

# Tổng hợp, phân tích tính chất và đánh giá độ bền của vật liệu perovskite hỗn hợp ion halogen (Cl, Br, I) và chế tạo pin mặt trời perovskite

Hồ Thị Thanh Nguyên, Trần Minh Hiền, Huỳnh Lê Thanh Nguyên\*, Lê Viết Hải, Nguyễn Thái Hoàng



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## TÓM TẮT

Vật liệu perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  dành được nhiều sự quan tâm trong nghiên cứu trong những năm gần đây do vật liệu này có độ hấp thụ quang cao, năng lượng vùng cấm lý tưởng ( $E_g = 1.5 \text{ eV}$ ) và giá thành tổng hợp tương đối thấp. Tuy nhiên vật liệu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  có độ bền theo thời gian thấp do sự kém bền của liên kết Pb–I. Ngoài ra cấu trúc  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  dạng lập phương dễ xảy ra quá trình chuyển pha. Bài báo trình bày việc nghiên cứu sử dụng hai ion halogen có độ âm điện lớn là  $\text{Cl}^-$  và  $\text{Br}^-$  để pha tạp vào  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  nhằm thay thế  $\text{I}^-$ , tạo ra các cấu trúc perovskite lai halogen. Các loại vật liệu perovskite lai Cl–I có cấu trúc tứ phương và Br–I, Cl–Br có cấu trúc lập phương đã được xác định qua phân tích XRD. Độ rộng vùng cấm của các vật liệu perovskite lai có thể điều chỉnh được thông qua việc thay đổi tỉ lệ ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  và  $\text{I}^-$ . Độ bền môi trường của  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  và  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$  xác định bằng phổ UV-Vis trong khoảng 290 giờ ủ trong buồng môi trường ở độ ẩm 80% và nhiệt độ 40 °C, cho thấy thời gian bán hủy cao hơn  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  từ 2 đến 4 lần. Pin mặt trời perovskite sử dụng  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{1.8}\text{I}_{1.2}$  và  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$  được chế tạo theo quy trình hai giai đoạn phủ quay-nhúng, lần lượt đạt hiệu suất là 11,4% ( $J_{sc} = 19,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 1,05 \text{ V}$ ) và 12,3% ( $J_{sc} = 16,43 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 1,01 \text{ V}$ ) dưới ánh sáng mô phỏng AM 1,5 cường độ sáng  $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ .

**Từ khóa:** pin mặt trời perovskite, độ bền nhiệt, tính chất quang

## MỞ ĐẦU

Pin mặt trời perovskite (PSCs) là pin mặt trời thế hệ thứ ba, có tiềm năng thương mại rất lớn bởi hiệu suất chuyển đổi quang điện cao, chi phí sản xuất thấp, dễ chế tạo và dễ thiết kế. Một nhược điểm lớn cản trở khả năng thương mại sản phẩm PSCs là độ bền của pin còn khá thấp. Vật liệu perovskite lai giữa hữu cơ và vô cơ là vật liệu hấp thụ ánh sáng lý tưởng bởi tính chất quang học nổi bật như: hệ số hấp thụ cao, vùng cấm quang học trực tiếp, phù hợp với quang phổ ánh sáng mặt trời, năng lượng nối exciton thấp...<sup>1</sup>

Perovskite, được lấy theo tên của nhà khai khoáng người Nga, lần đầu tiên khai thác được loại quặng perovskite tại dãy Ural, Nga (cách đây hơn 1 thế kỷ) và có cấu tạo tinh thể tương tự loại quặng này. Perovskite có công thức dạng  $\text{ABX}_3$ , trong đó A là một cation hữu cơ ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  (MA),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ,  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$  (FA)...) hay một cation vô cơ như Cs; B là một cation hóa trị II có bán kính lớn như Pb hay Sn; và X là một anion halogen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  hay  $\text{I}^-$ )<sup>1-3</sup>.

Vật liệu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) là một perovskite điển hình trong chế tạo PSCs bởi độ hấp thụ cao trong vùng ánh sáng khả kiến và bờ hấp thụ kéo dài tới 800

nm<sup>4</sup>. Tuy nhiên vật liệu  $\text{MAPbI}_3$  kém bền do liên kết Pb–I yếu, dễ phân hủy và dễ dàng chuyển từ cấu trúc lập phương sang tứ phương tại nhiệt độ phòng<sup>1</sup>. Do vậy, xu hướng hiện nay là tìm kiếm sự thay thế mới cho  $\text{I}^-$  bằng các ion halogen khác. Perovskite  $\text{MAPbBr}_3$  có vùng phổ hấp thụ quang tương đối hẹp (khoảng 520 nm), độ rộng vùng cấm lớn (2,35 eV), vì vậy hiệu suất pin PSCs sử dụng  $\text{MAPbBr}_3$  thấp. Tuy nhiên,  $\text{Br}^-$  có độ âm điện lớn hơn  $\text{I}^-$  nên cấu trúc  $\text{MAPbI}_3$  sẽ bền hơn  $\text{MAPbBr}_3$ .  $\text{Br}^-$  thường được sử dụng để điều chỉnh năng lượng vùng cấm của perovskite lai  $\text{MAPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ . Mosconi và cộng sự<sup>5</sup> đã xuất rằng sự trao đổi  $\text{Br}^-$  vào cấu trúc chứa  $\text{I}^-$  đã làm biến đổi cấu trúc tinh thể, từ đó làm thay đổi năng lượng vùng cấm. Ngoài ra, Eperon và cộng sự<sup>6</sup> đã thay đổi tỉ lệ Br–I trong perovskite  $\text{FAPbI}_x\text{Br}_{3-x}$ , từ đó điều chỉnh năng lượng vùng cấm thay đổi từ 1,48–2,23 eV, màu sắc của màng perovskite cũng thay đổi theo tỉ lệ tương ứng và hiệu suất pin đạt được là 14,2%. Đồng thời khi tăng tỉ lệ  $\text{Br}^-$  sẽ làm tăng thể tích mạch hở và làm giảm mật độ dòng ngắn mạch. Ngoài ra, ion  $\text{Cl}^-$  được đưa vào cấu trúc  $\text{MAPbI}_3$  để tạo perovskite lai  $\text{MAPbI}_x\text{Cl}_{3-x}$  với phổ hấp thụ và cấu trúc

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

### Liên hệ

**Huỳnh Lê Thanh Nguyên**, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, Việt Nam

Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

### Lịch sử

- Ngày nhận: 21-3-2022
- Ngày chấp nhận: 29-9-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1173



### Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



**Trích dẫn bài báo này:** Nguyễn H T T, Hiền T M, Nguyễn H L T, Hải L V, Hoàng N T. Tổng hợp, phân tích tính chất và đánh giá độ bền của vật liệu perovskite hỗn hợp ion halogen (Cl, Br, I) và chế tạo pin mặt trời perovskite. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2233-2240.

tinh thể gần giống với MAPbI<sub>3</sub> tứ phương với hàm lượng Cl<sup>-</sup> là 3–4 %. Sự có mặt của Cl<sup>-</sup> giúp làm tăng độ dài khuếch tán điện tử–lỗ trống, từ đó kéo dài thời gian sống của điện tử và perovskite lai Cl<sup>-</sup> thường được sử dụng trong cấu trúc PSCs phẳng<sup>7</sup>.

Các ion Cl<sup>-</sup> và Br<sup>-</sup> được trao đổi vào MAPbI<sub>3</sub> với mong muốn chuyển đổi cấu trúc từ tứ phương sang lập phương và tối ưu cả về tính chất quang lẫn độ bền. Thay đổi anion halogen là phương pháp hiệu quả nhất để nghiên cứu đặc tính quang điện của perovskite.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hoá chất

Isopropanol, titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), titan (IV) chloride, 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-MeOTAD), chlorobenzene, bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium (Li-TFSI), 4-*tert*-butylpyridine, PbI<sub>2</sub> (99 %) được cung cấp bởi công ty Sigma-Aldrich, Mỹ. Methyammonium iodide (99%), keo in lụa TiO<sub>2</sub> (BL-1) và tấm nhựa nhiệt dẻo (Surlyn) được mua từ công ty Dyesol, Úc. Gamma-Butyrolactone (99+ %) và bromhydric acid (33%) của Across, Bi; *N,N*-dimethylformamide (DMF) (Fisher Scientific, Mỹ), methylamine 40 wt % trong nước (HIMEDIA, Ấn Độ), iodhydric acid (HI) (57 %, TCI, Nhật Bản), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (TCI, Nhật Bản), diethyl ether (99%, RCI Labscan, Thái Lan) và dimethyl sulfoxide (DMSO) và chlohydric acid (32 %) của hãng Xilong, Trung Quốc.

### Tổng hợp perovskite

#### Chuẩn bị dung dịch tiền chất MA<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub> và MAPbCl<sub>3</sub>

Dung dịch tiền chất MAPbBr<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub> và MAPbCl<sub>3</sub> lần lượt được chuẩn bị bằng việc phối trộn: 0,010 mol CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Br; 0,010 mol PbBr<sub>2</sub> trong 10,0 mL dung môi DMF và DMSO (9:1, v:v); 0,010 mol CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I và 0,010 mole PbI<sub>2</sub> trong 10,0 mL dung môi DMF; 0,010 mol CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl và 0,010 mol PbCl<sub>2</sub> trong 10,0 mL dung môi DMF và DMSO (3:7, v:v). Tất cả các dung dịch được khuấy từ 500 vòng/phút trong 2 giờ ở nhiệt độ 80 °C.

#### Tổng hợp vật liệu perovskite

Tổng hợp vật liệu perovskite bằng phương pháp sấy pha rắn ở nhiệt độ từ 70 °C đến 100 °C. Đối với các perovskite đơn halogen MAPbBr<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>, và MAPbCl<sub>3</sub>, các dung dịch tiền chất MAPbBr<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>, và MAPbCl<sub>3</sub> được nhỏ giọt lên trên miếng kiếng và lần lượt được sấy ở nhiệt độ 100 °C, 70 °C và 90 °C. Tổng hợp perovskite hỗn hợp halogen

MAPbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> và MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>, MAPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub> các tiền chất MAPbBr<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>, và MAPbCl<sub>3</sub> được phối trộn với các tỉ lệ khác nhau và được nhỏ giọt lên trên miếng kiếng. Sau đó sấy ở nhiệt độ 100 °C cho tổng hợp MAPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>, MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> và 90 °C cho tổng hợp MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>.

### Phân tích cấu trúc pha và tính chất quang của vật liệu perovskite

Hiển vi điện tử quét (SEM) (FLEXSEM1000) và phổ tán xạ tia X (EDX) được sử dụng để phân tích hình thái học và thành phần nguyên tố của perovskite. Tính chất quang được khảo sát bằng phổ hấp thụ UV-Vis (Jacos V-670). Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng perovskite được đo trên máy đo nhiễu xạ tia X PAN Analytical (Cu Kα, λ = 1,5407 Å). Hiệu suất pin được đo trên hệ máy J-V Station (Keithley model 2400 digital source meter, USA).

### Đánh giá độ bền của perovskites

Màng perovskite được đóng gói mô phỏng theo điều kiện chế tạo pin mặt trời perovskite và được ủ trong tủ môi trường ở 40 °C, độ ẩm 80 %. Đo biến thiên độ hấp thụ quang của màng perovskite theo thời gian ủ ẩm trong tủ môi trường. Xác định phương trình động học phân hủy và tính tốc độ phân hủy của perovskite.

### Chế tạo pin mặt trời perovskite

Màng TiO<sub>2</sub> lỗ xốp trung bình được tổng hợp trên nền kính dẫn FTO bằng phương pháp phủ-quay dung dịch TiO<sub>2</sub>/EtOH (1: 7, w:w). Màng TiO<sub>2</sub> được nung tại nhiệt độ 500 °C trong 30 phút. Perovskite được sử dụng để chế tạo thiết bị là MAPbI<sub>1,5</sub>Br<sub>1,5</sub>, MAPbI<sub>2</sub>Br, MAPbI<sub>2,25</sub>Br<sub>0,75</sub>, MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub>. Màng perovskite được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng tiền chất 2 giai đoạn: PbI<sub>2</sub> được hoà tan trong dung môi DMF và DMSO (9:1, v:v) được phủ quay lên nền FTO/TiO<sub>2</sub>, tốc độ quay 5000 rpm trong 10 giây, sau đó sấy tại 70 °C trong 10 phút. Sau khi sấy, màng tiếp tục được ngâm trong dung dịch MAX/isopropanol (X = Cl, Br) trong 1 phút, sau đó quay ở tốc độ 6000 vòng/phút trong 10 giây, sấy tại 100 °C trong 20 phút để hình thành lớp màng perovskite.

Màng dẫn lỗ trống (HTM) được phủ lên trên lớp perovskite bằng phương pháp phủ quay, dung dịch sử dụng gồm 2,2',7,7'-tetrakis (*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) trong dung môi chlorobenzene (75 mM Spiro-OMeTAD trong chlorobenzen, 35 mM Li-TFSI, 120 mM 4-tBP) với tốc độ quay 4000 vòng/phút trong 30 giây. Sau khi đã phủ lớp spiro-OMeTAD thiết bị được để trong môi trường

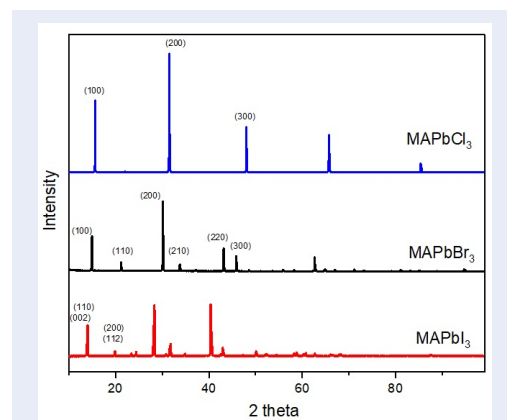
tối 12 giờ, sau đó được phủ 1 lớp vàng bằng phương pháp bốc bay chân không trong 30 phút, độ dày lớp vàng khoảng 100 nm. Diện tích thiết bị là 6 mm<sup>2</sup>. Hiệu suất chuyển hóa năng lượng của pin được đo dưới nguồn sáng mặt trời mô phỏng L15 (Peccell, Nhật) với thiết bị đo dòng-thế Keithley 2400 (Mỹ), cường độ chùm sáng 1000 W/m<sup>2</sup>, AM 1,5G. Thế bắt đầu ở -0,05 V và kết thúc 1,10 V; tốc độ quét 0,01 V/giây; diện tích chiếu sáng 1 pin là 0,06 cm<sup>2</sup>.

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Đánh giá cấu trúc của các perovskite tổng hợp

#### Perovskite đơn halogen MAPbBr<sub>3</sub>, MAPbI<sub>3</sub>, và MAPbCl<sub>3</sub>

Giản đồ XRD của perovskite MAPbI<sub>3</sub> (Hình 1) có các mũi ở vị trí 2θ 13,9°, 14,0°, 19,9°, 20,0°, 23,4°, 24,4°, 28,1°, 28,4°, 30,9°, 31,8° tương ứng với các mặt mạng (002), (110), (112), (200), (211), (202), (004), (213), đặc trưng cho cấu trúc tứ phương (tetragonal). Giản đồ XRD của MAPbBr<sub>3</sub> với các mũi ở vị trí 15°, 21,2°, 30,1°, 33,8°, 43,2°, 45,9° ứng với các mặt mạng (100), (110), (200), (210), (220) và (300), đặc trưng cấu trúc lập phương<sup>8</sup>. Tương tự, giản đồ XRD của MAPbCl<sub>3</sub> cho thấy các mũi ở vị trí 2θ 15,6°, 31,6° và 48° tương ứng với các mặt mạng (100), (200) và (300) của cấu trúc lập phương<sup>9,10</sup>. Như vậy perovskite MAPbI<sub>3</sub> và MAPbCl<sub>3</sub> tổng hợp được bằng phương pháp pha rắn có cấu trúc lập phương, trong khi MAPbI<sub>3</sub> có cấu trúc tứ phương, tương tự như các kết quả đã công bố<sup>9,10</sup>.



**Hình 1:** Giản đồ XRD của perovskite MAPbI<sub>3</sub>, MAPbBr<sub>3</sub> và MAPbCl<sub>3</sub>.

#### Perovskite hỗn hợp halogen

Giản đồ XRD của MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> (Hình 2) có các mũi đơn ở vị trí 14°, 28,3° và 31,7° tương ứng với các mặt

mạng (110), (220) và (310) đặc trưng cho cấu trúc tứ phương giả lập phương<sup>11,12</sup>. Các mũi đặc trưng nhọn với cường độ cao và rất ít tín hiệu nhiễu nền cho thấy pha tứ phương của MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> có độ tinh thể cao. Perovskite MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub> có cấu trúc lập phương tương tự như MAPbBr<sub>3</sub>, được phân biệt ở các mũi đôi tại vị trí gần 15° và 30°<sup>12</sup>. Khi tỉ lệ Br<sup>-</sup> tăng dần, vị trí mũi ứng với các mặt mạng (100), (200), (300) dịch dần sang vùng góc 2θ lớn hơn. Sự dịch chuyển này là do sự giảm kích thước ô mạng cơ sở khi ion Br<sup>-</sup> có bán kính nhỏ hơn ion I<sup>-</sup> hiện diện ngày càng nhiều trong cấu trúc tinh thể.

#### Perovskite hỗn hợp halogen Br<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>

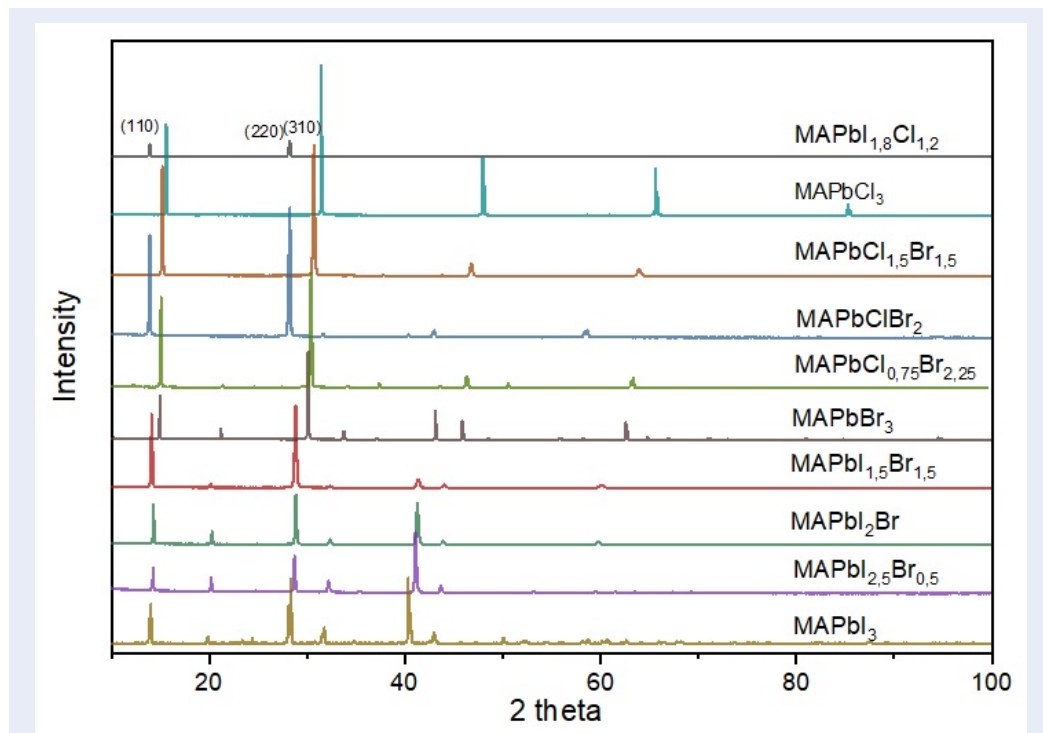
Đối với các perovskite hỗn hợp halogen MAPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>, khi tỉ lệ Br<sup>-</sup> tăng dần, các mũi ứng với các mặt mạng (100), (200), (300) bị dịch dần sang vùng góc 2θ nhỏ hơn, cho thấy kích thước ô mạng cơ sở tăng do sự hiện diện của ion Br<sup>-</sup> ( $r_{Br^-} > r_{Cl^-}$ ).

#### Tính chất quang và của perovskite

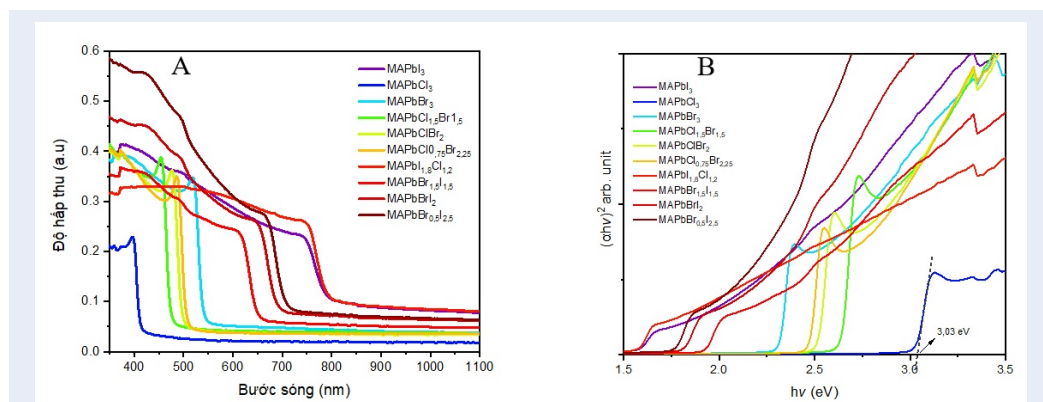
Phổ UV-vis của các perovskite (Hình 3A) cho thấy MAPbCl<sub>3</sub> hấp thụ ánh sáng vùng UV, bờ hấp thụ khoảng 420 nm. Trong khi đó MAPbBr<sub>3</sub> hấp thụ ánh sáng ở vùng UV-vis với bờ hấp thụ khoảng 550 nm. MAPbI<sub>3</sub> hấp thụ phổ ánh sáng rộng với bờ hấp thụ mở rộng đến 800 nm phù hợp làm vật liệu hấp thụ ánh sáng trong pin mặt trời. Khi phối trộn thêm ion Cl<sup>-</sup>, perovskite hỗn hợp Cl-I (MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub>) có bờ hấp thụ khoảng 800 nm. Ngoài ra độ hấp thụ ánh sáng ở vùng ánh sáng đỏ (600 - 800 nm) của MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> cao hơn so với MAPbI<sub>3</sub>. Cho thấy vật liệu có khả năng chuyển hóa quang năng cao trong vùng ánh sáng đỏ, tiềm năng cho pin mặt trời hiệu suất cao.

Đối với perovskite hỗn hợp halogen Br-I (MAPbBr<sub>x</sub>I<sub>3-x</sub>), khi tăng hàm lượng I<sup>-</sup> phổ hấp thụ của các perovskite bị dịch sang vùng ánh sáng đỏ (Hình 3A), làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng và thu hẹp năng lượng vùng cấm. Trong khi vật liệu perovskite lai Br-Cl (MAPbCl<sub>x</sub>Br<sub>3-x</sub>) khi tăng hàm lượng Br<sup>-</sup>, phổ hấp thụ của các perovskite bị dịch dần sang vùng ánh sáng đỏ, năng lượng vùng cấm thu hẹp lại (Bảng 1).

Việc trao đổi các anion khác nhau vào trong các cấu trúc perovskite đã góp phần tạo ra các cấu trúc mới, có năng lượng vùng cấm khác nhau. Từ đó có thể điều khiển độ rộng vùng cấm bằng cách tăng hay giảm tỉ lệ anion tạo nên các perovskite lai có độ rộng vùng cấm thích hợp cho các nghiên cứu chế tạo pin mặt trời. Nếu ghép các lớp perovskite với mức chuyển điện tử-lỗ trống phù hợp, có thể tạo ra loại tổ hợp



**Hình 2:** Giải đồ XRD của perovskite hỗn hợp halogen so sánh với perovskite đơn halogen Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> và I<sup>-</sup>.



**Hình 3:** Phổ UV-vis (A) và đồ thị Tauc (B) của các loại perovskite đơn halogen và hỗn hợp halogen.

**Bảng 1:** Vùng cấm của các perovskite được xác định từ phương pháp đo hấp thụ quang

	Eg (eV)		Eg (eV)		Eg (eV)
MAPbI <sub>3</sub>	1,57	MAPbBr <sub>1,5</sub> I <sub>1,5</sub>	1,94	MAPbCl <sub>1,5</sub> Br <sub>1,5</sub>	2,64
MAPbCl <sub>3</sub>	3,03	MAPbBrI <sub>2</sub>	1,80	MAPbClBr <sub>2</sub>	2,50
MAPbBr <sub>3</sub>	2,30	MAPbBr <sub>0,75</sub> I <sub>2,25</sub>	1,75	MAPbCl <sub>0,75</sub> Br <sub>2,25</sub>	2,46
MAPbI <sub>1,8</sub> Cl <sub>1,2</sub>	1,59				



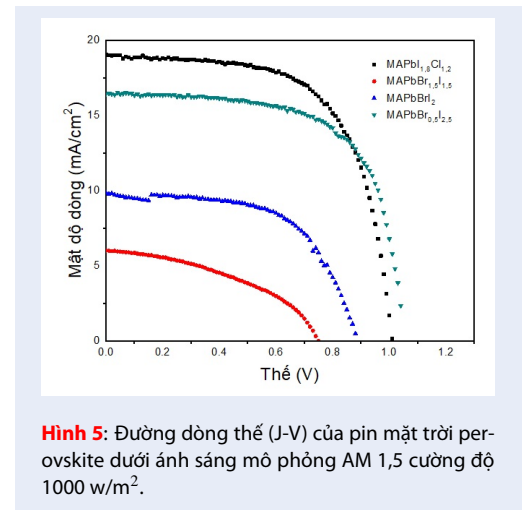
perovskite có khả năng hấp thụ toàn sắc ánh sáng, nâng cao hiệu suất của pin mặt trời. Ngoài ra, còn giúp ngăn cản sự chuyển ngược điện tử và giảm sự tái kết hợp điện tử–lỗ trống.

Hình 4A thể hiện phổ UV-vis của MAPbI<sub>3</sub> thay đổi theo thời gian phơi mẫu, dạng phổ UV-vis không thay đổi chứng tỏ pha perovskite không thay đổi trong quá trình phơi ẩm. Tuy nhiên độ hấp thụ của perovskite giảm dần, cho thấy vật liệu bị phân hủy dần. Độ hấp thụ quang (A) tại bước sóng 700 nm được lựa chọn để phân tích động học của quá trình phân hủy MAPbI<sub>3</sub>. Đường biểu diễn  $\ln A/A_0$  tuyến tính theo thời gian chứng tỏ động học phân hủy MAPbI<sub>3</sub> tuân theo động học bậc 1. Động học phân của của các perovskite được phân tích tương tự như MAPbI<sub>3</sub>, trong đó độ hấp thụ quang (A) được chọn tại bước sóng nằm trong vùng hấp thụ quang của từng vật liệu. Hằng số tốc độ và thời gian bán hủy của các vật liệu perovskite đơn halogen và hỗn hợp halogen được trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy perovskite đơn halogen Br<sup>-</sup> bền hơn so với perovskite đơn I<sup>-</sup> và Cl<sup>-</sup>. Tuy nhiên MAPbBr<sub>3</sub> có vùng hấp thụ quang hẹp nên không sử dụng được cho pin mặt trời perovskite. Đối với perovskite hỗn hợp halogen Cl-Br sự hiện diện của Br<sup>-</sup> làm tăng độ bền của perovskite. Tương tự perovskite hỗn hợp halogen I-Br sự hiện của Br làm tăng độ bền của perovskite MAPbI<sub>3</sub>. Độ bền của perovskite tăng theo tỉ lệ Br<sup>-</sup>, đặc biệt MAPbBr<sub>1,5</sub>I<sub>1,5</sub> có thời gian bán hủy cao hơn 8000 giờ. Mặc dù perovskite đơn halogen I và Cl không bền, tuy nhiên khi kết hợp chúng tạo ra perovskite hỗn hợp I-Cl có độ bền cao (MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> có thời gian bán hủy cao hơn 7.500 giờ).

### Chế tạo và đánh giá pin mặt trời perovskite

Các perovskite có độ bền cao (thời gian bán hủy cao hơn 2.000 giờ) được chọn để chế tạo pin mặt trời perovskite. Hình 5 biểu diễn đường cong I-V của các pin mặt trời chế tạo từ các perovskite MAPbBr<sub>0,5</sub>I<sub>2,5</sub>; MAPbBrI<sub>2</sub>; MAPbBr<sub>1,5</sub>I<sub>1,5</sub> và MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub>. Thông số tính năng của pin được trình bày trong Bảng 3. Pin mặt trời perovskite lai Cl-I (MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub>) đạt hiệu suất (PCE) cao nhất là 12,39 %, với các thông số tính năng  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  lần lượt là 1,01 V và 19,04 mA.cm<sup>-2</sup>. Đối với pin perovskite lai Br-I, pin có tính năng tốt nhất sử dụng perovskite MAPbBr<sub>0,5</sub>I<sub>2,5</sub> với các thông số tính năng lần lượt PCE = 11,40 %;  $J_{sc}$  = 16,43 mA.cm<sup>-2</sup>;  $V_{oc}$  = 1,05 V; FF = 0,66. Khi tăng tỉ lệ Br hiệu suất pin giảm xuống, do phổ hấp thụ ánh sáng của perovskite chuyển dần về vùng ánh sáng xanh làm giảm khả năng hấp thụ

quang của pin dẫn đến PCE giảm. Pin perovskite MAPbBr<sub>1,5</sub>I<sub>1,5</sub> chỉ đạt hiệu suất 1,91 %;  $J_{sc}$  = 6,02 mA.cm<sup>-2</sup>;  $V_{oc}$  = 0,75 V; FF = 0,42 mặc dù vật liệu perovskite có độ bền môi trường cao.

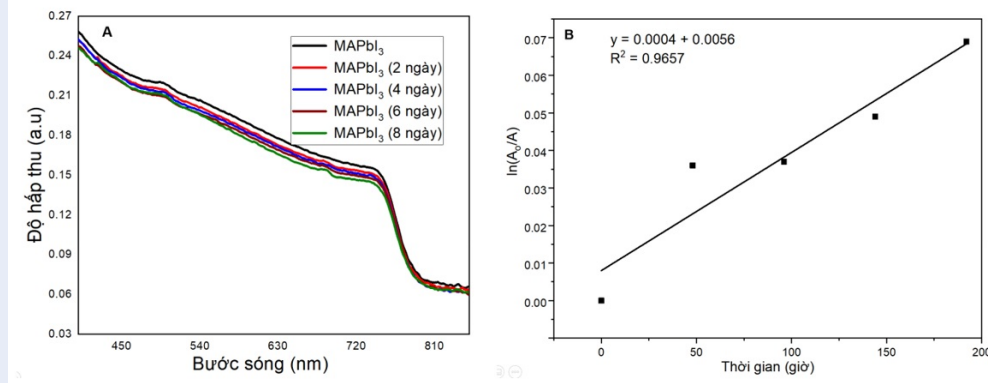


Hình 5: Đường dòng thế (J-V) của pin mặt trời perovskite dưới ánh sáng mô phỏng AM 1,5 cường độ 1000 w/m<sup>2</sup>.

Hai pin mặt trời perovskite có hiệu suất cao là MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> và MAPbBr<sub>0,5</sub>I<sub>2,5</sub> được khảo sát độ ổn định tính năng trong điều kiện không đóng gói, tiếp xúc trực tiếp với oxygen, đặt trong hộp tối. Bảng 4 trình bày sự thay đổi hiệu suất của pin theo thời gian. Cho thấy hiệu suất của pin giảm theo thời gian. PEC của MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> và MAPbBr<sub>0,5</sub>I<sub>2,5</sub> sau 6 ngày giảm lần lượt còn 65,5 %, 53,9 % so với PEC ban đầu. Pin perovskite với MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> bền hơn MAPbBr<sub>0,5</sub>I<sub>2,5</sub> phù hợp với kết quả đánh giá động học phân hủy của perovskite.

### KẾT LUẬN

Các perovskite đơn halogen MAPbI<sub>3</sub> có cấu trúc tứ phương và MAPbBr<sub>3</sub>, MAPbCl<sub>3</sub> có cấu trúc lập phương đã được tổng hợp thành công. Việc phối trộn lần lượt các cặp halogen Cl-Br và Cl-I đã tạo ra các perovskite hỗn hợp halogen có cấu trúc tứ phương và phối trộn cặp halogen Br-I đã tạo ra các perovskite cấu trúc lập phương. Perovskite MAPbI<sub>3</sub> có độ bền môi trường cao, tuy nhiên phổ hấp thụ quang ngắn nên không thể áp dụng được cho chế pin mặt trời perovskite. Tuy nhiên việc phối trộn Br với I đã tăng cường độ bền của perovskite với thời gian bán hủy cao hơn 2.000 giờ. Phối trộn Cl và I tạo ra perovskite MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> có độ bền cao với thời gian bán hủy trên 5.000 giờ. Pin mặt trời perovskite dựa trên các loại vật liệu MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> và MAPbBr<sub>0,5</sub>I<sub>2,5</sub> đạt hiệu suất cao lần lượt 12,4 % và 11,4 %. Vật liệu perovskite tiềm năng nhất để chế tạo pin mặt trời là MAPbI<sub>1,8</sub>Cl<sub>1,2</sub> cho hiệu suất cao và độ bền môi trường tốt.



**Hình 4:** a) Phổ UV-Vis của perovskite MAPbI<sub>3</sub> được đo trong 8 ngày phơi mẫu liên tục tại 40 °C và độ ẩm 80 %, b) Đường động học bậc 1.

**Bảng 2:** Thông số động học phân hủy của các perovskite trong điều kiện thử nghiệm tại 40 °C và độ ẩm 80 %.

	MAPbBr <sub>3</sub>	MAPbCl <sub>3</sub>	MAPbCl <sub>1,5</sub> Br <sub>1,5</sub>	MAPbCl <sub>0,75</sub> Br <sub>2,25</sub>	MAPbClBr <sub>2</sub>
k (giờ <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup>	2,5	6,4	6,0	5,6	5,2
t <sub>1/2</sub> (giờ)	3312	1083	1155	1238	1333
	MAPbI <sub>3</sub>	MAPbBr <sub>0,5</sub> I <sub>2,5</sub>	MAPbBrI <sub>2</sub>	MAPbBr <sub>1,5</sub> I <sub>1,5</sub>	MAPbI <sub>1,8</sub> Cl <sub>1,2</sub>
k (giờ <sup>-1</sup> ).10 <sup>4</sup>	4,0	2,8	2,0	0,8	1,2
t <sub>1/2</sub> (giờ)	1848	2476	3327	8664	5776

**Bảng 3:** Thông số tính năng của pin mặt trời perovskite do dưới ánh sáng mô phỏng AM 1,5, cường độ 1000 W/m<sup>2</sup>

	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	PCE (%)
MAPbI <sub>1,8</sub> Cl <sub>1,2</sub>	1,01	19,04	0,64	12,29
MAPbBr <sub>0,5</sub> I <sub>2,5</sub>	1,05	16,43	0,66	11,40
MAPbBrI <sub>2</sub>	0,89	9,85	0,59	5,16
MAPbBr <sub>1,5</sub> I <sub>1,5</sub>	0,75	6,02	0,42	1,91

**Bảng 4:** Hiệu suất của pin mặt trời perovskite sau 2, 4 và 6 ngày

	PCE (%)			
	0 ngày	2 ngày	4 ngày	6 ngày
MAPbI <sub>1,8</sub> Cl <sub>1,2</sub>	12,39	11,38	8,78	8,24
MAPbBr <sub>0,5</sub> I <sub>2,5</sub>	11,40	10,41	7,59	6,14

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

FTO: Flourine-Tin-Oxide  
 PCE: Hiệu suất chuyển hóa năng lượng  
 SEM: Hiển vi điện tử quét  
 EDX: Phổ tán xạ năng lượng tia X  
 XRD: Nhiễu xạ tia X  
 DMF: N,N-dimethylformamide  
 DMSO: Dimethyl sulfoxide

J<sub>sc</sub>: Mật độ dòng

V<sub>oc</sub>: Thế mạch hở

FF: Hệ số điền đầy

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

## ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Hồ Thị Thanh Nguyên, Trần Minh Hiền đóng góp chính của bài báo.

Nguyễn Thái Hoàng tham gia đưa ra ý tưởng và chỉnh sửa nội dung khoa học bài báo.

Lê Việt Hải và Huỳnh Lê Thanh Nguyên đã đóng góp về phân tích và kiểm tra dữ liệu.

## LỜI CẢM ƠN

“Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số HH 2021-4”.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Park NG. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Mater Today*. 2015;18(2):65-72; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007>.
2. Saliba M, Matsui T, Seo JY, Domanski K, Correa-Baena JP, Nazeeruddin MK et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ Sci*. 2016;9(6):1989-97; PMID: 27478500. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5EE03874J>.
3. Liang J, Wang C, Wang Y, Xu Z, Lu Z, Ma Y et al. All-inorganic perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*. 2016;138(49):15829-32; PMID: 27960305. Available from: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10227>.
4. Stranks SD, Eperon GE, Grancini G, Menelaou C, Alcocer MJP, Leijtens T et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*. 2013;342(6156):341-4; PMID: 24136964. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1243982>.
5. Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin MK, Grätzel M, De Angelis FD. First-principles modeling of mixed halide organometal perovskites for photovoltaic applications. *J Phys Chem C*. 2013;117(27):13902-13; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp4048659>.
6. Eperon GE, Stranks SD, Menelaou C, Johnston MB, Herz LM, Snaith HJ. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci*. 2014;7(3):982-8; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>.
7. Unger EL, Bowring AR, Tassone CJ, Pool VL, Gold-Parker AG, Cheacharoen R et al. Chloride in lead chloride-derived organo-metal halides for perovskite-absorber solar cells. *Chem Mater*. 2014;26(24):7158-65; Available from: <https://doi.org/10.1021/cm503828b>.
8. Wang KH, Li LC, Shellaiah M, Wen Sun KW. Structural and photophysical properties of methylammonium lead tribromide (MAPbBr<sub>3</sub>) single crystals. *Sci Rep*. 2017;7(1):13643; PMID: 29057892. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13571-1>.
9. Luo S, Daoud WA. Crystal structure formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-xCl<sub>x</sub> perovskite. *Materials (Basel)*. 2016;9(3):1-13; PMID: 28773249. Available from: <https://doi.org/10.3390/ma9030123>.
10. Baikie T, Barrow NS, Fang Y, Keenan PJ, Slater PR, Piltz RO et al. A combined single crystal neutron/X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance study of the hybrid perovskites CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X = I, Br and Cl). *J Mater Chem A*. 2015;3(17):9298-307; Available from: <https://doi.org/10.1039/C5TA01125F>.
11. Jong UG, Yu CJ, Jang YM, Ri GC, Hong SN, Pae YH. Revealing the stability and efficiency enhancement in mixed halide perovskites MAPbI<sub>3</sub>. *J Power Sources*. 2018;350:65-72; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.038>.
12. Vega E, Mollar M, Mari B. Bandgap tuning of MAPbI<sub>3</sub>-xBrx thin film perovskites for photovoltaic applications, International renewable sustainable energy conference IRSEC. 2016;2015:1-5; Available from: <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2015.7455117>.

# Synthesis, investigation of the properties and evaluation the stability of the mix halogen perovskite (Cl, Br, I) and fabrication of perovskite solar cells

Ho Thi Thanh Nguyen, Tran Minh Hien, Huynh Le Thanh Nguyen\*, Le Viet Hai, Nguyen Thai Hoang



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

## ABSTRACT

Perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  has been attracted significant attention because of its high absorption coefficient, the ideal band gap energy ( $E_g = 1.5 \text{ eV}$ ) and the low cost of synthesis. However,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  had an intrinsic issue regarding the long-term stability due to the unstable bond of  $\text{Pb-I}$ . In addition, the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cubic structure had easily been occurred in the phase transition. The chloride or bromide ion, a high electronegativity, was used to exchange for  $\text{I}^-$  in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  to create the mixed halide perovskites,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  ( $x = 0.5-1.5$ ) and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$ . The structure of materials was identified by XRD. The stability of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  or  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  was investigated during 290 hours in an environmental chamber (80 % humidity, 40 °C). The band gap of perovskites could be tuned by controlling the  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  or  $\text{I}^-$  ratio. The result revealed that the half-life of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Br}_x$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  were higher from 2 to 4 times than that of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Perovskite solar cells based-on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.5}\text{Br}_{0.5}$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{1.8}\text{Cl}_{1.2}$  were fabricated by using spin-dip coating 2 steps process possessing the maximum efficiency of 11.4 % ( $J_{sc} = 0.99 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$ ) and 12.3 % ( $J_{sc} = 1.14 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 1.01 \text{ V}$ ) under AM 1.5 simulated sunlight of  $1,000 \text{ W.m}^{-2}$  light intensity.

**Key words:** Perovskite solar cell, thermal stability, optical properties

Faculty of Chemistry, University of Science, VNUHCM, Vietnam

## Correspondence

Huynh Le Thanh Nguyen, Faculty of Chemistry, University of Science, VNUHCM, Vietnam

Email: hltnguyen@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 21-3-2022
- Accepted: 29-9-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1173



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Nguyen H T T, Hien T M, Nguyen H L T, Hai L V, Hoang N T. Synthesis, investigation of the properties and evaluation the stability of the mix halogen perovskite (Cl, Br, I) and fabrication of perovskite solar cells. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2233-2240.