

反式钙钛矿光伏电池制备及性能表征 ——推荐一个综合化学设计性实验

许利刚*, 李明光, 陈润锋

南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室, 南京 210023

摘要: 面向中国“双碳”目标的战略需求, 发展新型的低成本高性能的光伏电池至关重要。本文介绍了新型反式结构钙钛矿光伏电池的制备过程及其相关的性能表征, 推荐其作为一个综合化学设计性实验, 提高本科生的科技创新及综合实践能力。该实验包括反式钙钛矿光伏电池的制备流程, 包括电极传输层、钙钛矿薄膜和电极层的制备。用扫描电子显微镜及X射线衍射仪研究钙钛矿薄膜的形貌及结晶质量表征, 随后通过太阳光模拟器对电池的电流密度与电压($J-V$)特性曲线及标准太阳光照稳定性测试。本实验集薄膜制备、材料表征及电池性能测试为一体, 满足不同的教学需求, 同时对实验涉及的化学原理进行讲授, 方便学生对实验进行拓展, 为今后的课外科技研究提供重要的基础。

关键词: 反式钙钛矿光伏电池; 综合化学设计实验; 光伏性能; 光照稳定性; 材料表征

中图分类号: G64; O6

Fabrication and Performance Characteristics of Inverted Perovskite Solar Cells: Recommending a Comprehensive Chemistry Design Experiment

Ligang Xu *, Mingguang Li, Runfeng Chen

Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays (KLOEID), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China.

Abstract: The development of low-cost and high-performance solar cells has become an important direction for the “dual carbon strategy”. In this manuscript, we mainly describe the fabrication and characterization of novel inverted perovskite solar cells as well as a comprehensive chemistry experiment for undergraduates conceived to promote their scientific innovation and comprehensive practical abilities. This experiment encompasses the fabrication process of inverted perovskite solar cells, including transport layer fabrication, perovskite film, and electrode. The morphology and crystal quality of perovskite films were characterized by scanning electron microscope and X-ray diffractometer, and the current density and voltage ($J-V$) curves and photostability of the devices were tested using a solar simulator. The proposed experiment also integrates film preparation, material characterization, and device performance testing to meet different teaching needs. Simultaneously, the basic chemical principles in the experiment are taught to encourage students to further expand the experiment and provide a solid foundation for their future research and exploration.

Key Words: Inverted perovskite solar cells; Comprehensive chemistry experiment; Photovoltaic performance; Photostability; Materials characterization

收稿: 2023-04-06; 录用: 2023-05-23; 网络发表: 2023-05-31

*通讯作者, Email: iamlgxu@njupt.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(62274094), 南京邮电大学教学改革研究项目(JG03020JX17); 南京邮电大学材料科学与工程学院教学改革研究项目(CLJG2005)

近年来, 由于全球气候变暖引起的海平面上升和极端气候环境问题日益威胁人类的生产生活, 科学研究表明二氧化碳排放是导致全球变暖的直接原因, 因此如何节能减排已成为各国亟需解决的问题。2020年, 我国提出“碳达峰、碳中和”双碳战略目标, 为了达到“双碳”目标, 开发低成本高效稳定的光伏电池, 能有效助力绿色低碳循环发展目标, 对遏制全球变暖起到积极的作用。金属卤化物有机杂化钙钛矿材料由于带隙可调、激子结合能低、缺陷容忍性好、激子扩散距离长、吸光系数高等优点, 近年来在众多领域引起科学工作者的广泛兴趣^[1,2]。尤其在光伏电池领域, 短短十余年间, 光电转换效率从3.8%提升至25.8%^[3-5]。钙钛矿光伏电池的高性能离不开器件结构设计, 目前主流结构有介孔结构、正式结构(n-i-p)和反式结构(p-i-n)这三类(图1), 在这些结构中, 反式结构钙钛矿光伏电池具有低迟滞效应、可低温制备和长期工作稳定性等优势^[6], 有利于实现工业大规模生产, 截止目前反式钙钛矿光伏电池最高效率已超过25%, 第三方认证效率达到了24.7%, 具有大规模商业化的发展潜力^[7,8]。

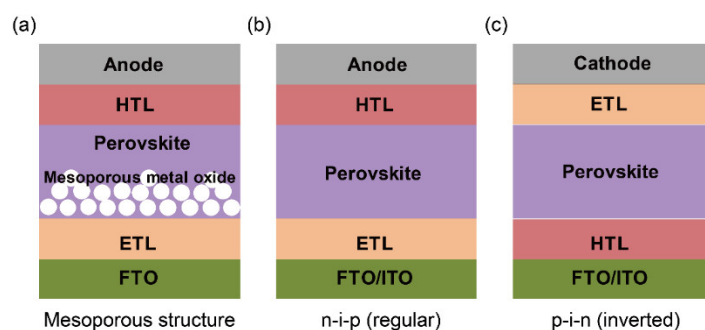


图1 钙钛矿太阳能电池的器件结构

(a) 介孔结构; (b) 平面正式结构(n-i-p); (c) 反式结构(p-i-n)

综合性化学实验是本科生高年级相关化学专业的实验课, 旨在让本科生与学科前沿紧密结合, 加深对实验基本原理的理解, 提高实验操作水平, 综合提高学生的科研素养和创新能力, 为新时代培养高级专业综合人才^[9-11]。尽管车平教授团队^[12]之前推荐了钙钛矿的材料合成及热重分析实验, 但是未把电池器件的整体制备及对性能的表征融入到相关实验中。为了增进本科生对反式钙钛矿光伏电池这一前沿方向的科研兴趣, 培养他们的综合素质, 我们将反式钙钛矿光伏电池的制备及相关实验表征(钙钛矿薄膜的结晶质量、形貌及性能表征)融合到设计性实验课程当中, 达到以科研促进教学、教学辅助科学研究的目标, 最终实现以教促研的目的。本实验选用的材料易得, 操作流程简单, 测试表征手段简易, 可促进学生快速掌握实验操作及表征, 激发学生对相关研究的兴趣, 为“双碳”政策培养复合人才。此外通过此次光伏电池器件的制备, 让本科生对光生伏打效应、能带理论、电荷传输与迁移等抽象概念有一定的认识, 并让学生深入了解相关化学过程在光电转换中的作用机制。

1 实验目的与原理概述

1.1 实验目的

- (1) 了解并学习反式钙钛矿光伏电池的前沿进展, 掌握钙钛矿光伏电池光生电的原理。
- (2) 掌握钙钛矿薄膜的制备方法及相关表征手段。
- (3) 掌握反式钙钛矿光伏电池的性能表征及光照稳定性的研究方法。
- (4) 掌握钙钛矿结晶动力学过程。

1.2 实验原理概述

钙钛矿材料指的是类似于 CaTiO_3 结构的 ABX_3 型化合物, 其中A代表有机阳离子, 如甲氨离子

(CH_3NH_3^+)、甲脒阳离子 $\text{CH}_2(\text{NH}_2)^+$ ；B代表金属阳离子，例如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ；X代表卤族阴离子，例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。这些半径大小不同的离子共同构成了一个稳定的晶体结构，如图2所示。这三个位置可用不同上述离子组合，可以改变晶体结构和分子极性，从而调控钙钛矿材料光电性质^[12]。

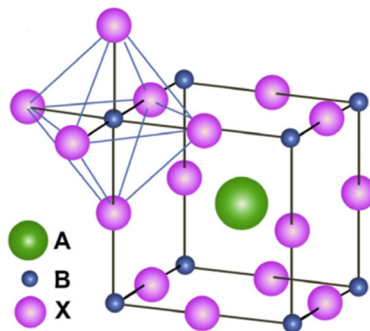


图2 钙钛矿晶体结构的示意图^[13]

钙钛矿电池工作原理如下：在p型半导体和n型半导体的接触界面附近，由于两侧的载流子浓度不同，因此会发生载流子的扩散运动，留下不可移动的带正电的电离施主和带负电的电离受主，从而产生一个由电离施主指向电离受主的内建电场。随着扩散运动的持续进行，实现载流子扩散运动和漂移运动的平衡，形成一个稳定的空间电荷区。当使用适当波长的光照射p-n结时，激发出的载流子将在内建电场的作用下分别向n型区和p型区漂移，从而形成光生电动势，产生光电流。钙钛矿太阳能电池发电的核心原理正是基于p-n结，但是钙钛矿材料本身就具有优异的双极性电荷传输能力，既可以作为p型半导体，又可以是n型半导体。因此当用太阳光照射钙钛矿材料时产生激子，形成电子空穴对，电子和空穴分别通过电子传输层和空穴传输层向负极和正极转移，至此，完成一个电路回路(图3)。

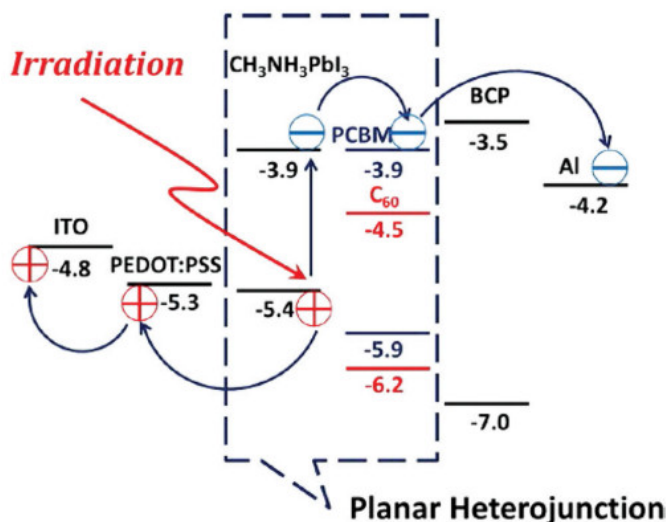


图3 反式钙钛矿光伏电池的光生电示意图^[14]

2 实验部分

2.1 实验材料及仪器

实验药品及试剂：碘化铅(PbI_2 , 99.99%)，甲基碘化胺(MAI, 99.5%)和聚三芳胺(PTAA, $M_w \approx 6000-15000$)购买于西安宝莱特公司。富勒烯(C_{60})购买于大然化学，LiF购买于上海汉丰化工有限公

司。乙酸乙酯($\geq 95\%$)购买于阿拉丁试剂厂, N,N -二甲基甲酰胺(DMF, 99%)和二甲基亚砜(DMSO, 99%)购买于南京化学试剂厂。

材料: ITO (氧化铟锡)玻璃($15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$, 其中导电部分为两条纵向居中 $3\text{ mm} \times 15\text{ mm}$, 方阻 $\leq 15\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, 透过光率 $\geq 85\%$), 镊子, 棉签, 刻字笔, 双头鳄鱼夹导线。

仪器: 紫外臭氧表面清洁仪(ODT-Mondel, 上海纳腾仪器有限公司), 手套箱(上海米开罗那机电技术有限公司), 高真空蒸镀仪(ROBG-400C, 沈阳奇汇真空技术有限公司), 超声清洗仪(KQ-300DE, 昆山舒美超声仪器有限公司), 太阳光模拟器(XES-50S2, 日本SAN-EI公司)以及标准硅电池校准, X射线粉末衍射仪(D8 Advance A25, Bruker AXS, 德国Bruker公司), 扫描电子显微镜(JEOL, JSM-IT300, 日本株式会社), 电化学工作站(CHI660E, 上海辰光仪器有限公司)。

2.2 电池器件制备

反式结构的钙钛矿光伏太阳能电池具体制备过程如下:

(1) 钙钛矿活性层前驱体溶液制备: 将碘化铅和甲基碘化铵以1:1摩尔比称量并放置在干净的玻璃瓶中, 并溶于DMF与DMSO的混合溶剂(体积比 $V/V = 4:1$), 获得浓度为 $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)溶液, 最后放置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的磁力搅拌加热台上均匀搅拌2 h以获得均匀分散的溶液。

(2) ITO清洗: ITO分别用离子水、丙酮、乙醇依次进行超声仪清洗2次(每次约15 min), 然后用氮气吹干洗干净的玻璃片, 并在通风橱中对其用 O_3 -紫外光处理15 min。

(3) 空穴传输层制备: 称取PTAA聚合物4 mg并分散于1 mL的甲苯中, 随后常温搅拌2 h。使用旋涂仪在ITO玻璃上制备空穴传输层, 旋涂速度设定为 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 旋涂时间为60 s, 旋涂完毕后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 热台上退火20 min, 最后获得制备好的PTAA空穴传输层。

(4) 钙钛矿薄膜制备: 在PTAA空穴传输层上继续旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的前驱体, 旋涂之前首先用 $100\ \mu\text{L}$ 预旋涂, 旋涂速度为 $1000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 提高钙钛矿的浸润性。然后旋涂钙钛矿薄膜, 旋涂速度为 $6000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 加速度为 $1000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 旋涂时间为30 s, 旋涂开始后第5 s时使用 $300\ \mu\text{L}$ 氯苯反溶液进行冲洗, 旋涂结束后立即将其转移至加热台上进行 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 及10 min的处理, 形成光滑致密的棕黑色高质量钙钛矿薄膜。

(5) 电子传输层制备: 利用真空蒸镀设备在钙钛矿薄膜上蒸镀20 nm的 C_{60} (蒸镀的速率为 $0.05\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$)($1\text{ \AA} = 0.1\text{ nm}$)。随后再蒸镀厚度为1 nm的LiF, 形成电子缓冲层, 蒸镀的速率为 $0.02\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$, 其蒸镀的气压环境应小于 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。

(6) 阴极金属层制备: 在空穴阻挡层上蒸镀金属铜, 形成金属阴极电极。缓慢将电流增加至90 A左右, 以 $7\text{--}10\text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ 的蒸镀速率在界面阻挡层LiF上蒸镀厚度为100 nm的Cu薄膜。

2.3 表征测试

(1) 电池光电转换效率测试: 使用标准太阳光模拟器进行测试, 在室温下, 大气环境中用硅基标准电池校准光强为一个标准太阳光($100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), 将测试范围设置为 $-0.3\text{--}1.2\text{ V}$ (正扫或反扫), 测试未封装的反式钙钛矿太阳能电池, 最后通过吉时利2400数字源表获得相应的性能参数及电流-电压曲线。

(2) X射线衍射测试: 在ITO玻璃基底上分别制备ITO/PTAA/钙钛矿的样品, 使用Rigaku Smartlab X射线衍射仪, 将入射角扫描范围设置为 $10^\circ\text{--}40^\circ$, 扫描速度调为 $0.5\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{s}^{-1}$ 进行测量。

(3) 扫描电镜测试: 制备ITO/钙钛矿样本, 在Hitachi S-4800扫描电子显微镜上进行钙钛矿薄膜的形貌表征。

(4) 光照稳定性测试: 通过白色LED灯模拟1个标准太阳光, 通过不同的高温照射时间($\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$), 最终可以研究电池器件的光照后的效率变化。

(5) 电化学阻抗谱表征: 我们将制备完整的光伏器件在空气中暗态环境下用电化学工作站进行测试, 设置1.05 V的偏压, 频率范围为 $1\text{--}10^5\text{ Hz}$, 最后使用Zsimgdemo软件进行数据模拟出等效电路图及相关电阻值。

3 结果与讨论

3.1 钙钛矿薄膜的形貌及结构表征

首先对钙钛矿薄膜制备的形貌进行分析,我们利用扫描电子显微镜来表征。主要可以看表面的晶粒大小、表面孔洞及粗糙度,验证薄膜的制备质量。SEM所得结果如图4a所示。通过研究发现,旋涂法制备的钙钛矿薄膜均匀致密,我们统计了100个晶粒大小,平均粒径270 nm。根据研究可以证明晶粒越大越有利于减少晶格之间的间隙,这样能够减少间隙中的缺陷导致的非辐射复合,有利于提升光生电流。另外表面几乎没有针孔,也有利于减少器件在光电转化时产生部分漏电流,最终提升器件的性能。此外可以看出表面均匀致密,有利于钙钛矿与电子传输层的接触,提升电子的提取及传输性能。

然后我们对钙钛矿结晶质量进行表征,所测试的谱图如图4b所示。从图上可以看出,基本上钙钛矿薄膜衍射峰都能在图谱中出现,在 14.08° 、 19.92° 、 23.54° 、 28.44° 、 31.85° 、 40.58° 的衍射峰分别对应于MAPbI₃薄膜的(110)、(200)、(211)、(220)、(310)、(224)晶面。且(110)与(220)晶面对应的衍射峰强于其他晶面,证明钙钛矿结晶方向是沿着110方向进行的,这样结晶方向有利于电子传输,提高器件的效率。根据所分析衍射峰强度及结晶取向,可以判定钙钛矿晶粒的结晶情况,也可以间接说明薄膜的结晶质量的好坏。

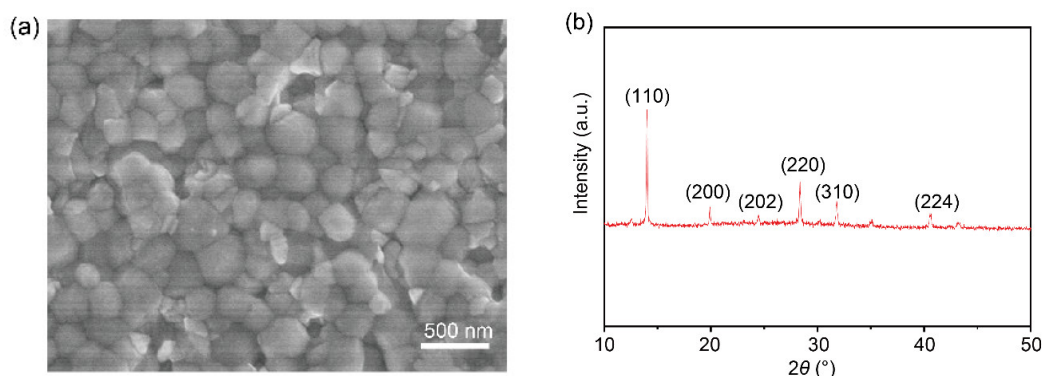


图4 钙钛矿薄膜的扫描电子显微镜图(a)及XRD图(b)

3.2 钙钛矿薄膜的光伏性能及光照稳定性测试

钙钛矿光伏电池测试的性能参数主要有:开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FF)和光电转换效率(PCE)四个参数。在电路开路状态下,光照后钙钛矿电池所产生的电压即为开路电压。在外加电压为零时,光照时电池在回路时产生的电流,即为短路电流,单位电池面积上的电流大小即为短路电流密度。填充因子是指电池的最大输出功率与开路电压和短路电流乘积的比值。光电转换效率是指最大输出功率 P_{max} 与入射光功率 P_{in} 之比,表明光伏器件将光能转化为电能的能力。了解这四个参数,我们就可以对钙钛矿电池进行一些光伏性能表征。因此对制备的器件进行电流密度-电压曲线的表征(图5),发现在标准太阳光照的条件下,一个常规的标准器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、FF和PCE分别为1.09 V、 $19.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、0.77和16.5%。符合大部分实验室制备的标准器件性能。

我们通过电化学阻抗谱(EIS)研究了钙钛矿光伏电池的电荷提取及迁移的情况。然后做出Nyquist曲线(图6),其中复合电阻和电容决定了半圆的中频区。根据Nyquist拟合出电容大小、传输电阻及复合电阻。传输电阻越小越有利于电荷传输及迁移,而复合电阻越大,电子和空穴复合就会被抑制,最终有利于电池性能的提升。

光照稳定性对于钙钛矿光伏电池的长期工作稳定性至关重要,我们在此用到了国际标准的光照稳定测试(ISO-L-2I)步骤,即未封装的器件在开路下,用于N₂环境且在 $\sim 60^\circ\text{C}$ 温度下连续标准太阳光照射钙钛矿电池,测试电池工作稳定性。我们简单地测试了几百分钟光照稳定时间,依然保持初始

效率的93%，如图7所示。目前测试老化时间较短，但是有兴趣的同学可以在课后延长测试时间，一般课题组的器件可以稳定测试数百个小时。

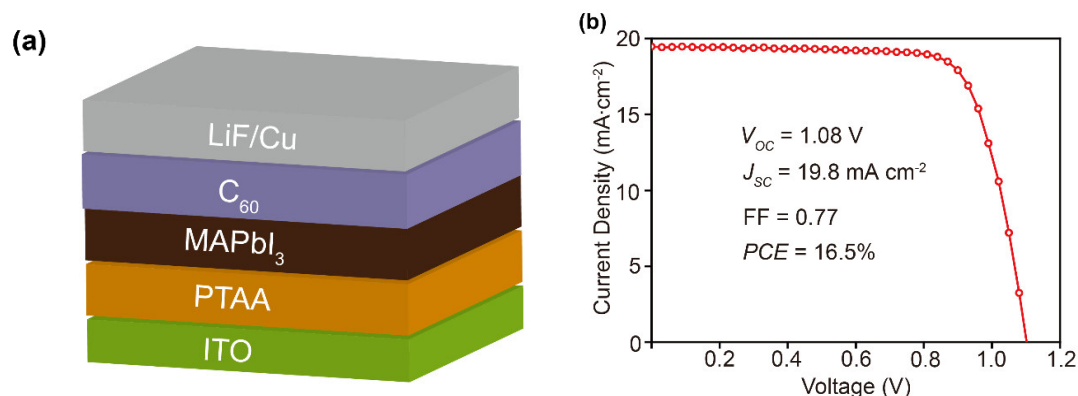


图5 器件结构示意图(a)和 J - V 曲线图(b)

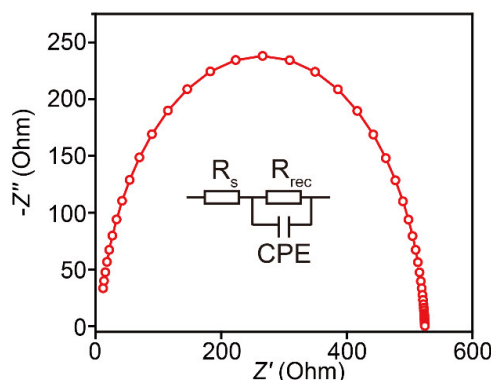


图6 电化学阻抗谱测试Nyquist曲线

插图为拟合的等效电路图

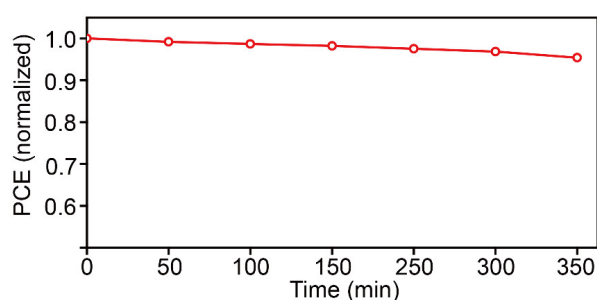


图7 器件在60 °C下标准太阳光照稳定性曲线图

4 实验安排及注意事项

4.1 实验安排

教师可以灵活地选择实验时长及实验内容，整体实验时长约为12 h。学生可以4人一组进行实验研究，统筹好时间，在清洗导电玻璃期间及配制各类溶液的搅拌期间，教师讲解实验基本原理、XRD和SEM实验仪器操作、蒸镀电极的操作等。所有学生完整走完一遍程序，按照统筹，不同的人安排不同的研究侧重点，其他学生作为辅助，如2人负责清洗导电玻璃、溶液配制及空穴传输层旋涂，2人负责钙钛矿薄膜、电子传输层及电极蒸镀，4人负责实验表征，团队合作，综合提升各方面的能力。

(1) 课前预习: 查找最近的钙钛矿界面传输方面的文献, 培养本科生查阅及筛选文献的科研能力; 课前自主回顾XRD衍射仪及扫描电子显微镜的使用方法, 以顺利完成实验任务。

(2) 将学生分组, 合作完成钙钛矿光伏电池器件制备实验, 以培养学生团队合作的科研能力。

(3) 借助网络平台查阅XRD衍射仪、太阳光模拟器、SEM使用方法的视频或者文件, 保证学生在课前有效预习。

(4) 实验成绩评估: 可以按照实验预习、实验操作及结果和实验报告综合评估。上课前, 查询学生的预习情况, 了解他们关于相关文献的理解, 并根据上课的问题回答情况给定预习成绩。实验时, 观察每个学生的操作能力、动手能力, 实验结果给出实验分。最后, 对每个人的实验报告内容及分析进行评价, 最后综合给出相关学生的实验成绩。

4.2 注意事项

(1) 由于钙钛矿薄膜旋涂中有铅元素, 因此必须带好双层手套(橡胶手套及薄膜手套)在手套箱中操作, 全程穿好实验服装。

(2) 测试钙钛矿薄膜全程都在空气环境中进行, 测试前一定要将样品放在特定的盒子中, 减少环境对器件性能的影响。

(3) 清洗ITO玻璃要达到水滴能充分扩散, 表明ITO表面清洗干净, 实验时要仔细观察ITO的正反面, 防止旋涂在无ITO一侧玻璃表面上, 造成无法测试器件性能。

(4) 测试后的样品均需要特定的回收瓶回收, 防止污染及铅泄露。

(5) 紫外臭氧处理需要在通风橱中进行, 防止臭氧部分泄露

5 结语

本实验是面向化学类本科生高年级的综合化学设计性实验, 也是目前最前沿的钙钛矿光伏电池制备方面的实验, 通过以 MAPbI_3 为活性层的钙钛矿薄膜前驱体溶液配制、各类薄膜的制备、器件组装和器件表征, 深入探讨反式钙钛矿薄膜电池的制备及表征过程中涉及的化学知识及原理, 提高学生对前沿研究方向的兴趣, 满足未来“双碳”人才的培养需求。本实验将光伏电池实验教学与科学前沿结合, 在本科教育阶段培养具有综合创新能力的化学类专业人才, 提高学生的科学研究兴趣及创新思维的开发, 同时也把科技前沿与目前“双碳”战略需求有机结合, 在综合化学设计实验的教学改革方面具有深远的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Manser, J. S.; Christians, J. A.; Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (21), 12956.
- [2] Zhang, C.; Kuang, D.-B.; Wu, W.-Q. *Small Methods* **2020**, *4* (2), 1900662.
- [3] Min, H.; Lee, D. Y.; Kim, J.; Kim, G.; Lee, K. S.; Kim, J.; Paik, M. J.; Kim, Y. K.; Kim, K. S.; Kim, M. G.; *et al. Nature* **2021**, *598* (7881), 444.
- [4] Peng, J.; Kremer, F.; Walter, D.; Wu, Y. L.; Ji, Y.; Xiang, J.; Liu, W. Z.; Duong, T.; Shen, H. P.; Lu, T.; *et al. Nature* **2022**, *601* (7894), 573.
- [5] Kim, M.; Jeong, J.; Lu, H.; Lee, T. K.; Eickemeyer, F. T.; Liu, Y.; Choi, I. W.; Choi, S. J.; Jo, Y.; Kim, H.-B.; *et al. Science* **2022**, *375* (6578), 302.
- [6] 周禹含, 冯湘云, 朱佳, 许利刚, 陈润锋. *无机化学学报*, **2022**, *38* (10), 188.
- [7] Li, X.; Zhang, W.; Guo, X.; Lu, C.; Wei, J.; Fang, J. *Science* **2022**, *375* (6579), 434.
- [8] Peng, W.; Mao, K.; Cai, F.; Meng, H.; Zhu, Z.; Li, T.; Yuan, S.; Xu, Z.; Feng, X.; Xu, J.; *et al. Science* **2023**, *379* (6633), 683.
- [9] 范旭良, 许丽梅, 马琳. *大学化学*, **2021**, *36* (12), 2102027.
- [10] 吴兴隆, 吕红艳, 杜苗, 王嗣泽, 王晓彤, 张凯洋, 李炜晨. *大学化学*, **2023**, *38* (9), 234.
- [11] 张金澍, 王以春, 倪江锋. *大学化学*, **2023**, *38* (2), 221.
- [12] 车平, 杨涵, 范慧俐, 王明文, 李文军. *大学化学*, **2020**, *35* (1), 59.
- [13] Park, N.-G. *Mater. Today* **2015**, *18* (2), 65.
- [14] Jeng, J.-Y.; Chiang, Y.-F.; Lee, M.-H.; Peng, S.-R.; Guo, T.-F.; Chen, P. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (27), 3727.