

甲苯作为绿色反溶剂制备钙钛矿太阳能电池

何正言¹, 白帆², 毛彩霞³, 张树芳^{1, 2}

(1.鲁东大学 物理与光电工程学院, 山东 烟台 264039; 2.南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094;

3.湖北科技学院 电子与信息工程学院, 湖北 咸宁 437100)

摘要:自2008年至今,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率已从3.8%飞跃到25.2%。由于钙钛矿材料吸光范围较宽,载流子扩散长度较长,并且拥有独特的双极性载流子传输特性而备受关注。在钙钛矿太阳能电池中,钙钛矿材料的薄膜形貌与光电流和光电压的大小有密切联系,高质量的薄膜可以有效改善太阳能电池的性能。本文利用甲苯充当反溶剂制备钙钛矿太阳能电池,在不同的制备工艺条件下探究太阳能电池的光伏特性,对于进一步优化钙钛矿薄膜的形貌结构与提高太阳能电池的光电性能提供了可靠思路。

关键词:甲苯;钙钛矿;绿色反溶剂;光电转化效率

中图分类号: TM914.4⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2021)01-0027-07

近年来,铅卤钙钛矿太阳能电池作为一种新型的太阳能电池^[1],取得了飞跃式发展,其优异的性能也受到了人们的广泛关注^[2]。得益于染料敏化太阳能电池的研究基础,钙钛矿太阳能电池得以迅速发展。在吸光材料方面,利用钙钛矿材料替代染料,并且采用全固态形式,可以避免染料敏化太阳能电池中由于液体电解质带来的腐蚀问题^[3]。

钙钛矿是具有与CaTiO₃相似晶体结构的化合物,化学通式可以用ABX₃表示^[4],其中A通常为+1价阳离子,如CH₃NH₃⁺(MA)、HC(NH₂)₂⁺(FA)或Cs⁺;B通常为Pb²⁺或Sn²⁺等金属阳离子;X一般为Cl⁻、Br⁻、I⁻等卤素阴离子^[3]。钙钛矿中BX₆通常呈现出八面体结构^[5],这种正八面体结构由X原子与B原子强配位形成,B原子位于八面体的核心,X原子占据八面体的角。BX₆八面体与八面体之间通过共顶点形成扩展的三维网络,A阳离子将会填补在扩展三维网络产生的空隙中,平衡电荷使八面体结构保持电中性。金属卤化物钙钛矿材料由于其特殊的晶体结构而具有更优秀的光电特性,这种新型的无机-有机杂化钙钛矿材料能同时高效完成入射光的吸收、电子和空穴等载流子的分

离、传输等多个重要过程^[6]。

因此,钙钛矿材料光吸收层作为太阳能电池中最核心的部分,对电池光电转换效率与其他性能的影响显著。Xiao等^[7]在传统一步溶液法的基础上,使用反溶剂氯苯诱导溶剂快速挥发,从而加快形核和晶体生长过程。这种方法制备的钙钛矿薄膜具有致密度高、晶粒尺寸均匀、无针孔等优点。本文将基于上述制备钙钛矿薄膜的方法,针对钙钛矿太阳能电池中最常用的吸光材料CH₃NH₃PbI₃^[8],引入绿色反溶剂甲苯来调控CH₃NH₃PbI₃薄膜的结晶过程,并研究比较不同工艺参数对钙钛矿薄膜和电池性能的影响,从而确定最佳制备参数。

1 实验部分

1.1 主要实验原料与相关试剂

本实验所采用的主要原料和化学试剂如下:

15 Ω·cm⁻²规格的FTO、NN-二甲基甲酰胺(C₃H₇NO)、75%规格的二异丙氧基双乙酰丙酮钛、二甲基亚砜(C₂H₆OS)、化学纯规格的Spiro-

收稿日期:2020-07-23;修回日期:2020-08-30

基金项目:山东省泰山学者青年专家计划项目(tsqn201812098);湖北科技学院校级科研项目(2020-21X26);咸宁市自然科学基金(XNKJ-28)

第一作者简介:何正言(1995-)男,山东泰安人,硕士研究生,研究方向为新型太阳能电池。E-mail: a710277982@163.com

(通信作者简介:张树芳(1979-)女,内蒙古赤峰人,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为新能源材料及器件。E-mail: zhengshufang98@126.com

OMeTAD^[9]、甲苯 (C₆H₅CH₃)、松油醇 (C₁₀H₁₈O)、丙酮 (CH₃COCH₃)、异丙醇 ((CH₃)₂CHOH)、碘化甲基铵 (CH₃NH₂I)、分析纯规格的无水乙醇 (CH₃CH₂OH)、浓度分别为 38%、96%、99.9%、99.95% 的盐酸 (HCl)、苯丙胺 (C₉H₁₃N)、碘化铅 (PbI₂)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (C₂F₆LiNO₄S₂)。

1.2 太阳能电池钙钛矿层的制备

钙钛矿薄膜的制备采用一步法,然后在一步法的基础上滴加反溶剂。进行多组对照实验,在 TiO₂ 多孔层上滴加制备出的钙钛矿前驱体溶液;然后在旋涂仪上进行旋涂,先在 1000 r·min⁻¹ 转速下旋涂 10 s,再在 5000 r·min⁻¹ 转速下旋涂 30 s,分别在第二次旋涂的不同时间点滴加不同预热温度的甲苯;最后放在加热板上,在 100 °C 下加热 30 min,以去除残余溶剂。

1.3 钙钛矿太阳能电池的制备

1) FTO 玻璃片的清洗

将购买的 FTO 玻璃片依次放在肥皂水、无水乙醇和丙酮中进行清洗,利用超声清洗机分别清洗 30 min,并放在加热板上,在 100 °C 下加热 10 min 完成烘干。

2) 制备 TiO₂ 致密层

将异丙醇溶液与二异丙氧基双乙酰丙酮混合配制成 0.15 mol·L⁻¹ 的 TiO₂ 致密层溶液^[10];然后将 FTO 玻璃片放置在旋涂仪上,在 FTO 表面滴加制备出的 TiO₂ 致密层溶液,先 500 r·min⁻¹ 低速旋涂 10 s,然后 3500 r·min⁻¹ 转速高速旋涂 40 s;最后放置在加热板上,30 min 内将温度升至 500 °C 并退火 1 h 以上。

3) 制备 TiO₂ 多孔层

将 TiO₂ 浆料加入到乙醇溶液中,配制出多孔层浆料;然后将制备 TiO₂ 致密层的基板放置于旋

涂仪,滴加多孔层浆料后以 4000 r·min⁻¹ 速度高速旋涂 40 s;随后放置在加热板上,30 min 内将温度升至 500 °C,退火 2 h。

4) 空穴传输层的制备

在制备了钙钛矿层的基体表面滴加 spiro-OMeTAD。在旋涂仪上 6000 r·min⁻¹ 旋涂 45 s,在第 10 s 时滴加 2~3 滴 spiro-OMeTAD 溶液。

5) 金属电极的制备

通过真空蒸镀法^[11]在钙钛矿薄膜表面蒸镀一层金电极。将样品与金颗粒放入仪器中进行蒸镀,待腔内气压低于 5×10⁻⁴ Pa 时,打开蒸发源,将蒸发电流提到 125 A,蒸镀 1.5 h 后将样品放入干燥箱中。

2 结果与讨论

2.1 甲苯的预热温度对钙钛矿薄膜以及电池性能的影响

使用甲苯作为反溶剂制备的钙钛矿薄膜质量好,稳定性强,而且与氯苯对比,其毒性也低。因此,本文使用甲苯作为反溶剂来制备钙钛矿薄膜,比较不同的制备参数下电池性能的差别,以便得出最佳参数。将甲苯分别在 25、50 和 100 °C 下预热 10 min,然后将其作为反溶剂制备出钙钛矿薄膜^[1]。如图 1 所示,通过表面 SEM 观察可以看出,当甲苯的预热温度逐渐上升时,钙钛矿表面开始变得粗糙,晶粒尺寸逐渐变小,晶粒大小由低温时的 400~600 nm 下降到 100 nm,而且薄膜中针孔逐渐增多变大。钙钛矿薄膜中针孔的存在会导致太阳能电池中钙钛矿薄膜下层电子传输层和上层空穴传输层的直接接触,从而引起电子与空穴直接复合,导致电池中漏电电流增大,电池效率降低。

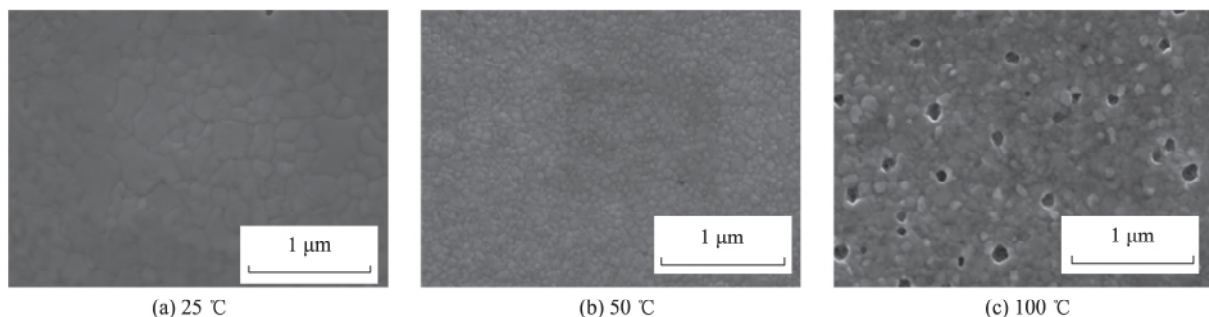


图 1. 不同预热温度的甲苯制备的钙钛矿薄膜的 SEM 图

利用不同温度的甲苯制备的钙钛矿薄膜的 UV 图谱和 XRD 衍射图谱,见图 2。如图 2(a) 所示,钙钛矿薄膜的光吸收能力随甲苯温度的升高而下降,原因在于随着甲苯预热温度的升高,薄膜晶粒尺寸和厚度开始减小,甚至在薄膜上出现孔状缺陷,光吸收能力骤降^[12]。在预热甲苯温度为 25 °C 时,400~800 nm 范围内薄膜的 UV 吸收值

都是最高的,因此预热甲苯的最佳温度为 25 °C。图 2(b) 中 XRD 衍射图谱表明,钙钛矿的晶体类型并没有随着温度的改变而改变,但是在图中位于 14.2° 的(110) 晶面的峰值出现了下降,导致此状况的原因在于随着温度的升高钙钛矿薄膜的晶体尺寸变小。

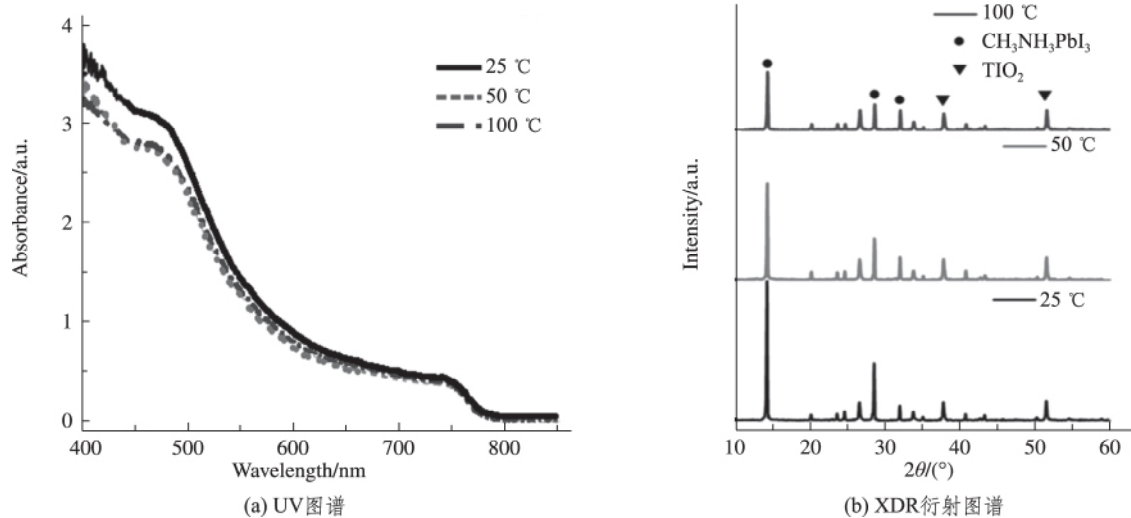


图 2 不同温度甲苯萃取的薄膜的 UV 图谱和 XRD 衍射图谱

Fig.2 UV spectra and XRD diffraction spectra of films prepared with toluene at different temperatures

图 3 是使用不同温度的甲苯制备的钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线,对应电池的具体性能参数如表 1 所示。电池的结构为底层 FTO 基板/ TiO_2 电子传输层/钙钛矿层/Spiro-OMeTAD 空穴传输层/Au 顶部电极^[13],在 AM1.5 太阳光与 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照强度的标准条件下进行测试,测试温度为 25~35 °C,环境湿度为 30%~40%。如图所示,甲苯的预热温度为 25 °C 时,电池的光电转化效率最高,为 13.76%,对应电池的开路电压、短路电流密度以及填充因子分别为 1.03 V、 $20.89 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 0.65。继续升高甲苯的预热温度,会导致泄漏电流增大,短路电流密度下降,电池的效率降低^[1]。导致这种状况的原因在于随着温度的升高,钙钛矿层晶粒尺寸减小甚至在表面出现孔状缺陷,使得钙钛矿层的电子与空穴没有分离而是直接复合,从而漏电流增大,太阳能电池效率下降。为了进一步验证实验的准确性,制备了批量电池进行验证。使用不同温度(25、50、100 °C)的甲苯制备了钙钛矿薄膜,并分别在同一条件下制备了 15 个电池进

行光电性能测试。测试后得到相应的光伏参数 (V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和 PCE) 如图 4 所示。可以看出,当甲苯温度为 25 °C 时,制备的电池的各项光电参数都比较集中,电池效率稳定在 14%,重复性最佳。

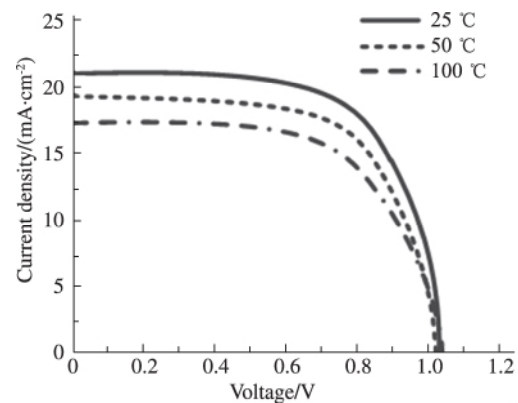


图 3 不同温度甲苯萃取的薄膜的电池效率图

Fig.3 Cell efficiency graphs of films prepared with toluene at different temperatures

表 1 使用不同温度甲苯萃取的薄膜的电池参数

Tab.1 Photovoltaic parameters of the solar cells based on the films with toluene at different temperatures

温度/°C	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	PCE/%
25	1.03	20.89	0.64	13.90
50	1.03	19.28	0.58	11.69
100	1.03	17.48	0.57	10.55

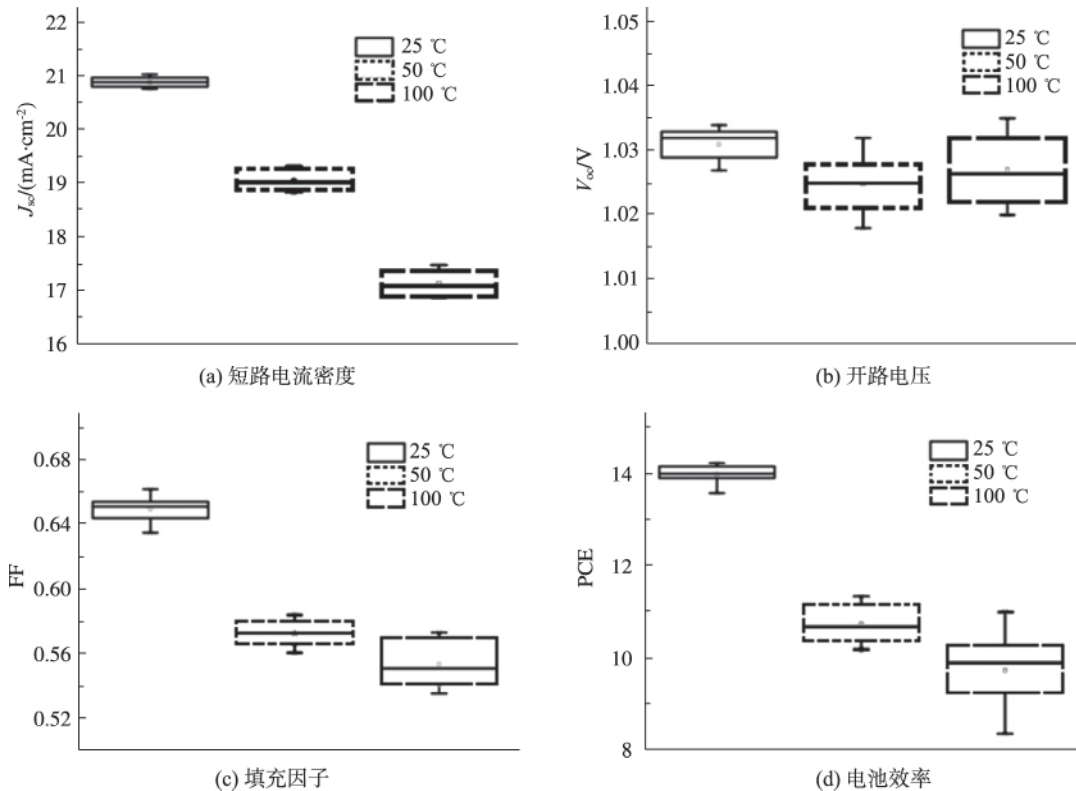


图 4 不同温度甲苯所制备的太阳能电池的光电特性

Fig.4 Photoelectric characteristics of solar cells prepared with toluene at different temperatures

2.2 甲苯的滴加时间对钙钛矿薄膜以及电池性能的影响

在薄膜结晶的过程中,甲苯的滴加时间也会影响最终薄膜的形貌^[14]。当甲苯滴加过早时,钙钛矿溶液还未均匀分散在薄膜表面就已经被萃取,制备的钙钛矿薄膜晶粒尺寸小且分布不均;当甲苯滴加时间过晚时,由于薄膜已经产生部分结晶,此时滴加甲苯效果较差,其具体的薄膜形貌如图 5 所示。

如图 5 所示,在开始旋涂 0 s 时滴加甲苯,此时钙钛矿尚未在基体表面均匀覆盖;但是由于甲苯的加入以及在旋涂的离心力的作用下,薄膜中出现如图 5(a) 所示的图形,薄膜表面凹凸不平,有很高的粗糙度,这会对光吸收层和空穴传输层的附着性产生严重影响。在旋涂 5 s 时滴

加甲苯,此时的薄膜质量有很大改善,薄膜表面不再粗糙,但是存在少许孔状缺陷。在旋涂 10 s 时滴加,薄膜表面针孔消失,晶粒尺寸也更加均匀,此时得到的薄膜的外观最好。但是随着时间的增加,甲苯作为反溶剂所起到的萃取效果明显降低。在旋涂 15 s 滴加甲苯时,由于此时薄膜已经开始结晶,所以钙钛矿薄膜中会存在部分未滴加反溶剂时的树枝型晶体形状,但由于结晶量减少,所以形成的钙钛矿薄膜仍能覆盖整个电池基板。在旋涂 20 s 滴加甲苯时,钙钛矿薄膜表面形成了大量的晶粒,所以此时薄膜中存在较多的孔状缺陷,极大降低了太阳能电池的光电性能。综上所述,在旋涂 10 s 时滴加甲苯,得到的薄膜的质量最好,此时最高的衍射峰是位于 14.2° 的(110) 方向上的晶面,说明在此方向上出现了明显的晶面结构,且晶体的生长得到了促进。

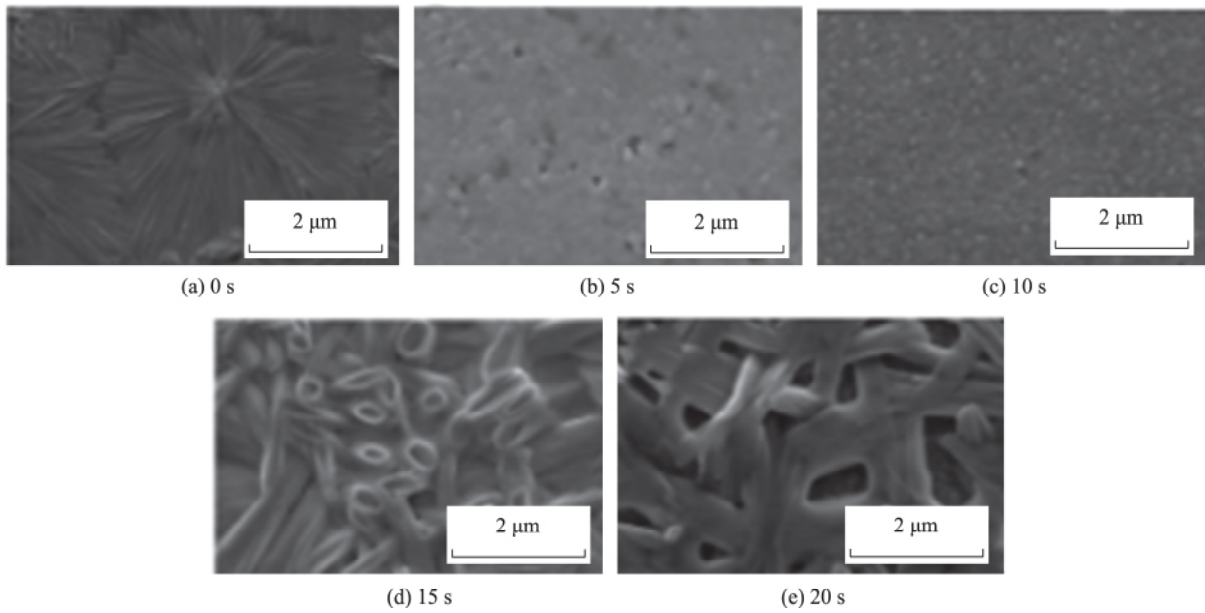


图 5 不同时间滴加甲苯时薄膜的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the films with toluene dropped at different time

本文进一步研究了在钙钛矿薄膜表面滴加甲苯时,不同的甲苯滴加时间对钙钛矿太阳能电池性能的影响,在标准测试条件下进行了光伏特性参数的测试,控制样品温度为 25~30 °C,湿度为 30%~40%。不同时间滴加甲苯时所制备薄膜的电池效率图如图 6 所示,可以看出,在不同时间滴加反溶剂时,电池效率变化较大,在第 10 s 滴加甲苯时,得到的电池效率最高为 15.74%,对应的 V_{oc} 为 1.07 V, J_{sc} 为 $21.69 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, FF 达到了 0.65。当滴加时间过晚时,电池的短路电流密度出现了大幅下降,这是由于制备的钙钛矿薄膜中存在较多的针孔,使得从钙钛矿层中激发出的电子和空穴没有分离而是直接进行复合;同时钙钛矿层表面起伏明显,平坦度低,同时在粗糙的钙钛矿薄膜表面上继续覆盖空穴传输层时会影响覆盖的接合效果,从而阻碍空穴的传输。同样的,每组在相同条件下制备 15 个样品,以验证实验结果的准确性。分别在不同时刻(0、5、10、15、20 s)滴加甲苯,测量对应电池的光电参数(V_{oc} 、 J_{sc} 、FF 和

PCE),所得数据结果如图 7 所示。由图 7 可见,在第 10 s 滴加甲苯时,制备出的太阳能电池各性能参数较好,其光电转换效率集中在 15%~16%,重复性最佳。

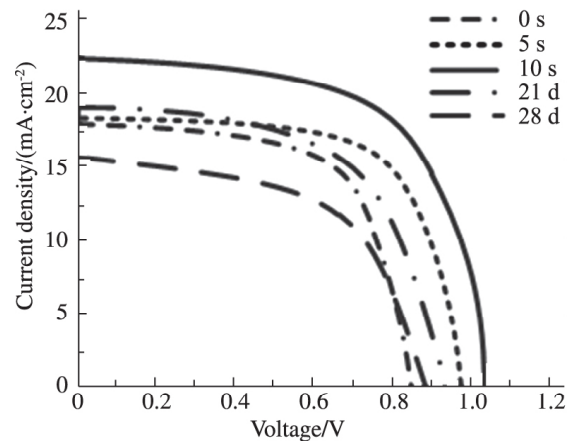


图 6 不同时间滴加甲苯时制备的薄膜的电池效率图

Fig.6 PCEs of the solar cells based on the films prepared with toluene dropped at different time

表 2 不同时间滴加甲苯时所制备薄膜的电池效率值

Tab.2 PCEs of solar cells prepared with toluene dropped at different time

时间/s	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	PCE/%
0	0.86	17.99	0.58	9.13
5	0.96	18.47	0.63	11.33
10	1.07	21.69	0.65	15.74
15	0.92	18.82	0.56	9.78
20	0.88	15.36	0.55	7.56

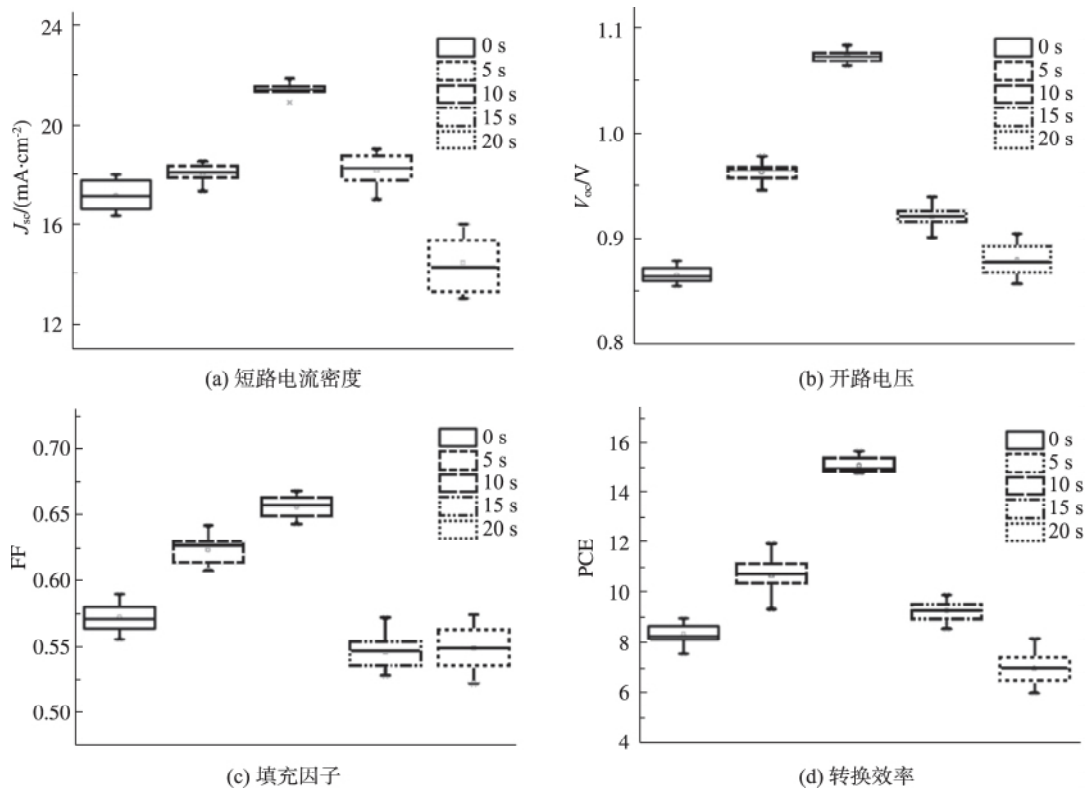


图 7 不同时间滴加甲苯时所制备的钙钛矿太阳能电池的光电性能参数

Fig.7 Photoelectric parameters of solar cells prepared with toluene dropped at different time

3 结语

本文研究了甲苯的温度和滴加时间对薄膜的影响。因此当甲苯温度为 25 °C 时,利用甲苯制备的太阳能电池效率最高。同时,电池的效率还会随甲苯滴加时间的不同而发生改变,通过在不同工艺参数下的实验,最终可以确定:在甲苯温度为 25 °C,在第 10 s 滴加得到的薄膜质量最好,电池效率最高达到 15.74%。经研究后得到的钙钛矿薄膜中的晶粒尺寸大多分布在 300~500 nm 的范围内,并且随着温度升高,晶粒的尺寸将会减小,无法得到微米级别的晶粒。在今后的研究中将进一步寻找新的方法来增大晶粒尺寸。

参考文献:

- [1] 白帆.反溶剂对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜及器件性能的影响[D].南京:南京理工大学,2019.
- [2] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, KANATZIDIS M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 9019-9038.
- [3] 邱婷. APbI_3 型钙钛矿材料的组分优化与光伏性能研究[D].南京:南京理工大学,2019.
- [4] 张月.高性能钙钛矿光电器件的研究[D].重庆:西南大学,2019.
- [5] 冯江山.柔性钙钛矿电池中结晶及电荷传输层优化研究[D].西安:陕西师范大学,2018.
- [6] 徐晓娟.有机太阳能电池/有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的模拟[D].苏州:苏州大学,2015.
- [7] XIAO M D, HUANG F Z, HUANG W C, et al. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(37): 9898-9903.
- [8] 于洁,李昌普,唐枝萍,等. Cl、Br 掺杂的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料制备及吸光性能研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2016.
- [9] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
- [10] 代晓艳. TiO_2 致密层与钙钛矿吸收层的制备及其光伏性能[D].合肥:合肥工业大学,2015.
- [11] 张凯,白红美,程方益,等.真空蒸镀法制备锡薄膜及其嵌锂电化学性能[J]. *应用化学*, 2011, 28(8):

- 918–923.
- [12] 廖华, 林理彬, 刘祖明, 等. 多晶硅薄膜太阳能电池厚度和晶粒尺寸对其性能的影响 [J]. 太阳能学报, 2003, 24(2): 264–268.
- [13] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-structured organometal halide perovskites [J]. Science, 2012: 1228604.
- [14] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. Nature, 2013, 499: 316.
- [15] EPERON G E, BURLAKOV V M, DOCAMPO P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 24(1): 151–157.
- [16] SUN M, ZHANG F, LIU H, et al. Tuning the crystal growth of perovskite thin-films by adding the 2-pyridylthiourea additive for highly efficient and stable solar cells prepared in ambient air [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(26): 13448–13456.

Toluene as a Green Anti-solvent to Prepare Perovskite Solar Cells

HE Zhengyan¹, BAI Fan², MAO Caixia³, ZHANG Shufang^{1,2}

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264039, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210094, China;

3. School of Electronics and Information Engineering, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

Abstract: Since 2008, the photo-to-electricity conversion efficiency of perovskite solar cells has leaped from 3.8% to 25.2%. Perovskite materials have attracted much attention due to their wide absorption range, long carrier diffusion length and unique double electrode transmission characteristics. In perovskite solar cells, the morphology of perovskite thin films is closely related to the size of photocurrent. How to improve the quality of thin films is related to the improvement of cell performance. In this paper, toluene was used as green anti-solvent to prepare perovskite solar cells, and the influence of process conditions on the photovoltaic performance of solar cells was studied. This study provides a reliable idea for further optimizing the morphology and structure of perovskite thin films and the photoelectric performance of perovskite solar cells.

Keywords: toluene; perovskite; green antisolvent; photoelectric conversion efficiency

(责任编辑 李秀芳)