

# Cải thiện chất lượng màng vật liệu lai hữu cơ-vô cơ perovskite chì halogen bằng hợp chất amino quinone lưỡng cực nhằm tăng hiệu năng hoạt động của pin mặt trời perovskite

Ngô Thanh Tùng<sup>1,2</sup>, Lê Đức Anh<sup>1,2</sup>, Nguyễn Minh Tân<sup>1,2</sup>, Nguyễn Thị Lễ<sup>1,2</sup>, Nguyễn Tuyết Phương<sup>1,2,\*</sup>



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

## TÓM TẮT

Pin mặt trời dựa trên màng vật liệu perovskite cơ kim chì halogen đang được đánh giá là có tiềm năng đưa vào ứng dụng thực tế trong thời gian không xa. Chất lượng của màng vật liệu perovskite đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất quang điện của pin mặt trời perovskite. Sử dụng chất phụ gia trong quá trình tổng hợp màng perovskite là một trong những hướng để cải thiện chất lượng của màng. Nghiên cứu này trình bày việc sử dụng hợp chất amino quinone lưỡng cực với nồng độ thay đổi từ 0 đến 2,0 mg.L<sup>-1</sup> thêm vào dung dịch tiền chất PbI<sub>2</sub> để chế tạo màng perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> nhằm ứng dụng vào pin mặt trời. Các màng perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> tạo thành được phân tích đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hấp thụ UV/Vis và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất quang điện của pin mặt trời perovskite được đánh giá bằng phương pháp đo đường đặc trưng dòng-thế (J-V). Kết quả cho thấy việc sử dụng chất phụ gia amino quinone lưỡng cực đã giúp tăng hiệu quả của quá trình tổng hợp màng perovskite và làm tăng độ đồng đều của màng tạo thành với ít lỗ xộp hơn, dẫn đến việc cải thiện đáng kể giá trị thế mạch hở của pin mặt trời. Hiệu suất chuyển đổi quang điện của pin mặt trời được chế tạo bằng màng perovskite sử dụng phụ gia amino quinone lưỡng cực với nồng độ 0,5 mg.L<sup>-1</sup> được tăng lên 2% so với pin không sử dụng chất phụ gia.

**Từ khoá:** Pin mặt trời perovskite, perovskite cơ kim, amino quinone lưỡng cực, bề mặt vật liệu

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

## Liên hệ

**Nguyễn Tuyết Phương**, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: ntpuong@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 7-11-2021
- Ngày chấp nhận: 18-3-2022
- Ngày đăng: 20-5-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1145



## 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.



## MỞ ĐẦU

Vật liệu lai sử dụng cấu trúc perovskite thu hút nhiều sự chú ý từ các nhà nghiên cứu trong những năm gần đây bởi vì các tính chất vượt trội và hiệu suất chuyển hóa năng lượng ưu việt của nó. Vật liệu lai perovskite đầu tiên dựa trên cấu trúc CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> được báo cáo bởi Miyasaka và cộng sự<sup>1</sup> với giá trị hiệu suất là 2,2%. Vào năm 2009, họ đã đạt được hiệu suất 3,8% khi sử dụng iodine (I) thay cho bromine (Br)<sup>1</sup>. Sau đó, nhiều nghiên cứu đã thực hiện nhằm nâng cao hiệu suất của vật liệu lai perovskite halogen chì CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (với X là halogen)<sup>2-7</sup>. Trong số đó, nhóm nghiên cứu của Gratzel<sup>7</sup> đã đạt kết quả đáng chú ý với pin rắn dị thể sử dụng CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> với hiệu suất 9,7%. Gần đây vào 2019, hiệu suất của pin mặt trời perovskite (PSC) đã đạt đến 25,2%, và là hiệu suất cao nhất được ghi nhận đến nay<sup>8</sup>.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng chất lượng màng perovskite được đánh giá tốt khi (i) hiệu suất phản ứng tạo thành perovskite cao (> 90%), (ii) độ tinh thể hóa của vật liệu cao, (iii) hình thái bề mặt màng đồng đều, không có lỗ xộp<sup>8-12</sup>. Quá trình phản ứng tạo perovskite rất nhanh, xảy ra chỉ trong vài phút, nên

không dễ dàng kiểm soát được. Các nghiên cứu cho thấy màng sản phẩm tạo thành thường không thu được sản phẩm perovskite hoàn toàn, mà luôn còn một tỷ lệ tiền chất PbI<sub>2</sub>. Vào năm 2015, Fu và cộng sự<sup>13</sup> cho rằng trong phản ứng tạo perovskite có xảy ra quá trình hòa tan-tái kết tinh perovskite, làm ảnh hưởng đến hiệu suất của pin. Ngay sau đó, Lou<sup>14</sup> đã chứng minh chính xác sự ảnh hưởng của hình thái perovskite lên hiệu suất của pin thông qua việc tìm hiểu đặc tính đường đặc trưng dòng-thế của pin PSCs. Chi tiết hơn, Hsieh<sup>15</sup> đã giải thích các cơ chế để nghị trên bằng thực nghiệm, từ đó cung cấp thêm các bằng chứng xác thực về mối tương quan giữa thời gian phản ứng với độ tinh thể hóa cũng như hình thái của perovskite tạo thành, đồng thời nghiên cứu cũng cho thấy ảnh hưởng của cơ chế hòa tan-tái kết tinh perovskite lên hiệu suất quang điện của pin. Vì thế, việc kiểm soát hình thái và hiệu suất chuyển hóa perovskite trước tiên đã được các nhóm nghiên cứu tập trung phát triển phương pháp và tối ưu các yếu tố trong kỹ thuật chế tạo màng perovskite<sup>16</sup>.

Bên cạnh việc phát triển phương pháp kỹ thuật chế tạo màng, một vài nghiên cứu đã cho thấy tính hiệu quả khi cải thiện chất lượng màng perovskite bằng cách

**Trích dẫn bài báo này:** Tùng N T, Anh L D, Tân N M, Lễ N T, Phương N T. **Cải thiện chất lượng màng vật liệu lai hữu cơ-vô cơ perovskite chì halogen bằng hợp chất amino quinone lưỡng cực nhằm tăng hiệu năng hoạt động của pin mặt trời perovskite.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):2004-2014.

thêm chất phụ gia vào dung dịch tiền chất  $PbI_2$ . Chất phụ gia được sử dụng có thể là cation như  $Rb^+$ <sup>17</sup>,  $Cs^+$ <sup>18</sup>; hoặc muối vô cơ như NaI, CuBr, CuI, AgI<sup>19</sup>; hoặc các hợp chất hữu cơ<sup>20-23</sup>. Li và cộng sự<sup>20</sup> đã sử dụng hợp chất hữu cơ butylphosphonic acid 4-ammonium chloride để làm tăng độ liên kết giữa các hạt perovskite tạo thành và giảm lỗ xốp trên màng vật liệu. Zhu<sup>21</sup> đã sử dụng 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (melamine) cải thiện được chất lượng và độ bền của màng perovskite. Liu<sup>22</sup> đã công bố kết quả sử dụng chất phụ gia 4-*tert*-butylpyridine, vừa tăng độ đồng đều vừa tăng độ bền của màng tạo thành, từ đó đã cải thiện đáng kể hiệu suất và độ bền hoạt động lâu dài của pin mặt trời perovskite. D. Xin<sup>23</sup> sử dụng hợp chất 2-amino-5-cyanopyridine làm phụ gia khi cho vào dung dịch tiền chất để tạo perovskite và thu được kết quả tốt khi giảm được các khuyết tật trên màng perovskite và cải thiện được hiệu suất pin từ 16 lên 18%. Các hợp chất hữu cơ cho thấy tính hiệu quả khi có cấu trúc N được gắn trên vòng C, có thể có thêm nhóm chức amino. Trên cơ sở đó, cùng với các hiểu biết về hợp chất amino quinone lưỡng cực được nghiên cứu áp dụng trong lĩnh vực pin mặt trời chất màu nhạy quang, pin sạc lithium, đây có thể là một hợp chất tốt để làm chất phụ gia cải thiện chất lượng màng vật liệu perovskite, từ đó tăng hiệu năng hoạt động của pin mặt trời loại này.

Bài báo này trình bày việc điều chế hợp chất 4,6-diamino-3-oxocyclohexa-1,4-dien-1-olate (amino quinone lưỡng cực) ứng dụng làm chất phụ gia tạo màng perovskite cơ kim  $CH_3NH_3PbI_3$  trong pin mặt trời. Hợp chất amino quinone lưỡng cực được pha vào dung dịch tiền chất  $PbI_2$  với nồng độ khác nhau, được sử dụng để điều chế màng perovskite. Màng vật liệu tạo thành được phân tích bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ UV/Vis, kính hiển vi điện tử quét (SEM) để lần lượt đánh giá hiệu suất phản ứng tạo thành perovskite, cấu trúc, độ tinh thể hóa và hình thái bề mặt màng vật liệu. Sau đó, màng perovskite được sử dụng để chế tạo pin mặt trời; hiệu năng hoạt động của pin được đánh giá bằng phương pháp đo đường đặc trưng dòng-thế ( $J-V$ ). Các kết quả chế tạo màng và pin perovskite không có và có sử dụng chất phụ gia amino quinone lưỡng cực ở nồng độ khác nhau được so sánh với nhau để đánh giá hiệu quả của việc sử dụng chất phụ gia ảnh hưởng đến chất lượng màng perovskite và hiệu năng hoạt động của pin mặt trời.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Tổng hợp và phân tích đánh giá hợp chất amino quinone lưỡng cực

Hợp chất amino quinone lưỡng cực được tổng hợp theo quy trình và phương trình phản ứng được trình

bày trong Hình 1 đã được công bố bởi Braustein và cộng sự<sup>24</sup>.

Cho khoảng 500 mg 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (Merck, Đức) vào 10 mL nước cất, rồi hỗn hợp được khuấy đều trong 30 phút để hòa tan hoàn toàn hợp chất nền vào trong dung môi. Dung dịch vẫn được khuấy đều cho đến khi tinh thể tím xuất hiện, tiếp tục khuấy trong 90 phút. Sau khi kết thúc quá trình khuấy, sản phẩm được lọc rửa bằng nước cất lạnh và sấy khô trong không khí, thu được hợp chất amino quinone lưỡng cực.

Sản phẩm được phân tích để đánh giá cấu trúc bằng phương pháp phổ hồng ngoại FTIR bằng thiết bị JASCO FTIR 6600 với số sóng từ 500–4000  $cm^{-1}$ . Khối phổ MS được phân tích bằng thiết bị phân tích khối phổ độ phân giải cao LTQ Velos Orbitrap. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1H$  NMR được phân tích bằng thiết bị cộng hưởng từ hạt nhân Varian Mercury 400 với tần số máy 400 MHz trong dung môi  $DMSO-d_6$ .

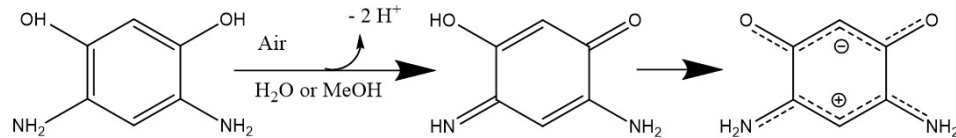
### Chế tạo và đánh giá hoạt động pin mặt trời perovskite với dung dịch tiền chất $PbI_2$ thêm phụ gia amino quinone lưỡng cực

Hòa tan 0,2 mg hợp chất amino quinone lưỡng cực vào 10 mL dung môi dimethylformamide (DMF), thu được dung dịch A.

Chuẩn bị 200 mL dung dịch  $PbI_2$  chuẩn 1,5 M với hỗn hợp dung môi DMF và DMSO với tỷ lệ 9:1. Hợp chất  $PbI_2$  tinh khiết và các dung môi được cung cấp bởi Sigma Aldrich.

Dung dịch tiền chất  $PbI_2$  lần lượt được thêm vào dung dịch A với các thể tích khác nhau, tương ứng với nồng độ chất phụ gia amino quinone là 0; 0,5; 1,0; 2,0  $mg.L^{-1}$ . Các mẫu màng vật liệu và pin tạo thành ở những điều kiện nồng độ quinone khác nhau lần lượt được ký hiệu là Q-0; Q-0.5; Q-1.0; Q-2.0.

Kính fluorine-doped tin oxide (FTO) (2,2 mm; 8 $\Omega$ /sq; Pilkington, USA) được rửa sạch với lần lượt với dung dịch tẩy rửa, nước cất khử ion (DI), ethanol và acetone, và làm khô với máy sấy. Điện cực FTO/ $TiO_2$ /meso- $TiO_2$  được chế tạo theo quy trình mô tả chi tiết trong công bố trước đây<sup>16</sup>. Màng perovskite được chế tạo trên điện cực FTO (1,5 x 1,5 cm) phủ  $TiO_2$  bằng phương pháp phủ quay với hai bước trong dung dịch. Đầu tiên, phủ quay màng  $PbI_2$  với các nồng độ phụ gia khác nhau. Màng  $PbI_2$  ướt được gia nhiệt ở 70 °C trong 10 phút trước khi ngâm cả đế vào trong dung dịch methylammonium iodide (MAI) trong isopropanol (9,5 mg/mL) để chuyển hóa thành màng perovskite  $MAPbI_3$ , theo sau là phủ quay để làm khô dung môi trên bề mặt. Tiếp theo, màng được gia



**Hình 1:** Phương trình phản ứng điều chế hợp chất amino quinone lưỡng cực

nhệt ở 120 °C trong 20 phút để tạo màng tinh thể perovskite có màu đen. Sau đó, lớp vật liệu dẫn lỗ trống và điện cực cathode lần lượt được phủ lên để tạo pin perovskite hoàn chỉnh theo quy trình như đã mô tả<sup>16</sup>. Mỗi pin đơn có diện tích 0,1 cm<sup>2</sup>. Với mỗi điều kiện thí nghiệm với hàm lượng quinone khác nhau, 6 pin cho chế tạo.

Pin perovskite được đánh giá hiệu năng hoạt động bằng phương pháp đo đường cong dòng-thế với hệ giả lập ánh sáng mặt trời Keithley 2400 dưới nguồn sáng AM 1.5G và cường độ ở 100 mW.cm<sup>-2</sup> (Pecel Technologies, PEC-L15), trong đó bước quét được thiết lập ở 10 mV và độ trễ khoảng 50 ms.

Ngoài ra, các màng tiền chất PbI<sub>2</sub> có và không có phụ gia amino quinone cùng với các màng perovskite được chế tạo từ những điều kiện này cũng đã được phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ UV/Vis, XRD, SEM. Phổ UV/Vis được đo trên thiết bị quang phổ hấp thụ UV/Vis HP-8453 với bước sóng quét 200–1100 nm. Kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) sử dụng để phân tích hình thái của màng perovskite được vận hành với vận tốc thế ở 5 kV (SU-8010, Hitachi, Japan). XRD của các mẫu được chụp bởi máy đo nhiễu xạ D2 Bruker, vận hành tại 40 kV và 150 mA và được trang bị nguồn phóng xạ Cu K $\alpha$  1 ( $\lambda = 1,5406$  nm Å).

## KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### Phân tích đánh giá hợp chất amino quinone lưỡng cực

Hình 2, trình bày phổ FTIR của hợp chất amino quinone, cho thấy các mũi hấp thụ ở 3274, 3014, 1660, 1467–1400 và 1101 cm<sup>-1</sup>, lần lượt được xác định là các dao động của liên kết N–H của nhóm amine, C–H của dien, C=O của ketone liên hợp, C=C và C–N.

Phổ MS (Hình 3) cho thấy mũi ion phân tử giả với  $m/z$  139,05 [M–H]<sup>-</sup>, giúp xác định được phân tử lượng của hợp chất tổng hợp được là 138 g/mol. Kết quả này cho thấy công thức phân tử của sản phẩm thu được là C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Với sự phân mảnh  $m/z = 139,05$  thành mảnh  $m/z$  111,06, giảm 28 đơn vị ứng với lại mảnh CO, cho thấy trong hợp chất có nhóm chức C=O.

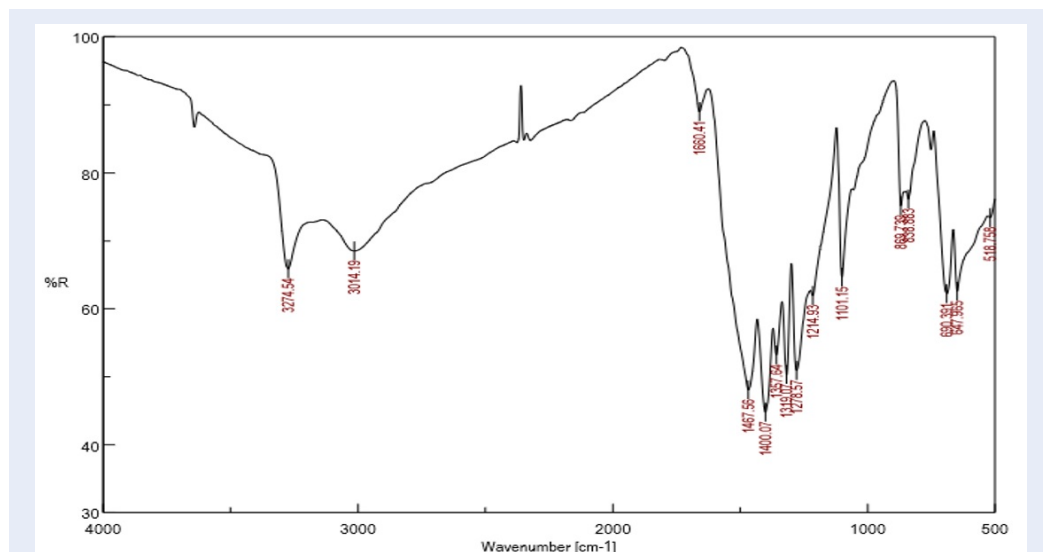
Kết quả phân tích phổ proton NMR được trình bày trong Bảng 1.

Kết quả các phổ FTIR, MS và <sup>1</sup>H-NMR giúp cho thấy sản phẩm tổng hợp được là hợp chất amino quinone lưỡng cực, với tên gọi 4,6-diamino-3-oxocyclohexa-1,4-dien-1-olate và công thức hóa học được trình bày trong Hình 4a. Kết quả này tương đồng với công bố của Braustein<sup>24</sup>, người đã tìm ra phương pháp tổng hợp hiệu quả các hợp chất amino quinone lưỡng cực. Phổ FTIR cho mũi hấp thụ của liên kết C=O của ketone với cường độ tín hiệu yếu, cho thấy sự cộng hưởng đã làm thay đổi bản chất của liên kết C=O, làm cho liên kết chỉ còn mang phần nào tính chất của nối đôi, dẫn tới sự sai lệch tín hiệu so với thông thường<sup>25</sup>. Hiệu ứng cộng hưởng trong hợp chất được trình bày trong Hình 4b.

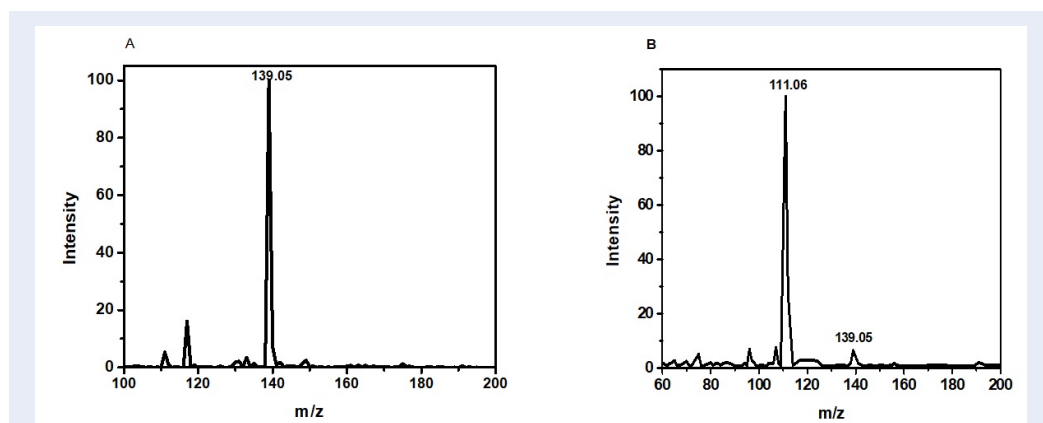
### Phân tích đánh giá màng tiền chất PbI<sub>2</sub> và màng sản phẩm perovskite trong các điều kiện có và không có chất phụ gia

Sự hình thành của lớp perovskite trong quá trình chế tạo có thể được nhận ra bằng việc thay đổi màu sắc của màng PbI<sub>2</sub> từ vàng sang nâu, cuối cùng là nâu sẫm và đen. Hình 5 trình bày phổ hấp thụ UV/Vis của màng PbI<sub>2</sub> và màng perovskite tạo thành khi sử dụng chất phụ gia amino quinone ở các nồng độ khác nhau. Đối với màng tiền chất PbI<sub>2</sub>, vị trí đỉnh hấp thụ của PbI<sub>2</sub> khi có mặt chất phụ gia cũng không bị dịch chuyển so với mẫu PbI<sub>2</sub> chuẩn, tuy nhiên cường độ đỉnh hấp thụ có tăng khi sử dụng chất phụ gia, làm cho bờ hấp thụ dịch chuyển nhẹ về phía bước sóng dài hơn. Kết quả cũng được quan sát tương tự với màng sản phẩm perovskite. Sự có mặt của chất phụ gia amino quinone lưỡng cực không làm thay đổi đỉnh hấp thụ của màng vật liệu MAPbI<sub>3</sub>, mà còn làm tăng nhẹ cường độ hấp thụ ánh sáng của màng trong vùng khả kiến.

Hình 6 biểu diễn giản đồ XRD của các màng vật liệu perovskite MAPbI<sub>3</sub> được tạo thành khi sử dụng chất phụ gia với các nồng độ khác nhau, khi so sánh với mẫu không thêm chất phụ gia. Giản đồ XRD của các mẫu MAPbI<sub>3</sub> có nhiều nền thấp, đường nền phẳng, các tín hiệu có cường độ cao, hình dạng tín hiệu nhọn,



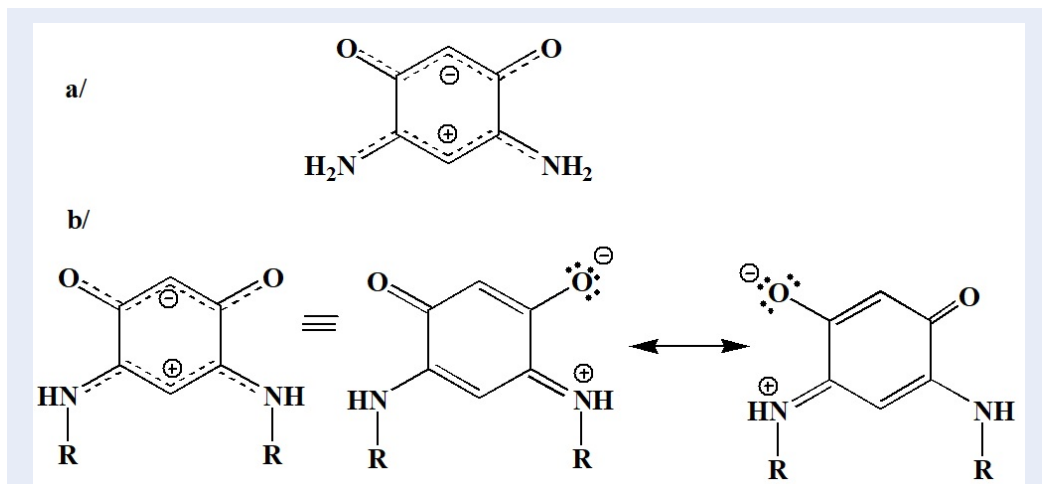
Hình 2: Phổ hồng ngoại của hợp chất amino quinone lưỡng cực tổng hợp được



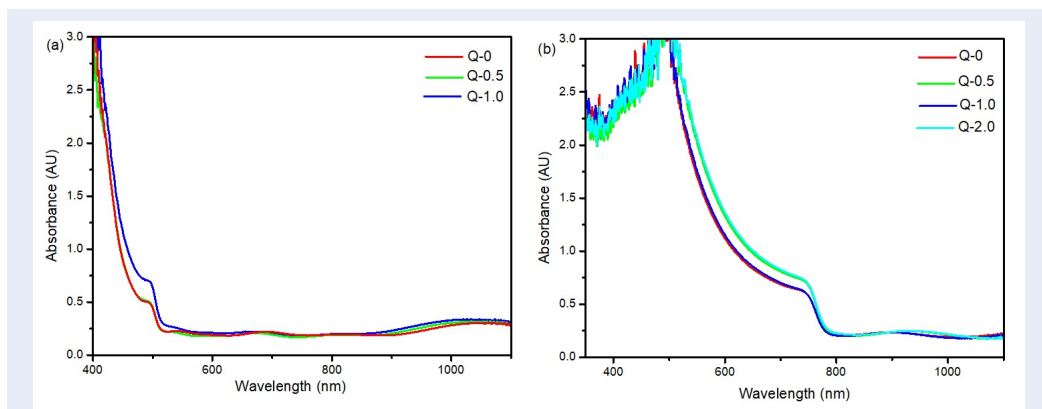
Hình 3: Phổ MS của hợp chất amino quinone lưỡng cực tổng hợp được khi phân tích ở điều kiện áp mức năng lượng thấp (A), ở mức năng lượng cao (B)

Bảng 1: Dữ liệu phổ <sup>1</sup>H-NMR của sản phẩm amino quinone lưỡng cực

Độ dịch chuyển hóa học (ppm)	Tích phân	Tín hiệu
4,90	1 H	...C...C-H
5,60	1 H	O...C...C-H
8,49	1 H	N-H
9,12	1 H	N-H



**Hình 4:** (a) Công thức hóa học và mô tả hiệu ứng cộng hưởng (b) của sản phẩm amino quinone lưỡng cực tổng hợp được



**Hình 5:** Phổ UV/Vis của (a) màng Pbl<sub>2</sub> và (b) màng perovskite có sử dụng chất phụ gia amino quinone lưỡng cực ở những nồng độ khác nhau

**Bảng 2:** Thông số mạng tinh thể MAPbI<sub>3</sub> được tính bằng phần mềm HighScore plus, kích thước tinh thể và hiệu suất chuyển hóa của màng Pbl<sub>2</sub> thành perovskite ở các điều kiện nồng độ amino quinone khác nhau

	a = b = c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$ (o)	D <sup>(1)</sup> (nm)	Tỷ lệ diện tích mũ XRD của MAPbI <sub>3</sub> và PbI <sub>2</sub> <sup>(2)</sup> (%)
Q-0	6,2716	90	60,8394	89,26
Q-0.5	6,2709	90	60,6044	95,03
Q-1.0	6,2735	90	60,6275	96,01
Q-2.0	6,2779	90	60,7724	98,81

<sup>(1)</sup> D: kích thước tinh thể, được tính bằng phương trình Debye-Scherrer.

<sup>(2)</sup> Được tính bằng tỉ lệ cường độ mũ chính của PbI<sub>2</sub> và MAPbI<sub>3</sub> ở vị trí 2θ lần lượt là 12,6° và 14,1°

hẹp và đối xứng, chứng tỏ rằng sản phẩm MAPbI<sub>3</sub> tạo thành có độ tinh thể hóa cao. Năm mũi định hướng ưu tiên được xác định ở những vị trí góc 2θ lần lượt là 14,15 °; 20,05 °; 24,52 °; 28,54 ° và 31,89 °, được chỉ rõ thuộc pha MAPbI<sub>3</sub> khối lập phương (cubic) với các mặt mạng tinh thể tương ứng (100), (110), (111), (200), và (210) (16). Tuy nhiên, lượng dư PbI<sub>2</sub> có thể quan sát được trên giản đồ nhiễu xạ tia X của tất cả các mẫu với sự hiện diện của mặt mạng tinh thể chính (003) tại 12,7 °. Một vài mũi nhiễu xạ có tín hiệu thấp cũng quan sát được tại 23,48 °; 26,45 °; và 33,68 ° được xác định của TiO<sub>2</sub> và SnO<sub>2</sub> trong mẫu do màng được tổng hợp trên đế kính FTO/ TiO<sub>2</sub><sup>16</sup>. Giá trị thông số mạng, kích thước tinh thể, hiệu suất tạo thành perovskite được trình bày trong Bảng 2. Điểm thú vị ở kết quả này là khi sử dụng chất phụ gia amino quinone lưỡng cực đã làm tăng tỷ lệ diện tích mũi XRD của MAPbI<sub>3</sub> và PbI<sub>2</sub>, từ đó có thể dự đoán sự chuyển hóa PbI<sub>2</sub> tạo MAPbI<sub>3</sub> đã tăng khi thêm nồng độ quinone. Các giá trị chiều dài ô mạng và kích thước tinh thể thay đổi không đáng kể.

Hình 7 trình bày ảnh SEM của các màng perovskite MAPbI<sub>3</sub> được điều chế ở các điều kiện không sử dụng phụ gia và sử dụng phụ gia amino quinone với nồng độ khác nhau. Hình ảnh cho thấy tất cả các màng được che phủ bởi các hạt tinh thể MAPbI<sub>3</sub>. Mẫu Q-0 cho thấy các hạt có kích thước không đồng đều nhau, màng tạo thành vẫn còn những lỗ xộp. Trong khi đó, màng có sử dụng chất phụ gia cho thấy hạt tạo thành có độ đồng đều hơn. Màng Q-0.5 hầu như không có lỗ xộp và các đường rãnh nứt nhỏ trên bề mặt.

### Hiệu năng hoạt động của pin mặt trời perovskite trong các điều kiện có và không có chất phụ gia

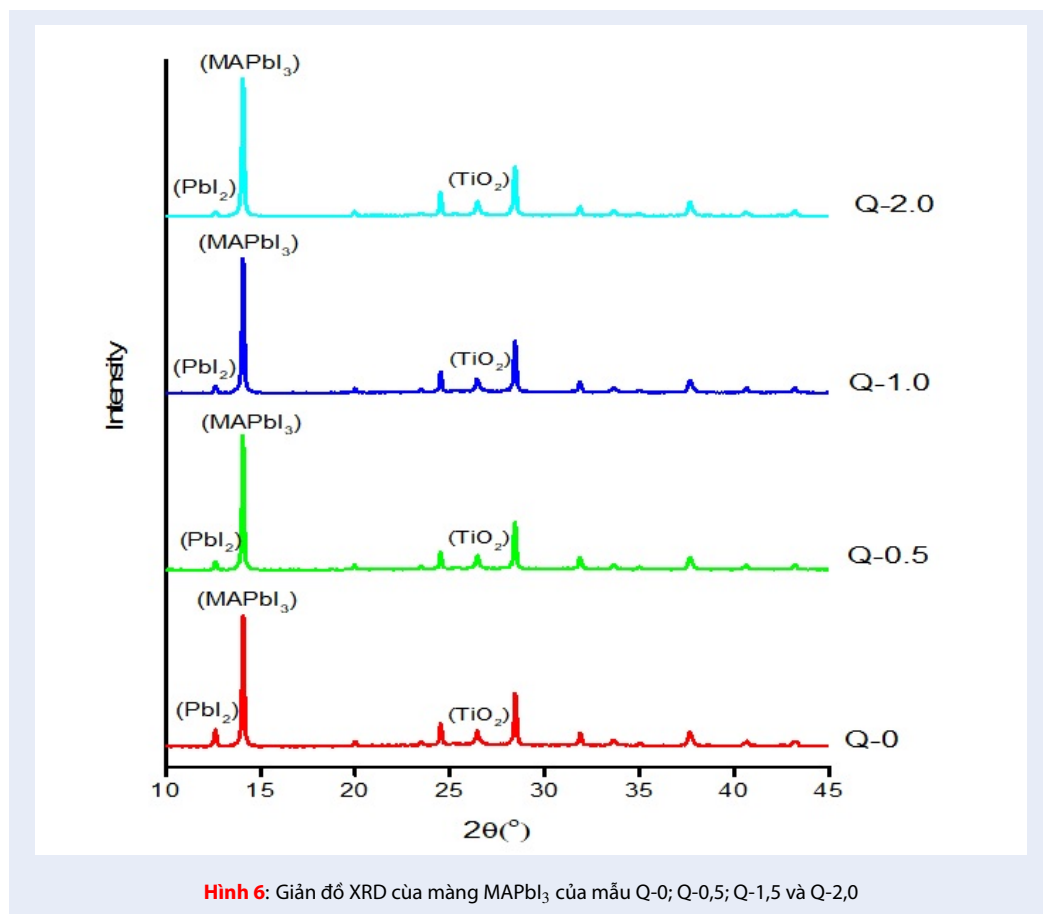
Hình 8 trình bày đường đặc trưng dòng-thế và Bảng 3, Hình 9 trình bày thống kê giá trị các thông số quang điện của pin mặt trời perovskite được chế tạo với các màng perovskite tạo thành trong điều kiện sử dụng nồng độ chất phụ gia amino quinone lưỡng cực khác nhau được thêm vào dung dịch tiền chất PbI<sub>2</sub>. Hình dạng đặc trưng của đường J-V cho thấy các pin hoạt động đều thể hiện hiệu ứng quang điện. Việc sử dụng chất phụ gia giúp cải thiện đáng kể giá trị thế mạch hở của pin và tăng nhẹ hệ số lấp đầy. So với pin Q-0, giá trị V<sub>oc</sub> có thể được cải thiện tăng lên tới đa 70 mV (Q-0,5). Trong khi đó, giá trị dòng ngắn mạch không tăng mà còn giảm khi sử dụng nồng độ chất phụ gia cao hơn 1,0 mg.L<sup>-1</sup>. Vì vậy hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin PSC Q-0,5 đạt giá trị cao nhất (12,64 %), tăng gần 2 % so với pin Q-0 có hiệu suất 10,84% (xem Bảng 3). Khi sử dụng nồng độ quinone

cao hơn (1,0–2,0 mg.L<sup>-1</sup>), giá trị J<sub>sc</sub> giảm, làm cho hiệu suất pin cũng giảm mặc dù giá trị V<sub>oc</sub> của các pin này vẫn cao hơn pin Q-0. Hiệu suất giảm mạnh ở pin Q-2,0 (8,44%), giảm khoảng 2% so với pin Q-0.

Khi sử dụng chất phụ gia amino quinone với nồng độ thấp (0,5 mg.L<sup>-1</sup>), màng perovskite tạo thành có độ hấp thụ quang cao hơn, hiệu suất chuyển hóa PbI<sub>2</sub> thành perovskite cũng cao hơn và màng tạo thành đồng đều hơn, không có lỗ xộp, so với trường hợp không sử dụng phụ gia. Điều này giúp giải thích vì sao pin PSC Q-5 đạt hiệu suất cao nhất. Kết quả cũng được quan sát tương tự khi sử dụng một số chất phụ gia khác đã được giới thiệu phần trên<sup>21–23</sup>. Khi nồng độ quinone cao hơn (1,0–2,0 mg.L<sup>-1</sup>), mặc dù màng tạo thành có độ chuyển hóa PbI<sub>2</sub> thành perovskite cũng tăng hơn, màng tạo thành có kích thước hạt đồng đều hơn, tuy nhiên có đường rãnh nứt trên bề mặt màng. Bên cạnh đó, hàm lượng quinone cao có thể dẫn đến các phân tử quinone lưỡng cực tương tác, bao bọc lấy tinh thể perovskite tạo thành nên ngăn cản quá trình trao đổi electron quang điện làm cho giá trị J<sub>sc</sub> giảm mạnh, từ đó giảm hiệu suất của pin. Kết quả này cho thấy có thể phát triển cấu trúc của chất phụ gia amino quinone bằng cách bổ sung thêm nhóm chức lên cấu trúc hóa học của hợp chất này để tạo các cầu nối liên kết giữa các tinh thể perovskite giúp cải thiện thêm giá trị J<sub>sc</sub> và hiệu suất của pin<sup>20</sup>.

### KẾT LUẬN

Bài báo này trình bày việc tổng hợp hợp chất 4,6-diamino-3-oxocyclohexa-1,4-dien-1-olate, một loại amino quinone lưỡng cực, sử dụng làm chất phụ gia trong việc chế tạo màng vật liệu perovskite ứng dụng trong pin mặt trời. Sự có mặt của chất phụ gia với nồng độ thấp hơn 2,0 mg.L<sup>-1</sup> cho thấy không ảnh hưởng đến cấu trúc của tiền chất PbI<sub>2</sub> và sản phẩm perovskite MAPbI<sub>3</sub> tạo thành, và còn làm tăng hiệu suất chuyển hóa của phản ứng này, từ đó làm tăng cường độ hấp thụ ánh sáng của màng vật liệu trong vùng ánh sáng khả kiến. Chất phụ gia có ảnh hưởng đến hình thái bề mặt của màng perovskite, thí dụ màng có kích thước hạt đồng đều và đặc khít hơn so với màng không sử dụng phụ gia, giúp cải thiện đáng kể giá trị thế mạch hở của pin khi ứng dụng các màng này để chế tạo pin mặt trời perovskite. Màng sử dụng chất phụ gia với nồng độ thấp nhất 0,5 mg.L<sup>-1</sup> cho kết quả cao nhất với giá trị thế V<sub>oc</sub> tăng thêm 70 mV, làm tăng hiệu suất pin thêm khoảng 2 % so với trường hợp không sử dụng phụ gia. Tuy nhiên, việc sử dụng chất phụ gia, nhất là ở nồng độ chất phụ gia từ 1,0–2,0 mg.L<sup>-1</sup>, đã không giúp cải thiện giá trị dòng ngắn mạch, mà còn làm giảm rõ rệt giá trị này. Điều này có thể do các phân tử chất phụ gia đã tương tác, bao lấy



Hình 6: Giải đồ XRD của màng  $\text{MAPbI}_3$  của mẫu Q-0; Q-0,5; Q-1,5 và Q-2,0

**Bảng 3:** Các thông số quang điện dòng ngắn mạch ( $J_{sc}$ ), thế mạch hở ( $V_{oc}$ ), hệ số lấp đầy (FF) và hiệu suất chuyển đổi năng lượng ( $\eta$ ) của các pin PSC với màng với màng perovskite tạo thành trong điều kiện không có chất phụ gia và có phụ gia ở những nồng độ khác nhau

	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Q-0	21,30	0,86	0,59	10,84
Q-0.5	21,00	0,93	0,64	12,64
Q-1.0	19,16	0,90	0,59	10,40
Q-2.0	14,89	0,92	0,62	8,44

các tinh thể perovskite làm ngăn cản quá trình chuyển điện tử. Kết quả thu nhận được cho thấy cần thay đổi cấu trúc hóa học của hợp chất amino quinone bằng các nhóm chức sao cho có thể liên kết với các tinh thể perovskite để cải thiện thêm giá trị dòng ngắn mạch cũng như hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin mặt trời perovskite.

### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ

để tài mã số VL2020-18-04.

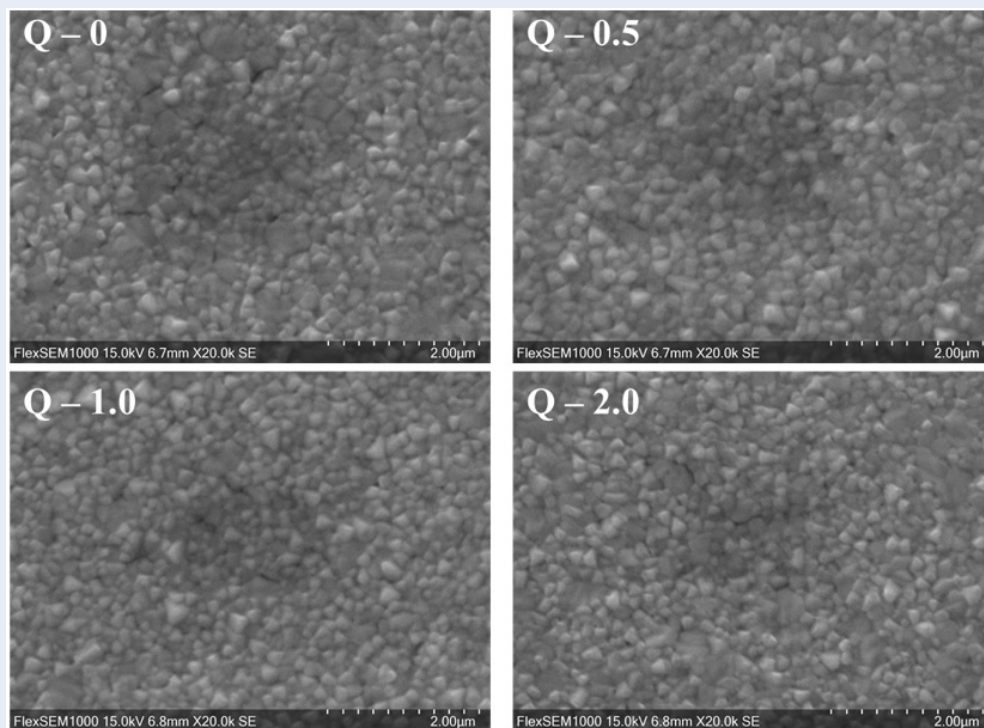
### XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đồng ý không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.

### ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Ngô Thanh Tùng thực hiện các thí nghiệm, thu thập, xử lý các số liệu và viết bản thảo.

Lê Đức Anh thực hiện các thí nghiệm, xử lý các số liệu.



**Hình 7:** Ảnh SEM của màng MAPbI<sub>3</sub> được điều chế trong điều kiện không hoặc có sử dụng phụ gia amino quinone ở những nồng độ khác nhau

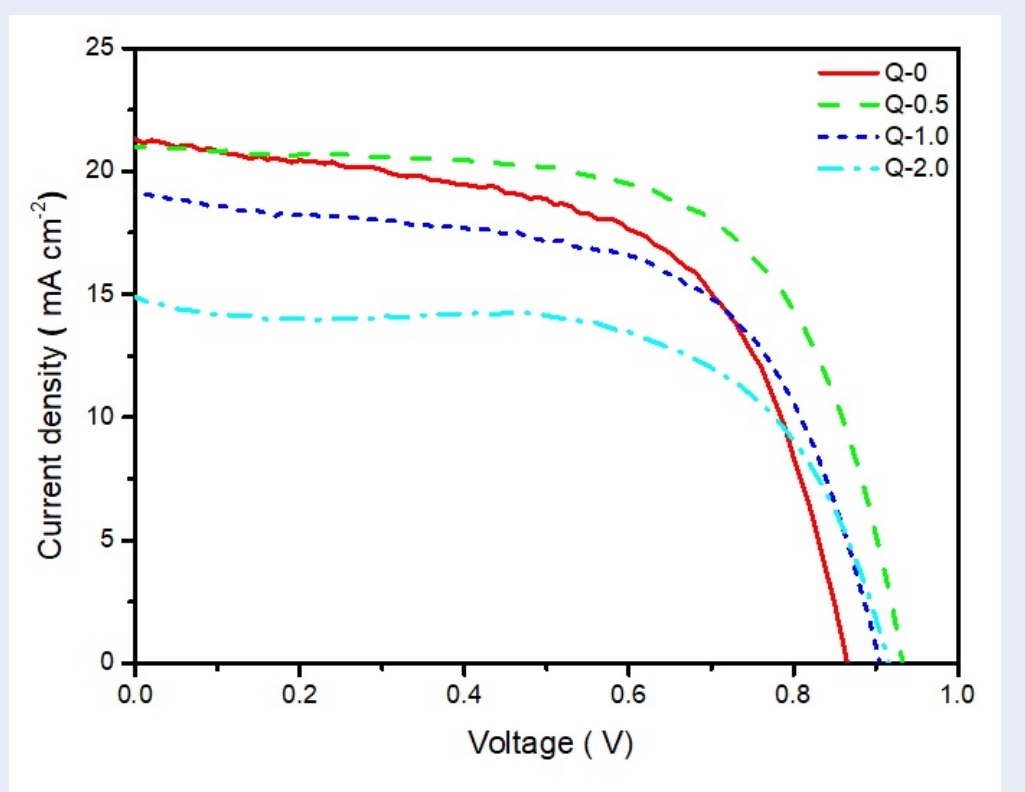
Nguyễn Minh Tần, Nguyễn Thị Lê thực hiện các thí nghiệm.

Nguyễn Tuyết Phương định hướng, lên kế hoạch nghiên cứu, thảo luận kết quả, hoàn chỉnh bản thảo.

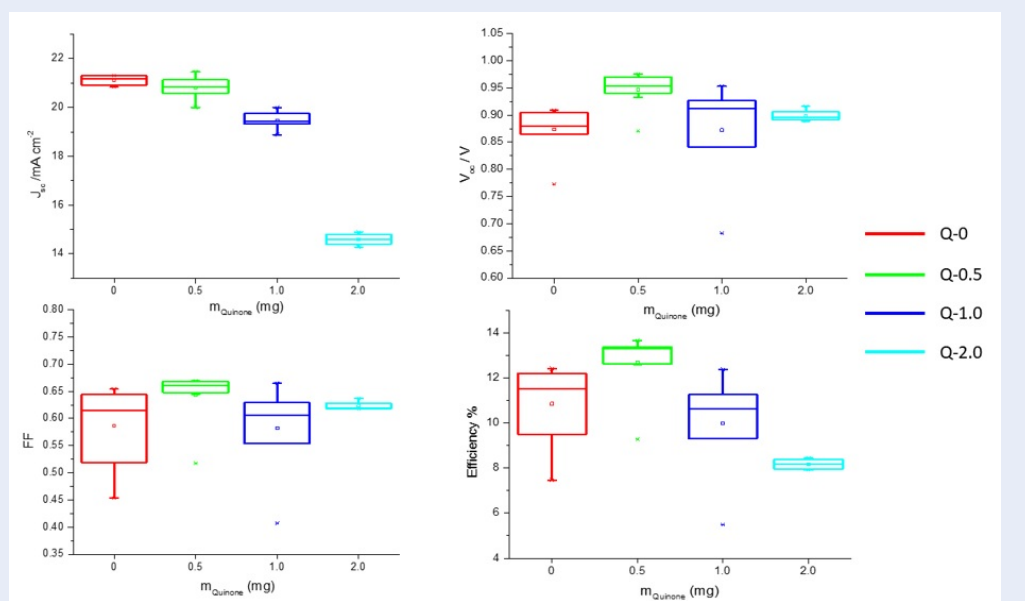
## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kojima TK, Shirai AY. Abstract#397, 210th ECS Meeting, Pennington, N.J, Electrochemical Society, Cancun, Mexico. Woodhead Publishing; 2006;.
2. Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc.* 2009;131(17):6050-1; PMID: 19366264. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
3. Im J-H, Lee C-R, Lee J-W, Park S-W, Park N-G. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale.* 2011;3(10):4088; PMID: 21897986. Available from: <https://doi.org/10.1039/c1nr10867k>.
4. Kim HS, Lee CR, Im JH, Lee KB, Moehl T, Marchioro A. R. 16 Humphry-Baker, JH Yum, JE Moser, M. Grätzel, NG Park. *Sci Rep.* 2012;2(591):17; PMID: 22912919. Available from: <https://doi.org/10.1038/srep00591>.
5. Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran AK, Liu B. Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells. *J Am Chem Soc.* 2012;134(42):17396-9; PMID: 23043296. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja307789s>.
6. Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith HJ. Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites. *Science* (80). 2012;338(6107):643-7; PMID: 23042296. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.
7. Jeng J, Chiang Y, Lee M, Peng S, Guo T, Chen P. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv Mater.* 2013;25(27):3727-32; PMID: 23775589. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201301327>.
8. Park N. Research direction toward scalable, stable, and high efficiency Perovskite solar cells. *Adv Energy Mater.* 2020 Apr;10(13):1903106; Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201903106>.
9. Zhang W, Saliba M, Moore DT, Pathak SK, Hörantner MT, Stergiopoulos T. Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells. *Nat Commun.* 2015;6(1):1-10; PMID: 25635571. Available from: <https://doi.org/10.1038/ncomms7142>.
10. Wei Q, Zi W, Yang Z, Yang D. Photoelectric performance and stability comparison of MAPbI<sub>3</sub> and FAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells. *Sol Energy.* 2018;174:933-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.09.057>.
11. Wang M, Feng Y, Bian J, Liu H, Shi Y. A comparative study of one-step and two-step approaches for MAPbI<sub>3</sub> perovskite layer and its influence on the performance of mesoscopic perovskite solar cell. *Chem Phys Lett.* 2018;692:44-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.12.012>.
12. Al-Asbahi BA, Qaid SMH, Hezam M, Bedja I, Ghaitan HM, Aldwayan AS. Effect of deposition method on the structural and optical properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite thin films. *Opt Mater (Amst).* 2020;103:109836; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109836>.
13. Fu Y, Meng F, Rowley MB, Thompson BJ, Shearer MJ, Ma D. Solution growth of single crystal methylammonium lead halide Perovskite nanostructures for optoelectronic and photovoltaic applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2015;137(17):5810-8; PMID: 25871732. Available from: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02651>.
14. Luo Y, Meng F, Zhao E, Zheng YZ, Zhou Y, Tao X. Fine control of perovskite-layered morphology and composition via sequen-





**Hình 8:** Đường đặc trưng dòng–thế ( $J - V$ ) của các pin PSC với màng perovskite tạo thành trong điều kiện không có chất phụ gia và có phụ gia ở những nồng độ khác nhau



**Hình 9:** Thống kê giá trị các thông số quang điện của pin mặt trời perovskite với nồng độ của chất phụ gia amino quinone lượng cực khác nhau được thêm vào dung dịch tiền chất  $PbI_2$

- tial deposition crystallization process towards improved perovskite solar cells. *J Power Sources*. 2016;311:130-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.102>.
15. Hsieh T-Y, Huang C-K, Su T-S, Hong C-Y, Wei T-C. Crystal growth and dissolution of methylammonium lead iodide Perovskite in sequential deposition: Correlation between morphology evolution and photovoltaic performance. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(10):8623-33; PMID: 28195454. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12303>.
  16. Dinh HA, Nguyen TTT, Nguyen LT, Nguyen HT, Trinh DM, Tran VA. Synthesis of hybrid lead iodide Perovskite thin film by two-step method modified with a double dipping circle to control its crystallization and morphology to improve solar cells' performance. *J Nanomater*. 2021;2021; Available from: <https://doi.org/10.1155/2021/5582737>.
  17. Albadri A, Yadav P, Alotaibi M, Arora N, Alyamani A, Albrithen H. Unraveling the impact of rubidium incorporation on the transport-recombination mechanisms in highly efficient perovskite solar cells by small-perturbation techniques. *J Phys Chem C*. 2017;121(45):24903-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04766>.
  18. Yadav P, Dar MI, Arora N, Alharbi EA, Giordano F, Zakeeruddin SM. The role of rubidium in multiple-cation-based high-efficiency Perovskite solar cells. *Adv Mater*. 2017;29(40):1701077; PMID: 28892279. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.201701077>.
  19. Abdi-Jalebi M, Dar MI, Sadhanala A, Senanayak SP, Franckevičius M, Arora N. Impact of monovalent cation halide additives on the structural and optoelectronic properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite. *Adv Energy Mater*. 2016;6(10):1502472; Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201502472>.
  20. Li X, Dar MI, Yi C, Luo J, Tschumi M, Zakeeruddin SM. Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid  $\omega$ -ammonium chlorides. *Nat Chem*. 2015;7(9):703-11; PMID: 26291941. Available from: <https://doi.org/10.1038/nchem.2324>.
  21. Zhu J, He B, Gong Z, Ding Y, Zhang W, Li X. Grain enlargement and defect passivation with melamine additives for high efficiency and stable CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite solar cells. *ChemSusChem*. 2020;13(7):1834-43; PMID: 31971332. Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.201903288>.
  22. Liu C, Ding W, Zhou X, Gao J, Cheng C, Zhao XI. Efficient and stable perovskite solar cells prepared in ambient air based on surface-modified perovskite layer. *J Phys Chem C*. 2017;121(12):6546-53; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00847>.
  23. Xin D, Tie S, Zheng X, Zhu J, Zhang W-H. Defect passivation through electrostatic interaction for high performance flexible perovskite solar cells. *J Energy Chem*. 2020;46:173-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.015>.
  24. Yang Q-Z, Siri O, Braunstein P. First transamination reactions for the one-pot synthesis of substituted zwitterionic quinones. *Chem Commun*. 2005;(21):2660-2; PMID: 15917911. Available from: <https://doi.org/10.1039/b501926e>.
  25. Xiao J, Zhang Z, Wu D, Routaboul L, Braunstein P, Doudin B. The interface bonding and orientation of a quinonoid zwitterion. *Phys Chem Chem Phys*. 2010;12(35):10329-40; PMID: 20577691. Available from: <https://doi.org/10.1039/c003996a>.

# The addition of quinonoid zwitterion into a hybrid organic–inorganic halide lead perovskite thin film could enhance the perovskite solar cells' performance

Ngo Thanh Tung<sup>1,2</sup>, Le Duc Anh<sup>1,2</sup>, Nguyen Minh Tan<sup>1,2</sup>, Nguyen Thi Le<sup>1,2</sup>, Nguyen Tuyet Phuong<sup>1,2,\*</sup>



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

## ABSTRACT

Solar cells based on hybrid organic – inorganic halide lead perovskite are potentially promising to be used in the near future. The quality of the perovskite thin film played an important role in the photovoltaic performance of perovskite solar cells. One strategy to improve the quality of the film was to utilize an additive into the precursor solution during the perovskite formation process. This paper presented the use of a quinonoid zwitterion compound at some concentrations from 0 to 2.0 mg.L<sup>-1</sup> added to the PbI<sub>2</sub> solution to synthesize the CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite thin film which was further implemented to fabricate solar cell devices. The perovskite films were analysed by X-ray diffraction, UV/Vis absorption spectroscopy and Scanning electron microscope and the obtained solar cell devices were characterized by current–voltage curve measurements. The results showed that the addition of the quinonoid zwitterion could increase the efficiency of the perovskite transformation with a film with more uniform morphology and less of voids, leading to a significant improvement of open circuit voltage values of the devices. The overall efficiency of the solar cells fabricated with a perovskite film using 0.5 mg.L<sup>-1</sup> additive enhanced up to 2 % in comparison to those of non-additive ones.

**Key words:** Perovskite solar cells, hybrid organic–inorganic perovskite, amino / quinonoid zwitterion, surface material

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

## Correspondence

**Nguyen Tuyet Phuong**, Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: ntphuong@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 07-11-2021
- Accepted: 18-03-2022
- Published: xx-5-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i2.1145



## 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 :** Tung N T, Anh L D, Tan N M, Le N T, Phuong N T. **The addition of quinonoid zwitterion into a hybrid organic–inorganic halide lead perovskite thin film could enhance the perovskite solar cells' performance.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):2004-2014.