

Uvid u degradaciju perovskitnih materijala i strategije stabilizacije

Stjepan Dolić

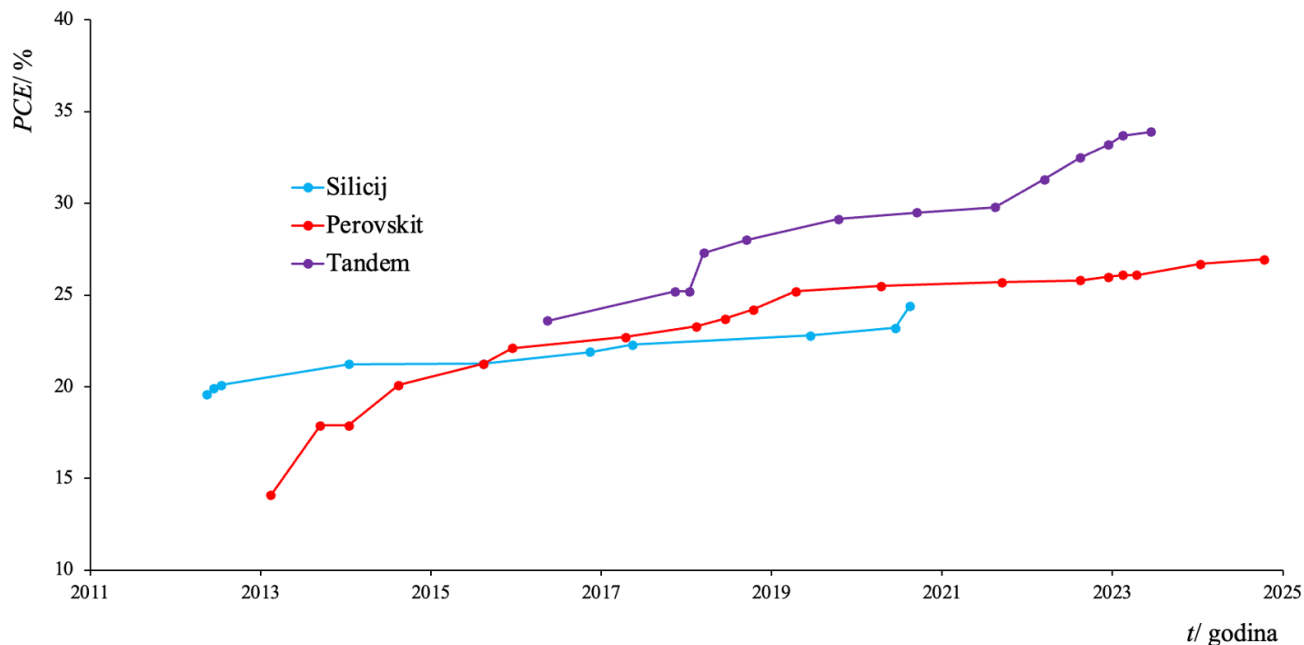
Zavod za fizikalnu kemiju

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički Fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Seminarski rad

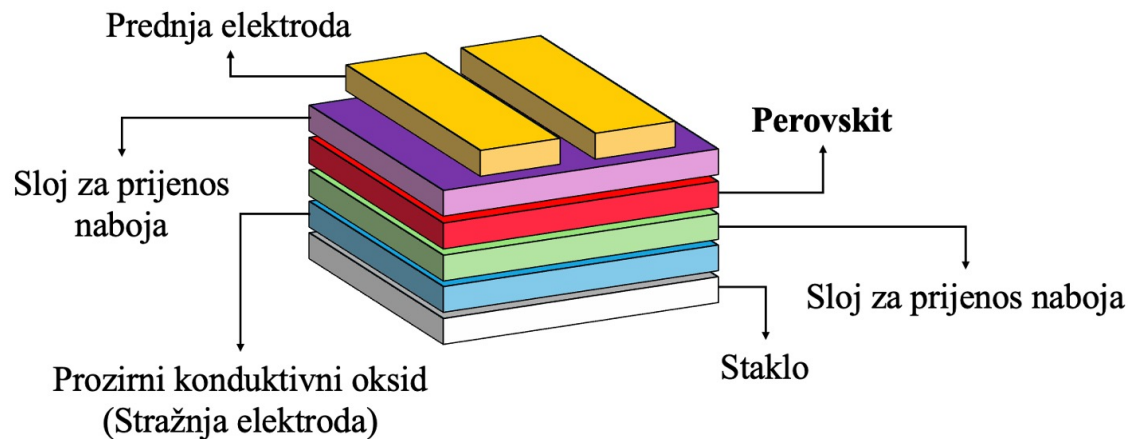
23. Travnja 2025.

Razvoj perovskitne fotonaponske tehnologije



Najviše postignute energijske efikasnosti fotonaponskih ćelija
sazdanih od različitih materijala

Što su perovskitne fotonaponske ćelije?



- Općenita formula Perovskitnih spojeva: **ABX₃**

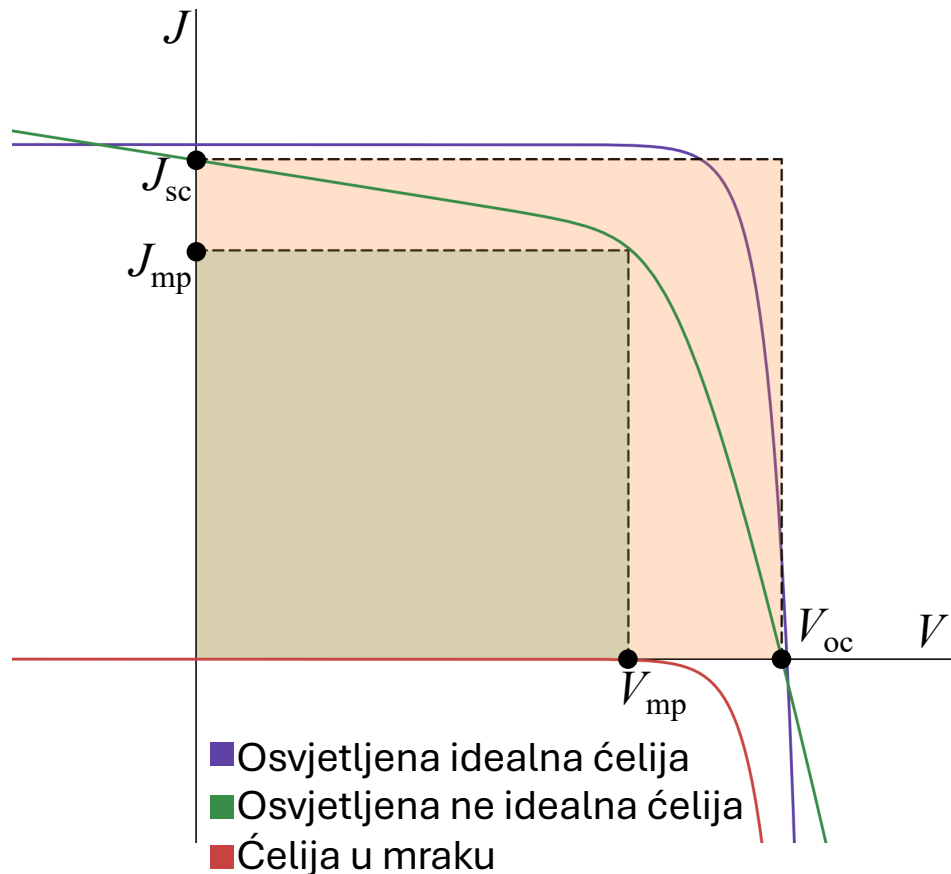
- **A⁺** = Cs⁺, Rb⁺, CH₃NH₃⁺ (MA⁺), CH(NH₂)₂⁺ (FA⁺)...
- **B²⁺** = Pb²⁺, Sn²⁺
- **X⁻** = I⁻, Br⁻, Cl⁻, SCN⁻...

Općenita arhitektura perovskitne fotonaponske ćelije.

Strujno-naponska mjerenja

- Strujno-naponski parametri daju uvid u prirodu strukturnih deformacija
- Različiti parametri daju informacije o pojedinim strukturnim aspektima

$$\eta = \frac{FFJ_{SC}V_{OC}}{P_{IN}} \quad ; \quad FF = \frac{J_{MP}V_{MP}}{J_{SC}V_{OC}}$$

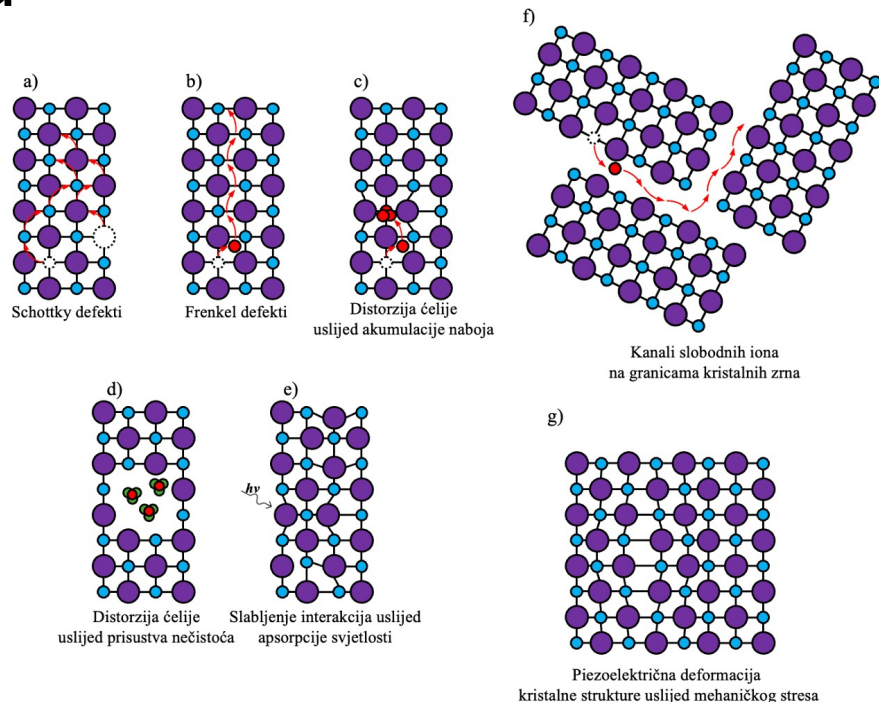


Grafički prikaz J - V krivulje fotonaponske ćelije.

Glavni problemi perovskitnih fotonaponskih ćelija

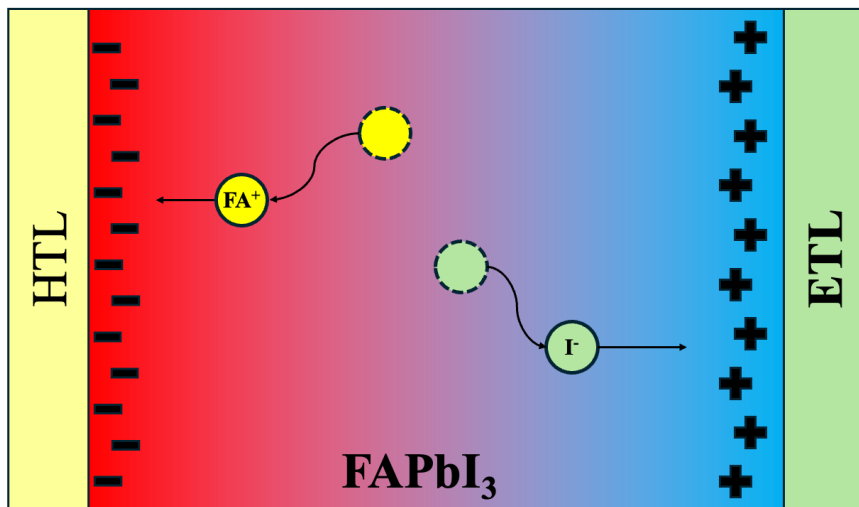
- Izrazito niska izdržljivost
- Kompleksan mehanizam degradacije
- Osjetljivost na vlagu, kisik, svjetlost te temperaturni i mehanički stres
- **Cilj ovog seminarskog rada:** prezentirati poznate mehanizme degradacije i efikasne strategije stabilizacije

Najčešći defekti kristalne strukture u perovskitnim materijalima



Shematski prikaz najčešćih kristalnih defekata u perovskitnim materijalima.

Migracija iona u kristalnoj strukturi



Shematski prikaz migracije ionskih vrsta u perovskitnoj fotonaponskoj ćeliji.

● Kationska šupljina

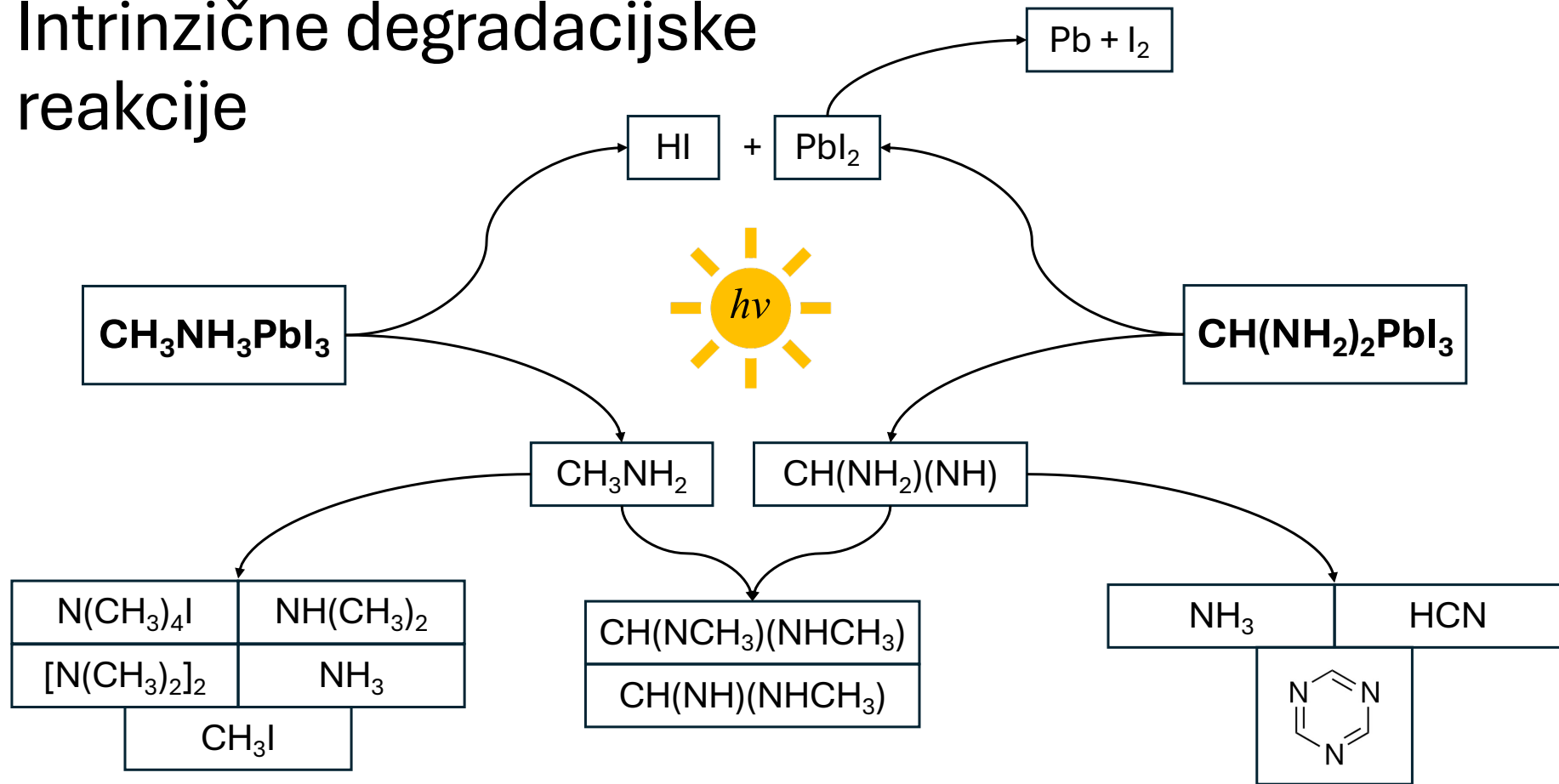
● Anionska šupljina

- Ionske vrste migriraju pod utjecajem električnog polja
- Na granicama kristalnih zrna formiraju se kanali slobodnih iona

$$\overbrace{-D(X_i)\nabla^2 c(X_i)}^{1} + \overbrace{\frac{qD(X_i)}{k_B T}\nabla^2 \phi}^{2} = \frac{\partial c(X_i)}{\partial t}$$

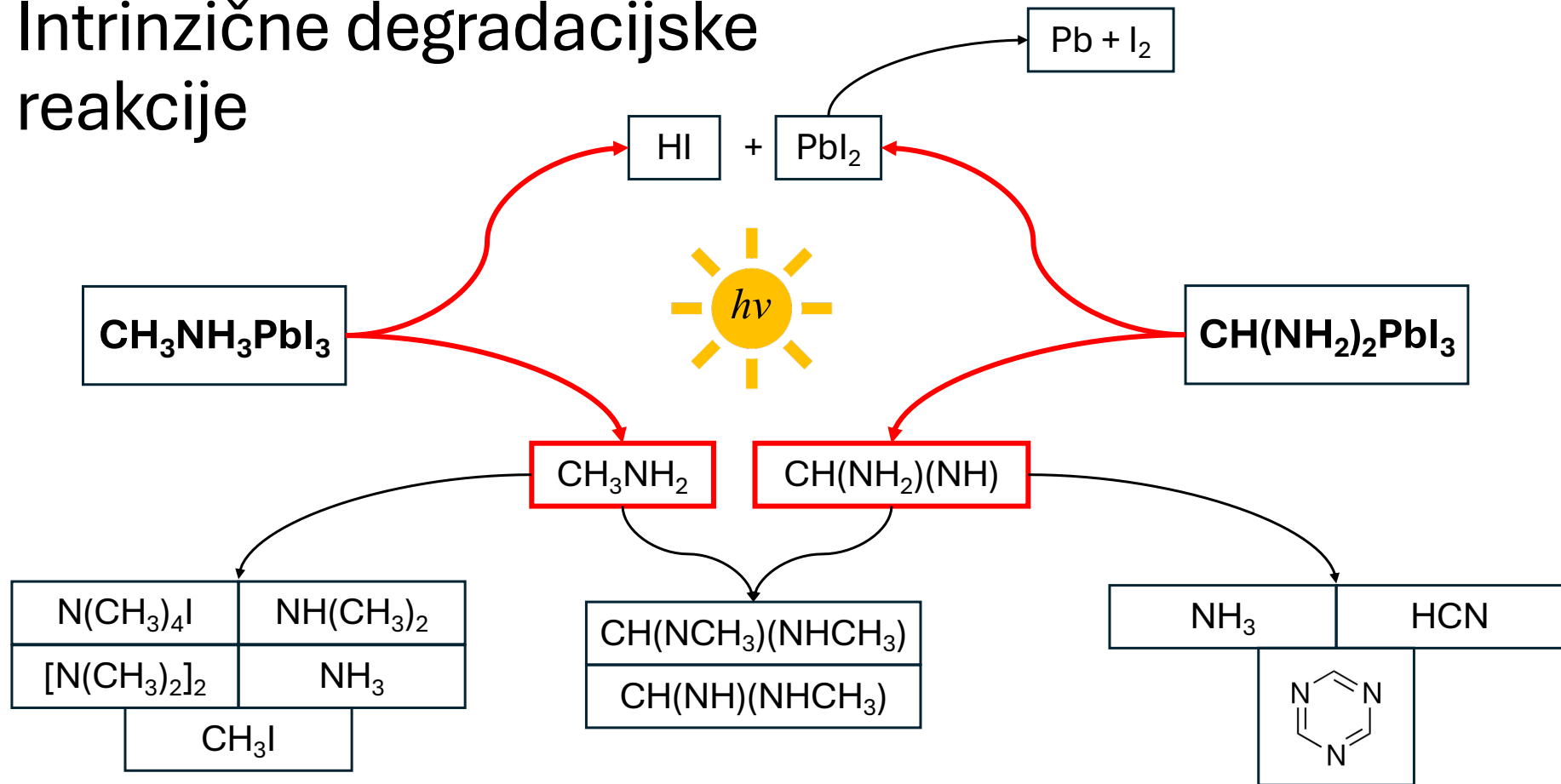
1. Difuzijski kontrolirana migracija
2. Migracija pod utjecajem električnog polja

Intrinzične degradacijske reakcije



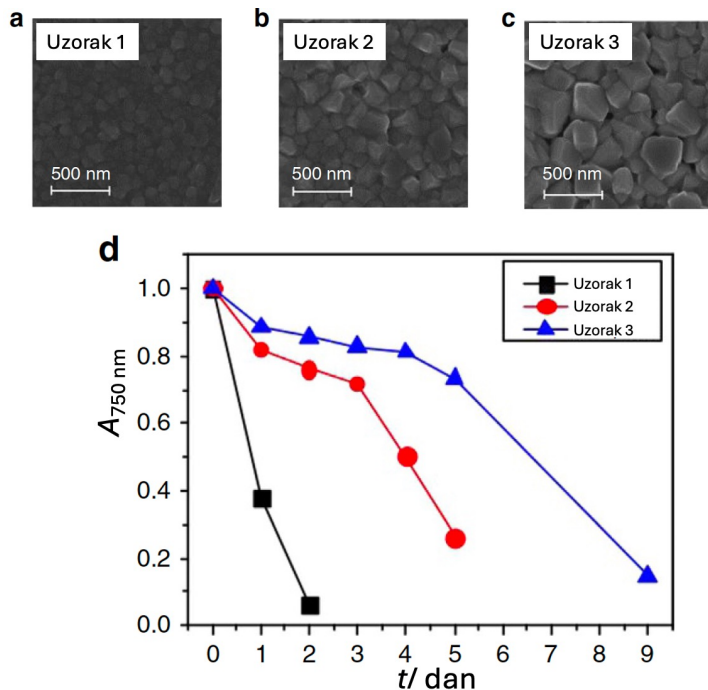
Schema intrinzičnih degradacijskih reakcija perovskitnih materijala.

Intrinzične degradacijske reakcije



Schema intrinzičnih degradacijskih reakcija perovskitnih materijala.

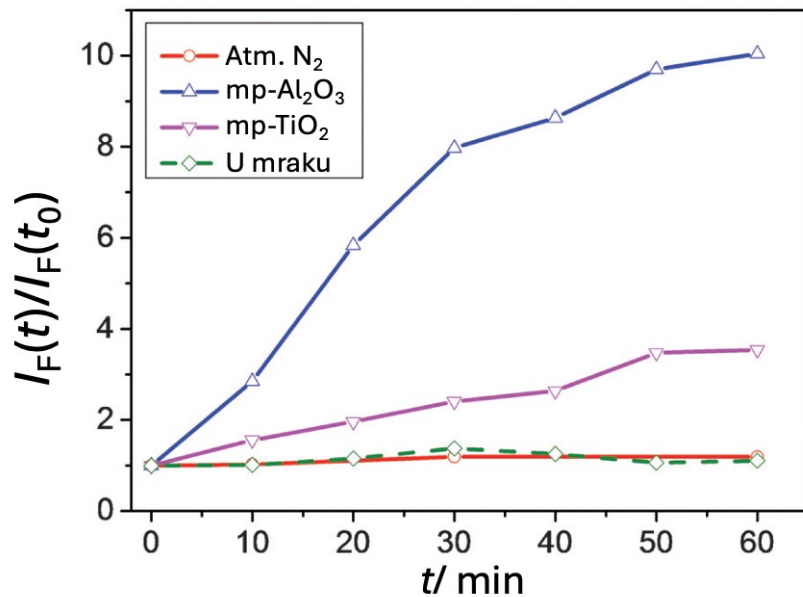
Utjecaj kisika



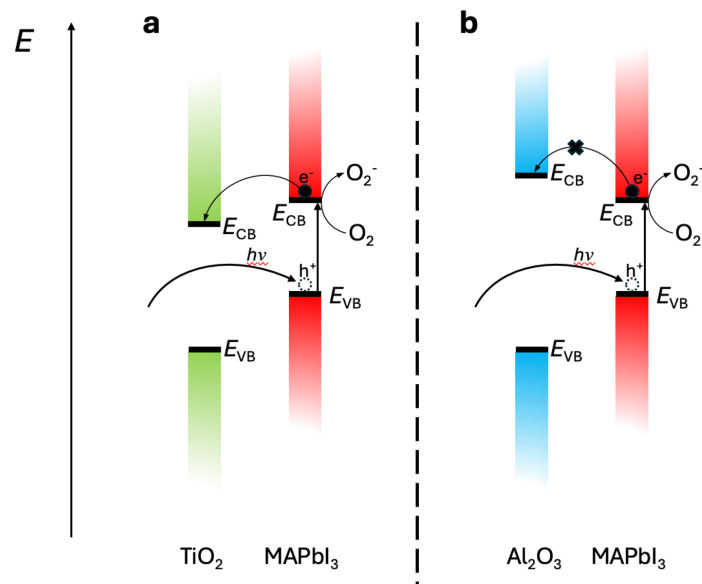
(a-c) SEM slike tankih filmova $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ s različitim veličinama kristalnih zrna, (d) normirana promjena apsorbancije u vremenu (preuzeto iz literature).

- Formacija superoksidnih (O_2^-) vrsta i elementarnog joda
- Nastale O_2^- vrste daljnje oksidiraju jodidne ione
- Brzina degradacije ovisi o veličini kristalnih zrna

Utjecaj kisika

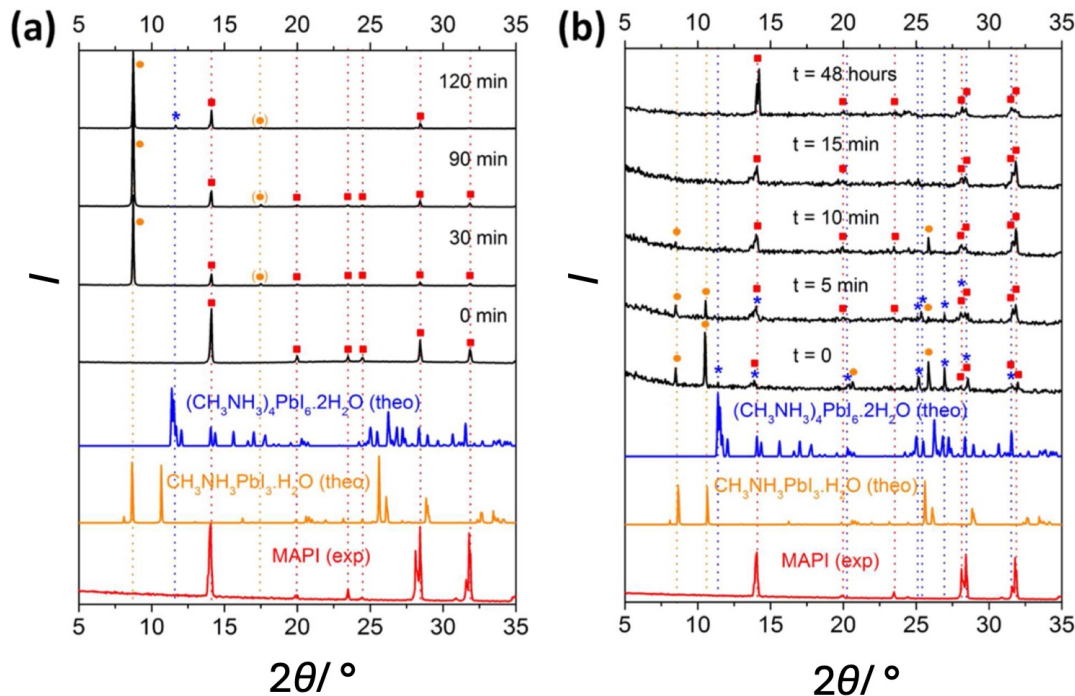


Promjena normiranog intenziteta fluorescencije pri 610 nm.
Valna duljina upadnog zračenja iznosi 520 nm (preuzeto iz literature).



Shematski prikaz energijskih vrpca i procesa prijenosa elektrona za (a) TiO₂ i MAPbI₃ te (b) Al₂O₃ i MAPbI₃.

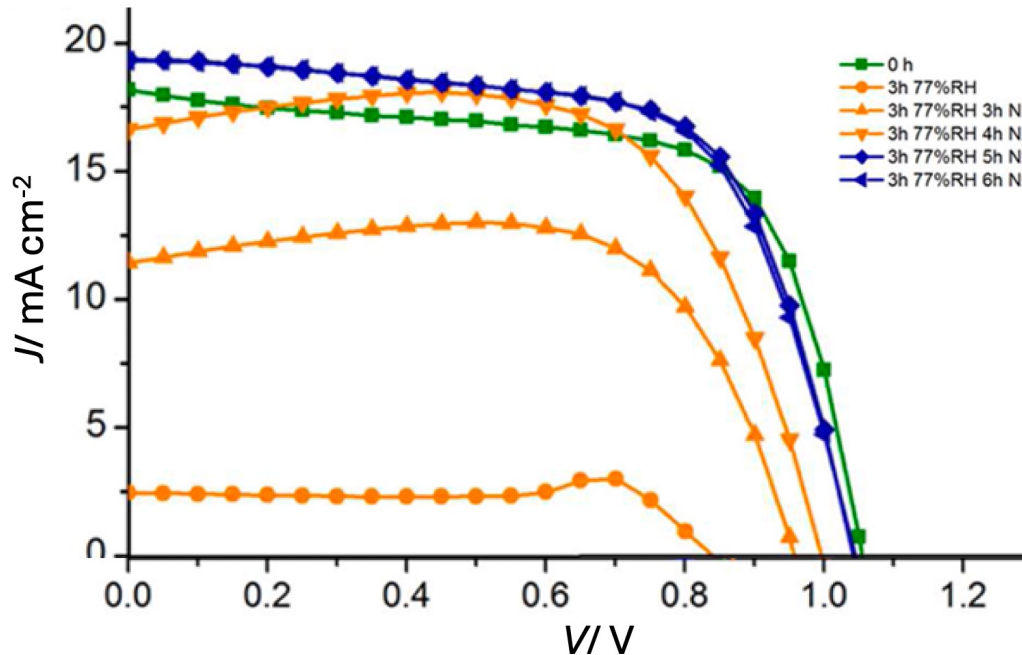
Utjecaj vode



- U prisustvu vode nastaju hidratirane vrste
- Hidratacija je reverzibilna

Difraktogrami (a) tankog filma MAPbI₃ pri R.H. od 70% i (b) tanki filmovi hidratiranog MAPbI₃ u suhoj atmosferi u različitim vremenskim intervalima (preuzeto iz literature).

Utjecaj vode

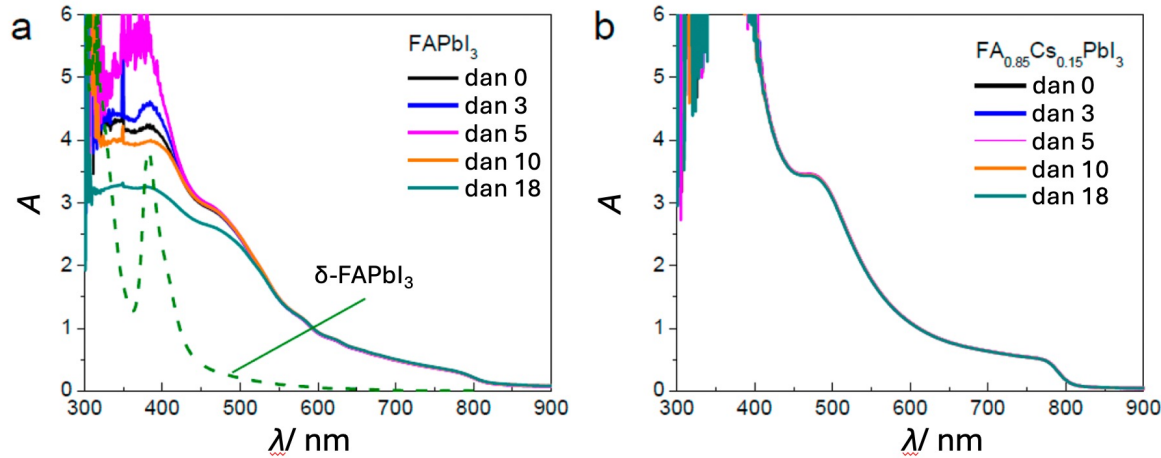


- Reverzibilna degradacija se može primijetiti i na performansama fotonaponskih ćelija

Strujno-naponske krivulje perovskitnih fotonaponskih ćelija nakon različitih vremenskih intervala u vlažnoj (77% R.H.) i suhoj atmosferi pri osvjetljenju od 100 mW cm^{-2} (AM = 1,5) (preuzeto iz literature).

Strategije stabilizacije

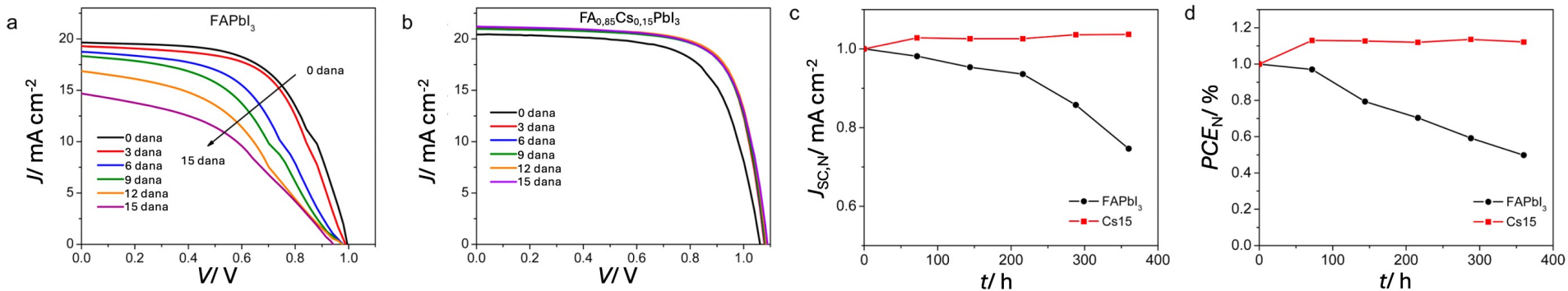
Miješani kationi



- Zamjena 15 mol% formamidinijevih kationa s cezijevim stabilizira α -fazu i inhibira prijelaz u δ -fazu

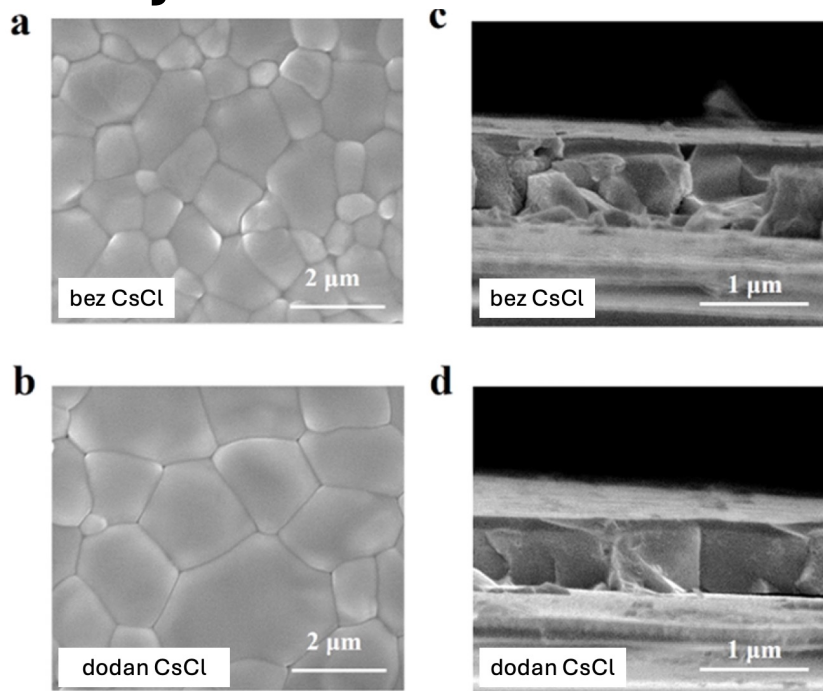
UV-Vis apsorpcijski spektri tankih filmova perovskita (a) FAPbI_3 i (b) $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ u pri različitim vremenima starenja u atmosferskim uvjetima (preuzeto iz literature).

Miješani kationi

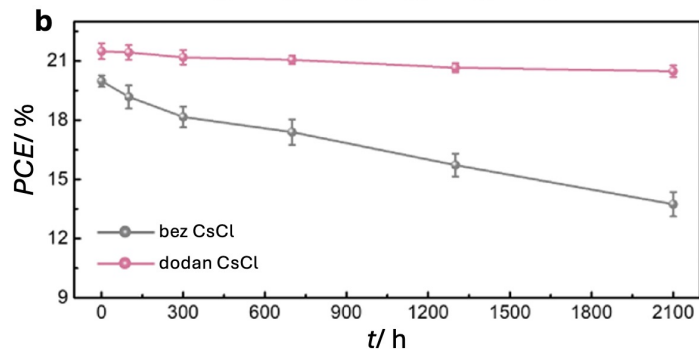
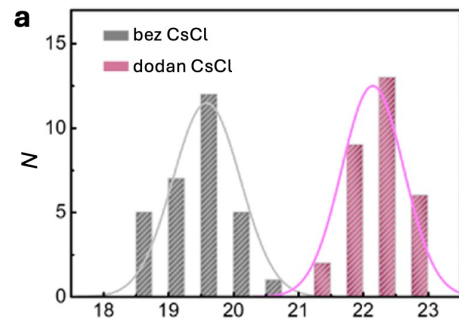


(a,b) J - V krivulje perovskitnih fotonaponskih ćelija s (a) FAPbI_3 i (b) $\text{FA}_{0.85}\text{Cs}_{0.15}\text{PbI}_3$ pri različitim vremenima starenja, (c,d) promjena normiranih vrijednosti (c) J_{SC} i (d) efikasnosti pripadajućih perovskitnih fotonaponskih ćelija u vremenu pri osvjetljenju od 100 mW cm⁻² ($AM=1.5$) (preuzeto iz literature).

Miješani anioni

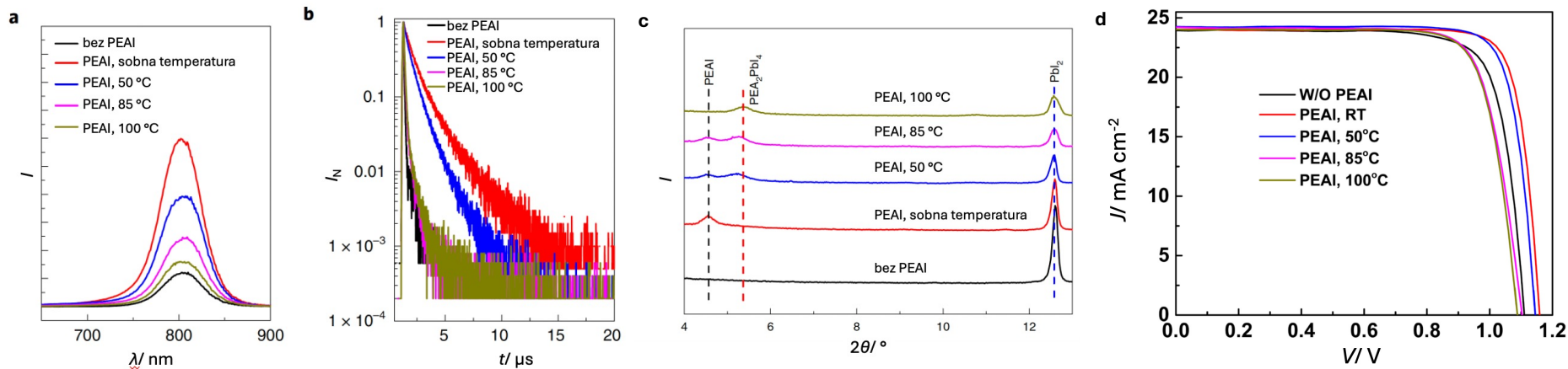


SEM slike (a,b) s topološkim pogledom i (c,d) poprečnim presjekom tankih filmova (a,c) $\text{FA}_{0,93}\text{MA}_{0,07}\text{PbI}_{2,97}\text{Br}_{0,07}$ i (b,d) s dodanim CsCl ($\gamma = 8 \text{ mg mL}^{-1}$) (preuzeto iz literature).



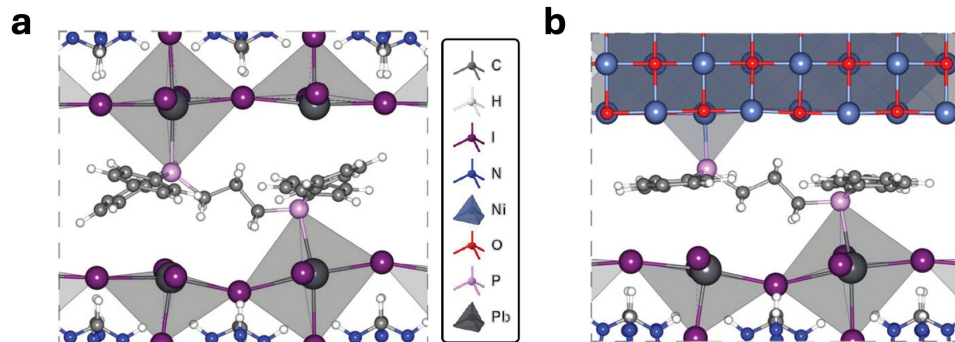
Energijske efikasnosti i (b) promjena efikasnosti u vremenu fotonaponskih ćelija s fazom čistog $\text{FA}_{0,93}\text{MA}_{0,07}\text{PbI}_{2,97}\text{Br}_{0,07}$ i s dodatkom CsCl .

Pasivizacijski sloj: PEAI



(a) Mjerenja fotoluminiscencije, (b) mjerenja vremenski-razlučene fotoluminiscencije i (c) rendgenska mjerenja perovskitnih tankih filmova pri različitim temperaturama, (d) J - V krivulje perovskitnih fotonaponskih ćelija s i bez 2-fenil-etilamonij jodid (PEAI) kao pasivizacijskim slojem pri osvjetljenju od 100 mW cm⁻² ($AM = 1,5$) (preuzeto iz literature).

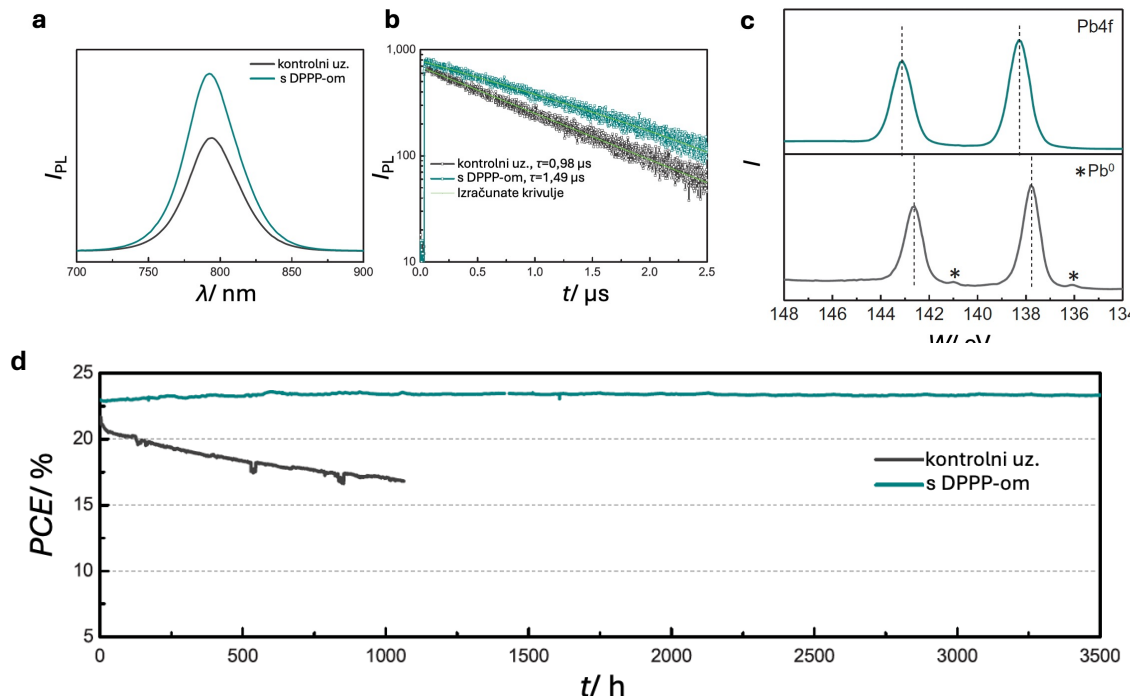
Pasivizacijski sloj: DPPP



Prikaz DFT izračunatog vezanja 1,3-bis(difenilfosfino)propana (DPPP) (a) s dvije perovskitne faze i (b) s filmom NiO_x i perovskitnom fazom (preuzeto iz literature).

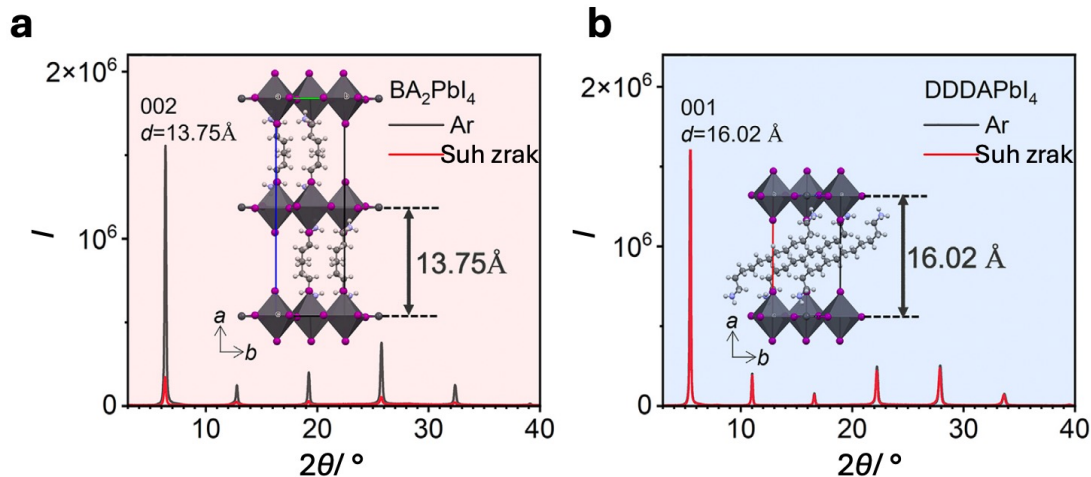
- DPPP se veže kao Lewisova baza na granicama kristalnih zrna
- Zatvara kanale slobodnih iona na granicama zrna i djelomično sprječava migraciju iona

Pasivizacijski sloj: DPPP



Mjerenja fotoluminiscencije, (b) mjerenja vremenski-razlučene fotoluminiscencije i (c) XPS mjerenja perovskitnih tankih filmova i (d) Promjena efikasnosti perovskitnih fotonaponskih ćelija s i bez DPPP kao pasivizacijskim slojem pri različitim uvjetima pri naponu V_{mp} i stalnim osvjetljenjem u atmosferi dušika i bez hlađenja (preuzeto iz literature).

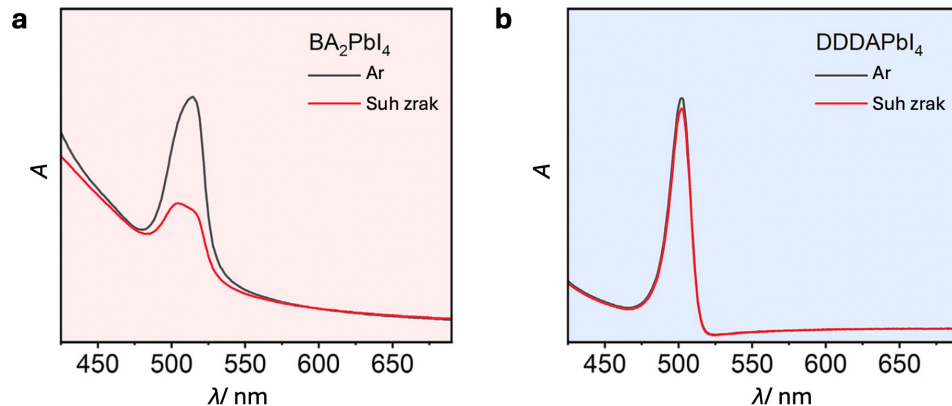
Hibridne 3D/2D strukture



Digraktogrami uzoraka tankih filmova (a) BA_2PbI_4 (BA^+ =butilamonijev kation) (b) DDDAPbI_4 (DDDA^{2+} = dodecil-1,12-diamonijev kation) i modeli predložene strukture temeljem rezultata (preuzeto iz literature).

- **Ruddelsten-Popper (RP)** strukture: jednovalentni voluminozni organski kation
- **Dion-Jacobson (DJ)** strukture: dvovalentni voluminozni organski kation

Hibridne 3D/2D strukture



Apsorpcijski spektri tankih filmova (a) BA_2PbI_4 i (b) DDDAPbI_4 nakon osvjetljavanja ($P_d = 100 \text{ mW cm}^{-2}$; $AM = 1,5$) u argonu i u suhoj atmosferi (preuzeto iz literature).

- Perovskite strukture tipa DJ pokazuju višu stabilnost
- **Hipoteza:** potrebna dvostruka deprotonacija za iniciranje degradacije

Zaključak

- Usprkos superiornim performansama, perovskitne fotonaponske ćelije imaju drastično sniženu izdržljivost
- Mehanizam degradacije perovskitnih materijala je izrazito kompleksan i daljnja istraživanja su nužna
- Perovskitni spojevi pokazuju osjetljivost na kisik, vlagu, svjetlost te mehanički i temperaturni stres
- Postoje efikasne metode stabilizacije perovskitnih materijala koje ciljaju na različite aspekte njihove degradacije