和 PVAm 的化学结构。图 3 分别为 PNVF 和 PVAm 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。在 PNVF 的核磁谱图中,1.79ppm 处的化学位移是 PNVF 主链上亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰,3.81ppm 处的信号峰是主链上次甲基 $-\text{CH}-$ 的质子峰,7.90ppm 处的信号峰归属于侧基 $-\text{CHO}$ 的质子峰,4.79ppm 处的信号峰归属于氘代试剂 D_2O 的质子峰,2.15ppm 处的信号峰是聚合物中残留的丙酮的质子吸收峰,由于下一步 PNVF 水解生成 PVAm 后仍需要使用丙酮作沉淀剂,因而丙酮的残留不影响下一步的反应。在 PVAm 的核磁谱图中,7.90ppm 处 $-\text{CHO}$ 的质子峰基本消失,亚甲基与次甲基的质子峰分别向高场移动至 1.40 与 3.03ppm 处。这些结果充分证明 PNVF 在碱性条件下完全水解成了 PVAm。

图 4 为 PNVF 和 PVAm 的 FTIR 谱图,在 2949cm^{-1} 处为亚甲基 C-H 键的伸缩振动峰, 1394cm^{-1} 处为次甲基 C-H 键的键内弯曲振动峰,这些是 PNVF 和 PVAm 共同的结构特点。 $3500\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 为胺和酰胺的 N-H 伸缩振动峰,显然 PVAm 在此处的信号要强于 PNVF。PNVF 的 FTIR 谱图上 1656cm^{-1} 处为酰胺基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1537cm^{-1} 处为酰胺基团 N-H 的面内弯曲振动吸收峰。 1253cm^{-1} 处为酰胺基团 C-N 键的伸缩振动峰。而在 PVAm 的 FTIR 谱图中 PNVF 的特征峰均不存在,并且 1530cm^{-1} 处 $-\text{NH}_3^+$ 伸缩振动吸收峰的存在,也充分证明 PNVF 在碱性条件下完全水解得到了 PVAm。

通过水相凝胶渗透色谱仪(GPC)测定了 PNVF 和 PVAm 的分子量,结果表明:PNVF 的数均分子量 $M_n=6.3\times 10^4$,重均分子量 $M_w=1.6\times 10^5$,多分散系数 $PDI=M_w/M_n=2.5$;PVAm 的数均分子量 $M_n=1.6\times 10^4$,重均分子量 $M_w=9.7\times 10^4$,多分散系数 $PDI=M_w/M_n=2.5$ 。

3.2 钙钛矿薄膜制备

采用一步溶液旋涂法,在有机胺离子(MAI 和 PVAm·HI)与 PbI_2 等当量的条件下,将 PVAm·HI 与 MAI 分别以 100:0、99:1、49:1、24:1、9:1、4:1 和 1:1 的摩尔比混合,旋涂于基质上后 100℃退火 10min,制备钙钛矿薄膜。通过测量钙钛矿薄膜的荧光光谱可知:钙钛矿薄膜的最大发射波长为 754nm;当 MAI:PVAm·HI=24:1 时,在最大发射波长处的荧光发射强度最小(见图 5 插图)。由于荧光是物质

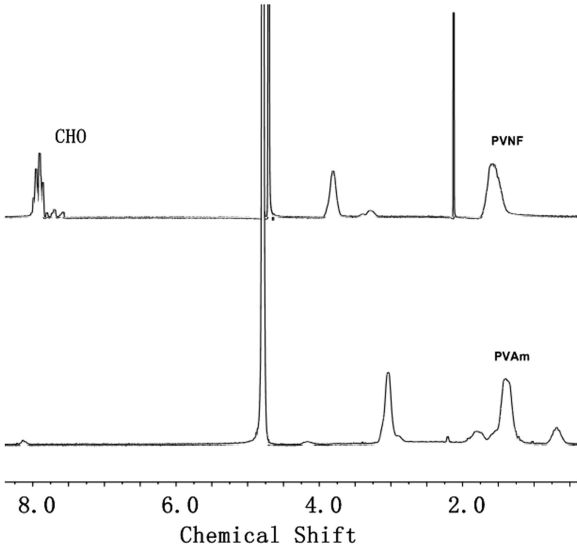


图 3 聚合物 PNVF 与 PVAm 的¹H-NMR 谱图
Figure 3 ¹H-NMR spectra of PNVF and PVAm

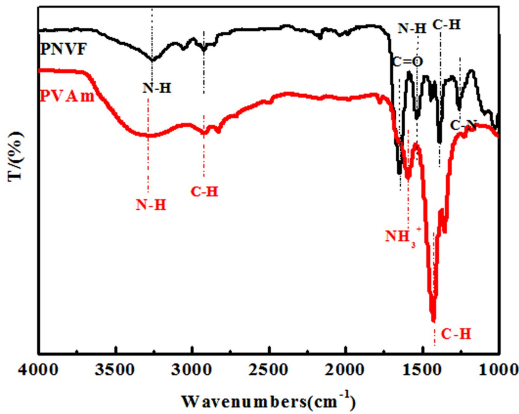


图 4 PNVF 和 PVAm 的 FTIR 谱图
Figure 4 FTIR spectra of PNVF and PVAm

吸收光子或电磁波后辐射出新的光子或电磁波的过程, 荧光强度越弱说明薄膜的荧光猝灭能力越强, 这也意味着光电薄膜中载流子复合性能的提高, 因此, 当 PVAm·HI 的用量为 4% 时, 钙钛矿薄膜中载流子的复合性能是最好的, 这是太阳能电池的基本性能要求。据此, 在下面的工作中, 将对 PVAm·HI 含量为 4% 时的钙钛矿薄膜进行详细的表征。

通过图 6 中的接触角测试可知: 未加聚合物 PVAm·HI 的钙钛矿前驱体溶液的接触角为 15.5° (见图 6a), 而加入 PVAm·HI (MAI:PVAm·HI=24:1) 的钙钛矿前驱体溶液的接触角则为 9.8°。该结果表明: 在 MAI 钙钛矿前驱体溶液中引入聚合物 PVAm·HI 后, 前驱体溶液的接触角变小, 润湿性提高, 这意味着钙钛矿前驱体溶液成膜性的提高。

图 7a 和图 7b 的 SEM 图表明: 聚合物 PVAm·HI 的加入使得钙钛矿薄膜中的针孔明显减少, 钙钛矿的晶粒尺寸也有所减小, 晶粒之间的排列更加紧密, 薄膜的密实性提高。为了搞清楚聚合物在这种相态结构变化中所起的作用, 将上述两种钙钛矿薄膜的退火时间由 10min 延长至 30min, 从图 7c 和 7d 的 SEM 图变化可知: 长时间退火都导致钙钛矿薄膜中晶粒的迸裂, 而加有 PVAm·HI 的薄膜中还出现了许

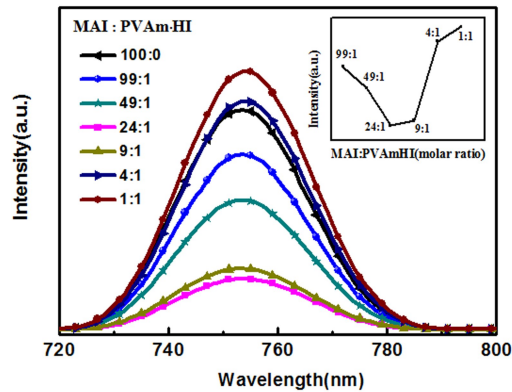


图 5 钙钛矿薄膜的荧光光谱图

$\lambda_{\text{exc}} = 380\text{nm}$; MAI:PVA·HI = 100:0, 99:1, 49:1, 24:1, 9:1, 4:1, 1:1

Figure 5 Fluorescent spectra of perovskite film

$\lambda_{\text{exc}} = 380\text{nm}$; MAI:PVA·HI = 100:0, 99:1, 49:1, 24:1, 9:1, 4:1, 1:1

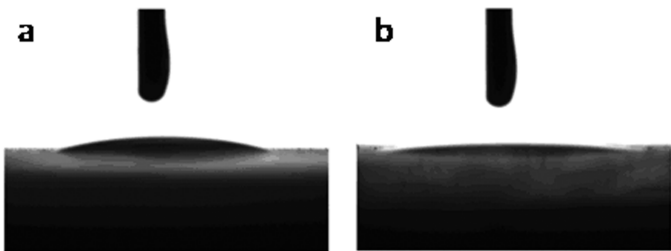


图 6 接触角测试图

MAI:PVA·HI = 100:0 (a) 与 24:1 (b)

Figure 6 Measurement of contact angle MAI:PVA·HI = 100:0 (a) and 24:1 (b)

多絮状的聚合物。这表明长时间的退火使聚合物从钙钛矿薄膜体系中析出,不再具有共价键连接晶粒的潜能,致密的钙钛矿薄膜形态也将随之消失。从另一个侧面,也反映了图 7b 中致密钙钛矿薄膜的相态结构主要是由聚合物 PVA·HI 的引入所得,PVA·HI 通过其聚合链上的铵离子占据钙钛矿晶粒表面的 A 位置,参与了钙钛矿晶粒的形成,使得钙钛矿的晶粒被聚合物的主链骨架通过共价键连接到了在一起,最终使得钙钛矿的晶粒变小,成膜性变好,薄膜的密实性提高。图 7e 与图 7f 中的断面 SEM 图也明显地表明:聚合物 PVA·HI 的引入使得钙钛矿内部的针孔完全消失,薄膜变得更加致密,钙钛矿薄膜的这种相态变化有利于钙钛矿光电性能的提高。

为了证明 PVA·HI 聚合物链上铵离子对钙钛矿晶粒表面 A 位置的占领,对 MAI、[MAI+PbI₂]、PVA·HI、[MAI+PbI₂+PVA·HI]四个样品在 d-DMSO 溶液的¹H-NMR 谱进行了测量,结果表明: 加有聚合物 PVA·HI 的钙钛矿前驱体[MAI+PbI₂+PVA·HI]溶液中,聚合物 PVA·HI 铵离子很宽的馒头峰消失(见图 8 插图),而在[MAI+PbI₂]的¹H-NMR 谱中归属于钙钛矿中铵离子 7.45ppm 处的信号峰,也向高场移动了 0.05ppm,转变为 7.40ppm 处的一个宽信号峰。这些变化都说明了聚合物 PVA·HI 参与了钙钛矿晶粒的形成,尤其是 PVA·HI 铵离子在 4.5~7.5ppm 之间非常宽的质子峰转变为 7.40ppm 处的质子峰,其峰宽明显变窄,这说明聚合物 PVA·HI 铵离子所处的化学环境由聚合物 PVA·HI 无规线团构象转变为了钙钛矿晶粒表面的 A 位置,由于钙钛矿表面 A 位置化学环境的一致性,使得聚合物 PVA·HI 铵离子宽的质子信号消失。

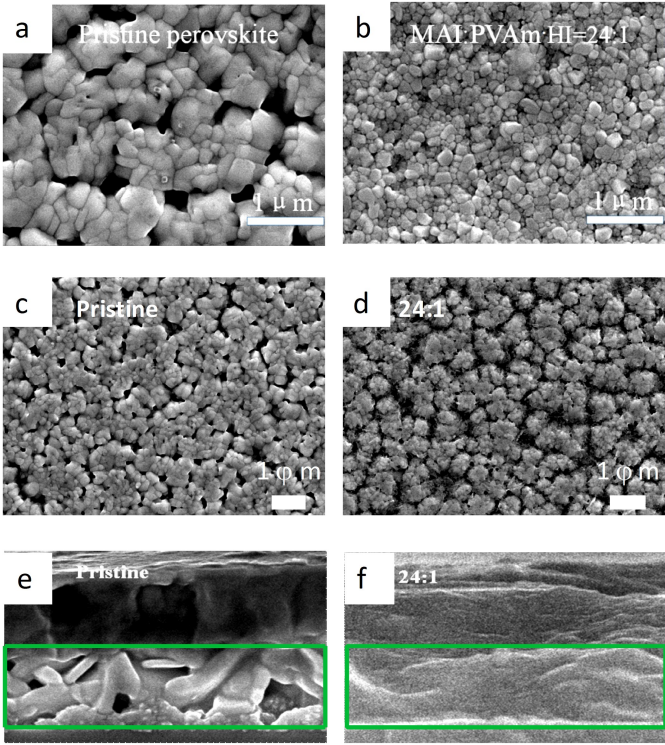


图 7 钙钛矿的 SEM 形貌图

a、c、e; MAI:PVAm•HI=100:0; b、d、f; MAI:PVAm•HI=24:1;
a 与 b; 退火 10min; c 与 d; 退火 30min; e 与 f; 方框中为钙钛矿断面形貌。

Figure 7 SEM image of perovskite film

a, c, e; MAI:PVAm•HI=100:0; b, d, f; MAI:PVAm•HI=24:1; a,
b; 10-min annealing; c, d; 30-min annealing; e, f; cross-sectional perovskite morphology in the rectangle.

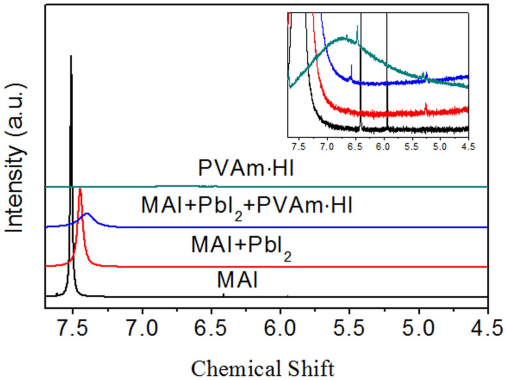


图 8 MAI、[MAI+PbI₂]、PVAm•HI、[MAI+PbI₂+PVAm•HI]的¹H-NMR 谱

Figure 8 ¹H-NMR spectra of MAI, [MAI+PbI₂], PVAm•HI, [MAI+PbI₂+PVAm•HI]

令人感兴趣的是,聚合物 PVAm•HI 的引入改变了钙钛矿相态结构、晶粒尺寸,却没有引起钙钛矿晶型的转变,这可由两个样品 XRD 信号的完全重叠得到证实(见图 9a)。同时,通过 X 射线衍射表征结果可知,聚合物 PVAm•HI 比较宽的衍射峰(见图 9b)并没有在含有聚合物 PVAm•HI 的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱中出现,这也说明了聚合物 PVAm•HI 已经展开了它的无规构象线团,使得聚合物 PVAm•HI 的氨离子完全占据了钙钛矿晶粒表面的 A 位置。

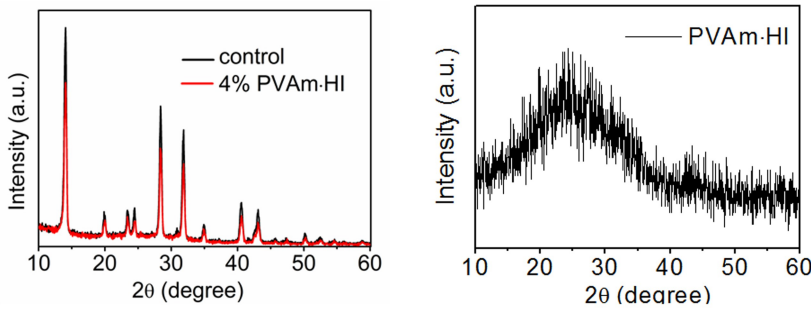


图 9 钙钛矿与 PVAm·HI 薄膜的 X 射线衍射(XRD)图谱
Figure 9 X-ray diffraction of perovskite film and PVAM·HI

据此,将上述 MAI:PVA $\cdot$ HI=24:1 时的钙钛矿薄膜制备成了太阳能电池器件,器件的结构为 FTO/TiO $_2$ /[MAI+PbI $_2$]与[MAI+PbI $_2$ +PVAm·HI]/spiro-MeOTAD/Au。器件性能的表征结果表明:聚合物 PVAm·HI 的引入使得钙钛矿太阳能电池的开路电压、短路电流、填充因子与光电转换效率分别由[MAI+PbI $_2$]体系时的 1.03V、20.8mA/cm ^{2} 、58.6%与 12.7%变为[MAI+PbI $_2$ +PVAm·HI]体系时的 10.9V、22.1mA/cm ^{2} 、67.4%与 16.3%(见图 10)。光电转换效率从 12.7%提高至 16.3%,主要是填充因子从 58.6%提高到了 67.4%,而填充因子的提高主要来自于钙钛矿薄膜形态无针孔、致密的相态结构,这充分证明了聚合物 PVAm·HI 对钙钛矿相态结构的控制有效地改善了其光伏性能。尤其是,引入聚合物 PVAm·HI 后,未封装的太阳能电池器件放置在 30%湿度、自然光照环境中 50 天后,其 PCE(16.3%)能够保留原始值的 92%,继续放置至 100 天后仍然能够保留原始值得 80%。如果不引入聚合物 PVAm·HI,其 PCE(12.7%)则在 5 天后将至原始值的 4.43%。这些结果表明,聚合物 PVAm·HI 的引入大幅度改善了钙钛矿太阳能电池的长期稳定性。

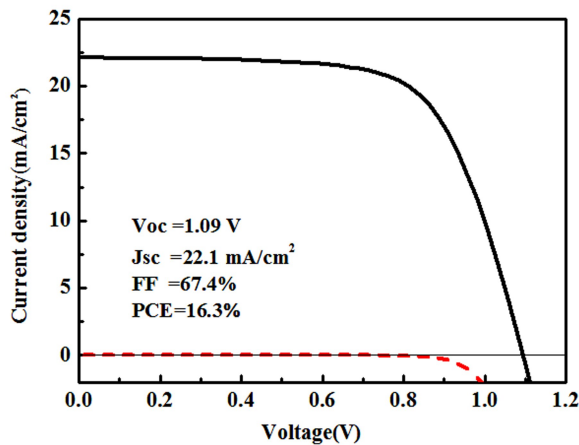


图 10 聚合物钙钛矿太阳能电池的电流-电压(J-V)曲线(MAI:PVA $\cdot$ HI=24:1)
Figure 10 J-V curve of polymeric perovskite solar cell (MAI:PVA $\cdot$ HI=24:1)

4 结论

本文针对钙钛矿太阳能电池稳定性差的问题,将聚乙烯胺作为有机胺前驱体应用于钙钛矿的制备,通过聚合物铵离子占据钙钛矿表面的 A 位置,利用聚合物主链骨架的共价键将钙钛矿晶粒连接起来,有效控制钙钛矿相态结构。通过这种特殊的微观结构设计,钙钛矿薄膜中的针孔消失、晶粒尺寸减小、薄膜的致密性增加。光伏性能表征结果证明:聚合物 PVAm·HI 的引入大幅度地提高了钙钛矿太阳能电池的

长期稳定性。这种设计理念为钙钛矿太阳能电池的实际应用提供了一个有效的制备方法,为聚合物解决钙钛矿太阳能电池长期稳定性提供了理论依据。

参考文献:

- [1] Kojima A, Teshima K, Miyasaka T. J Am Chem Soc, 2009, 131: 6050~6051.
- [2] NREL chart about the best research-cell efficiencies in the world at the website: http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg.
- [3] Song TB, Chen Q, Zhou HP, Jiang CY, Wang HH, Yang M, Liu YS, You JB, Yang Y. J Mater Chem A, 2015, 3: 9032~9050.
- [4] Berhe TA, Su WN, Chen CH, Pan CJ, Cheng JH, Chen HM, Tsai MC, Chen CH, Pan CJ, Cheng JH, Chen HM, Tsai MC, Chen LY, Dubale AA, Hwang BJ. Energ Environ Sci, 2016, 9 (2): 323~356.
- [5] Zhao YX, Zhu K. J Phys Chem Lett, 2014, 5: 4175.
- [6] Zhao YC, Wei J, Li H, Yan Y, Zhou WK, Yu DP, Zhao QA. Nat Commun, 2016, 7, 10228.
- [7] Guo YL, Shoyama K, Sato W. Adv Energy Mater, 2016, 6: 6.
- [8] Bi DQ, Yi CY, Luo JS, Decoppet JD, Zhang F, Zakeeruddin SM, Li X, Hagfeldt A, Gratzel M. Nat Energy, 2016, 1: 16142.
- [9] Yao K, Wang X, Li F, Zhou L. Chem Commun, 2015, 51: 15430~15433.

Effective Control on Perovskite Morphology with Carbochain Polyvinylamine Backbone

LIU Ying-liang* , LI Han, XU Shen-gang, CAO Shao-kui*

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Polyvinylamine is applied in this paper to prepare the perovskite film as organic ammonium source. In this case, the perovskite crystal grains are linked together by the polymeric carbochain backbone through the A-site occupation on the surface of perovskite crystal grains *via* polymeric primary amines. The results of ¹H-NMR, SEM and XRD indicated that this kind of microscopic structure is able precisely to regulate the perovskite morphology due to the direct polymeric participation in the growing process of perovskite crystals, which will effectively improve the long-term stability of perovskite solar cells.

Key words: Polyvinylamine; Perovskite; Morphological regulation; Covalent connection